



---

---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA  
REACTIVIDAD DE LIGANTES POTENCIALMENTE  
QUELATOS TIPO  $SCR_F$  CON METALES DEL GRUPO  
10.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

ALMA ITZEL OLIVOS SUÁREZ



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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:** Prof. Graciela Müller Carrera  
**Vocal:** Prof. Norah Yolanda Barba Behrens  
**Secretario:** Prof. David Morales Morales  
**Primer suplente:** Prof. Juventino García Alejandr e  
**Segundo suplente:** Prof. Margarita Chávez Martínez

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio 3, Departamento Química Inorg nica.  
Instituto de Química, UNAM.

**Asesor del Tema:**

---

Dr. David Morales Morales

**Sustentante:**

---

Alma Itzel Olivos Suárez

*AGRADECIMEINTOS*

*En un momento tan especial y a la vez emocionante para mi, no me queda mas que recordar a las personas que de algún modo hicieron posible este logro. La parte más importante de mi trabajo ha sido, sin duda, el enorme apoyo que cada uno de ustedes ha aportado para que con lágrimas, regañones, consejos, pero sobre todo con mucha alegría yo llegara hasta aquí.*

*Por eso se que el pilar fundamental han sido mis padres, Chela y Andrés, quienes con mucho amor y esperanza me apoyaron en los buenos y malos momentos. Ustedes lograron lo que hoy soy, tolerando mis errores y festejando mis triunfos; no me queda mas que darles las gracias, aunque no quiero castigar lo que siento con tan solo esta palabra, ya que en cada frase de este texto, pero también en mi vida, se encuentra el maravilloso amor que les tengo. Mis hermanos, Edgar y Claudia, también son fundamentales; gracias por todos los momentos que me regalaron con el único fin de hacer de mi una mejor persona. A esos dos angelitos que han despertado la gran ternura de mi alma y hasta han calmado mi mal carácter, gracias Mariana y Andrés. ¡Como olvidar todos los momentos con mi familia!, ustedes me vieron crecer con risas, con amor, con bromas (aunque les quitara mi ajedrez), me han visto reír y hasta llorar... por eso ... son mi familia, lo mas valioso que tengo.*

*Como olvidar a mis amigos. Desde la vocacional construí amistades sólidas con personas valiosas que siempre han creído en mi, por eso les agradezco cada una de las aventuras que compartieron conmigo. Sofí, Sandy, Samuel y Davo que desde primer semestre estuvieron conmigo y después en sistemas con Tierno, Macias y Cho;, con ustedes tengo una amistad tan buena y padre que espero nunca se pierda, porque ustedes fueron los que me enseñaron que estudiar podía ser divertido, sólo ahora miren a donde estamos llegando, gracias chicos. No creas que me olvide de ti Ricardo, gracias por esos consejos de la vida.*

*Pero a lo largo de la carrera, fui afortunada y encontré a más gente valiosa. El grupo 13, Paola, Daniel, Akemi... con ustedes aprendí la vida en la Facultad, que historias!. Hugo, sabes que tus consejos me han transformado porque me enseñaste a tener valor. Mi primer amiga de la fac, Claudia, como agradecerte el apoyo que me diste cuando mas lo necesitaba (sabes que no fue sólo una...ji), lástima que ya no puedo verte tan seguido. Magda que te puedo decir, espero que esta historia continúe, gracias por enseñarme lo que nunca hubiera aprendido por mi misma. Ni que decir de la persona que compartió la mayoría de las tardes en CU conmigo, gracias por eso Rodri.*

*Oscar y Pau, con ustedes compartí la etapa final de la carrera con las comidas ejecutivas... pero fue muy divertido jugar a ser responsables, o no? Y empezar la maestría con ustedes, Oscar y Humberto, sigue siendo muy divertido.*

*Mi asesor, David, gracias por todos los consejos académicos y de vida que me has dado, gracias por tu accesoria pero sobre todo por tu amistad. Oscar, Valente, Viviana, Juan, Zaragoza y Jimbo, han sido los mejores compañeros de trabajo, pero más bien gracias porque me han hecho reír trabajando.*

*Juve, muchas gracias por esa clase que me abrió las puertas a lo que me gusta, la organometálica, y no sólo eso, gracias por el mes que me ayudaste en el trabajo de esta tesis, tu enseñanza, tu paciencia, hasta tu caja de guantes me prestaste.*

*Por último quiero agradecer al proyecto PAPIIT IN114605, a través del cual la UNAM me apoyó una vez más. Gracias a mis maestros, a mi Facultad, al Instituto de Química pero sobre todo a la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México.*

*A mis padres.  
A mis hermanos  
A mis sobrinos*

*...Y yo me iré. Y se quedarán los pájaros cantando;  
y se quedará mi huerto, con su verde árbol,  
y con su pozo blanco.  
Todas las tardes, el cielo será azul y plácido;  
y tocarán, como esta tarde están tocando,  
las campanas del campanario.  
Se morirán aquellos que me amaron;  
y el pueblo se hará nuevo cada año;  
y en el rincón aquel de mi huerto florido y encalado,  
mi espíritu errará, nostálgico...*

*Juan Ramon Jiménez*

## ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE GENERAL</b>	<b>1</b>
<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS</b>	<b>3</b>
<b>ÍNDICE DE ESQUEMAS Y ECUACIONES</b>	<b>4</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>5</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>7</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>9</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>11</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b>	<b>14</b>
1.1 Generalidades	14
1.1.1 Introducción	14
1.1.2 Paladociclos	14
1.2 Ligantes con azufre	15
1.3 Catálisis	17
1.3.1 Reacción de Heck	18
1.3.2 Otras reacciones de acoplamiento C-C	21
<b>CAPÍTULO II. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES</b>	<b>23</b>
2.1 Generalidades	23
2.2 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-2,3,4,5,6-pentafluorobenceno [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br] (1)	25
2.2.1 Espectrometría de Masas	25
2.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H	26
2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>19</sup> F { <sup>1</sup> H}	28
2.2.4 Difracción de rayos-X de monocristal	29
2.3 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-2,3,5,6-tetrafluorobenceno, [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)-2-Br] (2)	32
2.3.1 Espectrometría de Masas	32
2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H	33
2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>19</sup> F { <sup>1</sup> H}	34
2.3.4 Difracción de rayos-X de monocristal	35
2.4 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-2-fluorobenceno, [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-F)-2-Br] (3)	37
2.4.1 Espectrometría de Masas	37
2.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H	38
2.4.3 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>19</sup> F { <sup>1</sup> H}	39
2.5 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-3-fluorobenceno, [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -3-F)-2-Br] (4)	40
2.5.1 Espectrometría de Masas	40
2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H	41
2.5.3 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>19</sup> F { <sup>1</sup> H}	42
2.6 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-4-fluorobenceno, [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)-2-Br] (5)	43
2.4.1 Espectrometría de Masas	43

2.4.2	Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$	44
2.4.3	Resonancia Magnética Nuclear de $^{19}\text{F}$ $\{^1\text{H}\}$	45
2.5	Ligante (2-bromobencilsulfanil)-benceno, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_5)\text{-2-Br}]$ (6)	46
2.5.1	Espectrometría de Masas	46
2.5.2	Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$	47
<b><i>CAPÍTULO 3. REACTIVIDAD DE LOS LIGANTES 1-6 FRENTE A MATERIAS PRIMAS DERIVADAS DE METALES DEL GRUPO 10</i></b>		<b>49</b>
3.1	Generalidades	49
3.2	Estudio de la reactividad de los ligantes. Reacciones de sustitución	49
3.2.1	Resultados espectroscópicos y difracción de rayos-X para la caracterización del producto de la reacción entre $[\text{CODPdCl}_2]$ con $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$	50
3.2.2	Estudio de la reactividad del compuesto (2) frente a $[\text{CODPdCl}_2]$ . Complejo $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4)-2-Br}\}\text{-Ph}\}_2\text{Cl}_2]$ (8)	55
3.2.3	Reactividad del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$ (1) frente a $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2]$	58
3.3	Estudio de la reactividad de los ligantes. Reacciones de adición oxidativa	65
3.4	Catálisis	71
3.3.1	Reacción de Heck	71
<b><i>CAPÍTULO 4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES</i></b>		<b>74</b>
	Síntesis de Ligantes	74
	Síntesis de Compuestos de coordinación	76
<b><i>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</i></b>		<b>77</b>
<b><i>BIBLIOGRAFÍA</i></b>		<b>78</b>
<b><i>APÉNDICE DE DATOS CRISTALOGRAFICOS</i></b>		<b>80</b>
	Ligante $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}$	80
	Ligante $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H)-2-Br}]$ (2)	85
	Complejo $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ (7)	90
	Complejo $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ (9) (primer cristal)	97
	Complejo $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ (9) (segundo cristal)	104

## *SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS*

C-C	Enlace carbono-carbono
Bu <sup>t</sup>	<i>ter</i> -Butilo
Ph	Fenilo
Me	Metilo
C-Y	Ligante bidentado con carbono y heteroátomo
Y-C-Y	Ligante tridentado con dos heteroátomos y carbono
C-H	Enlace Carbono Hidrógeno
Pd-C	Enlace Paladio Carbono
SR <sub>f</sub>	Benciolato Fluorado
°C	Grados Celsius
DMA	Dimetil-amina
DMF	Dimetil-formamida
R	Grupo orgánico
Esq.	Esquema
X	Halógeno o pseudohalógeno
NMP	N-metil-pirrolidinona
L	Ligante
Ar	Grupo arilo
TON	Número de ciclos catalizados por mol de catalizador (Turn Over Number)
hrs.	Horas
mmol	Milimol
mg	Miligramo
ml	Mililitro
ppm	Partes por millón
m/z	Relación masa-carga
M <sup>+</sup>	Ion molecular
e <sup>-</sup>	Electrón
V	Volumen
Å	Amstrongs
COD	1,5 Ciclooctadieno



## ÍNDICE DE ESQUEMAS Y ECUACIONES

Esquema	Tema	Página
I-1	Reacción de Heck.	9
I-2	Formación del sitio de coordinación vacante por un ligante hemilábil	10
1.1.2.1	Paladacillos con donador aniónico de cuatro electrones (CY) y donador aniónico de seis electrones (YCY)	14
1.2.1	Síntesis del (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonato mediante catalizadores de paladio	15
1.2.2	Catalizadores azufrados que muestran eficiencia en reacciones del tipo Heck.	16
1.2.3	Equilibrio observado en los complejos potencialmente paladacillos.	16
1.2.4	Síntesis de paladacillos a partir de derivados alílicos	16
1.2.5	Paladacillos derivados de tioéteres bencílicos	17
1.3.1.1	Vinilación de halo-compuestos mediante la reacción de Heck.	18
1.3.1.2	Ciclo catalítico propuesto para la reacción de Heck	20
1.3.1.3	Paladacillos que contienen azufre utilizados por Gruber et. al como precursores catalíticos.	20
1.4.3	Acoplamiento tipo Suzuki catalizado por paladacillos que contienen azufre.	21
1.4.4	Reacción de acoplamiento cruzado de Kumada-Corriu-Tamao.	22
2.1.1	Síntesis de los ligantes fluorados.	23
3.2.1	Formación de complejos con paladio a través de reacciones de sustitución	49
3.2.1.1	Dímero esperado resultado de la activación C-Br.	54
3.2.3.1	Formación de complejos con platino	57
3.2.4.1	Equilibrio en observado en los complejos potencialmente paladacillos.	65
3.3.1	Reactividad del ligante (1) con [Pd(PEt <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ].	66
3.3.2	Examen de la reactividad del ligante (1) con [(dippe)NiH] <sub>2</sub> .	67
3.3.3	Reactividad del ligante (2) con [Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ].	67
3.4.1	Reacción de acoplamiento C-C (reacción de Heck) utilizando los complejos (1)-(5) como precursores catalíticos.	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Tema	Página
2.1.1	Ligantes sintetizados en este trabajo.	23
2.2.1.1	Espectro de masas (IE) del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1).	25
2.2.2.1	Espectro de RMN $^1H$ a 300MHz en $CDCl_3$ del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1).	27
2.2.3.1	Espectro de RMN $^{19}F\{^1H\}$ en $CDCl_3$ a 282Mhz del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1)	28
2.2.4.1	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1).	30
2.2.4.2	Representación del eje quiral en estado sólido del compuesto (1).	31
2.3.1.1	Espectro de masas (IE) del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$ (2).	32
2.3.2.1	Espectro de RMN $^1H$ a 300MHz en $CDCl_3$ del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$ (2).	33
2.3.3.1	Espectro de RMN $^{19}F\{^1H\}$ $CDCl_3$ a 282Mhz para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$ (2).	34
2.3.4.1	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$ (2).	36
2.4.1.1	Espectro de masas del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-2-F)-2-Br]$ (3).	37
2.4.2.1	Espectro de RMN $^1H$ en $CDCl_3$ a 300MHz para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-2-F)-2-Br]$ . (3).	38
2.4.3.1	Espectro de RMN $^{19}F$ en $CDCl_3$ a 282 MHz para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-2-F)-2-Br]$ (3).	39
2.5.1.1	Espectro de EM-IE del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-3-F)-2-Br]$ (4).	40
2.5.2.1	Espectro de RMN $^1H$ en $CDCl_3$ a 300MHz para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-3-F)-2-Br]$ . (4).	41
2.5.3.1	Espectro de RMN $^{19}F$ en $CDCl_3$ a 282 MHz para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-3-F)-2-Br]$ (4).	42
2.6.1.1	Espectro de masas del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-4-F)-2-Br]$ (5).	43
2.6.2.1	Espectro de RMN $^1H$ en $CDCl_3$ a 300MHz para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-4-F)-2-Br]$ (5).	44
2.6.3.1	Espectro de RMN $^{19}F$ en $CDCl_3$ a 282 MHz para $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-4-F)-2-Br]$ (5).	45
2.7.1.1	Espectro de EM-IE para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_5)-2-Br]$ (6).	46
2.7.2.1	Espectro de RMN $^1H$ en $CDCl_3$ a 300 MHz para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_5)-2-Br]$ (6)	47
3.2.1.1	Espectro de Masas-FAB <sup>+</sup> del compuesto $[Pd\{C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-$	49

	Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>7</b> ).	
3.2.1.2	Espectro de RMN <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 282 MHz para el complejo [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>7</b> ).	51
3.2.1.3	Ampliación del espectro de RMN <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 282 MHz para el complejo [Pd(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>7</b> ).	51
3.2.1.3	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el complejo [Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>7</b> ).	53
3.2.2.1	Espectro de Masas-FAB <sup>+</sup> del compuesto [Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ).	55
3.2.2.2	Espectro de RMN <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} a 282 MHz en CDCl <sub>3</sub> para el complejo [Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-4)-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ).	57
3.2.3.1	Espectro de EM-FAB <sup>+</sup> del compuesto [Pt{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ).	58
3.2.3.2	Espectro de RMN <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} a 282Mhz en una mezcla de CDCl <sub>3</sub> y C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CD <sub>3</sub> para el complejo [Pt{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ).	59
3.2.3.3	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el complejo [Pt{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ).	62
3.2.3.4	Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el complejo [Pt{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ) (polimorfo).	64
3.3.1	Espectro de RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} a 121 MHz en THF-d <sup>4</sup> para el compuesto [Pt{-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)}Br(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ).	68
3.3.2	Espectro de RMN <sup>1</sup> H a 300 MHz en THF-d <sup>4</sup> de [Pt{-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)}Br(P(Et) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ).	69
3.3.3	Espectro de RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} a 75 MHz en THF-d <sup>4</sup> para el compuesto [Pt{-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)}Br(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ).	70
3.3.4	Estructura propuesta para el compuesto de Platino ( <b>10</b> ).	70

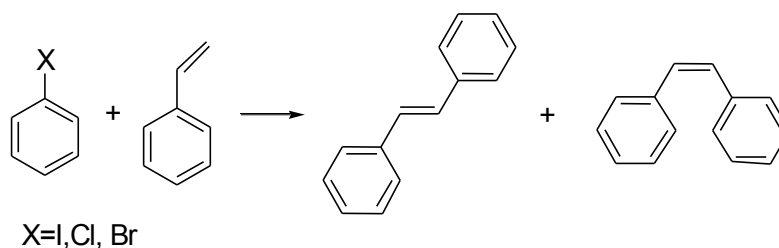
## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Tema	Página
2.2.1.1	Fragmentos detectados por Masas-IE para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1).	26
2.2.2.1	Desplazamientos químicos de las señales del ligante $C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1) en RMN $^1H$ .	27
2.2.3.1	Desplazamientos químicos de las señales del ligante $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1) en RMN $^{19}F \{^1H\}$ .	28
2.2.4.1	Información cristalográfica del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1).	29
2.2.4.2	Principales distancias y ángulos de enlace para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1).	30
2.3.1.1	Fragmentos de masas del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$ (2).	33
2.3.4.1	Información cristalográfica para el compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$ (2).	35
2.3.4.2	Distancias y Ángulos de enlace del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4H-4)-2-Br]$ (2).	36
2.4.1.1	Tabla de fragmentos detectados en EM-IE del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-2-F)-2-Br]$ (3).	38
2.5.1.1	Tabla de fragmentos detectados en EM-IE del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-3-F)-2-Br]$ (4).	41
2.6.1.1	Tabla de fragmentos detectados en EM-IE del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-4-F)-2-Br]$ (5).	44
2.7.1.1	Tabla de fragmentos detectados en EM-IE del compuesto $[C_6H_4(CH_2SC_6H_5)-2-Br]$ (6).	47
3.2.1.1	Fragmentos encontrados en Masas-FAB <sup>+</sup> para el compuesto $[Pd\{C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br\}_2Cl_2]$ (7).	50
3.2.1.2	Información cristalográfica del complejo $[Pd\{C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br\}_2Cl_2]$ (7)	52
3.2.1.3	Ángulos y distancias de enlace obtenidos del análisis por difracción de rayos-X para el compuesto $[Pd\{C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br\}_2Cl_2]$ (7).	53
3.2.2.1	Fragmentos encontrados en EM-FAB <sup>+</sup> para el compuesto $[Pd\{C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br\}_2Cl_2]$ (8).	56
3.2.2.2	Desplazamientos químicos de las señales en RMN $^{19}F \{^1H\}$ del complejo $[Pd\{C_6H_4(CH_2SC_6F_4H-4)-2-Br\}_2Cl_2]$ (8).	56
3.2.3.1	Fragmentos encontrados en EM-FAB <sup>+</sup> para el compuesto $[Pt\{C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br\}_2Cl_2]$ (9).	59
3.2.3.2	Ángulos y distancias de enlace obtenidos del análisis por difracción de rayos-X para el complejo $[Pt\{C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br\}_2Cl_2]$ (9).	60

3.2.3.3	Información cristalográfica del complejo [Pt{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ).	61
3.2.3.4	Información cristalográfica del complejo [Pt{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ) (polimorfo).	63
3.2.3.5	Ángulos y distancias de enlace obtenidos del análisis por difracción de rayos-X para el complejo [Pt{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )-2-Br} <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>9</b> ) polimorfo.	64
3.3.1	Desplazamientos químicos de las señales del complejo [Pt{-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-4)}Br(P Et) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> ) en RMN <sup>1</sup> H.	69
3.3.2	Desplazamientos químicos de las señales en RMN <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H} en THF-d <sup>4</sup> del complejo [Pt{-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H-4)}Br(P(Et) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>10</b> )	71
3.4.2	Rendimiento de las reacciones de acoplamiento C-C según el catalizador utilizado.	72
4.1	Compilación de datos obtenidos en la caracterización de los compuestos ( <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> , <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> )	77

## INTRODUCCIÓN

La formación de enlaces vinílicos C-C a través del acoplamiento de halogenuros de arilo con alquenos catalizada por paladio (reacción de Heck) es una herramienta muy poderosa en la síntesis orgánica.



Esquema I-1 Reacción de Heck

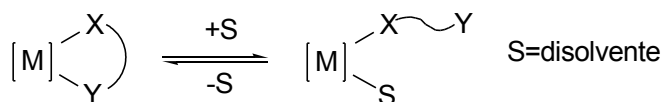
Algunas veces, estas reacciones se ven limitadas por las condiciones de reacción empleadas no permitiendo el control de la regioselectividad, provocando en muchos casos que los rendimientos no sean costeables para las compañías que llegan a emplear este tipo de procesos. Los compuestos de paladio utilizados en estos procesos en fase homogénea presentan algunas desventajas frente a sus contrapartes heterogéneas como su inestabilidad frente a condiciones de reducción y precios altos de las materias primas metálicas. A pesar de esto, la catálisis homogénea aún resulta atractiva, siendo esto particularmente cierto para las reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por compuestos organometálicos o de coordinación.

Por todo esto, con el objetivo de expandir los alcances de la reacción de Heck, en años recientes, muchos estudios se han enfocado al diseño de nuevas especies de organopaladio con el fin de obtener compuestos que resulten fáciles de sintetizar, más activos y estables bajo las condiciones de trabajo empleadas, esto con el fin último de reducir costos, haciendo estos sistemas más atractivos para su potencial aplicación industrial.

Por otro lado, catalizadores de paladio que contienen azufre en su estructura no han sido ampliamente utilizados en este campo, debido a la tendencia del azufre a ser un veneno para el catalizador. Sin embargo, se ha encontrado que esto no necesariamente es

cierto, así en los últimos años se han reportado procesos catalizados por especies que contienen azufre tales como alquilación alílica, hidroformilación, etc.<sup>1</sup>

Adicionalmente, algunos ligantes bidentados ofrecen la característica de ser hemilábiles, esto es que sólo una parte del ligante se encuentra fuertemente enlazada al metal mientras que la otra se encuentra más débilmente unida, por lo que la fuerza de enlace al centro metálico dependerá de los otros ligantes presentes en el sistema o mezcla de reacción, pudiendo en muchos casos ser un proceso reversible (Esquema. I-2). Esta cualidad de hemilabilidad nos puede ofrecer ventajas en el comportamiento de los compuestos metálicos con dichos ligantes, particularmente cuando son empleados en catálisis, ya que estos ligantes hemilábiles pueden generar sitios de coordinación vacantes dependiendo de las necesidades que el centro metálico tenga durante un determinado proceso catalítico.



**Esquema I-2 Formación de sitio de coordinación vacante por un ligante hemilábil.**

Por otro lado, los ligantes bencenotiolatos fluorados son compuestos que permiten el control fino de las propiedades electrónicas a través de la modulación de la densidad electrónica sobre el centro metálico al cual se encuentran unidos. Características simples como la posición, número de átomos de flúor o grupos fluorados dentro del anillo aromático ofrecen la posibilidad de dosificar la densidad electrónica, facilitando de esta manera la reducción de factores que afectan la actividad y estabilidad de los catalizadores empleados en un proceso dado.

## OBJETIVOS

### Hipótesis

Si la capacidad electrodonadora o electroattractora de los ligantes que componen un determinado complejo de paladio afectará su comportamiento químico como catalizador en reacciones de acoplamiento C-C (reacción de Heck), entonces factores como regioselectividad y actividad variarán según el ligante presente en el compuesto.

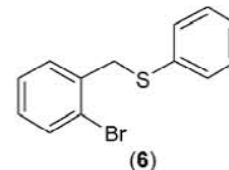
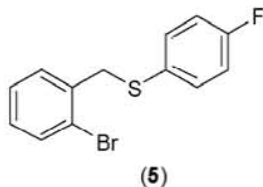
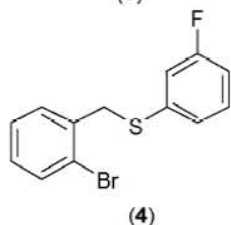
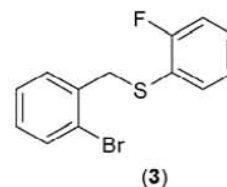
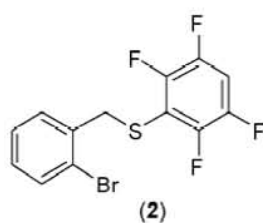
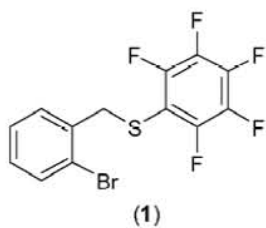
### Objetivo

Sintetizar una serie de ligantes fluorados que nos permitan el control fino de la densidad electrónica. Obtener los complejos correspondientes con metales del grupo 10 (Ni, Pd, Pt), para obtener compuestos potencialmente activos en reacciones catalíticas de acoplamiento C-C.

Para lo cual se requiere:

La síntesis, purificación y caracterización completa de los ligantes:

- (2-bromobencilsulfanil)-2,3,4,5,6-pentafluorobenceno [ $C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br$ ], **(1)**.
- (2-bromobencilsulfanil)-2,3,5,6-tetrafluorobenceno, [ $C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br$ ] **(2)**.
- (2-bromobencilsulfanil)-2-fluorobenceno, [ $C_6H_4(CH_2SC_6H_4-2-F)-2-Br$ ] **(3)**.
- (2-bromobencilsulfanil)-3-fluorobenceno, [ $C_6H_4(CH_2SC_6H_4-3-F)-2-Br$ ] **(4)**.
- (2-bromobencilsulfanil)-4-fluorobenceno, [ $C_6H_4(CH_2SC_6H_4-4-F)-2-Br$ ] **(5)**.
- (2-bromobencilsulfanil)-benceno, [ $C_6H_4(CH_2SC_6H_5)-2-Br$ ] **(6)**.





La exploración de la reactividad de los ligantes previamente mencionados con materias primas tales como: [CODPdCl<sub>2</sub>], [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub>, [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Así el presente trabajo se estructura en 5 capítulos organizados de la siguiente forma:

### **Capítulo 1. Antecedentes:**

Donde se presenta un bosquejo de la información relevante encontrada en la literatura especializada referente a compuestos del tipo paladaciclos, y de manera particular aquellos que contienen azufre y son fluorados. También se incluyen conceptos de catálisis homogénea y en particular reacciones de acoplamiento carbono-carbono catalizados por Pd como son la reacción de Heck y Suzuki.

### **Capítulo 2. Síntesis y caracterización de ligantes:**

En este capítulo se presentan los resultados relevantes al respecto de la síntesis de los ligantes propuestos, así como el análisis de los resultados obtenidos para la caracterización de estos compuestos mediante técnicas espectroscópicas como la espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}, así como la información obtenida de los experimentos de difracción de rayos-X de monocristal.

### **Capítulo 3. Reactividad de los ligantes (1)-(6) frente a materias primas derivadas de metales del grupo 10:**

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de las reacciones de los ligantes obtenidos con diversas materias primas de metales del grupo 10 [CODPdCl<sub>2</sub>], [Pd(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [Ni(PEt<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub>, [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Así como los resultados obtenidos de experimentos preliminares con los compuestos de paladio aislados en la reacción de Heck con bromobenceno y estireno como reacción modelo.

### **Capítulo 4. Conclusiones:**

En este capítulo se presentan las conclusiones alcanzadas con el presente trabajo.

## **Capitulo 5. Bibliografía:**

Muestra referencias bibliográficas relevantes consultadas para la realización de este trabajo.

## ***CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES***

### ***1.1 Generalidades***

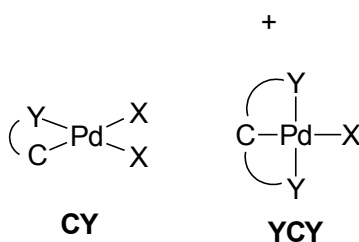
#### **1.1.1 Introducción**

En los últimos años, la investigación enfocada a compuestos organometálicos y de coordinación con metales de transición ha crecido enormemente debido a la importancia que estas especies han venido cobrando en el campo de la síntesis orgánica. Esto además está vinculado con la potencial aplicación a nivel industrial de estos procesos.

#### **1.1.2 Paladaciclos**

Los paladaciclos son una de las clases más comunes de compuestos de organopaladio. Estas especies son importantes debido a que han sido identificadas como intermediarios en muchas reacciones promovidas por paladio.

Estos compuestos contienen al menos un enlace metal-carbono estabilizado por al menos un átomo donador (N, P, As, O, Se ó Si), de esta forma el ligante orgánico actúa como un donador aniónico de cuatro ó de seis electrones, según se muestra en la figura 1.1.2.1.



**Esquema 1.1.2.1 Paladaciclos con donador aniónico de cuatro electrones (CY) y donador aniónico de seis electrones (YCY)**

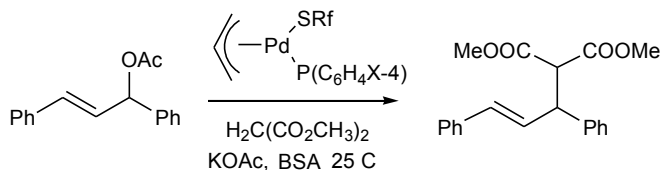
Los paladaciclos del tipo **CY** pueden encontrarse como especies neutras en compuestos diméricos, como bispaladaciclos, como monómeros aniónicos o como catiónicos. El tamaño de los ciclos que forman puede variar desde tres hasta once, aunque

los más estables son los de cinco y seis miembros. Los paladaciclos del tipo **YCY** son también conocidos como compuestos tipo *pincer* (pinza en su denominación en español) que por lo general son simétricos<sup>3</sup>.

Existen muchos métodos efectivos para la preparación de paladaciclos (activación C-H, adición oxidativa, transmetalación o adición nucleofílica a un enlace insaturado) y la mayoría de las veces los quelatos de cinco y seis miembros se forman como resultado de la formación de un enlace estable Pd-C. En particular, la formación de paladaciclos derivados de compuestos aromáticos se considera ocurre por una simple sustitución electrofílica aromática. Algunas veces dichos compuestos no se pueden obtener por simple activación C-H y un método útil para su síntesis es la adición oxidativa de los ligantes sobre especies de Pd(0).

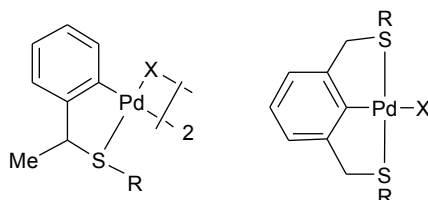
## 1.2 Ligantes con Azufre

Los complejos que contienen azufre no han sido ampliamente usados en catálisis debido a la tendencia del azufre a actuar como veneno del catalizador. Sin embargo, recientemente el uso de tioles florados ( $\text{SR}_f$ ) ha encontrado aplicación en algunas reacciones catalíticas como la de Heck, Suzuki, etc. Entre los compuestos azufrados más empleados se encuentran los grupos benciltiolatos fluorados debido a la posibilidad de modificar fácilmente sus propiedades estéricas y electrónicas con sólo cambiar el número y posición de los sustituyentes, ya sean átomos de flúor o radicales fluorados en el anillo aromático. Por ejemplo, se ha reportado que complejos del tipo  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR}_f)]_2/\text{PR}_3$ , donde  $\text{SR}_f = \text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F}$  y  $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-X})_3$  ( $\text{X} = \text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ) son sistemas eficientes en reacciones de alquilación alílica de (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos. (Esq. 1.2.1)<sup>4</sup>.



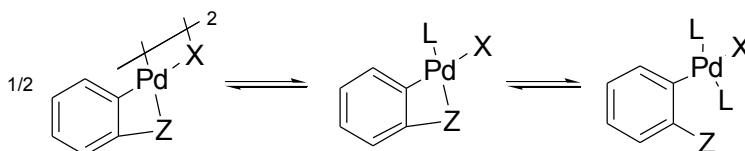
**Esquema 1.2.1 Síntesis del (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonato mediante catalizadores de paladio**

Específicamente compuestos del tipo  $[\text{PdX}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{SR})_{2-2,6}\}]^5$  ( $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{R}=\text{Bu}^t$ ,  $\text{Ph}$ ) y  $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{CHSR})_{-2}\}]_2^6$  ( $\text{R}=\text{Bu}^t$ ,  $\text{Me}$ ) son catalizadores eficientes en reacciones del tipo Heck para el acoplamiento de iodobencenos, bromobencenos e inclusive clorobencenos con ésteres acrílicos y estireno.



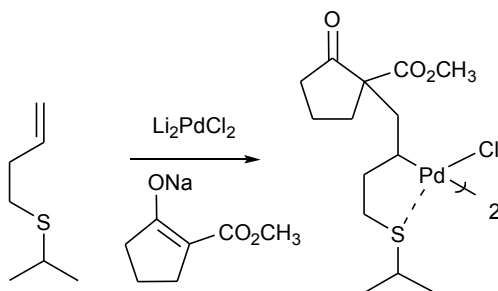
**Esquema 1.2.2 Catalizadores azufrados que muestran eficiencia en reacciones del tipo Heck.**

Un impedimento mas en el desarrollo de complejos con ligantes azufrados es que la habilidad de los ligantes a formar paladaciclos se ve disminuida y la forma más estable en la que se encuentran es como monómero (Esq. 1.2.3)<sup>21</sup>.



**Esquema 1.2.3 Equilibrio observado en complejos potencialmente ortometalados.**

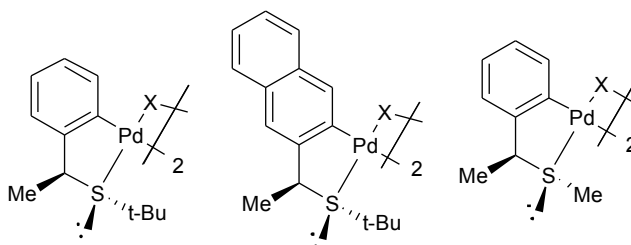
No obstante, en algunos casos se ha logrado obtener el paladaciclo a partir de sistemas alílicos (Esq.1.2.4)<sup>7</sup>.



**Esquema 1.2.4 Síntesis de paladaciclos a partir de derivados alílicos**

Además, recientemente se ha reportado la obtención de paladaciclos de derivados aromáticos, a través del empleo de tioéteres bencílicos (Esq. 1.2.5)<sup>8</sup>. Estos complejos son buenos precursores catalíticos en reacciones de acoplamiento C-C, donde además se

induce la formación de centros estereogénicos sobre en el átomo de azufre al estar coordinado el átomo de azufre al centro metálico.



**Esquema 1.2.5 Paladaciclos derivados de tioéteres bencílicos**

En la mayoría de los casos el centro estereogénico no tiene una configuración definida debido al fenómeno de inversión piramidal del azufre, sin embargo, mediante el uso de tioéteres no racémicos y variando propiedades estéricas y electrónicas de los sustituyentes es posible preparar paladaciclos ópticamente activos teniendo como centro estereogénico al azufre, haciendo posible de esta manera el empleo de estos compuestos azufrados en catálisis y síntesis asimétrica.

### ***1.3 Catálisis***

La catálisis homogénea se caracteriza por tener tanto los reactivos como el catalizador en la misma fase, ya sea ésta líquida o gaseosa. Una ventaja de estos procesos es la poca reducción en actividad de los catalizadores en comparación con el desgaste que llegan a sufrir sus análogos en catálisis heterogénea, hecho que conlleva a los procesos heterogéneos a la necesaria eliminación de las impurezas de los reactivos, así como el empleo de diversas técnicas para regenerar el catalizador, cuando esto es posible.

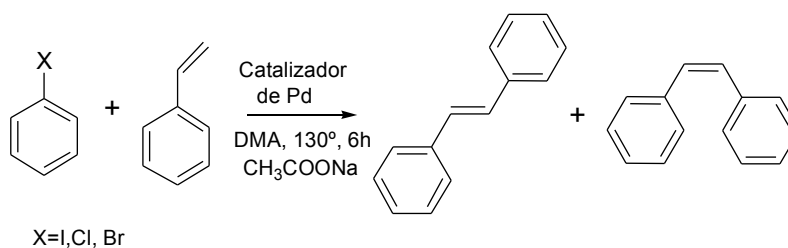
Sin embargo, la catálisis homogénea presenta algunas desventajas frente a la catálisis heterogénea, entre las que destacan altos costos debido a la dificultad para regenerar el catalizador y para separarlo del medio de reacción. Estos factores son decisivos en la elección del catalizador más adecuado. Por todo esto, para el diseño de nuevos catalizadores se deben considerar entre otros factores la selectividad, control de la reacción, separación de productos y estabilidad del catalizador.

De esta forma, el uso de complejos de metales de transición ha tenido un gran impulso en años recientes ya que se pueden llevar a cabo transformaciones con una alta selectividad y en buenos rendimientos. Así, la aplicación de compuestos organometálicos en estas reacciones es potencialmente relevante en procesos a nivel industrial, particularmente en aquellos procesos que involucran sustratos quirales. Algunas reacciones de interés industrial en las que estos compuestos pudieran tener impacto son la hidroformilación<sup>6</sup>, hidratación de alquenos<sup>6</sup> y acoplamiento C-C<sup>6</sup> con una extensa de variedad de aplicaciones, siendo una de éstas la síntesis de compuestos de uso médico como el naproxeno<sup>9</sup>.

### 1.3.1 Reacción de Heck

Los primeros reportes que se tienen de esta reacción datan de hace más de 35 años<sup>10</sup>, a pesar de esto, no fue sino hasta la década de los años ochenta que el enorme potencial de esta reacción en síntesis orgánica fue retomado como tema de investigación, cobrando de esta manera la importancia que hoy en día tiene.

El acoplamiento de olefinas con halogenuros de arilo o vinilo catalizada por paladio es conocido como reacción de Heck, siendo éste un método estándar para formación de enlaces C-C en síntesis orgánica. El interés académico e industrial sobre esta reacción ha aumentado de manera considerable en años recientes, seguido por el desarrollo de sistemas catalíticos más activos, la necesidad de productos libres de residuos y el uso de una multitud de datos para la elucidación de mecanismos de reacción. Así, una de las reacciones modelo más utilizada para evaluar un catalizador en esta reacción es la arilación del estireno con un halogenuro de arilo (Esq. 1.3.1.1).



**Esquema 1.3.1.1 Vinilación de halo-compuestos mediante la reacción de Heck.**

El primer esquema de reacción, propuesto por Mizoroki, describe el uso de PdCl<sub>2</sub> (1% mol) en presencia de acetato de sodio como base en un matraz cerrado a 120 °C.<sup>10</sup> El procedimiento original reportado por Heck fue también libre de ligante, empleando 1% mol de acetato de paladio como precursor del catalizador, tributil-amina como base y N-metil-pirrolidinona (NMP) como disolvente en un matraz abierto a 100 °C.<sup>11</sup> En ambas reacciones se emplearon yoduros de arilo y otras olefinas como sustratos. Mas tarde, Heck, con información acerca de la adición oxidativa del Pd(0) a halogenuros de arilo, extendió su reacción de acoplamiento a reactivos mas baratos, aunque menos reactivos, los bromuros de arilo, introduciendo además fosfinas como ligantes estabilizadores del paladio [Pd(OAc)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].<sup>12</sup>

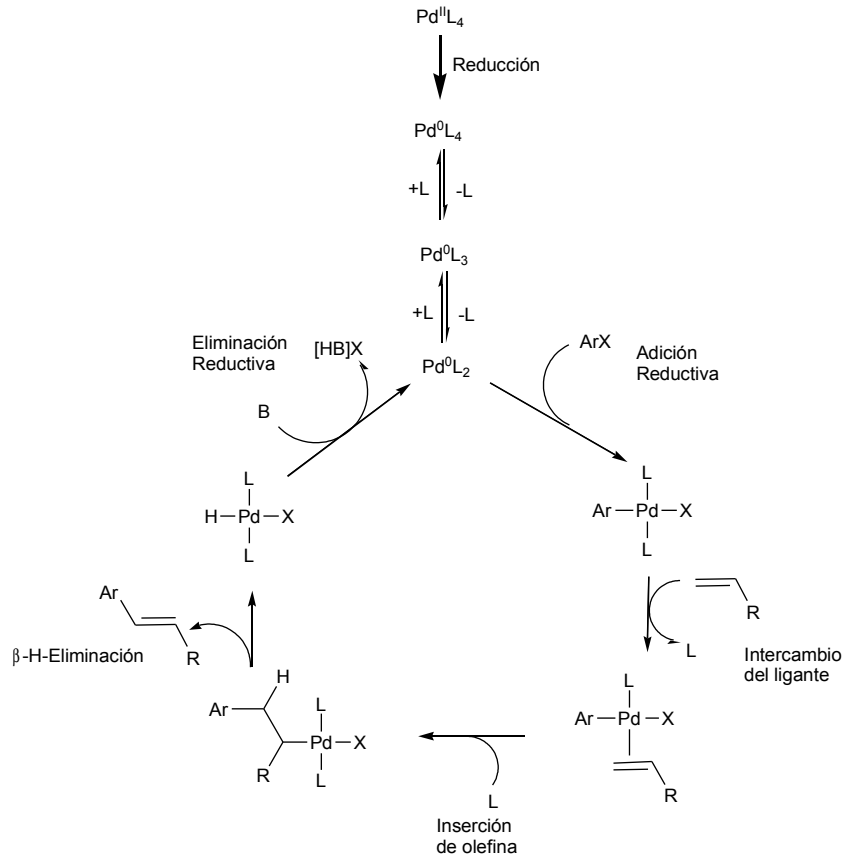
Desde entonces la reacción de Heck es una de las reacciones más importantes catalizadas por metales de transición para la formación de enlaces C-C. Esta reacción puede ser mediada por una gran variedad de especies de Pd(0) y Pd(II), dentro de las cuales especies que contienen paladaciclos con nitrógeno y fósforo han sido de los más usados como precursores de catalizadores hasta ahora. De hecho, el descubrimiento de nuevos catalizadores ha permitido que la reacción de Heck sea diseñada para su funcionamiento con cloruros de arilo activados y desactivados en presencia de concentraciones muy pequeñas de catalizador<sup>13</sup>.

Con base en diversos estudios mecanísticos ha sido propuesto un ciclo catalítico para la reacción de Heck, en donde se parte de una especie de Pd(II) y se llega a especies de Pd(0). En este ciclo catalítico es posible la regeneración del catalizador utilizado (Esq. 1.3.1.2)<sup>14</sup>.

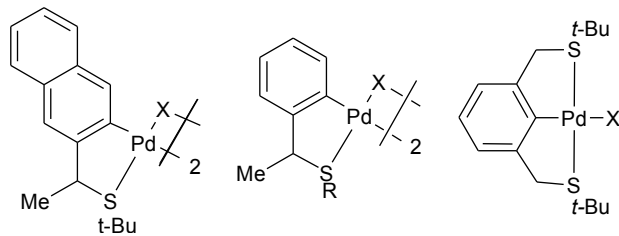
En años recientes, la síntesis de paladaciclos con azufre que pueden dar lugar a la formación de enlaces Pd-C muy estables ha llamado fuertemente la atención de los investigadores, convirtiéndose en candidatos potenciales para su aplicación en la reacción de Heck. Por ejemplo, los compuestos diseñados por Gruber *et. al* (Esq. 1.3.1.3), que han mostrado rendimientos hasta del 100% en la reacción de Heck.<sup>15</sup> Estos compuestos, los cuales son estables al aire, humedad y resistentes a altas temperaturas, son derivados de la ortopaladación de tioéteres bencílicos y son catalizadores excepcionales para la reacción de Heck, la cual se puede llevar a cabo con buenos rendimientos con yoduros, bromuros



y cloruros de arilo, utilizando ésteres acrílicos y estireno como fuente de dobles ligaduras presentando hasta 1 850 000 TON (número de ciclos catalizados por mol de catalizador).



Esquema 1.3.1.2 Ciclo catalítico propuesto para la reacción de Heck

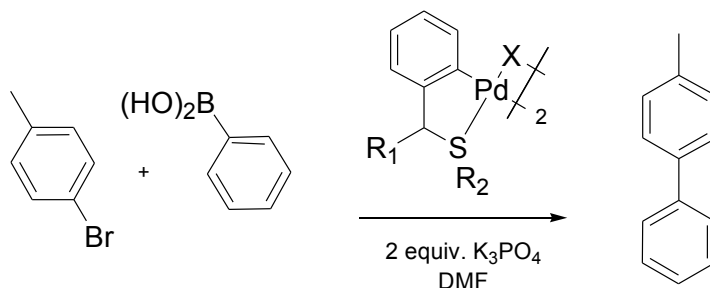


Esquema 1.3.1.3 Paladaciclos que contienen azufre utilizados por Gruber et. al como precursores catalíticos en la reacción de Heck.

### 1.3.2 Otras Reacciones de acoplamiento C-C

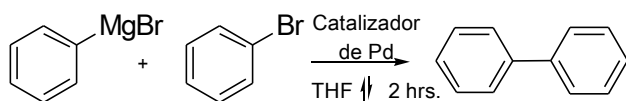
Existen otras reacciones importantes de acoplamiento C-C, un ejemplo de esto es la reacción de Suzuki. Este proceso también es una reacción catalizada por complejos de paladio, y reconocida hoy en día como uno de los métodos más eficientes para generar acoplamientos  $C_{aril}-C_{aril}$ <sup>16</sup>. Una gran cantidad de compuestos de paladio han sido utilizados como precatalizadores en esta reacción, dichos compuestos promueven el acoplamiento de halogenuros de arilo con compuestos de organoboro. En el caso de bromuros y yoduros de arilo que contienen grupos electroattractores, es posible realizar la catálisis con paladio en ausencia completa de ligantes, pero en el caso de cloruros de arilo o bromuros de arilo ricos en electrones la presencia de ligantes, como fosfinas o carbenos heterocíclicos, es necesaria para que se promueva la reacción. Sin duda, esta reacción representa una innovación sobre los métodos anteriores para la generación de bis-arilos, sin embargo, algunas veces el empleo de dichas técnicas implica el manejo difícil y costoso de fosfinas sensibles al oxígeno y la humedad.

Con el fin de superar estos retos, grupos de investigación como el de Dupont *et. al* han diseñado paladaciclos que contienen azufre y que están libres de fosfinas<sup>17-18</sup>, este grupo ha reportado nuevos resultados para el sistema de 4-bromo tolueno con ácido fenil borónico (Esq. 1.4.3)<sup>19</sup> con rendimientos aceptables que en promedio ocupan de 2 a 4 hrs. de reacción a una temperatura de 130°C, o bien temperatura ambiente, pero con tiempos de reacción más prolongados.



Esquema 1.4.3 Acoplamiento tipo Suzuki catalizado por paladaciclos que contienen azufre.

Otra de las reacciones importantes de acoplamiento C-C es por ejemplo la reacción de acoplamiento cruzado de reactivos de Grignard<sup>20</sup> (Esq. 1.4.4).



**Esquema 1.4.4 Reacción de acoplamiento cruzado de Kumada-Corriu-Tamao.**

## CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANTES

### 2.1 Generalidades

Se llevó a cabo la síntesis de los ligantes ilustrados en la siguiente figura:

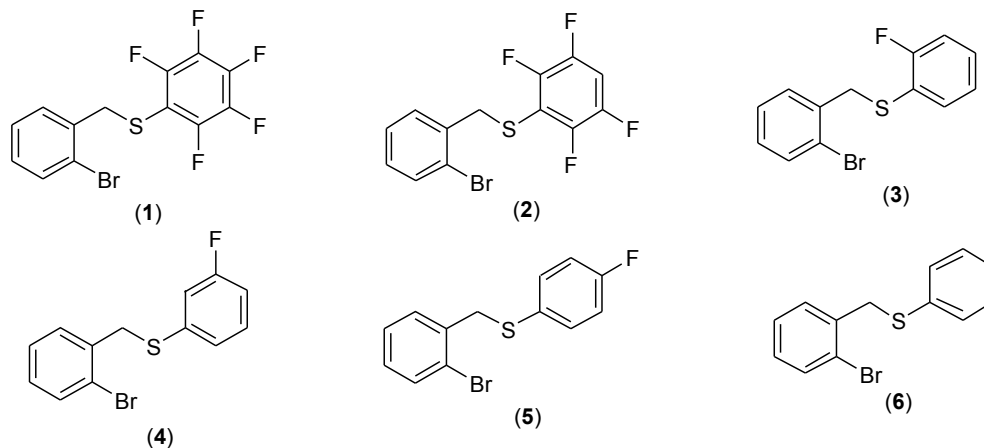
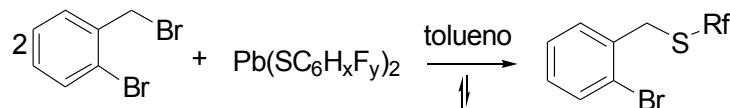


Figura 2.1.1 Ligantes sintetizados en este trabajo.

Los ligantes fluorados se sintetizaron según el esquema de reacción 2.1.1, a partir de la sal de plomo del tiol correspondiente y 2-bromo bencil bromuro.

Se prefiere el uso de las sales de plomo de los tioles, ya que al ser sólidos se puede manejar de manera más fácil, además de que al encontrarse complejado el tiol al metal (Pb), se reduce de manera considerable el olor de este tipo de compuestos.

Adicionalmente, la reacción de la sal de plomo del tiol con el bromuro de bencilo produce como subproducto  $PbBr_2$  sólido que al precipitar del seno de la reacción induce el equilibrio hacia productos favoreciendo así la reacción.



Esquema 2.1.1 Síntesis de los ligantes fluorados.

Los ligantes se sintetizaron mediante reacciones de metátesis entre la sal de plomo correspondiente y el 2-bromobencil bromuro (sección experimental), obteniéndose compuestos sólidos incoloros para los ligantes (1), (2) y (6) y compuestos líquidos para las especies monofluoradas (3), (4) y (5).

Las técnicas empleadas en su caracterización fueron las siguientes:

- ∞ Espectrometría de Masas por medio de impacto electrónico (IE) acoplado a gases.
- ∞ Resonancia Magnética Nuclear, para detección de los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  para las especies fluoradas. En todos los casos el disolvente empleado fue  $\text{CDCl}_3$ .
- ∞ Difracción de rayos-X de monocristal, para los compuestos en los que fue posible obtener cristales con las características adecuadas.

En las siguientes secciones se presenta de forma detallada la información obtenida de la caracterización de cada uno de los ligantes.

## 2.2 Ligante (2-bromocilsulfanil)-2,3,4,5,6-pentafluorobenceno [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br] (1).

El compuesto (1) se obtuvo como un sólido cristalino blanco-amarillo con punto de fusión de 42-43 °C, este producto es soluble en disolventes orgánicos comunes como hexano, tolueno, acetona, diclorometano, entre otros. El peso molecular del compuesto es 369.15 g/mol.

### 2.2.1 Espectrometría de masas.

Para la realización de este experimento se ocupó un equipo de cromatografía de gases acoplado a masas (Agilent 6890 NGC con columna capilar DB-1MS de 30m y acoplado a un detector Agilent 5973 Inert Mass Selective Detector). La muestra se inyectó al equipo disuelta en acetona.

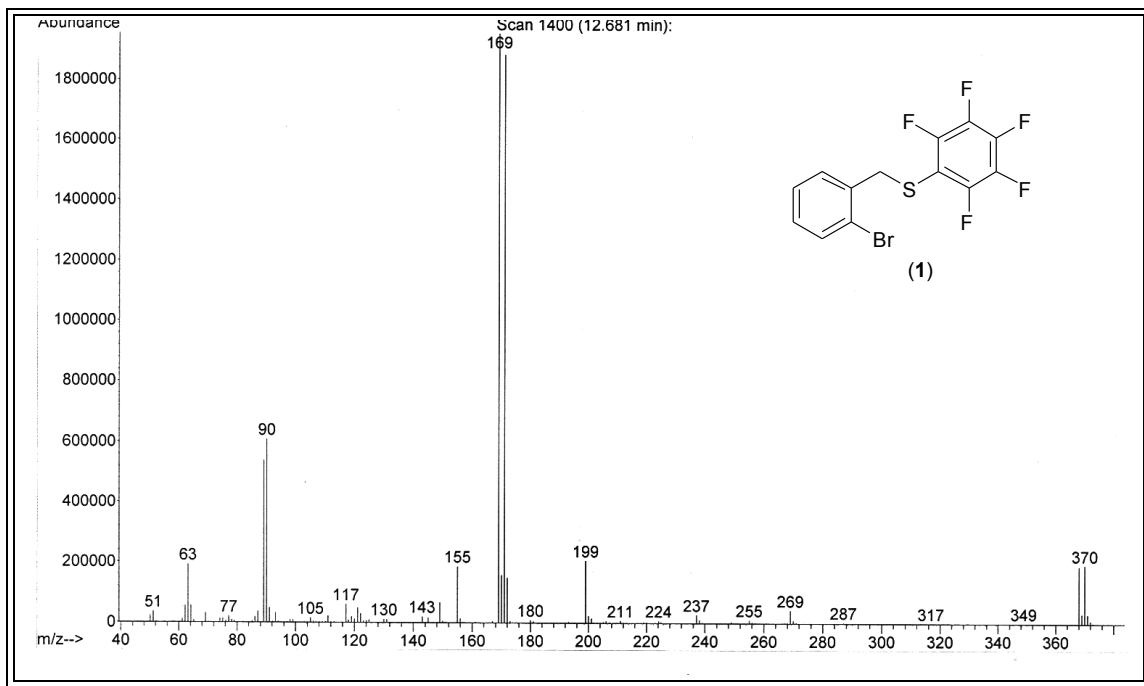
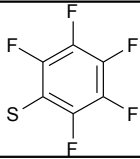
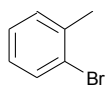
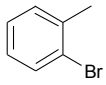
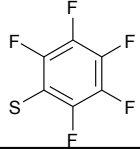
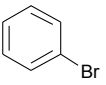
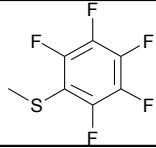

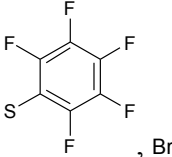


Figura 2.2.1.1 Espectro de masas (I.E.) del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br] (1).

De este espectro es posible observar el pico correspondiente al ion molecular en 368 m/z, este pico presenta la distribución isotópica esperada para el compuesto ya que contiene bromo, además se identificaron otros picos importantes asignados a los fragmentos que se muestran en la tabla 2.2.1.1

**Tabla 2.2.1.1 Fragmentos detectados por Masas-IE para el compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br] (1).**

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
368	M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>
199		
169		
155		
91		

## 2.2.2 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H.

El experimento fue realizado en un equipo Bruker-Avance 300MHz usando CDCl<sub>3</sub> como disolvente. El espectro obtenido se muestra a continuación en la figura.2.2.1

**Tabla 2.2.2.1 Desplazamientos químicos de las señales del ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br] (1) en RMN <sup>1</sup>H.**

Desplazamiento	Asignación	Multiplicidad
7.10-7.6 ppm	Protones aromáticos	Multipletes
4.16 ppm	Protones bencílicos	Singlete

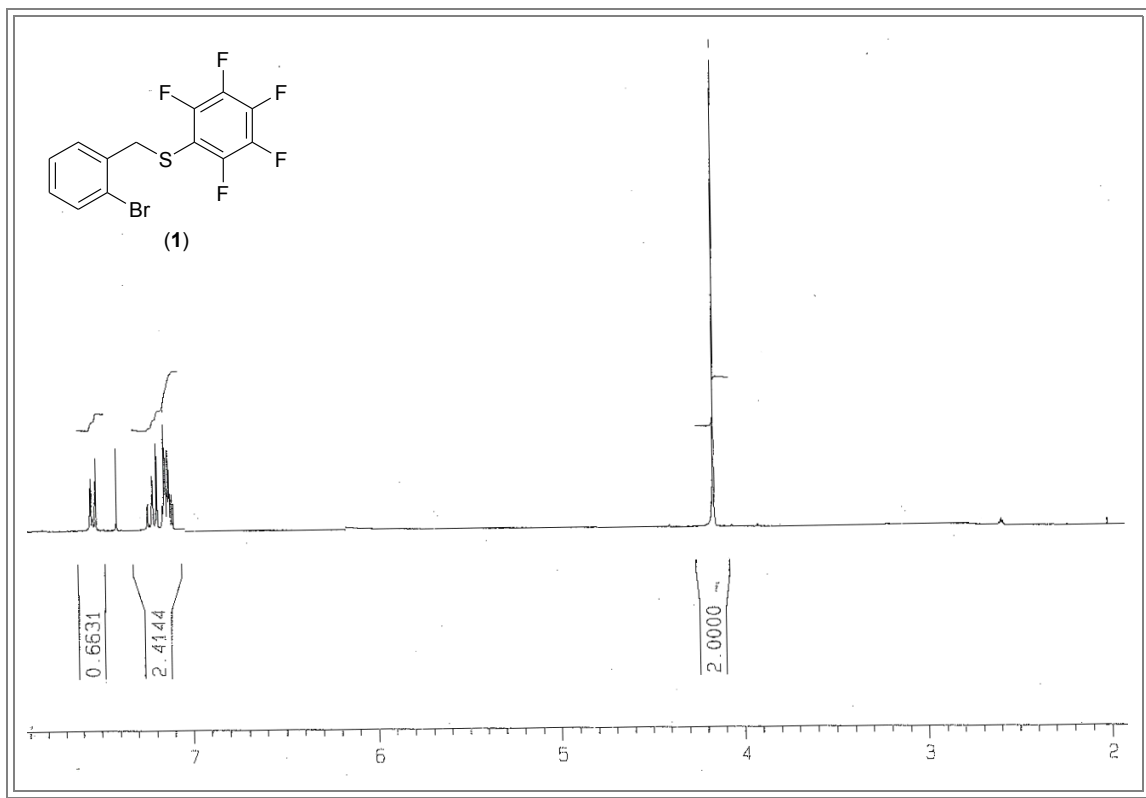


Figura 2.2.2.1 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 300MHz en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$  (1).

Los desplazamientos químicos observados para los protones aromáticos y becílicos corresponden a lo esperado según la literatura<sup>22</sup>. En el caso de los protones aromáticos las señales observadas no se pueden asignar puntualmente ya que estas señales se encuentran concentradas en varios multipletes y sólo podremos decir con certeza que el doblete que se encuentra en 7.6 ppm corresponde al protón que se encuentra en posición *orto* al bromo, ya que el bromo al ser un átomo electroattractor disminuye densidad electrónica sobre el protón los que provoca que la señal se desplace a campo más bajo.

Así mismo, se distinguen otros dos multipletes, el que se encuentra desplazado a campo más bajo, corresponde a los protones ubicados en posición *meta* con respecto al bromo, ya que son las posiciones menos desprotegidas electrónicamente. A pesar que estos protones no son equivalentes, deben encontrarse con desplazamientos químicos muy parecidos, por lo que la multiplicidad no se distingue. El otro multiplete corresponde, por tanto, al protón en posición *para*. El singulete en 7.3 se debe al disolvente deuterado.



### 2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

Debido a la simetría del sustituyente fluorado en este espectro se observan tres señales para los 5 átomos de flúor de la molécula, un triplete para el flúor en posición *para* con respecto al azufre debido al acoplamiento con los dos átomos de flúores vecinos, un triplete dobleteado para los dos átomos de flúor en posición *meta* con respecto al azufre y un doblete dobleteado para los átomos de flúor en posición *orto*.

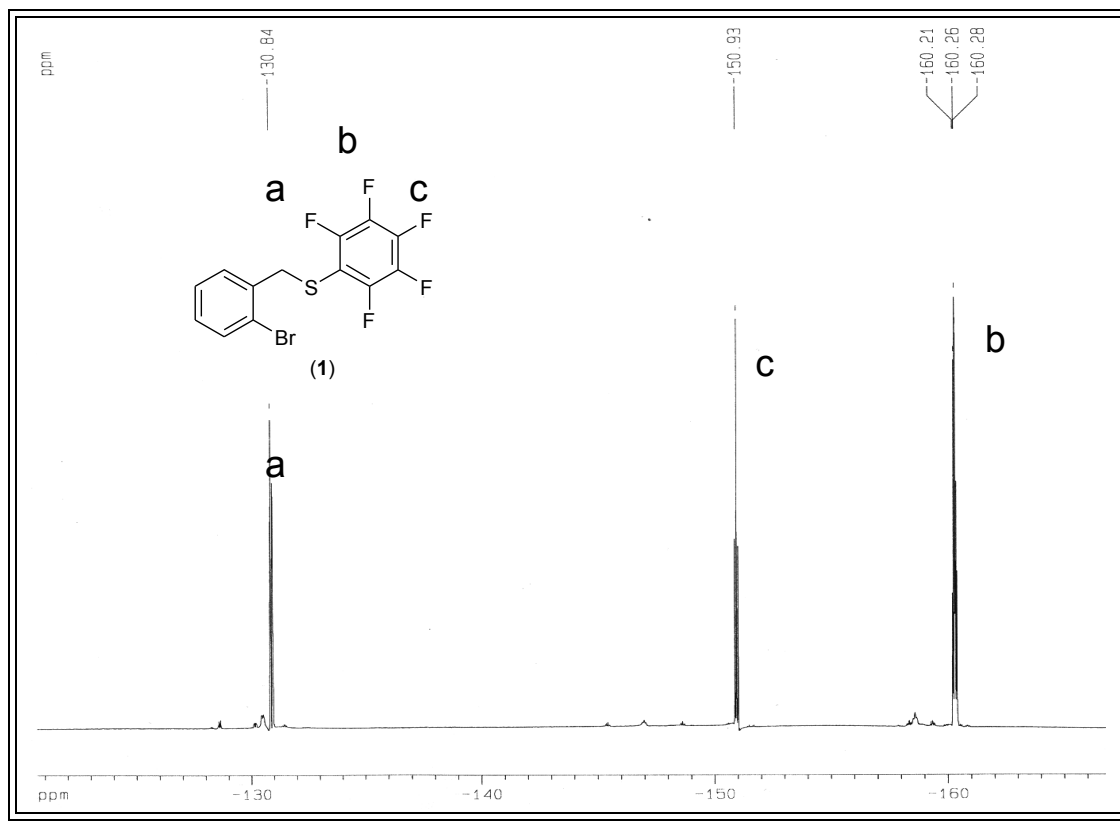


Figura 2.2.3.1 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 282Mhz del compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$  (1).

Tabla 2.2.3.1 Desplazamientos químicos de las señales del ligante  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$  (1) en RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

Desplazamientos	Asignación	Multiplicidad
-160.28	Flúor <i>meta</i>	Triplete dobleteado
-150.9	Flúor <i>para</i>	Triplete
-130.91	Flúor <i>orto</i>	Doble de dobles

## 2.2.4 Difracción de rayos-X de monocristal.

Al ser este compuesto un sólido cristalino se logró obtener un monocristal con las características adecuadas para su análisis por la técnica de difracción de rayos-X de cristal único. En la tabla 2.2.4.1 se muestran los datos cristalográficos obtenidos. Los datos completos de distancias y ángulos de enlace se encuentran reportados en el apéndice B. Datos selectos de distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 2.2.4.2.

**Tabla 2.2.4.1 Información cristalográfica del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br] (1).**

Fórmula empírica	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> BrF <sub>5</sub> S
Temperatura	291(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	P 21 21 21
A (Å)	5.3598(8)
B (Å)	8.7186(13)
C (Å)	28.420(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90°, 90°, 90°
V (Å <sup>3</sup> )	1328.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad	1.846 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	3.296 mm <sup>-1</sup>
F (000)	720
Tamaño (mm)	0.39 x 0.13 x 0.12 mm
Rango de $\theta$ (°)	2.44 a 25.00
Índice de rangos	-6<=h<=6, -10<=k<=10, -33<=l<=27
Reflexiones colectadas	7279
Reflexiones independientes	2346 [R(int) = 0.0429]
Métodos de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	0.838
Índice final en R	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0526
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0655, wR2 = 0.0558
Parámetro de estructura absoluta	-0.021(11)
Pico y orificio más largo	0.574 and -0.242 e.Å <sup>-3</sup>

Tabla 2.2.4.2 Principales distancias y ángulos de enlace para el compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$  (**1**).

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de Enlace(°)	
Br(1)-C(9)	1.882(4)	C(1)-S(1)-C(7)	99.69(18)
S(1)-C(1)	1.761(4)	C(8)-C(7)-S(1)	112.2(3)
S(1)-C(7)	1.824(4)	C(9)-C(8)-C(7)	121.6(4)
C(7)-C(8)	1.496(5)	C(8)-C(9)-Br(1)	121.5(4)
C(8)-C(13)	1.372(5)		

La estructura obtenida de este análisis confirma de manera inequívoca la formulación propuesta para el compuesto (**1**) (Fig. 2.2.4.1).

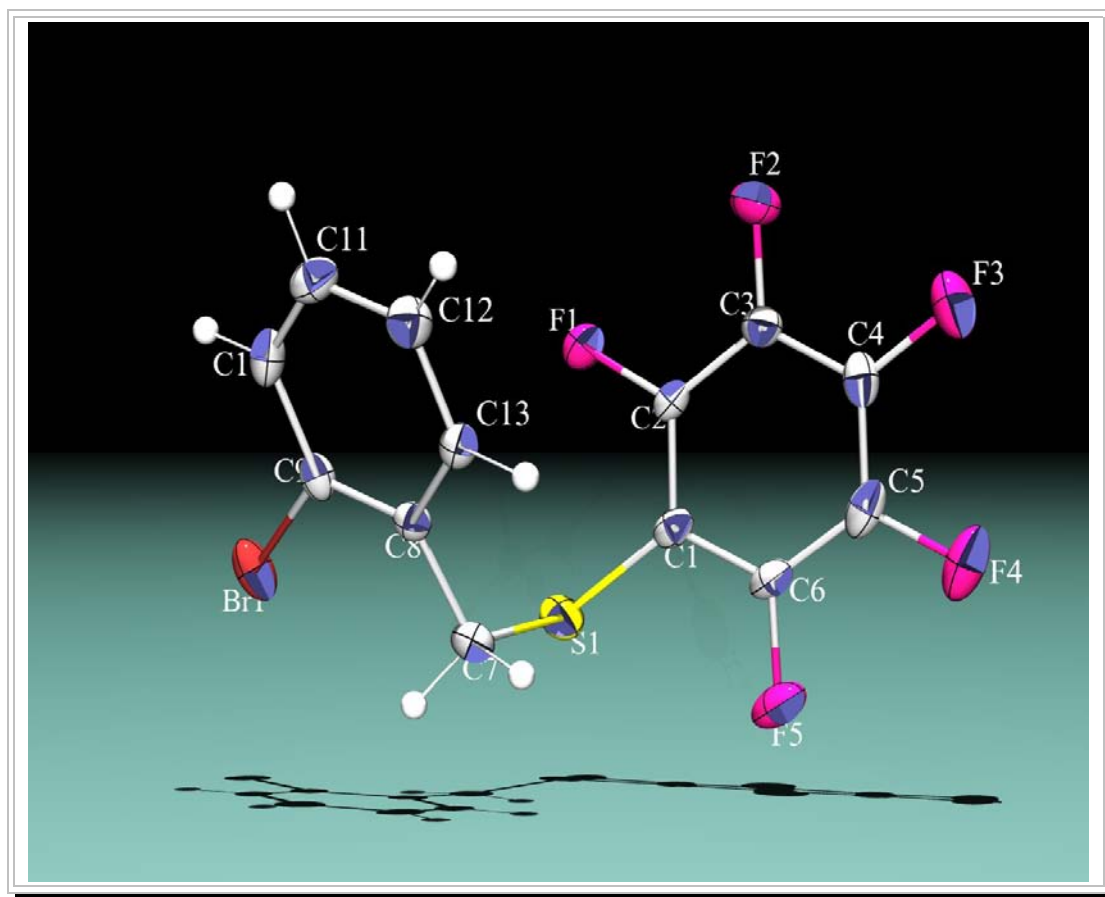


Figura 2.2.4.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$  (**1**).

Además, el análisis de los resultados muestra que la molécula del compuesto (**1**) es quiral en estado sólido, esto aunque inesperado, se puede explicar en términos de que la molécula se encuentra estática al estar en estado sólido, y aún cuando la molécula no

presenta centros asimétricos presenta un eje quiral C-C (figura 2.2.4.2). De tal manera que los sustituyentes se mantienen a lo largo de este eje en un arreglo espacial cuya imagen especular no se puede superponer. Este tipo de quiralidad es comúnmente observada en compuestos biarílicos ó tropoisómeros, por ejemplo el binol, donde la rotación sobre el enlace arilo-arilo se encuentra restringida. En el presente caso, esta quiralidad sólo se puede dar en estado sólido, ya que una vez disuelto el compuesto (1), el vector C-C presenta libre giro de tal manera que la quiralidad se pierde por completo. Este hecho se comprobó al realizar medidas de rotación óptica del compuesto (1) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  donde se observó un valor experimental de rotación óptica igual a  $0^\circ$  a temperatura ambiente a una concentración de 1mg/ml.

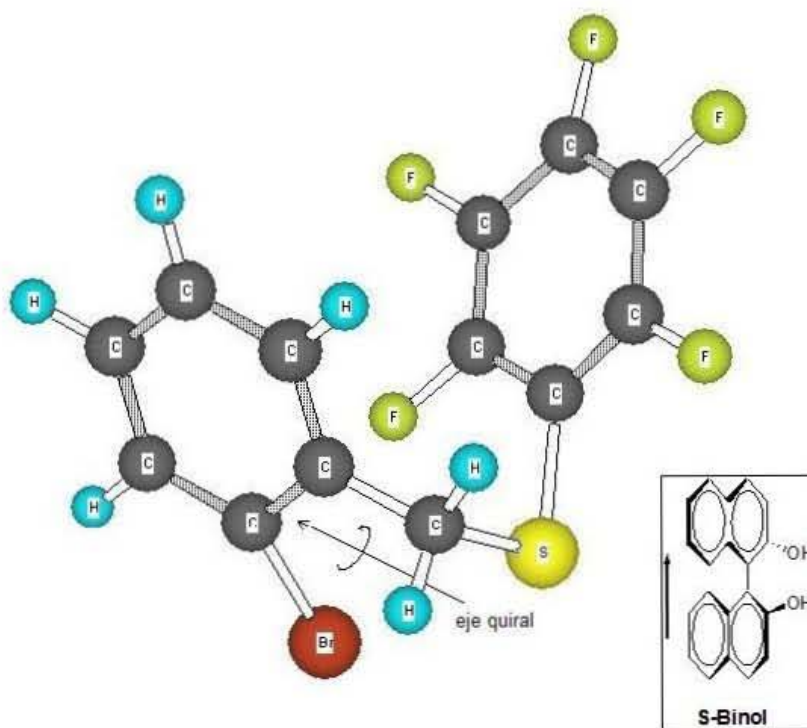


Figura 2.2.4.2 Representación del eje quiral en estado sólido del compuesto (1).

## 2.3 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-2,3,5,6-tetrafluorobenceno, $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$ (2).

El presente compuesto se obtuvo como un sólido cristalino blanco utilizando un procedimiento similar al empleado para la obtención del ligante (1). El compuesto (2) tiene punto de fusión 39-41°C y es soluble en disolventes orgánicos tales como hexano, diclorometano, acetona, entre otros.

### 2.3.1 Espectrometría de Masas.

El análisis por espectrometría de masas por el método de impacto electrónico para el compuesto (2) muestra un pico en 352 m/z correspondiente al ion molecular. Otros picos importantes en el espectro y los fragmentos asignados a estos se muestran en la tabla 2.3.1.1.

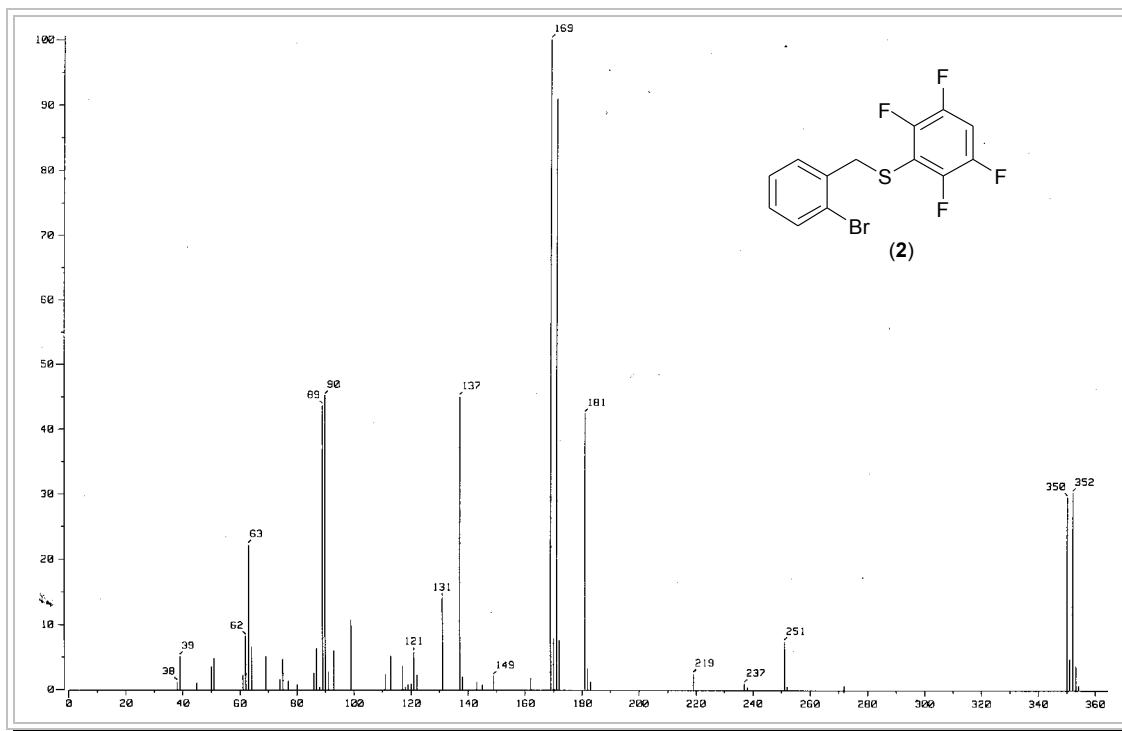
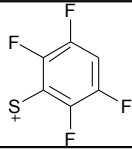
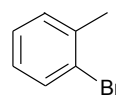

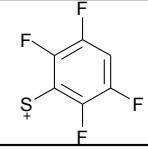
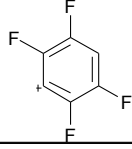
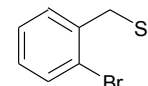

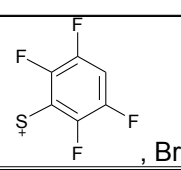


Figura 2.3.1.1 Espectro de masas (IE) del compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$  (2).

Tabla 2.3.1.1 Fragmentos detectados por EM-IE del compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$  (2).

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
350	$M^+$	$e^-$
181		
169		
149		
91		

### 2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^1H$ .

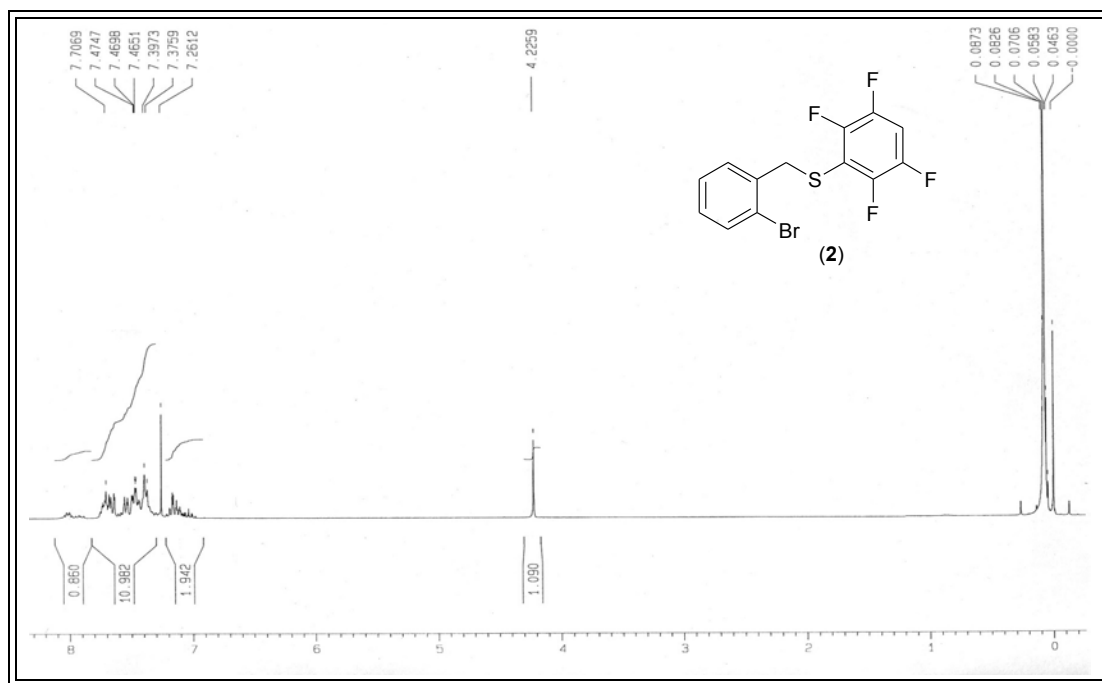


Figura 2.3.2.1 Espectro de RMN  $^1H$  a 300MHz en  $CDCl_3$  del compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$  (2).

Los desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales observadas en el espectro concuerdan con la formulación propuesta. Así, podemos observar claramente un singlete en 4.22 ppm correspondiente a los protones bencílicos. Una característica importante de este espectro es que se logra distinguir entre los protones aromáticos del anillo que contiene el bromo, con señales que van desde 7.26 hasta 7.70 ppm, y el protón del anillo fluorado como un multiplete provocado por el acoplamiento con los átomos de flúor, el cual se encuentra en 7.15 ppm (Figura 2.3.2.1).

### 2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

En el espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (Fig. 2.3.3.1) se pueden observar dos multipletes, uno de ellos en -132.01 ppm, el cual corresponde a los átomos de flúor en posición *orto* y el otro desplazado a campo más alto correspondiente a los átomos de flúor en posición *meta* en -137.3 ppm.

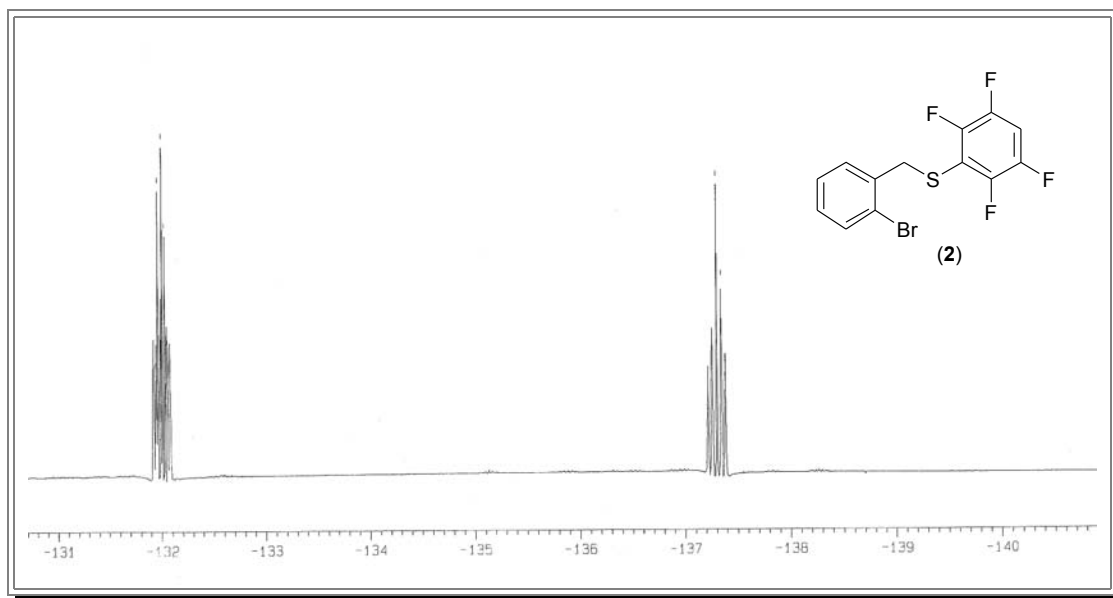


Figura 2.3.3.1 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$   $\text{CDCl}_3$  a 282Mhz para el compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\text{-2-Br}]$  (2).

### 2.3.4 Difracción de rayos-X de monocristal.

Para este compuesto también se logró obtener un monocristal con las características adecuadas para realizar su análisis por medio de la técnica de difracción de rayos-X. Así, se obtuvieron los datos cristalográficos reportados en la tabla 2.3.4.1 y los datos correspondientes de las distancias y ángulos de enlace, valores selectos de estos datos se presentan en la tabla 2.3.4.2 y la información completa se incluye en el apéndice.

**Tabla 2.3.4.1 Información cristalográfica para el compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)-2-Br] (2).**

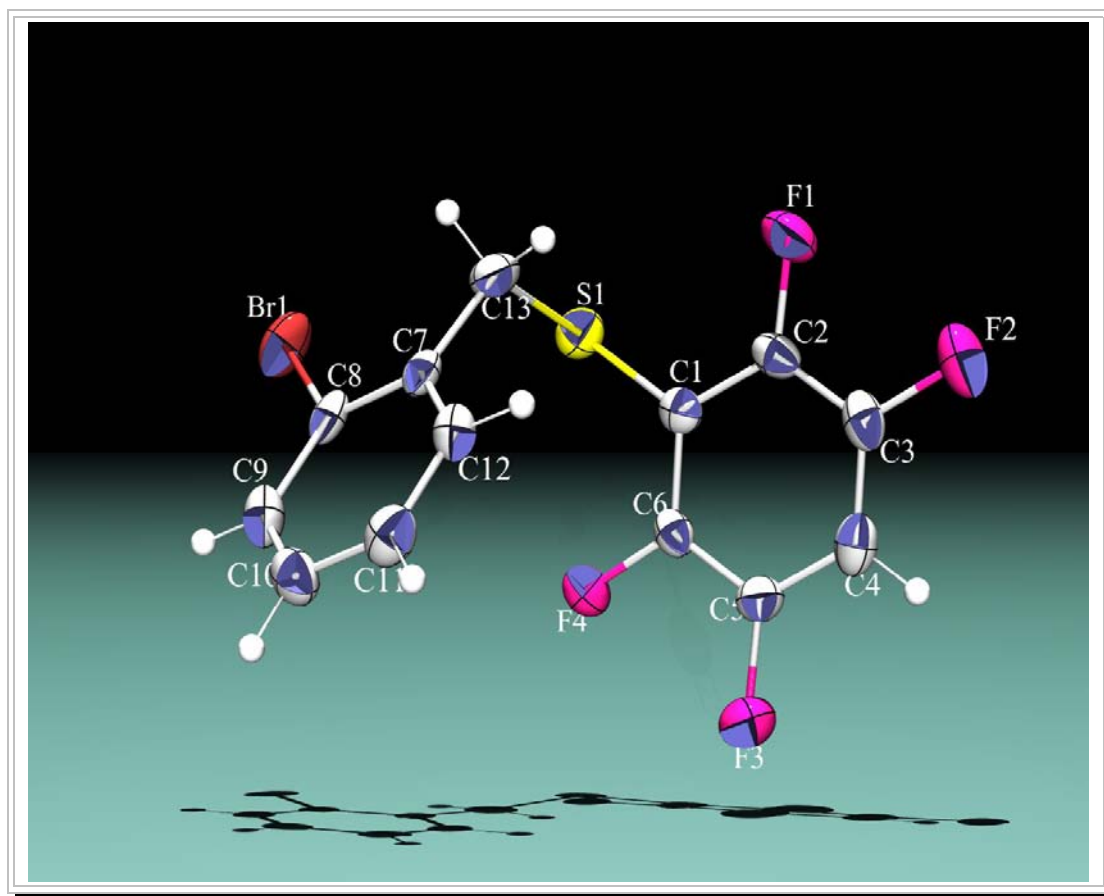
Fórmula empírica	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> BrF <sub>4</sub> S
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21
Constantes de celda	
A (Å)	8.861(1) Å
B (Å)	5.2560(6)
C (Å)	14.039(2)
α, β, γ (°)	90°, 102.776(3)°, 90°
V (Å <sup>3</sup> )	637.7(1) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad	1.829 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	3.416 mm <sup>-1</sup>
F (000)	344
Tamaño (mm)	0.622 x 0.094 x 0.038 mm
Rango de θ (°)	1.49 a 31.55
Índice de rangos	-12 ≤ h ≤ 10, -7 ≤ k ≤ 7, -16 ≤ l ≤ 19
Reflexiones colectadas	5703
Reflexiones independientes	3695 [R(int) = 0.0560]
Corrección	Analytical:face-indexed
Métodos de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	0.957
Índice final en R	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0532
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1046, wR2 = 0.0592
Parámetro de estructura absoluta	-0.009(9)
Pico y orificio más largo	0.459 and -0.251 e.Å <sup>-3</sup>



**Tabla 2.3.4.2 Distancias y Ángulos de enlace del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H-4)-2-Br] (2).**

Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Br(1)-C(8)	1.904(3)	C(1)-S(1)-C(13)	99.63(16)
S(1)-C(1)	1.749(4)	C(7)-C(13)-S(1)	111.7(2)
S(1)-C(13)	1.831(4)	C(8)-C(7)-C(13)	123.9(4)

El diagrama ORTEP obtenido a partir de los datos de difracción se presenta en la figura 2.3.4.1.



**Figura 2.3.4.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)-2-Br] (2).**

Al igual que su homólogo derivado de SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (1), esta especie también resultó ser quiral en estado sólido. De igual manera, la quiralidad se debe al eje quiral del enlace C(13)-C(7) toda vez que la molécula no presenta centros asimétricos. Medidas de rotación óptica de este compuesto en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mg/ml) resultaron ser nulas, dejando clara la no quiralidad del compuesto en disolución.

## 2.4 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-2-fluorobenceno, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)-2-Br] (3).

Este compuesto se sintetizó de manera análoga a la descrita para los compuestos (1) y (2). El producto es un aceite de color ámbar, el cual es soluble en disolventes orgánicos como el hexano ó el diclorometano.

### 2.4.1 Espectrometría de masas

Al igual que en los casos anteriores el análisis de este compuesto por espectrometría de masas exhibe el pico correspondiente al ion molecular en 298 m/z con la distribución isotópica adecuada para el compuesto conteniendo bromo, otros fragmentos importantes identificados en el espectro se muestran en la tabla 2.4.1.1

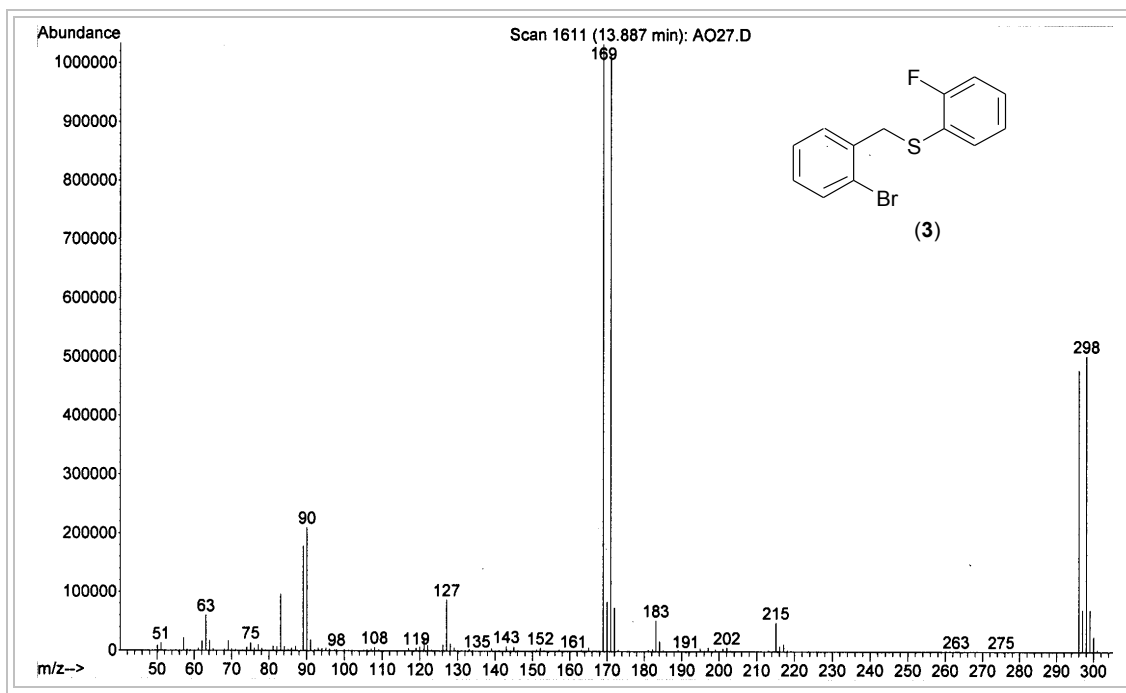
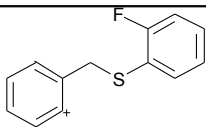





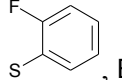


Figura 2.4.1.1 Espectro de EM-IE para el compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)-2-Br] (3).

Tabla 2.4.1.1 Tabla de fragmentos detectados en EM-IE del compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-2-F)-2-Br]$  (3).

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
296	$M^+$	$e^-$
217		Br
169		
127		
91		 , Br

## 2.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^1H$ .

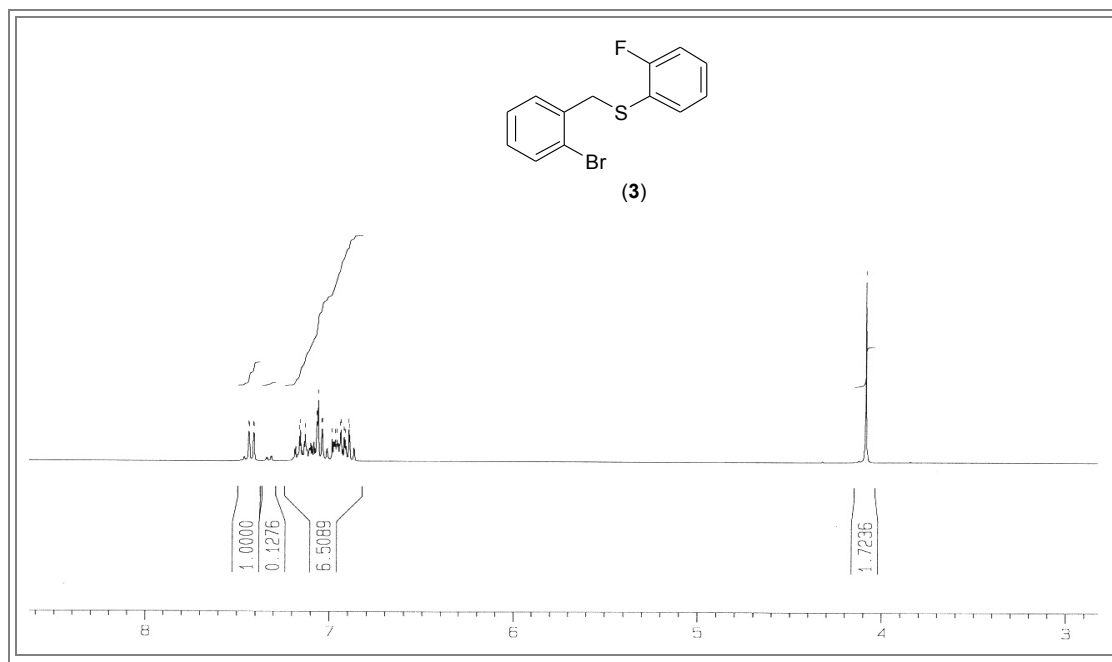


Figura 2.4.2.1 Espectro de RMN  $^1H$  en  $CDCl_3$  a 300MHz para el compuesto  $C_6H_4(CH_2SC_6H_4-3-F)-2-Br$ . (4).

El espectro de RMN  $^1H$  para el compuesto (3) (figura 2.4.2.1) se observa la señal en 4.08 ppm correspondiente al desplazamiento químico de los protones del  $CH_2$  bencílicos, sin embargo, las señales de los protones aromáticos de los dos anillos no logran ser distinguibles, así se observan multipletes en 6.9-7.4 ppm los cuales

corresponden para la integración de los 8 protones aromáticos. Entre las señales que se pueden distinguir se encuentra la de 7.4 ppm que corresponde al protón en posición meta con respecto al bromo. Así mismo, el protón en posición *orto* al fluor en el otro anillo aromático.

### 2.4.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{19}\text{F}$ .

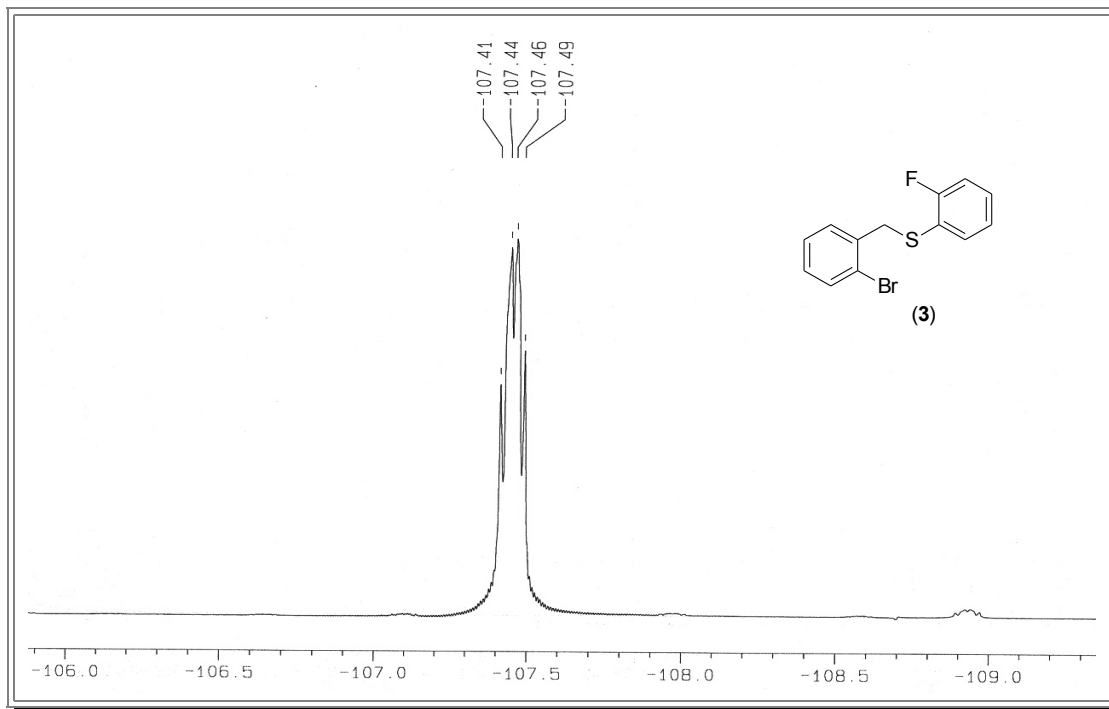


Figura 2.4.3.1 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 282 MHz para el compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F})\text{-2-Br}]$  (4).

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  muestra una señal única en  $-107.45$  ppm, la multiplicidad de esta señal se presenta debido al acoplamiento de los núcleo del átomo de flúor con los de los protones, desdoblado así para un cuarteto.

## 2.5 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-3-fluorobenceno.

### $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-3-F)-2-Br]$ (4).

Este ligante se obtuvo de manera análoga a la del compuesto (3) como un compuesto líquido de color ámbar tenue, translucido y soluble en disolventes orgánicos tales como hexano, acetona y diclorometano, entre otros.

#### 2.5.1 Espectrometría de Masas.

El presente compuesto presenta un patrón de fragmentación similar a sus análogos presentados en secciones anteriores con el pico correspondiente al ion molecular en 298 m/z con la distribución isotópica adecuada para este derivado bromado (Figura 2.5.1.1).

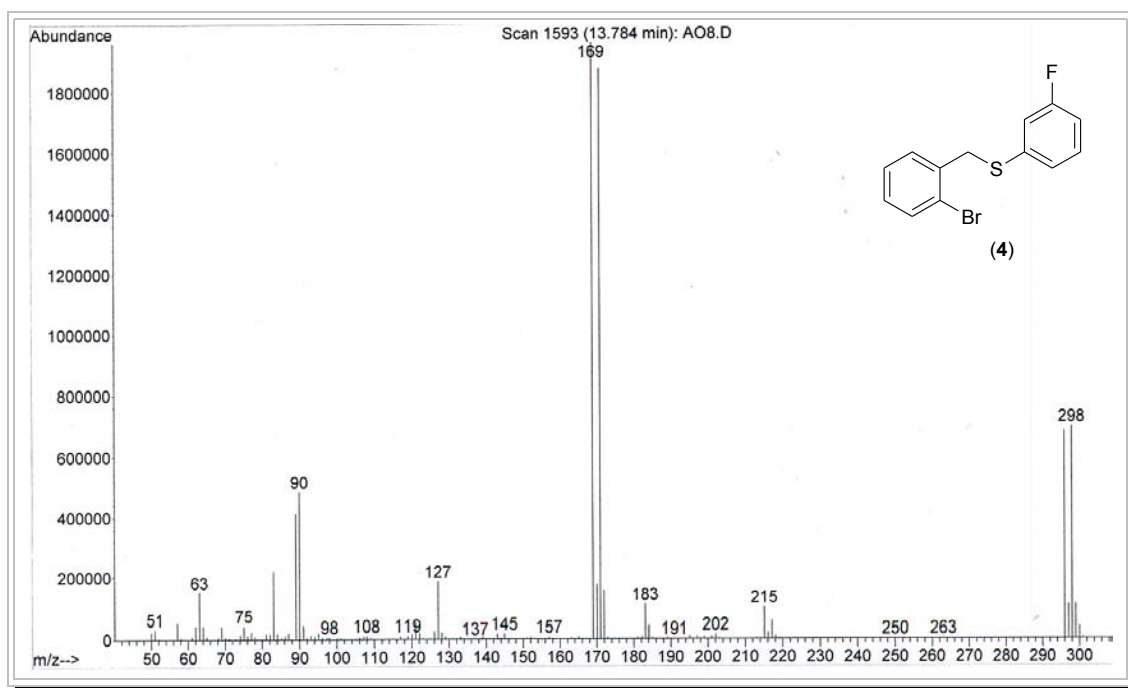

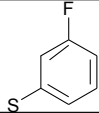
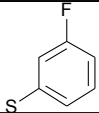


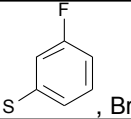


Figura 2.5.1.1 Espectro de EM-IE para el compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-2-F)-2-Br]$  (4).

Otros picos y la asignación de sus correspondientes fragmentos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.5.1.1 Tabla de fragmentos detectados en EM-IE del compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-2-F)-2-Br]$  (4).

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
296	$M^+$	$e^-$
169		
127		
91		

## 2.5.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^1H$ .

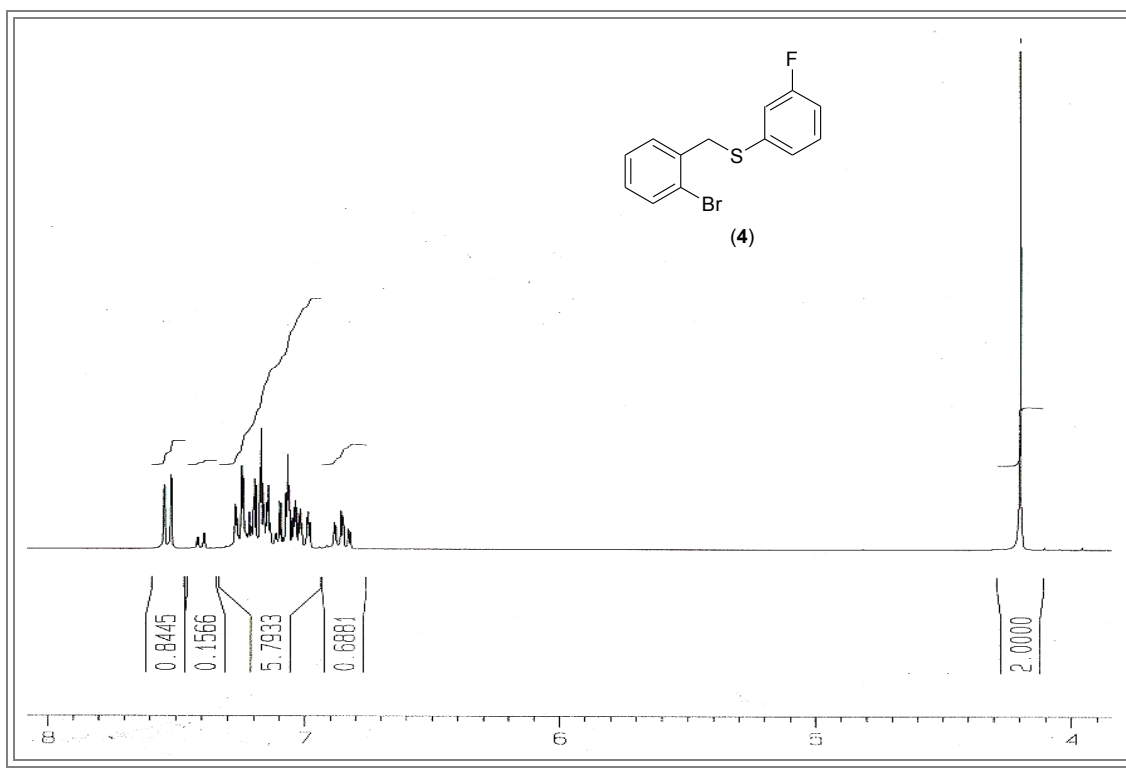


Figura 2.5.2.1 Espectro de RMN  $^1H$  en  $CDCl_3$  a 300MHz para el compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-3-F)-2-Br]$ . (4).

El espectro de RMN  $^1H$  muestra el patrón típico observado para los compuestos (1)-(3) con señales múltiples ente 6.8 y 7.6 ppm correspondientes a los protones aromáticos y un singlete en 4.18 ppm correspondiente a los protones del metileno del grupo bencilo. De

igual forma las señales que pueden ser asignadas son las correspondientes al proton o-Br (7.5 ppm) y o-F (6.85 ppm).

### 2.5.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{19}\text{F}$ .

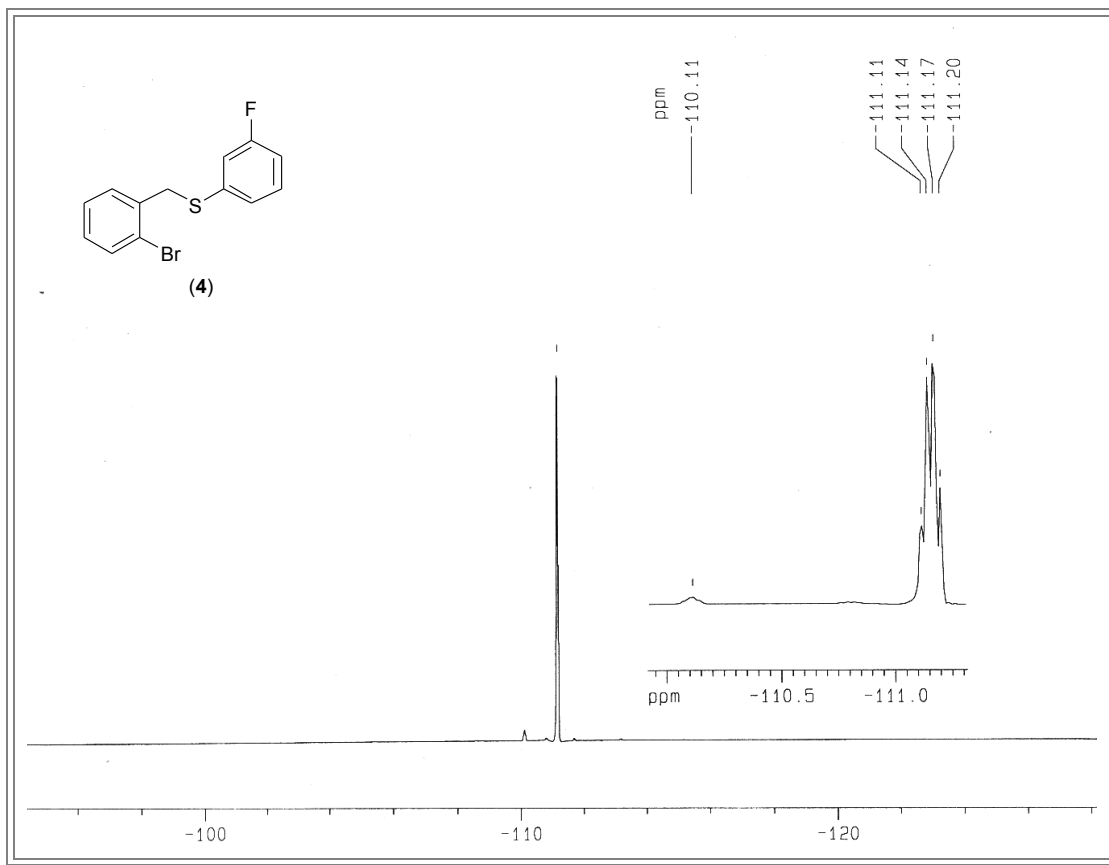


Figura 2.5.3.1 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 282 MHz para el compuesto  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F})\text{-2-Br}]$  (4).

El espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  muestra una señal única en -111.15 ppm, esta señal se presenta como un cuarteto. La multiplicidad de esta señal se debe al acoplamiento del átomo de flúor con los protones adyacentes.

#### 4.6 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-4-fluorobenceno, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)-2-Br] (5).

El presente compuesto al igual que sus análogos (3) y (4) se obtuvo como un aceite incoloro, ligeramente viscoso y miscible en disolventes orgánicos tales como hexano, diclorometano, acetona, entre otros.

##### 2.6.1 Espectrometría de Masas.

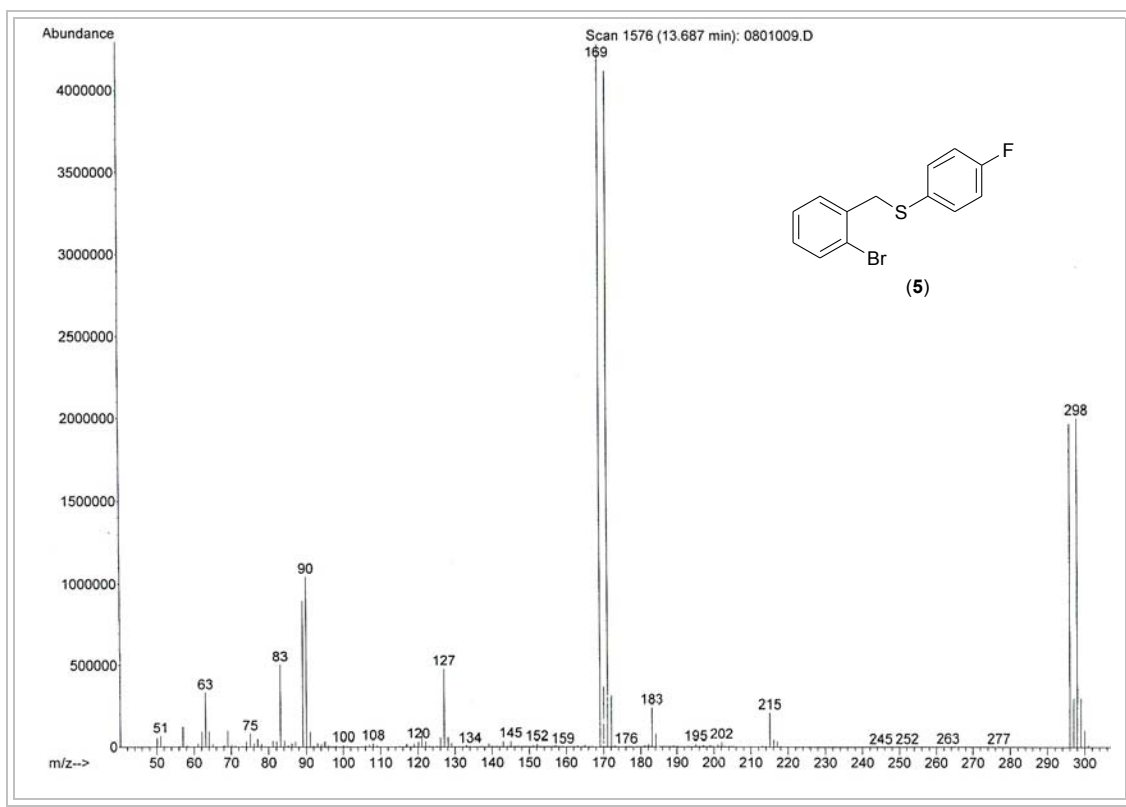
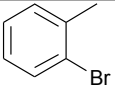
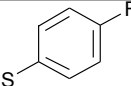
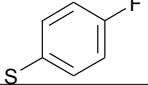
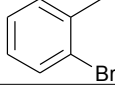

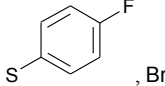


Figura 2.6.1.1 Espectro de EM-IE para el compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)-2-Br] (5).

El compuesto (5) al ser análogo a los derivados (3) y (4) (la única diferencia es la posición del flúor en el anillo aromático) exhibe un patrón de fragmentación similar a estas especies siendo importante mencionar el pico de 298 m/z que corresponde al ion molecular. Otros picos observados y los correspondientes fragmentos asignados se encuentran en la siguiente tabla.



Tabla 2.6.1.1 Tabla de fragmentos detectados en EM-IE del compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-4-F)-2-Br]$  (5).

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
296	$M^+$	$e^-$
169		
127		
91		

## 2.6.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^1H$

Nuevamente este espectro muestra las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos entre 6.8 y 7.49 ppm, además de un singulete en 4.07 ppm debido a los protones del  $CH_2$  del grupo bencilo.

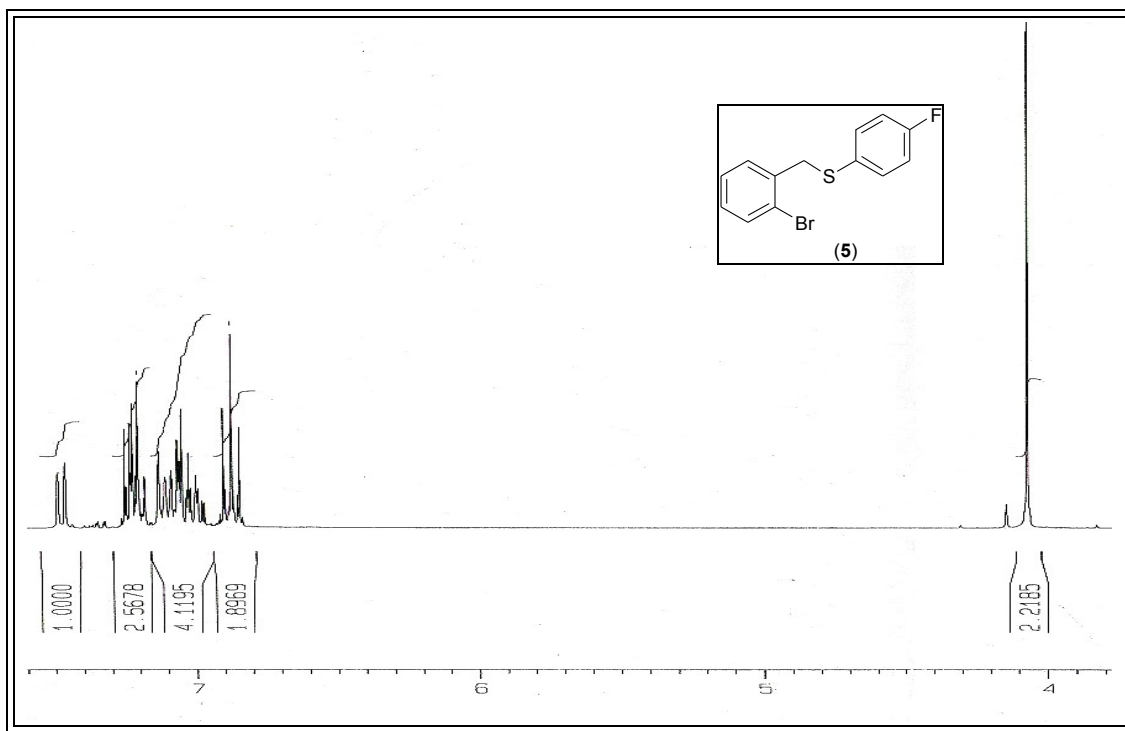


Figura 2.6.2.1 Espectro de RMN  $^1H$  en  $CDCl_3$  a 300MHz para el compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6H_4-4-F)-2-Br]$  (5).

Con respecto a los multipletes observados en la zona aromática, debido a la simetría de la molécula se asignaron las señales de 7.5 ppm al protón en posición *orto* al bromo y corroborando por integración, los protones *orto* al fluor. Para los demás multipletes no es distinguible la multiplicidad.

### 2.6.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{19}\text{F}$ .

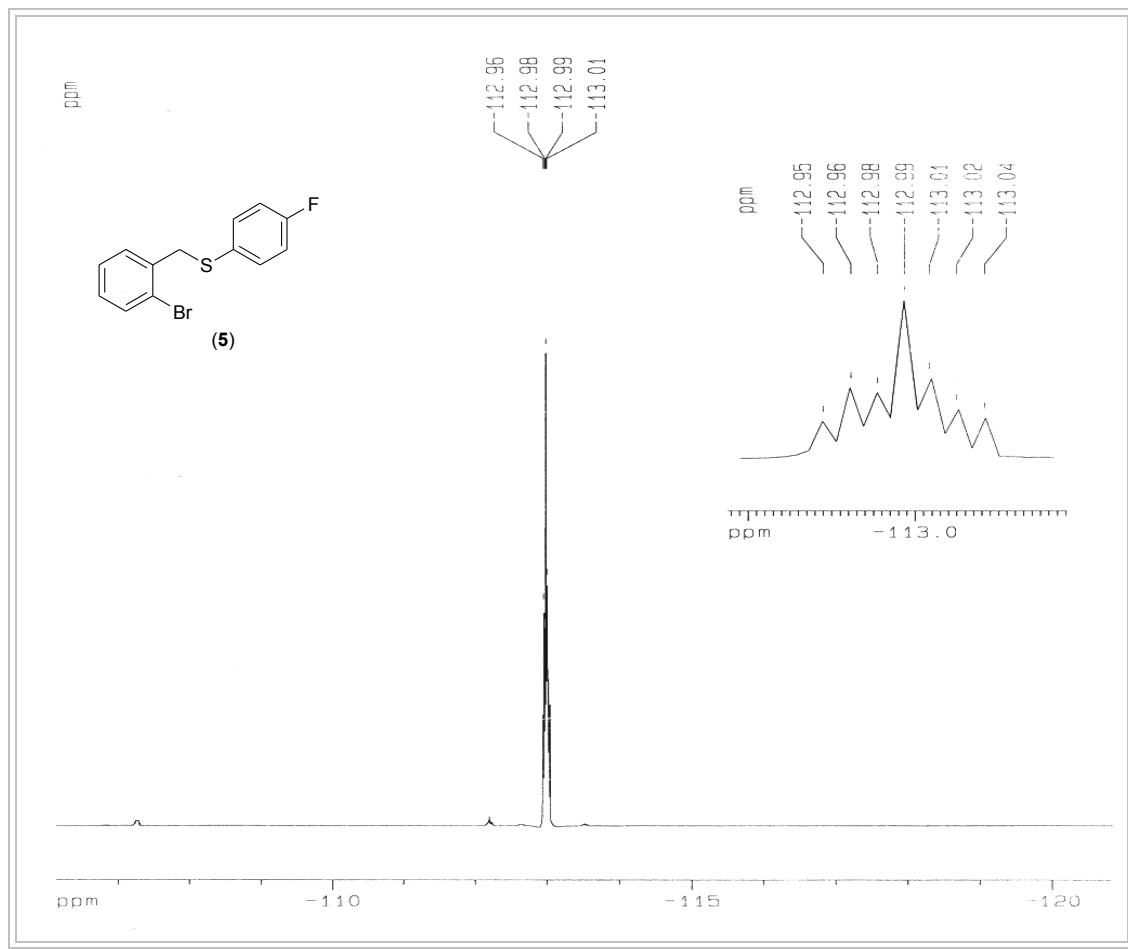


Figure 2.6.3.1 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 282 MHz para  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})\text{-2-Br}]$  (5).

La existencia de un solo átomo de flúor en la molécula hace que el espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  de este compuesto muestre una señal única en  $-112.99$  ppm, esta señal se muestra como un triplete tripleteado debido al acoplamiento de los cuatro protones presentes en el mismo anillo aromático.

## 5.7 Ligante (2-bromobencilsulfanil)-benceno, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-2-Br] (6).

Este compuesto, se obtuvo utilizando un procedimiento experimental distinto al empleado para sus análogos fluorados (1), (2), (3), (4) y (5) a partir del precursor dibromado 2-bromo-bencil-bromuro y el tiofenol en presencia de trietilamina como base. El compuesto obtenido es un sólido cristalino soluble en disolventes orgánicos.

### 2.7.1 Espectrometría de Masas.

En el espectro obtenido para este ligante se puede observar que el patrón de fragmentación es similar al de los compuestos (3), (4) y (5). Podemos observar también que el patrón isotópico del pico correspondiente al ion molecular en 278 m/z indicó la presencia de bromo.

Además de estos picos, en la tabla 2.7.1.1 se muestran los picos mas relevantes con su respectiva asignación de fragmentos.

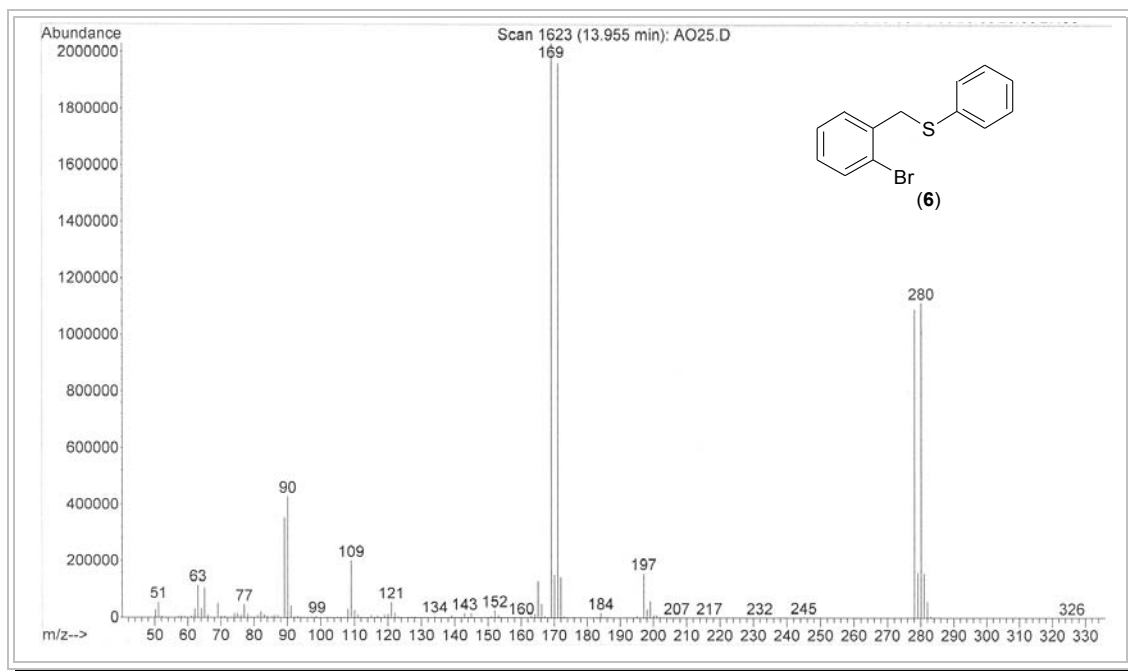





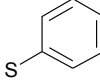


Figura 2.7.1.1 Espectro de EM-IE para el compuesto [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-2-Br] (6).

**Tabla 2.7.1.1** Tabla de fragmentos detectados en EM-IE del compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6H_5)-2-Br]$  (6).

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
278	$M^+$	$e^-$
169		
109		
90		 , HBr

## 2.7.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^1H$ .

El espectro muestra las señales correspondientes a los protones aromáticos con un desplazamiento químico desde 7.06 hasta 7.56 ppm. También se distingue, como en toda la serie de ligantes, el singlete correspondiente a los protones del  $CH_2$  becílico, en este caso con un desplazamiento de 4.21 ppm.

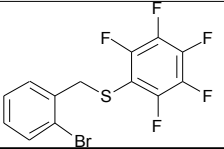
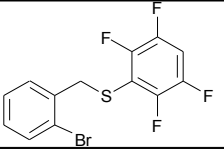
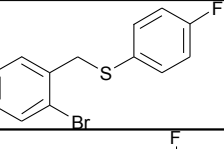
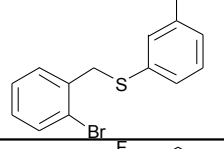
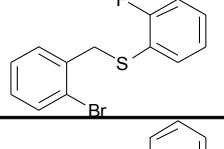
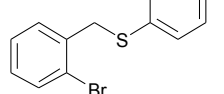


**Figura 2.7.2.1** Espectro de RMN  $^1H$  en  $CDCl_3$  a 300 MHz para el compuesto  $[C_6H_4(CH_2SC_6H_5)-2-Br]$  (6)

En este compuesto se distingue nuevamente el protón vecino al bromo, sin embargo se pierde la distinción de entre los protones aromáticos, ya que al no contener átomos de flúor los desplazamientos por la influencia del azufre o el bromo no hace diferencia en los desplazamientos químicos.

Con los análisis de la caracterización de los compuestos (1)-(6) se presenta en la tabla 2.8.1 los datos obtenidos.

**Tabla 4.1** Compilación de datos obtenidos en la caracterización de los compuestos (1, 2, 3, 4, 5 y 6)

Ligante	PM (g/mol)	Masas		RMN <sup>1</sup> H	RMN <sup>19</sup> F		
		M+	Pico base	$\delta$ H <sub>CH<sub>2</sub></sub> (ppm)	$\delta$ F <sub>o</sub> (ppm)	$\delta$ F <sub>m</sub> (ppm)	$\delta$ F <sub>p</sub> (ppm)
	369.1	368	169	4.16	-130.91	-160.28	-150.93
	351.2	350	169	4.22	-137.30	-131.99	-
	297.2	296	169	4.07	-	-	-112.99
	297.2	296	169	4.19	-	-111.16	-
	297.2	296	169	4.07	-107.45	-	-
	279.2	278	169	4.21	-	-	-

## ***CAPÍTULO 3. REACTIVIDAD DE LOS LIGANTES 1-6 FRENTE A MATERIAS PRIMAS DERIVADAS DE METALES DEL GRUPO 10.***

### ***3.1 Generalidades***

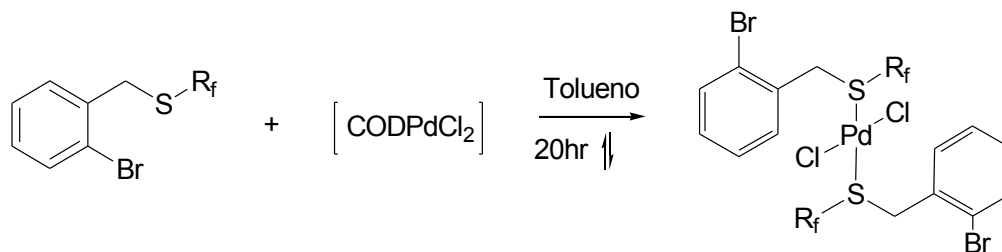
En este capítulo se describen los estudios de reactividad de los ligantes sintetizados en el capítulo anterior, con diversas materias primas derivadas de metales del grupo 10.

Los productos obtenidos de estas reacciones fueron caracterizadas por diversas técnicas analíticas, por ejemplo:

- Espectrometría de Masas, en su modalidad de FAB<sup>+</sup> (Fast Atomic Bombardment).
- Resonancia Magnética Nuclear, para la detección de los núcleos <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} para las especies fluoradas. En todos los casos el disolvente empleado fue CDCl<sub>3</sub>, en algunos casos, debido a la baja solubilidad de los productos en este disolvente la adición de un poco de C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub> fue necesario.
- Difracción de rayos-X de monocristal, para los compuestos en los que se obtuvieron cristales con las características adecuadas.

### ***3.2 Estudio de la reactividad de los ligantes. Reacciones de sustitución.***

Las primeras reacciones se llevaron a cabo utilizando la materia prima [CODPdCl<sub>2</sub>] con el fin de sustituir el ligante 1,5-ciclooctadieno por los tioéteres fluorados sintetizados. Las reacciones se llevaron a cabo según esquema 3.2.1, el cual presenta de manera general el procedimiento experimental empleado. Las técnicas experimentales se encuentran descritas de forma detallada en la sección experimental.



Esquema 3.2.1 Formación de complejos con paladio a través de reacciones de sustitución.

### 3.2.1 Resultados espectroscópicos y difracción de rayos-X para la caracterización del producto de la reacción entre [CODPdCl<sub>2</sub>] con [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>3</sub>)-2-Br].

La reacción de dos equivalentes del ligante (1) con [CODPdCl<sub>2</sub>] en condiciones de reflujo da lugar a un sólido microcristalino de color amarillo-naranja, que funde a 160°C con descomposición. El análisis de este producto por espectrometría de masas en modo FAB<sup>+</sup> (Fig. 3.2.1.1) muestra en el espectro un pico en 766 m/z correspondiente a la pérdida de los dos ligantes Cl<sup>-</sup>.

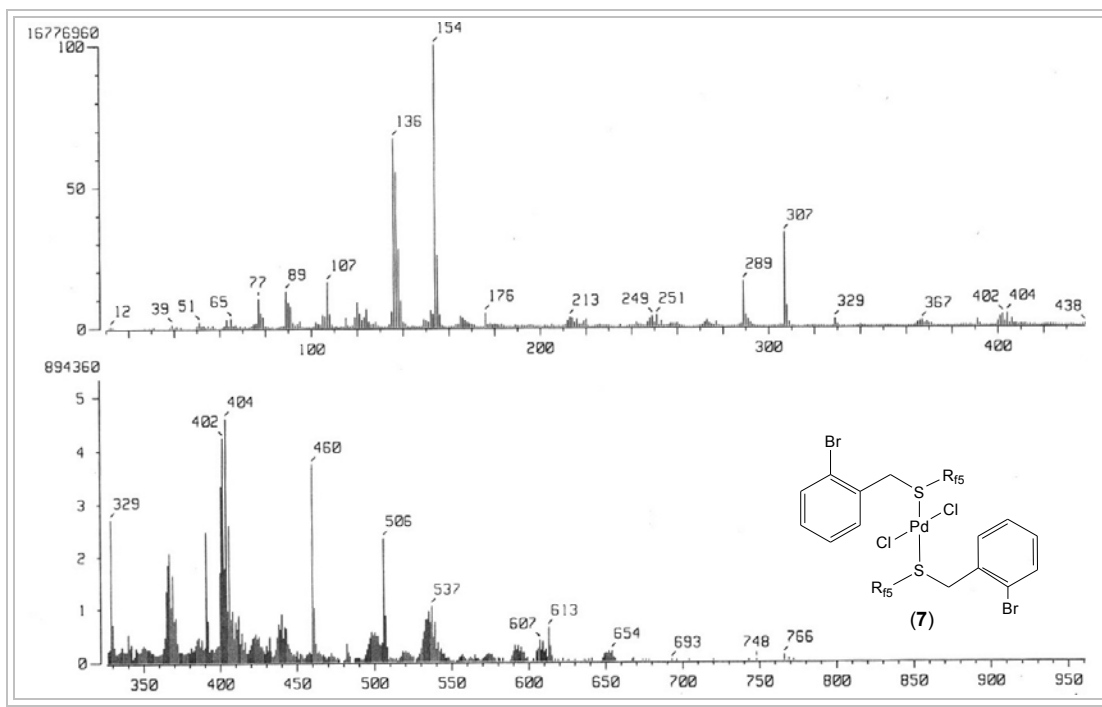
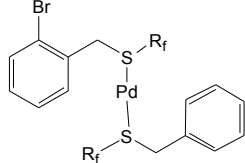
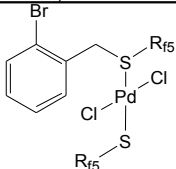
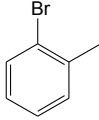
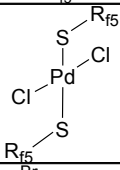
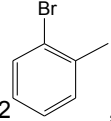
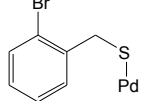


Figura 3.2.1.1 Espectro de Masas-FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>3</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (7).

Según la formulación propuesta, otros fragmentos importantes identificados en el espectro de masas se presentan en la tabla 3.2.1.1.

**Tabla 3.2.1.1 Fragmentos encontrados en Masas-FAB<sup>+</sup> para el compuesto [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (7).**

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
914	M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>
766		Cl, Cl, Br
748		
506		 2, 2 Cl
307		, 2 Cl, 2 Rf5

El espectro de RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} obtenido para el compuesto (7) concuerda con la estructura propuesta (Fig 3.2.1.2).

En el espectro se pueden observar claramente tres señales correspondientes a los átomos de flúor, en la posición *meta* se observa un triplete dobleteado en -159.4ppm, en la posición *para* un triplete en -150.9 ppm y en la posición *orto* en -130 ppm un doble de dobles (figura 3.2.1.3).



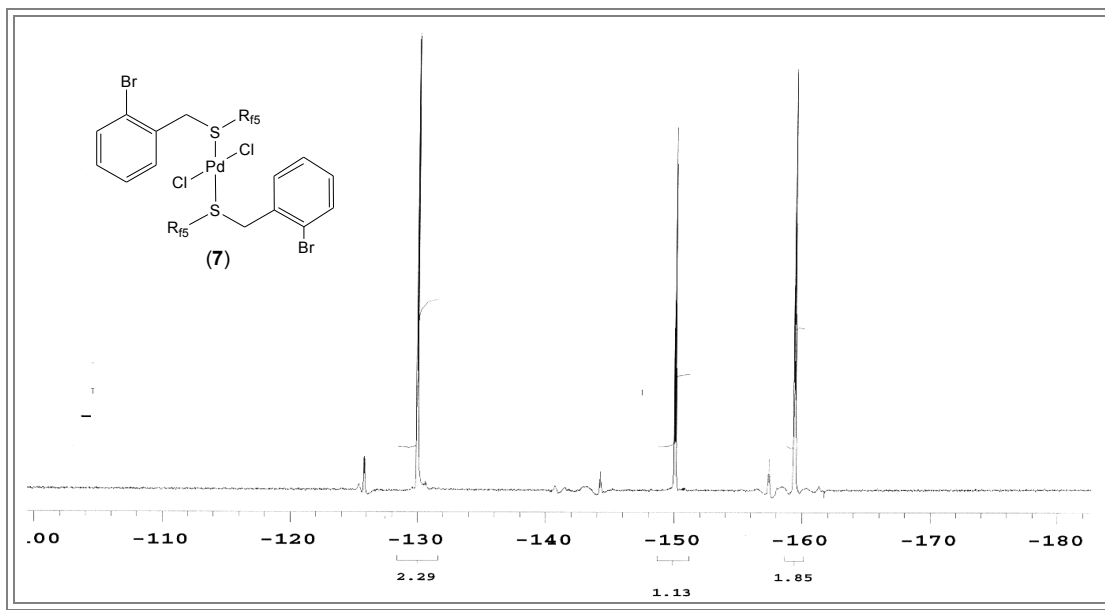


Figura 3.2.1.2 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 282 MHz para el complejo  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (7).

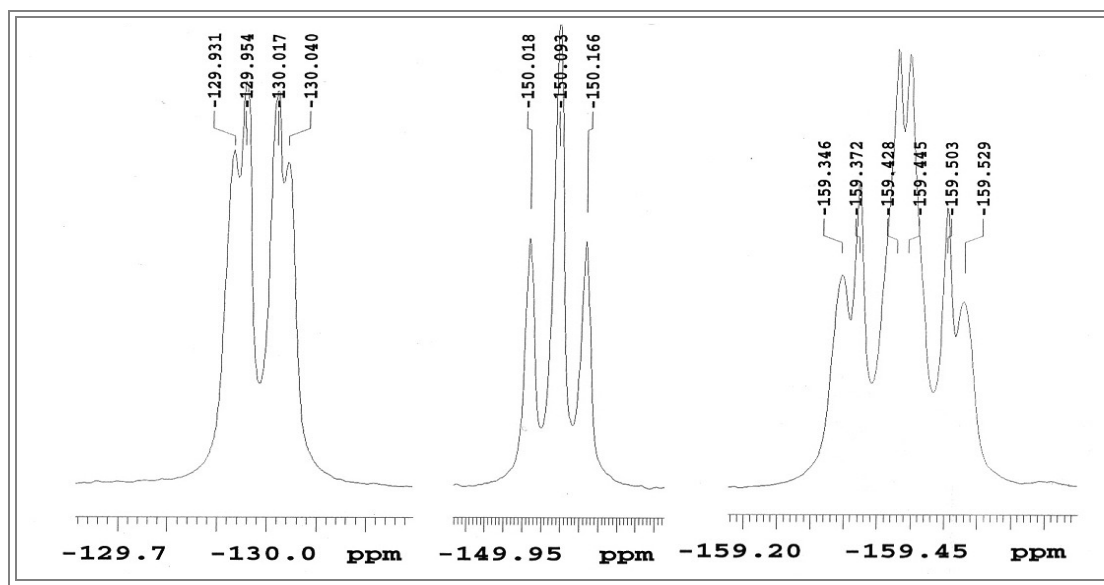


Figura 3.2.1.3 Ampliación del espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 282 MHz para el complejo  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (7).

La recrystalización de este producto de una mezcla de disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /pentano permitió la obtención de cristales adecuados para su análisis por medio de la técnica de difracción de rayos-X de cristal único. En la tabla 3.2.1.2 se muestran los datos

cristalográficos obtenidos. Este análisis fue realizado en un difractor Bruker SMART APEX CCD a temperatura ambiente.

**Tabla 3.2.1.2 Información cristalográfica del complejo [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (7)**

Fórmula empírica	C <sub>52</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>20</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Constates de celda	
A (Å)	21.206(2)
B (Å)	16.006(1)
C (Å)	21.711(2)
α,β,γ (°)	90°, 111.243(2)°, 90°
V (Å <sup>3</sup> )	6869(1) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad	1.771 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	3.215 mm <sup>-1</sup>
F (000)	3520
Tamaño (mm)	0.168 x 0.064 x 0.064 mm
Rango de θ (°)	1.64 to 30.60
Índice de rangos	-30<=h<=30, -21<=k<=22, -30<=l<=30
Reflexiones colectados	41498
Reflexiones independientes	10441 [R(int) = 0.1331]
Métodos de refinamiento	Matriz completa mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>
Mejor ajuste en F <sup>2</sup>	0.995
Índice final en R	R1 = 0.0863, wR2 = 0.2540
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.2569, wR2 = 0.2790
Pico y orificio más largo	1.501 and -2.158 e.Å <sup>-3</sup>

En la figura 3.2.1.4 se muestra el diagrama ORTEP del compuesto (7) confirmando de manera inequívoca la formulación propuesta para este complejo.

La información relevante acerca de distancia y ángulos de enlace se presenta en la tabla 3.2.1.3, los datos completos se encuentran compilados en el apéndice.

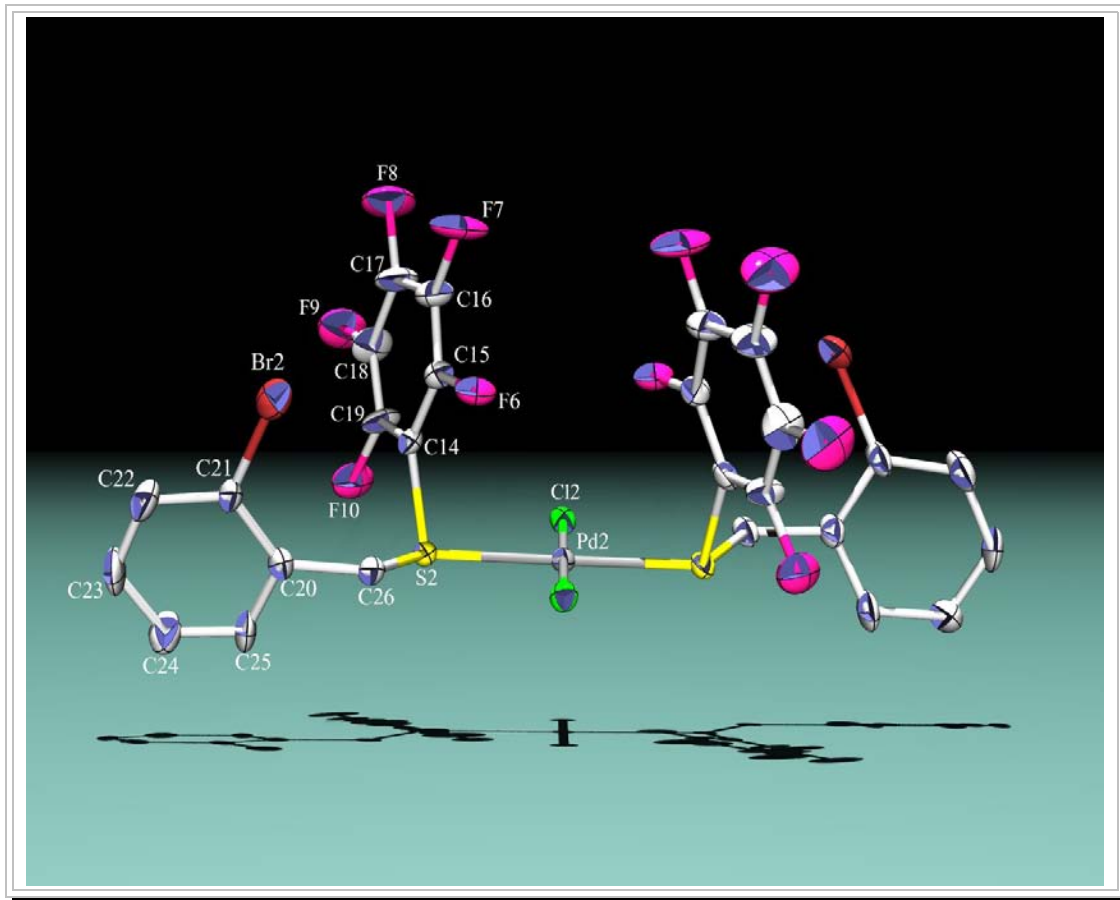
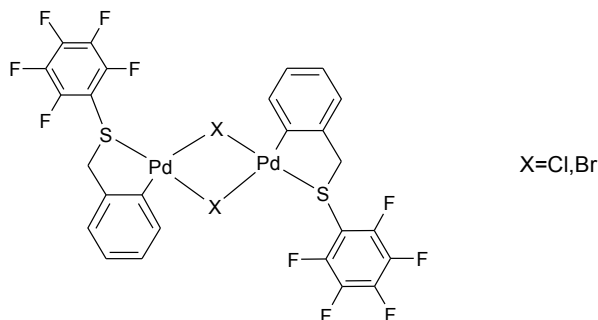


Figura 3.2.1.4 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el complejo  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (7).

Tabla 3.2.1.3 Ángulos y distancias de enlace obtenidos del análisis por difracción de rayos-X para el compuesto  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (7).

Ángulos de enlace (°)		Distancias de enlace (Å)	
Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	179.02(15)	Pd(1)-Cl(1)	2.307(2)
Cl(1)-Pd(1)-S(1)	95.23(10)	Pd(1)-Cl(1)#1	2.307(2)
Cl(1)#1-Pd(1)-S(1)	84.78(10)	Pd(1)-S(1)	2.314(3)
Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1	84.78(10)	Pd(1)-S(1)#1	2.314(3)
Cl(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	95.23(10)		
S(1)-Pd(1)-S(1)#1	178.94(16)		

El análisis de los valores de los ángulos de enlace del complejo indica que el centro metálico presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, donde los ligantes  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$  se encuentran coordinados exclusivamente a través del azufre, no habiéndose dado el otro complejo probable, producto de la ortometalación del anillo aromático a través de la activación del enlace C-Br (esquema 3.2.1.1).



**Esquema 3.2.1.1 Dímero esperado producto de la activación C-Br.**

Este hecho es significativo toda vez que el paladio es conocido como un excelente catalizador en reacciones de formación de enlaces C-C, que de manera general involucran la activación de enlaces C-X, esto siendo particularmente cierto en el caso de la reacción de Heck. De tal manera que bajo las condiciones de reacción empleadas para la síntesis de este compuesto sería lógico pensar que el compuesto de paladio  $[\text{CODPdCl}_2]$  pudiera activar el enlace C-Br dando lugar a la formación de productos ortometalados con enlaces Pd-C. En este caso es claro que factores electrónicos más que estéricos se encuentran involucrados en la preferencia para la formación del producto observado.

### **3.2.2 Estudio de la reactividad del compuesto (2) frente a $[\text{CODPdCl}_2]$ . Complejo $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5\text{-4-2-Br}\}\text{-Ph}\}_2\text{Cl}_2]$ (8).**

El presente compuesto se obtuvo de manera análoga al derivado con el ligante (1) como un sólido naranja-amarillo de punto de fusión  $165^\circ\text{C}$ . Este compuesto es poco soluble en disolventes polares y prácticamente insoluble en disolventes no polares. Es un compuesto estable a condiciones atmosféricas.

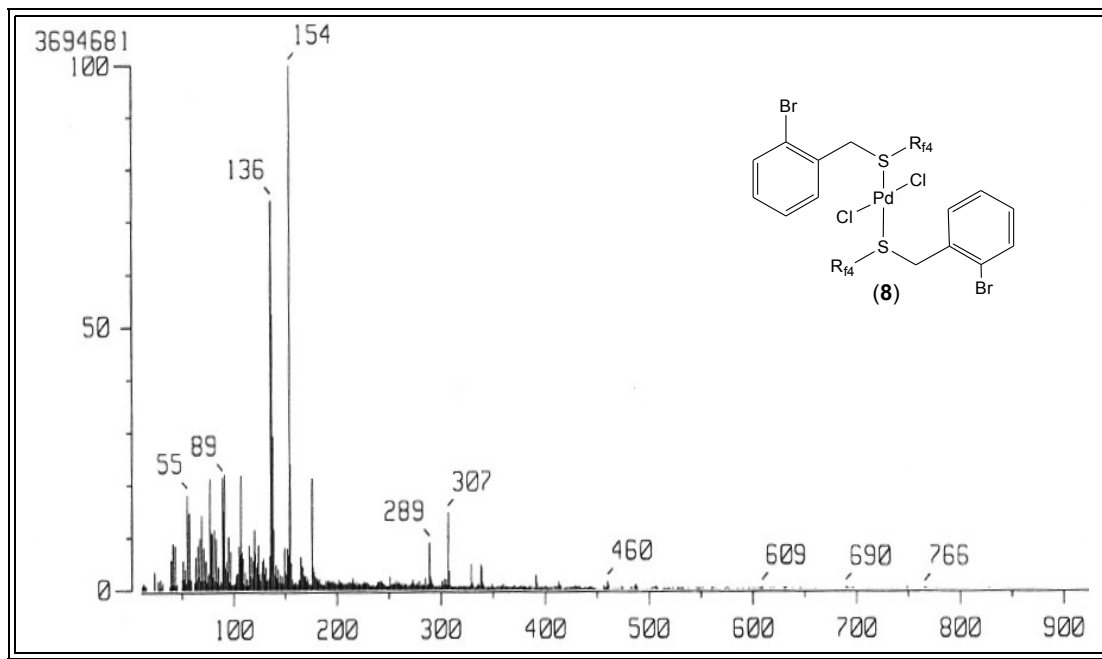
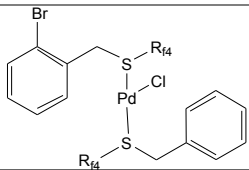
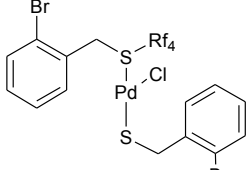
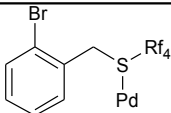
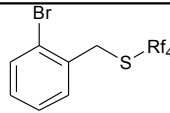
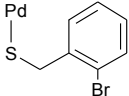
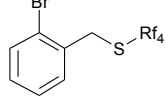

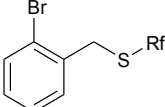

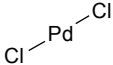
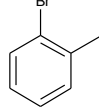


Figura 3.2.2.1 Espectro de Masas-FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (8).

El análisis por espectrometría de masas del compuesto (8) presenta picos de muy baja intensidad, sin embargo el patrón de fragmentación es muy similar al mostrado por su homólogo derivado de CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (7) de tal forma que en el espectro de masas de este compuesto se pueden asignar fragmentos similares a los picos observados según se muestra en la tabla 3.2.2.1.

La información obtenida a partir de esta técnica y por analogía con los resultados obtenidos para el compuesto (7), indican que la especie obtenida nuevamente es un monómero.

**Tabla 3.2.2.1 Fragmentos encontrados en EM-FAB<sup>+</sup> para el compuesto [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)-2-Br)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (8).**

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
875	M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>
766		Cl, Br
690		Cl, R <sub>f4</sub>
460		 2 Cl,
307		 2Cl, , R <sub>f4</sub>
289		  2 Cl
176		 2 Cl, 2 SR <sub>f4</sub>

Adicionalmente, este compuesto se caracterizó también por RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}, este espectro se muestra en la figura 3.2.2.2 y en la tabla 3.2.2.2 se encuentran tabulados los desplazamientos químicos correspondientes a las señales obtenidas.

**Tabla 3.2.2.2 Desplazamientos químicos de las señales en RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} del complejo [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-H-4)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (8).**

Desplazamientos	Asignación	Multiplicidad
-133.3 ppm	Flúor <i>orto</i>	Multiplete
-138.5 ppm	Flúor <i>meta</i>	Multiplete

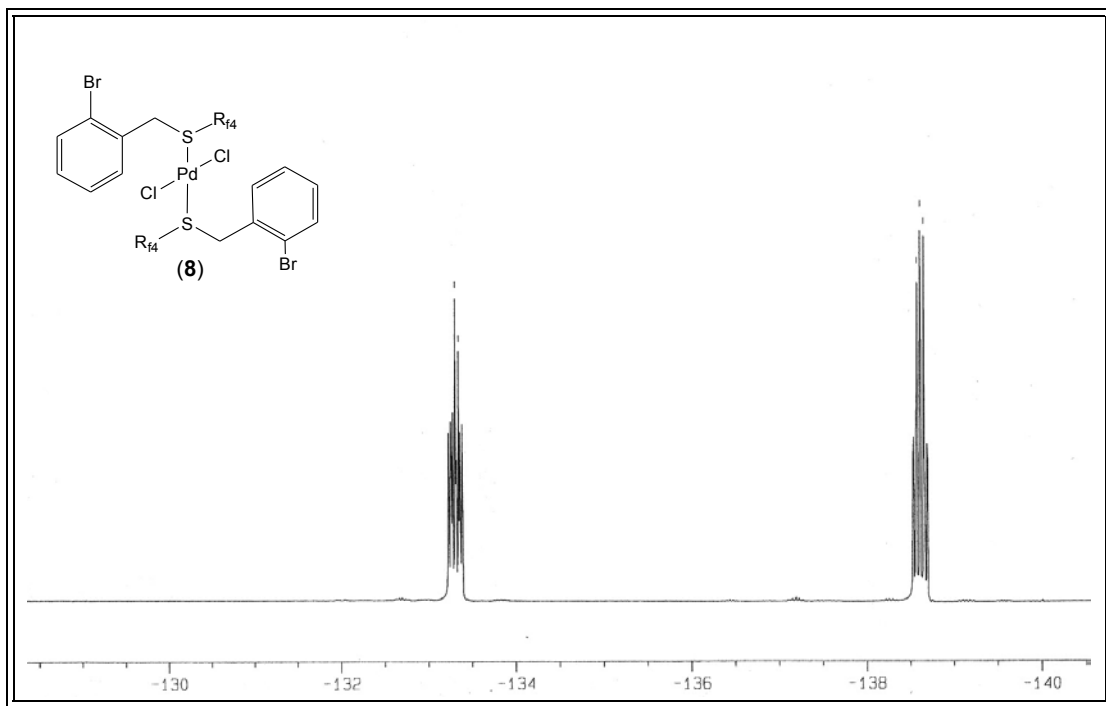
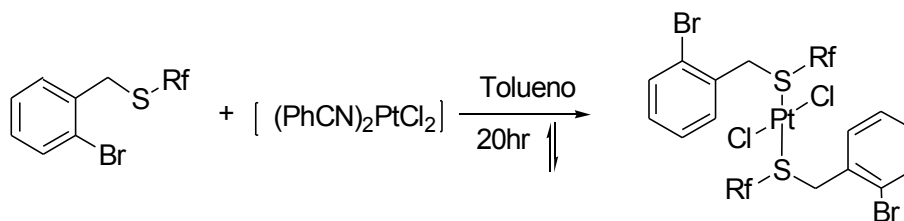


Figura 3.2.2.2 Espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  a 282 MHz en  $\text{CDCl}_3$  para el complejo  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (8).

Este espectro resulta informativo toda vez que confirma la presencia de los fragmentos fluorados en la molécula, además el hecho de observar dos señales en los desplazamientos químicos obtenidos confirman la presencia de los grupos  $\text{C}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ .

### 3.2.3 Reactividad del ligante $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$ (1) frente a $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2]$ .

Con el objeto de realizar un estudio comparativo de la reactividad de los ligantes sintetizados con otros metales del grupo 10, se llevaron a cabo reacciones de los compuestos (1) y (2) con la materia prima  $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2]$  bajo las mismas condiciones de reacción (Esq. 3.2.3.1) que aquellas descritas para paladio en la sección anterior.



Esquema 3.2.3.1 Formación de complejos con platino

Los procedimientos experimentales se presentan de forma detallada en la sección experimental.

Para la caracterización de este compuesto se obtuvo el espectro de masas, el cual se presenta en la figura 3.2.3.1. El experimento se realizó en un espectrómetro JEOL LMS-SX102A bajo la técnica de FAB<sup>+</sup>.

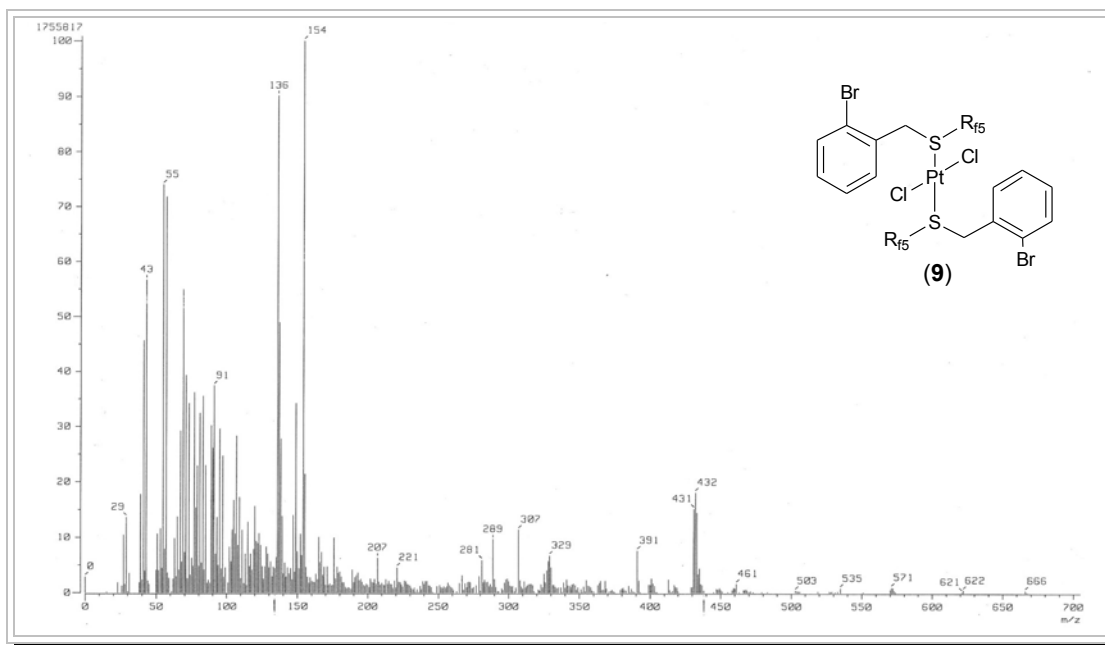


Figura 3.2.3.1 Espectro de EM-FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (9)

En este espectro se pueden apreciar algunos picos, nuevamente de baja intensidad; así basados en los patrones de fragmentación observados para los compuestos (7) y (8), algunos de los fragmentos se pueden asignar como se muestran en la tabla 3.2.3.1.

Tabla 3.2.3.1 Fragmentos encontrados en EM-FAB<sup>+</sup> para el compuesto [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (9).

Pico (m/z)	Fragmento detectado	Fragmento perdido
------------	---------------------	-------------------



666		
431		
461		

La evidencia obtenida a través de la técnica de EM-FAB<sup>+</sup> es complementada con el análisis de la muestra por RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} donde se pueden observar señales anchas correspondientes a la presencia del fragmento SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> con desplazamientos químicos correspondientes a los átomos de flúor en posición *orto* en aproximadamente -128 ppm, en aproximadamente -143 ppm para los átomos de flúor en posición *para* y finalmente una señal centrada en -156 ppm debido a los átomos de flúor en la posición *meta*.

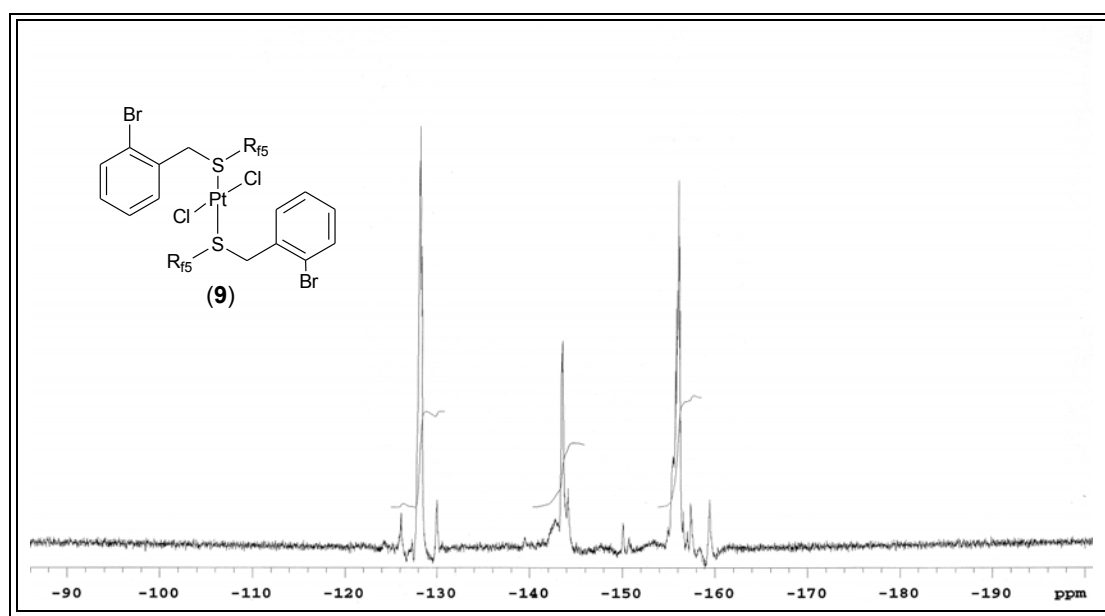


Figura 3.2.3.2 Espectro de RMN <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} a 282Mhz en una mezcla de CDCl<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub> para el complejo [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (9).

Estas señales concuerdan con lo esperado para la formulación propuesta. Adicionalmente se puede ver que las señales presentan satélites debido al acoplamiento de los átomos de flúor con el platino con una constante de acoplamiento de <sup>4</sup>J<sub>Pt-F</sub>=548Hz

para la señal correspondiente a los 2 átomos de flúor en posición *orto*. Desafortunadamente debido al ancho de las señales, los satélites de las señales correspondientes a los átomos de flúor en las posiciones *meta* y *para* no se pueden distinguir con claridad de tal manera que las constantes de acoplamiento correspondientes no se pueden calcular. Estos acoplamientos también están de acuerdo con la formulación propuesta, ya que la interacción platino-flúor se da a través del azufre.

La recristalización de este compuesto de una mezcla de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano permitió la obtención de cristales con las características adecuadas para realizar su estudio por técnicas de difracción de rayos-X. A través de estos experimentos se pudo comprobar de manera inequívoca la identidad de este producto. En la tabla 3.2.3.2 se muestran los ángulos y distancias de enlace más representativos y los datos generales del monocristal se muestran en la tabla 3.2.3.3.

**Tabla 3.2.3.2 Ángulos y distancias de enlace obtenidos del análisis por difracción de rayos-X para el complejo [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (9).**

Ángulos de enlace		Distancias de enlace	
Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	179.02(15)	Pd(1)-Cl(1)	2.307(2)
Cl(1)-Pd(1)-S(1)	95.23(10)	Pd(1)-Cl(1)#1	2.307(2)
Cl(1)#1-Pd(1)-S(1)	84.78(10)	Pd(1)-S(1)	2.314(3)
Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1	84.78(10)	Pd(1)-S(1)#1	2.314(3)
Cl(1)#1-Pd(1)-S(1)#1	95.23(10)		
S(1)-Pd(1)-S(1)#1	178.94(16)		

**Tabla 3.2.3.3 Información cristalográfica del complejo [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (9).**

Fórmula empírica	C <sub>27.75</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> C <sub>12</sub> F <sub>10</sub> Pt S <sub>2</sub>
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Constates de celda	
A (Å)	21.495(2)
B (Å)	16.215(1)
C (Å)	22.259(2)
α,β,γ (°)	90°, 113.755(2)°, 90°
V (Å <sup>3</sup> )	7101(1) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad	1.922 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	6.541 mm <sup>-1</sup>
F (000)	3876
Tamaño (mm)	0.234 x 0.088 x 0.068 mm
Rango de θ (°)	1.63 a 27.50
Índice de rangos	-27<=h<=27, -21<=k<=21, -28<=l<=28
Reflexiones colectados	35053
Reflexiones independientes	8176 [R(int) = 0.1192]
Métodos de refinamiento	Full-matrix least-squares en F <sup>2</sup>
Mejor ajuste de F <sup>2</sup>	1.006
Índice final en R	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1316
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1503, wR2 = 0.1429
Pico y orificio más largo	1.021 and -0.828 e.Å <sup>-3</sup>

En la figura 3.2.3.3 se muestra el diagrama ORTEP del complejo (9) que comprueba de manera inequívoca la estructura del compuesto (9). La figura muestra al átomo de platino en una geometría plana con dos ligantes cloruro en un arreglo *trans* y completando la esfera de coordinación dos ligantes tioéter [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br] coordinados a través del azufre de manera análoga a los derivados con Pd, donde la potencial activación del enlace C-Br no se llevó a cabo. Así, resulta evidente que la reactividad observada es altamente dependiente de factores electrónicos.

La estructura además presenta en uno de los anillos aromáticos desorden del átomo de bromo con ocupaciones parciales del Br2 sobre los carbonos C(25) y C(21).

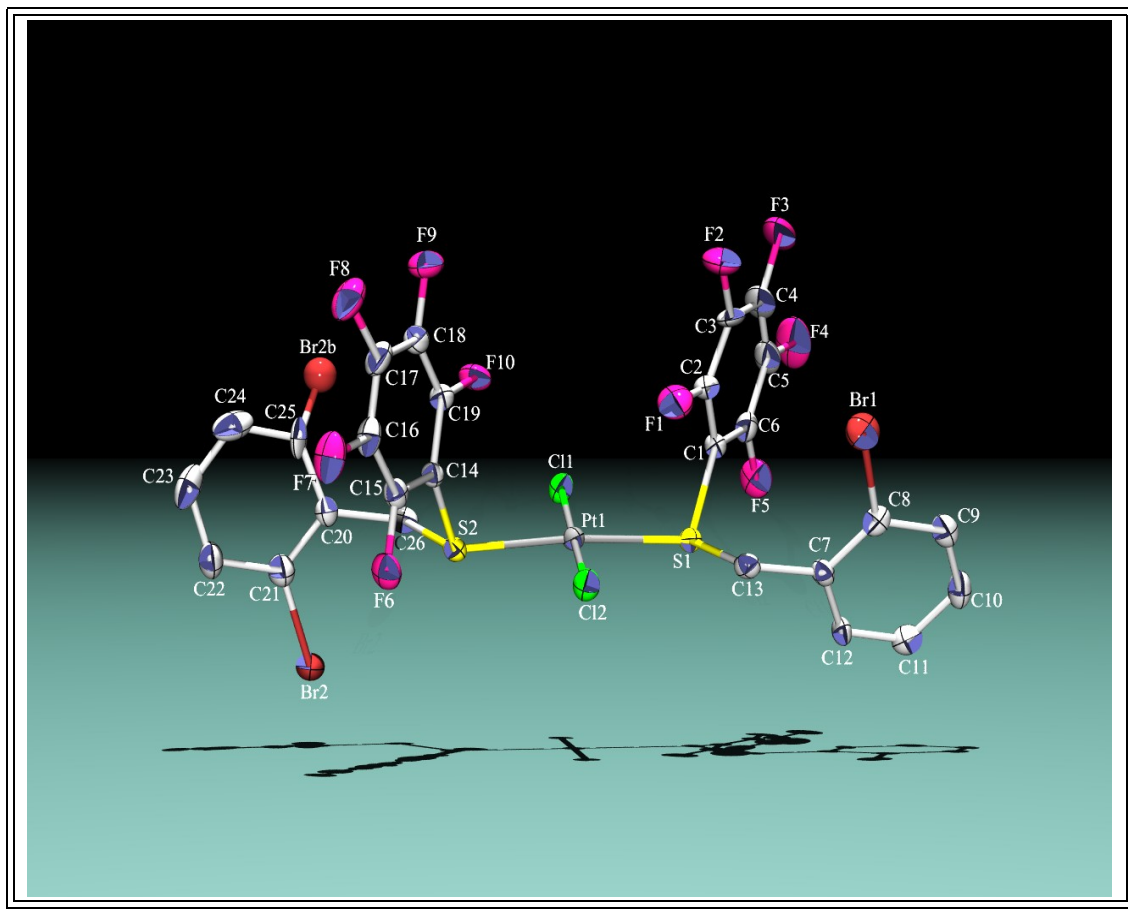
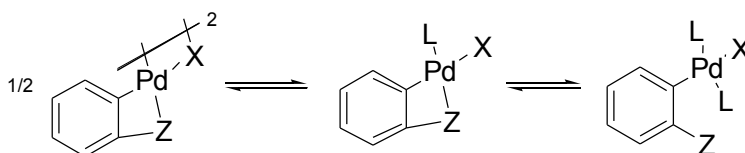


Figura 3.2.3.3 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el complejo  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (**9**).

Del mismo lote de cristales obtenidos para el compuesto (**9**) se pudieron aislar otro tipo de cristales que tanto en forma como en color diferían de aquellos ya difractados y cuyo análisis se hizo en la sección anterior. Estos cristales se sometieron también a análisis por difracción de rayos-X. Los resultados obtenidos revelaron que se trataba de la misma especie (**9**) solamente que había cristalizado de manera diferente, es decir, en un sistema cristalino y con un grupo espacial diferente, siendo en el caso del primer cristal un sistema monoclinico y en el segundo caso un sistema triclinico (polimorfos). Es importante mencionar que en este caso el desorden sobre los átomos de bromo no se observa, aunque ahora la definición de los elipsoides en los anillos aromáticos es

deficiente, de tal manera que esta estructura presenta un grado de error más alto que la presentada en la sección anterior. Los datos completos se presentan en el apéndice.

En principio, el tipo de complejo obtenido fue el compuesto de coordinación y no el compuesto ortometalado, aun cuando se podría esperar esta especie debido a que hay un bromuro en posición *orto* y el anillo que se formaría fuera de 5 miembros, condición que contribuye de manera importante a la estabilización del posible compuesto. Como se indica en la literatura<sup>3</sup> hay distintos modos de preparación de paladaciclos, que van desde técnicas suaves a técnicas vía transmetalación, activación C-H, adición oxidativa a un enlace insaturado, adición oxidativa, etc. Existen además heteroátomos que favorecen la formación de estos anillos, sin embargo al parecer los complejos azufrados, en particular, son ortopaladaciclos complicados de sintetizar debido al equilibrio que existe entre la especie monomérica y su dímero, y para el caso del azufre se encuentra generalmente muy desplazado hacia la derecha (esquema 3.2.4.1)<sup>21</sup>



**Esquema 3.2.4.1 Equilibrio observado en los complejos potencialmente paladaciclos.**

Así, la reactividad observada de los compuestos sintetizados parece estar gobernada por la naturaleza del ligante y los factores electrónicos provocados por la presencia de los grupos fluorados, altamente electroattractores. Sin embargo, Dupont y colaboradores han reportado la síntesis de paladaciclos azufrados con tioéteres siendo uno de los pocos antecedentes para este tipo de compuestos. Este precedente nos motivó para llevar a cabo la exploración de diferentes patrones de reactividad para lo cual se realizaron variaciones en las condiciones de reacción y materias primas de Pd(II) empleadas. De esta forma, se realizaron experimentos utilizando la misma materia prima, pero utilizando DMF como disolvente con lo cual se observó una descomposición del [CODPdCl<sub>2</sub>], estas condiciones se eligieron en función de que generalmente reacciones de acoplamiento cruzado C-C con materias primas de paladio, donde implica la activación de enlaces C-X, se llevan a cabo en condiciones de reflujo en DMF como

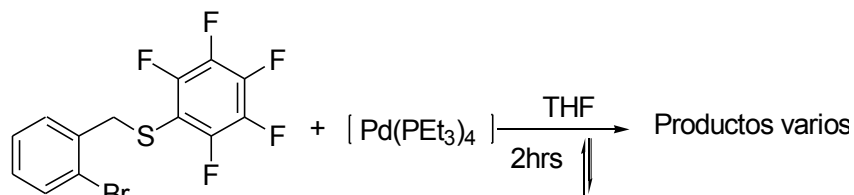
disolvente. También se realizaron pruebas utilizando  $[\text{Pd}(\text{AcO})_2]$  en lugar de  $[\text{CODPdCl}_2]$  como fuente de paladio usando ácido acético como disolvente a reflujo, en busca de que la acidez por cambio de disolvente favoreciera la formación del dímero, sin embargo la reactividad observada fue mínima y el aislamiento del producto difícil, por lo que no fue posible la caracterización del compuesto obtenido.

Comparativamente el efecto del metal no influye en la formación del tipo de producto, y como podemos observar de las estructuras cristalinas obtenidas la forma de coordinación de los ligantes tanto para paladio y platino es la misma.

### ***3.3 Estudio de la reactividad de los ligantes. Reacciones de adición oxidativa.***

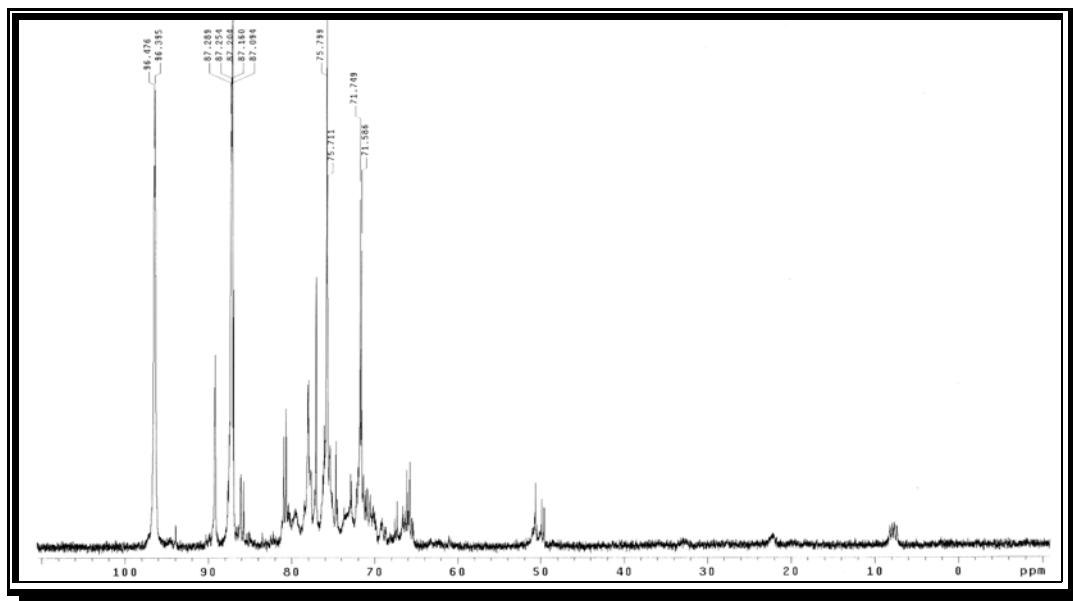
Como se mencionó en el capítulo anterior, la evaluación de la reactividad de los ligantes sintetizados con materias primas de Pd(II) y Pt(II) dió como resultado la obtención de especies monoméricas con ligantes coordinados exclusivamente a través del átomo de azufre, pero con esas condiciones de reacción no se lograron obtener los compuestos organometálicos ortopaladados. Con el fin de obtener estas especies organometálicas se realizaron pruebas de reactividad con materias primas del grupo 10 en estado de oxidación cero, como por ejemplo  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{PEt}_3)_3]$ ,  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  y  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ . El objetivo de utilizar compuestos en estado de oxidación cero es debido a que estos compuestos son más susceptibles a reacciones de adición oxidativa pudiendo de esta manera generar los productos ortometalados.

La reacción con  $[\text{Pd}(\text{PEt}_3)_4]$  se realizó según el esquema 3.3.1 bajo atmósfera inerte, utilizando un exceso de ligante ya que en pruebas preliminares utilizando cantidades estequiométricas se observó una reactividad muy baja, el análisis por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del producto de la reacción muestra la presencia de por lo menos tres productos, los cuales se intentaron separar por cromatografía en columna pero como sus afinidades son muy parecidas, así resultó imposible la separación y por tanto su caracterización.



**Esquema 3.3.1** Reactividad del ligante (1) con  $[Pd(PEt_3)_4]$ .

La reacción del mismo ligante con  $[Ni(PEt_3)_3]$  se realizó en THF bajo atmósfera inerte (Ar), esta reacción es muy rápida y el análisis del producto de la mezcla de reacción por RMN  $^{31}P\{^1H\}$  muestra la formación de por lo menos seis isómeros. Una vez más la separación de estos productos no fue posible, ya que descomponen durante el proceso de separación. Por esta razón se decidió utilizar el  $[(dippe)NiH]_2$  como materia prima (esquema 3.3.2), esta reacción también se realizó bajo atmósfera inerte debido a las características del precursor. En esta reacción se observó un patrón de reactividad muy complicado y de los estudios realizados por RMN  $^{31}P\{^1H\}$  sólo se puede concluir que la materia prima de níquel se consumió del todo, ya que no existe la señal de la materia prima y por el contrario se notan abundantes señales en la zona de 65-95 ppm de las cuales se pueden distinguir algunas constantes de acoplamiento (con valores de entre 10 y 40 MHz) para algunos pares de señales.



**Figure 1** Figura 3.3.1 Espectro de RMN  $^{31}P\{^1H\}$  a 121 MHz en THF- $d^4$  para el medio de reacción del compuesto (1) y  $[(dippe)NiH]_2$ .

Además, se puede advertir la presencia de hidruros, como se muestra en la figura 3.3.2, lo cual indica la presencias de compuestos de Ni(I), además de los de Ni(II).

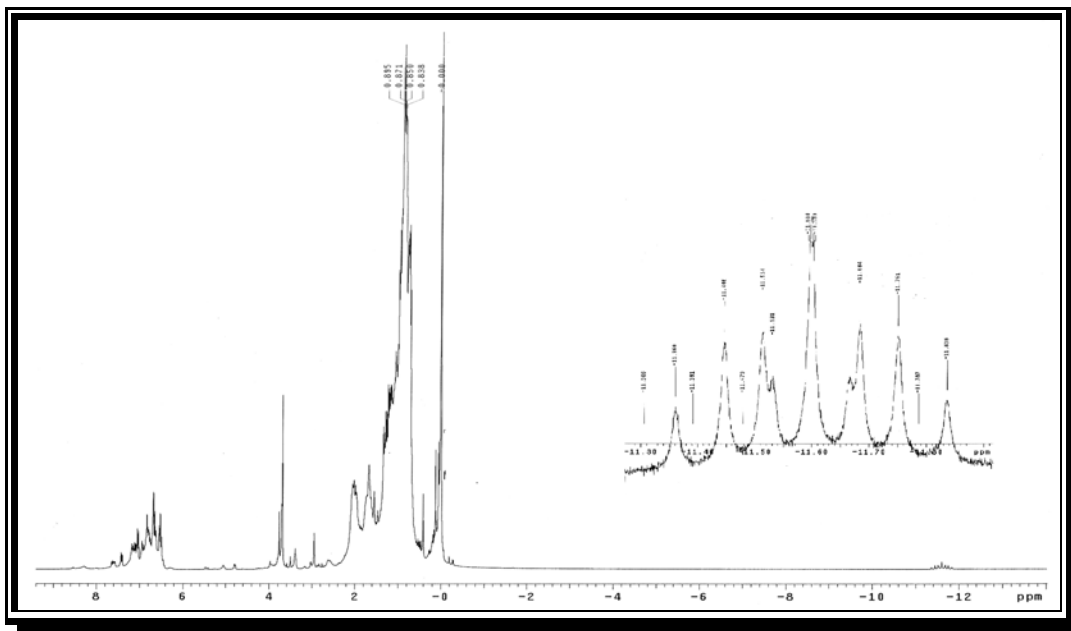
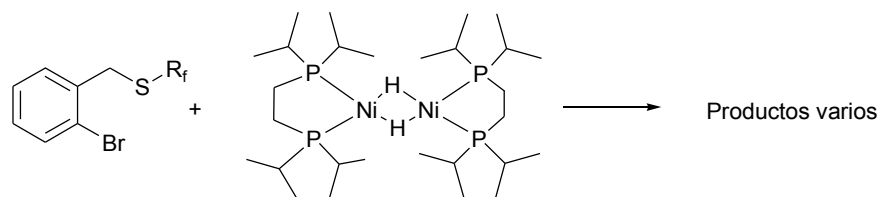
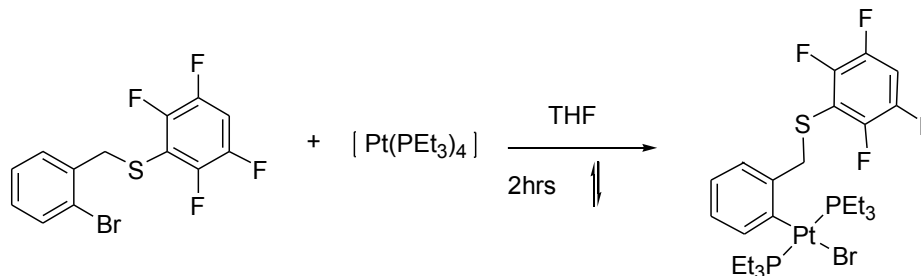


Figure 2 Figura 3.3.2 Espectro de RMN<sup>1</sup>H a 300 MHz en THF-*d*<sup>4</sup> de [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)}Br(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (10).



Esquema 3.3.2 Examen de la reactividad del ligante (1) con [(dippe)NiH]<sub>2</sub>.

Por último se realizó la reacción con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] como precursor. Esta reacción procede de manera más limpia que con los derivados de Ni(0) y Pd(0), donde el análisis por RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} muestra que se obtuvo un sólo compuesto de adición oxidativa según se puede observar en el esquema 3.3.3.



Esquema 3.3.3 Reactividad del ligante (2) con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].



El compuesto (**10**), producto de esta reacción se obtuvo como un sólido aceitoso de punto de fusión de alrededor de 30°C, es soluble en disolventes polares y no polares, como hexano y THF. Como primer herramienta de caracterización para este compuesto se realizó el análisis de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en THF- $d^4$  como disolvente. El espectro obtenido se presenta en la figura 3.3.1.

Como se puede observar únicamente hay dos tipos de fósforo, uno correspondiente al óxido de la fosfina, en muy pequeñas cantidades y otro perteneciente al átomo del fósforo del complejo. De esta señal podemos decir que las fosfinas están coordinadas en posición *trans* debido a que hay una sola señal, así mismo se comprueba la unión al platino ya que se observan los satélites de esta señal ( $\delta = -1.039$  ppm y  $\delta = 21.226$  ppm), las cuales presentan una  $^1J_{\text{P-Pt}} = 2701.18$  que concuerda con los valores reportados.

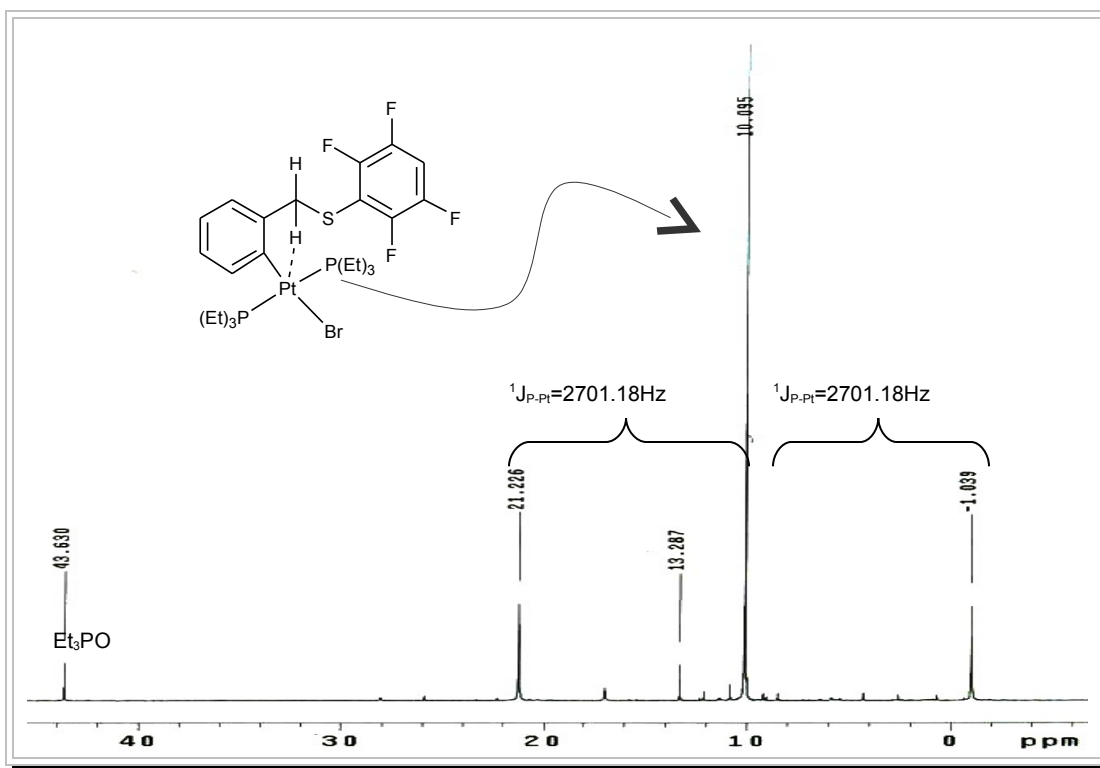


Figura 3.3.1 Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a 121 MHz en THF- $d^4$  para el compuesto  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\}\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$  (**10**).

También se realizó el análisis de RMN  $^1\text{H}$  en el mismo disolvente, el cual se presenta en la figura 3.3.2.

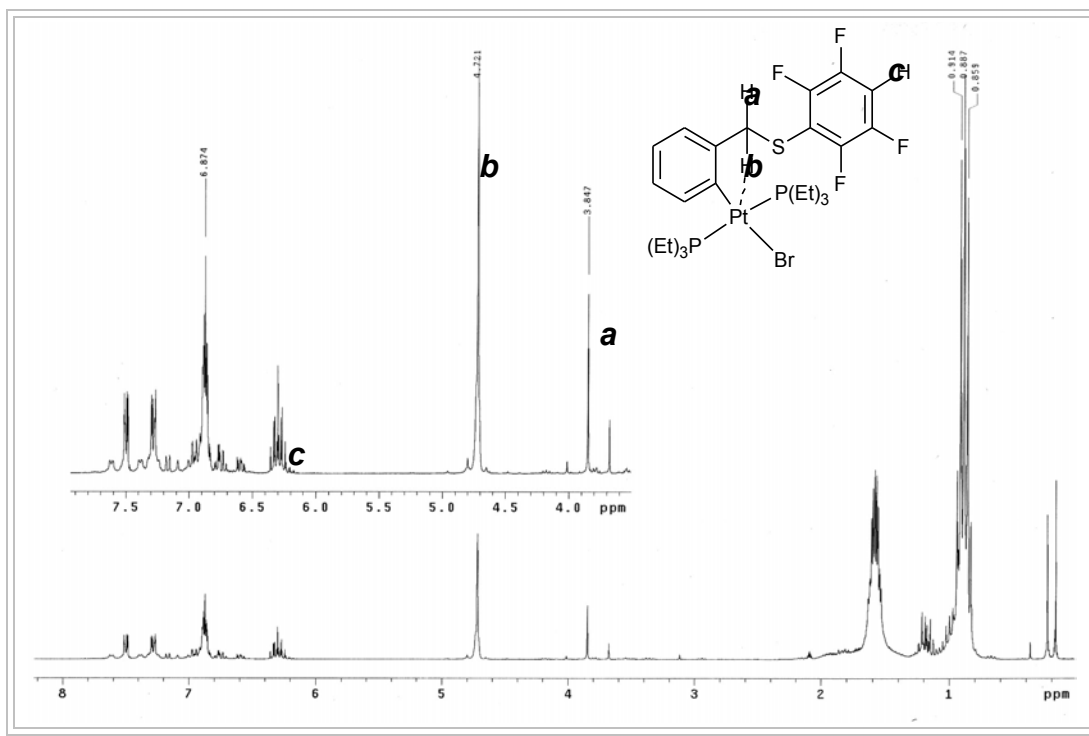


Figura 3.3.2 Espectro de RMN<sup>1</sup>H a 300 MHz en THF-*d'* de [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)}Br(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (10).

Tabla 3.3.1 Desplazamientos químicos de las señales del complejo [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)}Br(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (10) en RMN<sup>1</sup>H.

Desplazamientos	Asignación	Multiplicidad
0.85-0.91 ppm	H's metilo de fosfina	Multiplete
1.5-1.7 ppm	H's metileno de fosfina	Multiplete
3.84 ppm	Protón benílico a	Singlete
4.721 ppm	Protón benílico b	Singlete
6.3 ppm	Protón anillo fluorado	Multiplete
6.6-7.5 ppm	Protones anillo con platino	Multipletes

En este análisis se observa que el platino se adicionó oxidativamente al anillo bromado, ya que se observan señales con satélites para los protones del anillo ( $\delta=7.5$  y  $7.3$  ppm). También se concluye que se adicionó en el enlace C-Br ya que no hay presencia de hidruros a campo alto.

Como complemento a la caracterización se realizó el experimento de RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. El espectro obtenido se muestra en la figura 3.3.3.

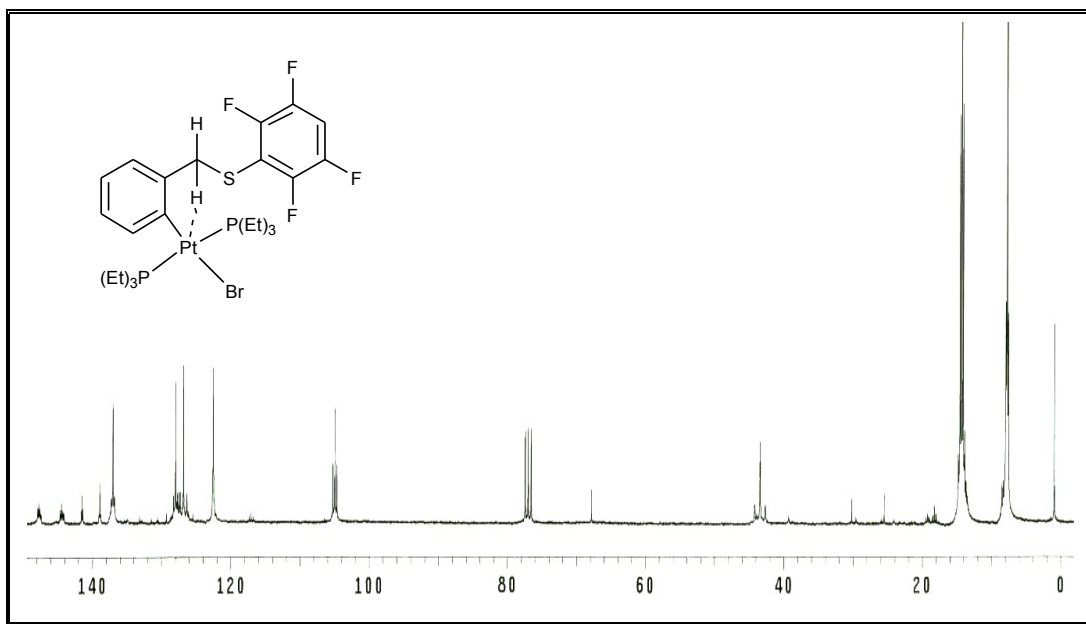


Figura 3.3.3 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 75 MHz en  $\text{THF-d}^4$  para el compuesto  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\}\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$  (10).

Dicho espectro confirma la propuesta de estructura. Así identificamos los 11 tipos distintos de carbonos y observamos que el compuesto esta suficientemente puro. También observamos el carbono cuaternario que se encuentra unido al platino. La asignación de señales se muestra en la tabla 3.3.2 según la figura 3.3.4.

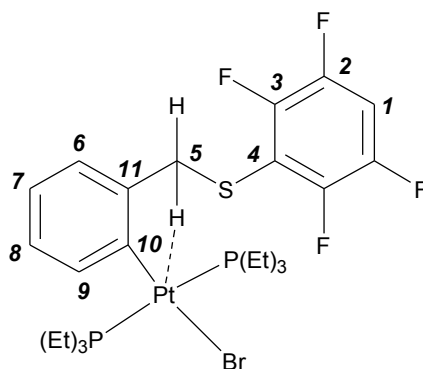


Figura 3.3.4 Estructura propuesta para el compuesto de Platino  $[\text{Pt}\{-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\}\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$  (10).

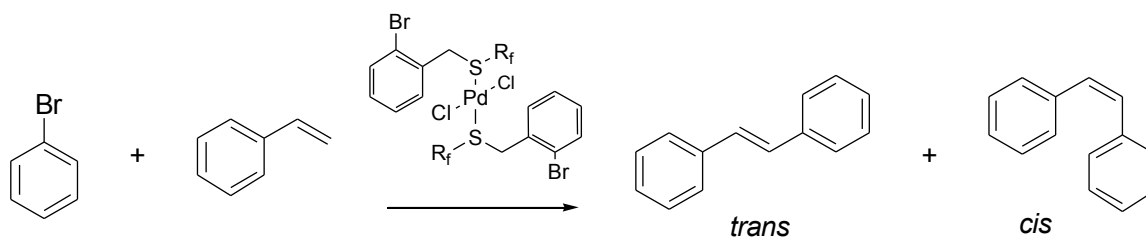
**Tabla 3.3.2 Desplazamientos químicos de las señales en RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  en THF- $d^4$  del complejo  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4})\}\text{Br}(\text{PET}_3)_2]$  (10)**

Desplazamientos químicos	Asignación	Multiplicidad
8 ppm	Metilo de la fosfina	Multiplete
14 ppm	Metileno de la fosfina	Multiplete
43 ppm	C bencílico	Multiplete
105 ppm	C (1) del anillo fluorado	Multiplete
118 ppm	C (10)	Multiplete
122 ppm	C (7)	Multiplete
127 ppm	C (9)	Multiplete
128 ppm	C (8)	Multiplete
137 ppm	C (6)	Multiplete
139 ppm	C (9)	Multiplete
142 ppm	C (4)	Multiplete
144 ppm	C (2)	Multiplete
148 ppm	C (3)	Multiplete

### 3.4 Catálisis

#### 3.4.1 Reacción de Heck.

Se realizaron pruebas con los ligantes sintetizados (1), (2), (3), (4) y (5) y  $[\text{CODPdCl}_2]$  en experimentos *in situ* para evaluar su capacidad catalítica en la reacción de Heck (esquema 3.4.1).

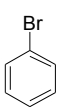
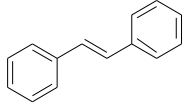
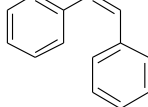
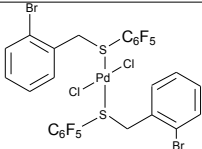
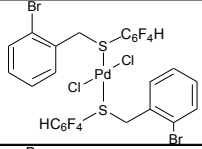
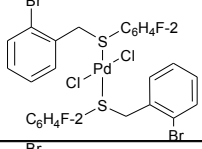
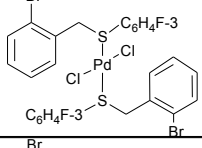
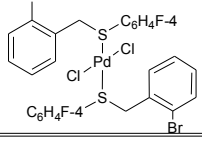


**Esquema 3.4.1 Reacción de acoplamiento C-C (reacción de Heck) utilizando los complejos (1)-(5) como precursores catalíticos.**

Las reacciones se llevaron a cabo por 5 horas en un baño de aceite a  $120^\circ\text{C}$  usando DMF como disolvente. El complejo se preparó *in situ* y la base empleada fue carbonato de sodio. Durante el experimento se observó una descomposición parcial del precursor catalítico, dando así una suspensión oscura a causa de la reducción paladio metálico.

Cada mezcla de reacción se filtró y se analizó mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas. Los resultados obtenidos son los presentados a continuación (tabla 3.4.2.1).

**Tabla 3.4.2 Rendimiento de las reacciones de acoplamiento C-C según el catalizador utilizado.**

		 <i>trans</i>	 <i>cis</i>	Rendimiento total
	71.803 %	24.207 %	0.948 %	25.155%
	68.527 %	28.047 %	1.081 %	29.128%
	80.119 %	17.763 %	0.794 %	18.557%
	81.025 %	17.434 %	0.866 %	18.300%
	86.919 %	12.177 %	---	12.177%

El análisis de los resultados obtenidos no reflejó ninguna tendencia clara, toda vez que mientras el sistema con SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H da el mayor rendimiento, mientras que los sistemas que contienen un solo átomo de flúor dan rendimientos menores y en el caso del sistema perfluorado ocurre lo mismo exhibiendo un rendimiento de sólo 25% comparado con el 29 % obtenido con SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H.

Esto no sólo se puede deber a la actividad intrínseca del sistema, sino también al hecho de que el sistema con SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> descompone notoriamente, hecho que reduce la cantidad de catalizador en el medio y como consecuencia última rendimientos menores

que su homólogo  $SC_6F_4-4-H$ , cuya mezcla de reacción no mostró grandes indicios de descomposición del precursor catalítico a negro de paladio-Pd(0).

Este comportamiento también fue observado en el caso de los sistemas con los sustituyentes monofluorados, en particular en estos sistemas la descomposición a paladio (0) es prácticamente completa, por lo que los rendimientos son, por mucho, menores a los sistemas con  $SC_6F_5$  y  $SC_6F_4-4-H$ .

Otros sistemas que promoverán de manera más clara la ciclometalación de estos ligantes para lograr especies catalíticas se plantean como trabajo a futuro. Algunos de las alternativas que se pueden proponer es el cambio de halógeno, Br por I, cuya facilidad de adicionarse oxidativamente a un centro metálico es mucho mayor.

## ***CAPITULO 4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES***

### **Síntesis de ligantes**

Los ligantes (1)-(5) se prepararon utilizando el mismo procedimiento experimental, por lo cual sólo se describe de manera representativa la síntesis del ligante  $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$  (1)

#### ***Ligantes monotoéster***

##### **a) Síntesis de (2-bromobencilsulfanil)-2,3,4,5,6-pentafluorobenceno $[C_6H_4(CH_2SC_6F_5)-2-Br]$ (1)**

Se pesaron 363.6 mg (0.6 mmol) del compuesto  $[Pb(SC_6F_5)_2]$  y se suspendieron en 50 ml de tolueno anhidro en un matraz schlenk con agitación magnética. Por otro lado, se pesaron 299.3 mg (1.2 mmol) de 2-bromobencil bromuro y se adicionaron a la suspensión antes mencionada. La mezcla de reacción resultante se calentó a reflujo durante 24 horas. Al término de este tiempo se observó la formación de un precipitado blanco; la mezcla de reacción se filtró con celita para separar el cloruro de plomo ( $PbCl_2$ ) formado y la disolución resultante se evaporó al vacío para dar lugar a un sólido color ámbar.

##### **b) Síntesis de (2-bromobencilsulfanil)-2,3,5,6-tetrafluorobenceno, $[C_6H_4(CH_2SC_6F_4-4-H)-2-Br]$ (2).**

Para este compuesto los pesos de los reactivos fueron 341 mg (0.6 mmol) de  $[Pb(SC_6F_4-4-H)_2]$  y 300 mg (1.2 mmol) de 2-bromobencil bromuro. El tiempo de reflujo fue de 48 horas. El compuesto obtenido fue un sólido cristalino color beige.

**c) Síntesis de (2-bromobencilsulfanil)-2-fluorobenceno, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)-2-Br] (3).**

Se pesaron 277.9 mg (0.6 mmol) del compuesto [Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)<sub>2</sub>] y 300 mg (1.2 mmol) de 2-bromobencil bromuro. El tiempo de reflujo fue de 24 horas. El compuesto es un aceite de color amarillo claro.

**d) Síntesis de (2-bromobencilsulfanil)-3-fluorobenceno, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3-F)-2-Br] (4)**

Para este ligante se pesaron 277.6 mg (0.6 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-3-F)<sub>2</sub> y 300 mg (1.2 mmol) de 2-bromobencil bromuro. El tiempo de reflujo fue de 24 horas. Se obtuvo un aceite amarillo.

**e) Síntesis de (2-bromobencilsulfanil)-4-fluorobenceno, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)-2-Br] (5).**

En este caso se pesaron 276 mg (0.6 mmol) de Pb(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)<sub>2</sub> y 300 mg (1.2 mmol) de 2-bromobencil. De igual manera el reflujo fue de 24 horas. El aceite obtenido fue casi incoloro.

**f) Síntesis de (2-bromobencilsulfanil)-benceno, [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-2-Br] (6)**

Se midieron 0.14 ml (1.35 mmol) de tiofenol y se disolvieron en 20 ml de tolueno anhidro, a esta disolución se le agregó 0.24 ml (1.7 mmol) de trietilamina, la disolución resultante se dejó con agitación durante 5 minutos con el fin de deprotonar el tiol. Por otro lado se pesaron 302 mg (1.2 mmol) de 2-bromobencil bromuro y se añadió a la disolución anterior. Esta mezcla se calentó a reflujo durante 36 horas. Al término de este tiempo se filtró por gravedad para eliminar la sal de amonio formada. El compuesto obtenido es un polvo blanco.



## Síntesis de Compuestos de Coordinación

El procedimiento de síntesis para la obtención de los compuestos a partir de los ligantes (1) y (2) con  $[\text{CODPdCl}_2]$  y  $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2]$  es similar, por lo que sólo se describe la metodología correspondiente al compuesto (1).

### a) Síntesis de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ (7).

Se pesaron 100 mg (0.26 mmol) de ligante  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$  (1) y se pusieron en un matraz schlenk conectado a la línea doble de vacío nitrógeno. Por separado, se pesaron 38.64 mg (0.13 mmol) de complejo  $[\text{CODPdCl}_2]$  y se disolvieron en 20 ml de tolueno anhidro. Esta disolución se añadió al matraz schlenk previamente purgado y la disolución se calentó a reflujo por 20 hrs. Al cabo de este tiempo, la disolución resultante se evaporó al vacío para dar lugar a un sólido verde-amarillo, el cual se recristalizó de una mezcla de disolventes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ .

### b) Síntesis de $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}\text{-2-Br}\}\text{-Ph}\}_2\text{Cl}_2]$ (8).

Se pesaron 100 mg (0.28 mmol) de ligante  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\text{-2-Br}]$  y 40.64 mg (0.14 mmol) de  $[\text{CODPdCl}_2]$ . El tiempo de reflujo y la manera de recristalización fue el mismo.

### c) Síntesis de $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ (9).

Se pesaron 100 mg (0.28 mmol) de ligante  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}]$  (1) y 63.95 mg (0.14 mmol) de  $[(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2]$ . El tiempo de reflujo y la manera de recristalización fue el mismo.

### d) Síntesis de $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\}\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ (10).

Se pesaron 100 mg (0.28) de  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\text{-2-Br}]$  (2) y se disolvieron en THF anhidro; por otro lado se pesaron 63.94 mg (0.12 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  y de igual forma se disolvieron en THF. Estas disoluciones se mezclaron y la disolución resultante se calentó a reflujo durante 2 horas en la línea doble de vacío-gas. Al final de este tiempo se evaporó al vacío el disolvente y se dejó de esta manera durante 3 horas. El producto fue una pasta amarillo-blanco.

## ***CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES***

Se sintetizó, purificó y caracterizó la serie de ligantes benciltioéteres fluorados y se determinaron sus propiedades físicas. Dichos ligantes son quirales en estado sólido y por tanto potencialmente quirales al ser coordinados en forma de quelatos a un átomo metálico. La serie de ligantes fluorados (**1**, **2**, **3**, **4** y **5**) que se sintetizó tiene propiedades físicas y químicas similares (Tabla 2.8.1).

Se observó que las interacciones moleculares están relacionadas con la electronegatividad de los grupos presentes, lo que influye tanto en propiedades físicas como químicas.

A pesar de que estos compuestos son ligantes potencialmente quelatantes prefieren coordinarse como ligantes monodentados a través del átomo de azufre, esta característica puede atribuirse a la condición electrónica que ejerce el grupo fluorado sobre el resto de la molécula, ya que la alta electronegatividad de los átomos de flúor afecta también al anillo bromado provocando un enlace más fuerte, y por tanto, más difícil de activar. En la formación de complejos a través de una reacción de sustitución el enlace C-Br no se activó, a pesar que factores como la estabilización por el número de miembros en el anillo a formarse contribuyeran de manera positiva a este proceso. Lo cual sugiere que la parte fluorada modifica la reactividad del enlace C-Br, el cual únicamente fue activado de la manera esperada por adición oxidativa del compuesto  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

Con respecto a las propiedades catalíticas de los complejos sintetizados, se puede observar que el rendimiento es bajo comparado con otros catalizadores existentes, esto es gran parte debido a la reactividad inherente del ligante a no formar el quelato esperado, haciendo de esta manera que los tiempos de vida media de las especies potencialmente catalíticas formadas sea muy corto y tiendan a la descomposición generando paladio metálico no reactivo.

Para completar el comportamiento de estos compuestos se pretende, como trabajo a futuro, realizar cálculos teóricos en busca de una mejor comprensión de la reactividad de este tipo de compuestos. Así mismo, el trabajo experimental se completará variando el átomo de bromo por yodo, pretendiendo, si fuera el caso, superar el impedimento de la barrera energética.

## ***BIBLIOGRAFÍA***

1. (a) J. C. Bayon, C. Claver, and A. M. Masdeu-Bulto, *Coord. Chem. Rev.* 73 (1999) 193. (b) J. R. Dilworth, D. Morales, and Y. Zheng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3007.
2. F. F. Lahoz, E. Martin, J. Tiburcio, H. Torrens, and P. Terreros, *Trans. Met. Chem.* 19 (1994) 381.
3. J. Dupont, C. S. Consorti, and J. Spencer; *Chem. Rev.* 105 (2005) 2527.
4. R. Redón, H. Torrens, Z. Wang, and D. Morales, *J. Organomet. Chem.* 654 (2002) 1618.
5. D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, and Y-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 121(1999) 9531.
6. A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebellig, A. L. Monteiro, and J. Dupont, *Org. Lett.* 2 (2000) 1287.
7. R. A. Holton, and R. A. Kjonas; *J. Organomet. Chem.* 142 (1977) C15.
8. J. Dupont, A. S. Gruber, G. S. Fonesca, A. L. Monteiro, G. Ebeling, and R. A. Burrow, *Organometallics* 20 (2001) 171.
9. J. Ochoa, Y. Belaustegui, *Revista de ciencia, tecnología y medio ambiente.*1 (2003) 1, [http://www.leia.es/archivos\\_proyectosweb/proyecto116\\_a4.pdf](http://www.leia.es/archivos_proyectosweb/proyecto116_a4.pdf).
10. T. Mizoroki, K. Mori and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 44 (1971) 581
11. R. F. Heck and J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2320.
12. H. A. Dieck and R. F. Heck, *J. Am. Chem.Soc.* 96 (1974) 1133.
13. M. Ohff, A. Ohff, and D. Milstein, *Chem. Commun.* (1999) 357.
14. H. Wolfgang, and V. Bohm, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 92.
15. A. S. Gruber, D. Zim, G. Ebellig, A. L. Monteiro, and J. Dupont, *Org. Lett.* 2 (2000) 1287.
16. (a) A. Suzuki, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 419. (b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457. (c) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147.
17. M. Pfeffer, and A. B. Goel, *Inorg. Synth.* (1989) 211.
18. J. Dupont, N. Beydon, and M. Pfeffer, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (1989) 1715.

19. D. Zim, A. S. Gruber, G. Ebeling, J. Dupont, and A. L. Monteiro, *Org. Lett.* **2** (2000) 2881.
20. Y. Yamamura, I. Moritani, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) 2379.
21. M. Alami, C. Amatore, S. Bensalem, A. Choukchou-Brahim, and A. Jutand, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 2675.
22. R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, Nueva York, (1998).

## ***APÉNDICE. DATOS CRISTALOGRAFICOS.***

### **Ligante C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br.**

Table 1. Crystal data and structure refinement for [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br].

Identification code	015mmd05
Empirical formula	C13 H6 Br F5 S
Formula weight	369.15
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 5.3598(8) Å alpha = 90 deg. b = 8.7186(13) Å beta = 90 deg. c = 28.420(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	1328.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.846 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.296 mm <sup>-1</sup>
F(000)	720
Crystal size	0.39 x 0.13 x 0.12 mm
Theta range for data collection	2.44 to 25.00 deg.
Index ranges	-6<=h<=6, -10<=k<=10, -33<=l<=27
Reflections collected	7279
Independent reflections	2346 [R(int) = 0.0429]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.6931 and 0.3597
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2346 / 0 / 181
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.838
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0526
R indices (all data)	R1 = 0.0655, wR2 = 0.0558
Absolute structure parameter	-0.021(11)
Largest diff. peak and hole	0.574 and -0.242 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2\text{-Br}]$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	6186(1)	-441(1)	9987(1)	104(1)
S(1)	3859(3)	2700(1)	9233(1)	84(1)
F(1)	6737(5)	1243(3)	8447(1)	86(1)
F(2)	5907(6)	1415(3)	7528(1)	104(1)
F(3)	2001(6)	3061(3)	7202(1)	120(1)
F(4)	-1087(5)	4494(3)	7810(1)	126(1)
F(5)	-337(5)	4274(3)	8734(1)	107(1)
C(1)	3231(8)	2770(4)	8626(2)	61(1)
C(2)	4744(8)	2038(5)	8302(2)	58(1)
C(3)	4349(9)	2135(5)	7827(2)	70(1)
C(4)	2383(11)	2975(6)	7663(2)	77(1)
C(5)	813(10)	3686(5)	7974(2)	82(2)
C(6)	1256(10)	3570(5)	8443(2)	68(1)
C(7)	1849(8)	1102(4)	9400(1)	75(1)
C(8)	2786(7)	-397(5)	9215(1)	55(1)
C(9)	4754(8)	-1150(6)	9423(1)	63(1)
C(10)	5760(10)	-2481(5)	9221(2)	81(1)
C(11)	4741(10)	-3018(5)	8812(2)	86(2)
C(12)	2764(10)	-2302(6)	8609(2)	81(2)
C(13)	1779(8)	-1001(5)	8812(1)	62(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br], (**1**).

Br(1)-C(9)	1.882(4)
S(1)-C(1)	1.761(4)
S(1)-C(7)	1.824(4)
F(1)-C(2)	1.339(4)
F(2)-C(3)	1.347(4)
F(3)-C(4)	1.327(5)
F(4)-C(5)	1.324(5)
F(5)-C(6)	1.338(4)
C(1)-C(6)	1.370(6)
C(1)-C(2)	1.384(5)
C(2)-C(3)	1.367(5)
C(3)-C(4)	1.366(6)
C(4)-C(5)	1.369(6)
C(5)-C(6)	1.359(6)
C(7)-C(8)	1.496(5)
C(8)-C(13)	1.372(5)
C(8)-C(9)	1.376(5)
C(9)-C(10)	1.402(6)
C(10)-C(11)	1.368(5)
C(11)-C(12)	1.357(6)
C(12)-C(13)	1.378(5)
C(1)-S(1)-C(7)	99.69(18)
C(6)-C(1)-C(2)	115.8(4)
C(6)-C(1)-S(1)	122.5(4)
C(2)-C(1)-S(1)	121.7(4)
F(1)-C(2)-C(3)	117.4(4)
F(1)-C(2)-C(1)	120.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	122.5(4)
F(2)-C(3)-C(4)	120.8(5)
F(2)-C(3)-C(2)	119.8(5)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(5)
F(3)-C(4)-C(3)	119.2(6)
F(3)-C(4)-C(5)	121.1(5)
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(5)
F(4)-C(5)-C(6)	121.3(6)
F(4)-C(5)-C(4)	119.1(6)
C(6)-C(5)-C(4)	119.5(5)
F(5)-C(6)-C(5)	117.5(5)
F(5)-C(6)-C(1)	119.5(5)
C(5)-C(6)-C(1)	123.0(5)
C(8)-C(7)-S(1)	112.2(3)
C(13)-C(8)-C(9)	118.5(4)
C(13)-C(8)-C(7)	119.8(4)
C(9)-C(8)-C(7)	121.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(4)
C(8)-C(9)-Br(1)	121.5(4)
C(10)-C(9)-Br(1)	117.6(4)
C(11)-C(10)-C(9)	118.5(4)
C(12)-C(11)-C(10)	121.0(5)
C(11)-C(12)-C(13)	120.1(5)
C(8)-C(13)-C(12)	120.9(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}$ . 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
Br (1)	112 (1)	135 (1)	67 (1)	21 (1)	-23 (1)	-39 (1)
S (1)	116 (1)	66 (1)	71 (1)	-10 (1)	8 (1)	-14 (1)
F (1)	76 (2)	87 (2)	95 (2)	3 (1)	-3 (2)	18 (2)
F (2)	124 (2)	105 (2)	82 (2)	-10 (2)	26 (2)	8 (2)
F (3)	153 (3)	119 (2)	88 (2)	23 (2)	-31 (2)	-19 (2)
F (4)	85 (2)	98 (2)	194 (3)	40 (2)	-34 (2)	10 (2)
F (5)	92 (2)	73 (2)	156 (2)	-1 (2)	35 (2)	20 (2)
C (1)	61 (3)	40 (3)	83 (3)	-1 (2)	8 (3)	-2 (2)
C (2)	52 (3)	45 (3)	76 (3)	0 (2)	-3 (3)	5 (2)
C (3)	77 (4)	60 (3)	72 (4)	0 (3)	11 (3)	-1 (3)
C (4)	89 (4)	64 (3)	76 (4)	17 (3)	-20 (3)	-16 (3)
C (5)	62 (4)	54 (3)	131 (5)	21 (3)	-15 (4)	-2 (3)
C (6)	57 (3)	47 (3)	100 (4)	2 (3)	20 (3)	5 (3)
C (7)	80 (3)	84 (4)	61 (2)	0 (2)	14 (3)	6 (3)
C (8)	55 (3)	54 (3)	55 (3)	0 (3)	6 (2)	-8 (3)
C (9)	64 (3)	67 (3)	59 (3)	12 (2)	-3 (3)	-15 (3)
C (10)	79 (4)	70 (4)	96 (4)	29 (3)	-16 (3)	-4 (3)
C (11)	94 (4)	62 (3)	102 (4)	-13 (3)	5 (3)	6 (3)
C (12)	81 (4)	85 (4)	77 (3)	-2 (3)	-13 (3)	-5 (3)
C (13)	58 (3)	60 (3)	70 (3)	7 (2)	-2 (3)	0 (2)



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2\text{-Br}]$  (**1**)

	x	y	z	U (eq)
H (7A)	1747	1049	9740	90
H (7B)	181	1283	9280	90
H (10)	7091	-2988	9363	98
H (11)	5413	-3886	8670	103
H (12)	2074	-2691	8334	97
H (13)	412	-524	8673	75

**Ligante [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)-2-Br] (2)..**Table 1. Crystal data and structure refinement for [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)-2-Br]

Identification code	166MMD04
Empirical formula	C13 H7 Br F4 S
Formula weight	351.16
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	a = 8.861(1) Å    alpha = 90 deg. b = 5.2560(6) Å    beta = 102.776(3) deg. c = 14.039(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	637.7(1) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.829 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.416 mm <sup>-1</sup>
F(000)	344
Crystal size	0.622 x 0.094 x 0.038 mm
Theta range for data collection	1.49 to 31.55 deg.
Index ranges	-12<=h<=10, -7<=k<=7, -16<=l<=19
Reflections collected	5703
Independent reflections	3695 [R(int) = 0.0560]
Absorption correction	Analytical:face-indexed
Max. and min. transmission	0.8816 and 0.4252
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3695 / 1 / 172
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.957
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0532
R indices (all data)	R1 = 0.1046, wR2 = 0.0592
Absolute structure parameter	-0.009(9)
Largest diff. peak and hole	0.459 and -0.251 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})\text{-2-Br}]$  (**2**).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	7056(1)	-710(1)	31(1)	94(1)
S(1)	10728(1)	1520(2)	1565(1)	72(1)
F(1)	12766(3)	5831(4)	2484(2)	91(1)
F(2)	13867(3)	6733(5)	4371(2)	101(1)
F(3)	11087(3)	-262(6)	5156(2)	98(1)
F(4)	10018(3)	-1201(5)	3282(1)	79(1)
C(1)	11360(4)	2258(7)	2804(3)	55(1)
C(2)	12333(4)	4281(10)	3125(3)	63(1)
C(3)	12890(4)	4749(8)	4096(3)	67(1)
C(4)	12485(5)	3266(8)	4788(3)	71(1)
C(5)	11528(5)	1282(8)	4493(3)	66(1)
C(6)	10960(4)	780(7)	3521(3)	55(1)
C(7)	7724(4)	2718(7)	1632(2)	53(1)
C(8)	6786(5)	758(7)	1222(2)	59(1)
C(9)	5614(5)	-267(9)	1619(3)	74(1)
C(10)	5400(5)	786(8)	2468(3)	76(1)
C(11)	6289(5)	2801(8)	2910(3)	74(1)
C(12)	7453(4)	3730(8)	2494(3)	62(1)
C(13)	9064(4)	3664(7)	1250(2)	71(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)-2-Br].

---

Br (1) -C (8)	1.904 (3)
C (1) -C (2)	1.381 (6)
C (1) -C (6)	1.379 (5)
C (2) -C (3)	1.365 (5)
C (3) -C (4)	1.355 (5)
C (4) -C (5)	1.350 (5)
F (1) -C (2)	1.332 (4)
F (2) -C (3)	1.355 (5)
F (3) -C (5)	1.356 (4)
F (4) -C (6)	1.330 (4)
S (1) -C (1)	1.749 (4)
S (1) -C (13)	1.831 (4)
C (5) -C (6)	1.371 (5)
C (7) -C (8)	1.368 (5)
C (7) -C (12)	1.390 (4)
C (7) -C (13)	1.492 (5)
C (8) -C (9)	1.391 (5)
C (9) -C (10)	1.365 (5)
C (10) -C (11)	1.383 (5)
C (11) -C (12)	1.382 (5)
C (1) -S (1) -C (13)	99.63 (16)
C (6) -C (1) -C (2)	116.0 (3)
C (6) -C (1) -S (1)	121.6 (3)
C (2) -C (1) -S (1)	122.3 (3)
F (1) -C (2) -C (3)	118.0 (4)
F (1) -C (2) -C (1)	120.2 (4)
C (3) -C (2) -C (1)	121.8 (4)
C (4) -C (3) -F (2)	119.5 (4)
C (4) -C (3) -C (2)	121.2 (4)
F (2) -C (3) -C (2)	119.3 (4)
C (3) -C (4) -C (5)	118.2 (4)
F (3) -C (5) -C (4)	120.6 (4)
F (3) -C (5) -C (6)	118.0 (4)
C (4) -C (5) -C (6)	121.4 (4)
F (4) -C (6) -C (5)	118.3 (4)
F (4) -C (6) -C (1)	120.3 (4)
C (5) -C (6) -C (1)	121.4 (4)
C (8) -C (7) -C (12)	116.7 (4)
C (8) -C (7) -C (13)	123.9 (4)
C (12) -C (7) -C (13)	119.3 (4)
C (7) -C (8) -C (9)	124.1 (4)
C (7) -C (8) -Br (1)	119.5 (3)
C (9) -C (8) -Br (1)	116.4 (3)
C (10) -C (9) -C (8)	117.0 (4)
C (9) -C (10) -C (11)	121.8 (4)
C (10) -C (11) -C (12)	119.0 (4)
C (11) -C (12) -C (7)	121.5 (4)
C (7) -C (13) -S (1)	111.7 (2)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 166mmd04. 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
Br (1)	110 (1)	99 (1)	61 (1)	-22 (1)	-6 (1)	21 (1)
S (1)	67 (1)	91 (1)	63 (1)	2 (1)	23 (1)	9 (1)
F (1)	74 (2)	86 (2)	117 (2)	21 (2)	34 (2)	-16 (1)
F (2)	76 (2)	85 (2)	136 (2)	-24 (2)	11 (2)	-18 (2)
F (3)	100 (2)	119 (2)	71 (1)	22 (2)	16 (1)	-9 (2)
F (4)	78 (2)	72 (2)	84 (1)	4 (1)	15 (1)	-16 (2)
C (1)	42 (2)	57 (2)	67 (2)	5 (2)	16 (2)	10 (2)
C (2)	51 (2)	58 (2)	85 (3)	13 (3)	26 (2)	3 (3)
C (3)	42 (3)	56 (3)	99 (3)	-6 (3)	5 (2)	5 (2)
C (4)	52 (3)	83 (3)	73 (3)	-12 (3)	2 (2)	8 (2)
C (5)	61 (3)	78 (3)	60 (3)	14 (2)	17 (2)	3 (3)
C (6)	43 (3)	45 (2)	74 (3)	0 (2)	10 (2)	1 (2)
C (7)	52 (3)	50 (2)	48 (2)	5 (2)	-5 (2)	8 (2)
C (8)	55 (3)	58 (3)	53 (2)	-2 (2)	-11 (2)	19 (2)
C (9)	54 (3)	74 (3)	85 (3)	-10 (3)	-3 (2)	-1 (3)
C (10)	50 (3)	79 (3)	101 (3)	10 (3)	20 (3)	4 (2)
C (11)	67 (3)	86 (3)	69 (3)	-3 (3)	13 (2)	17 (3)
C (12)	55 (3)	60 (3)	66 (2)	-9 (2)	4 (2)	2 (2)
C (13)	76 (3)	82 (4)	54 (2)	19 (2)	13 (2)	5 (3)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 166mmd04.

	x	y	z	U (eq)
H(4)	12857	3605	5449	85
H(9)	5004	-1607	1320	88
H(10)	4635	129	2757	91
H(11)	6106	3522	3479	89
H(12)	8068	5061	2797	74
H(13A)	9360	5337	1519	85
H(13B)	8757	3827	546	85

**Complejo [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (7).**Table 1. Crystal data and structure refinement for [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Identification code	010MMD04
Empirical formula	C <sub>52</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>20</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Formula weight	1831.19
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 21.206(2) Å    alpha = 90 deg. b = 16.006(1) Å    beta = 111.243(2) deg. c = 21.711(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	6869(1) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.771 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.215 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3520
Crystal size	0.168 x 0.064 x 0.064 mm
Theta range for data collection	1.64 to 30.60 deg.
Index ranges	-30<=h<=30, -21<=k<=22, -30<=l<=30
Reflections collected	41498
Independent reflections	10441 [R(int) = 0.1331]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.8419 and 0.6143
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10441 / 0 / 350
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.995
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0863, wR2 = 0.2540
R indices (all data)	R1 = 0.2569, wR2 = 0.2790
Largest diff. peak and hole	1.501 and -2.158 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2\text{-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	5000	35 (1)	2500	49 (1)
Cl(1)	4017 (1)	22 (2)	2725 (1)	54 (1)
S(1)	5718 (2)	48 (2)	3596 (2)	56 (1)
Br(1)	5585 (2)	-1807 (2)	4980 (2)	153 (2)
Br(1B)	6223 (5)	1224 (6)	5149 (5)	184
F(1)	7183 (4)	-266 (6)	4206 (4)	114 (3)
F(2)	7833 (6)	-1693 (8)	4417 (6)	186 (5)
F(3)	7158 (7)	-3156 (7)	3996 (7)	215 (7)
F(4)	5819 (7)	-3123 (6)	3406 (7)	180 (5)
F(5)	5120 (4)	-1685 (5)	3213 (5)	106 (3)
C(1)	6117 (6)	-920 (7)	3707 (6)	64 (3)
C(2)	6825 (8)	-964 (11)	4029 (7)	90 (5)
C(3)	7150 (9)	-1750 (15)	4122 (9)	121 (7)
C(4)	6791 (13)	-2468 (12)	3879 (12)	125 (8)
C(5)	6129 (11)	-2440 (11)	3615 (10)	111 (6)
C(6)	5771 (4)	-1680 (5)	3485 (4)	81 (4)
C(7)	5765 (4)	-286 (5)	4869 (4)	161 (10)
C(8)	6028 (4)	-940 (5)	5309 (4)	178 (15)
C(9)	6542 (4)	-789 (5)	5914 (4)	132 (9)
C(10)	6792 (4)	15 (5)	6079 (4)	125 (9)
C(11)	6529 (4)	670 (5)	5639 (4)	189 (14)
C(12)	6016 (4)	519 (5)	5034 (4)	116 (9)
C(8B)	6157 (4)	436 (5)	5220 (4)	105 (9)
C(9B)	6652 (4)	318 (5)	5842 (4)	105 (9)
C(10B)	6764 (4)	-473 (5)	6124 (4)	105 (9)
C(11B)	6380 (4)	-1147 (5)	5785 (4)	105 (9)
C(12B)	5885 (4)	-1029 (5)	5163 (4)	105 (9)
C(13)	5266 (6)	-76 (8)	4155 (6)	72 (4)
Pd(2)	5000	2054 (1)	2500	56 (1)
Cl(2)	4937 (2)	2086 (2)	1413 (2)	64 (1)
S(2)	3831 (2)	2061 (2)	2044 (2)	65 (1)
Br(2)	2738 (1)	3879 (1)	2798 (1)	128 (1)
F(6)	4280 (5)	3796 (4)	2595 (5)	106 (3)
F(7)	4079 (7)	5228 (6)	1951 (6)	185 (6)
F(8)	3370 (7)	5238 (7)	641 (6)	204 (6)
F(9)	2901 (7)	3815 (7)	-9 (7)	201 (6)
F(10)	3074 (5)	2410 (6)	662 (5)	140 (4)
C(14)	3665 (7)	3067 (8)	1640 (9)	77 (4)
C(15)	3926 (7)	3804 (9)	1957 (8)	76 (4)
C(16)	3852 (10)	4518 (11)	1613 (12)	115 (6)
C(17)	3472 (12)	4522 (12)	956 (13)	131 (8)
C(18)	3234 (11)	3799 (15)	654 (10)	135 (8)
C(19)	3349 (9)	3097 (9)	970 (9)	102 (6)
C(20)	2726 (7)	2185 (10)	2401 (8)	85 (4)
C(21)	2341 (7)	2884 (10)	2421 (8)	95 (5)
C(22)	1634 (9)	2796 (13)	2128 (10)	123 (6)
C(23)	1351 (8)	2054 (15)	1889 (11)	141 (8)
C(24)	1733 (11)	1412 (12)	1882 (12)	165 (10)
C(25)	2402 (8)	1444 (12)	2111 (10)	129 (7)
C(26)	3467 (6)	2147 (8)	2672 (7)	75 (4)



Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 010mmd04.

---

Pd(1)-Cl(1)	2.307(2)
Pd(1)-Cl(1)#1	2.307(2)
Pd(1)-S(1)	2.314(3)
Pd(1)-S(1)#1	2.314(3)
Pd(1)-Pd(2)	3.2318(17)
S(1)-C(1)	1.740(12)
S(1)-C(13)	1.811(12)
Br(1)-C(8)	1.682(9)
Br(1B)-C(8B)	1.285(11)
F(1)-C(2)	1.327(15)
F(2)-C(3)	1.360(19)
F(3)-C(4)	1.320(18)
F(4)-C(5)	1.270(19)
F(5)-C(6)	1.291(10)
C(1)-C(6)	1.412(14)
C(1)-C(2)	1.410(17)
C(2)-C(3)	1.41(2)
C(3)-C(4)	1.37(2)
C(4)-C(5)	1.31(2)
C(5)-C(6)	1.408(17)
C(7)-C(12B)	1.3302
C(7)-C(8)	1.3900
C(7)-C(12)	1.3900
C(7)-C(8B)	1.4657
C(7)-C(13)	1.565(13)
C(8)-C(9)	1.3900
C(9)-C(10)	1.3900
C(10)-C(11)	1.3900
C(11)-C(12)	1.3900
C(8B)-C(9B)	1.3900
C(9B)-C(10B)	1.3900
C(10B)-C(11B)	1.3900
C(11B)-C(12B)	1.3900
Pd(2)-S(2)	2.313(3)
Pd(2)-S(2)#1	2.313(3)
Pd(2)-Cl(2)#1	2.316(3)
Pd(2)-Cl(2)	2.316(3)
S(2)-C(26)	1.799(12)
S(2)-C(14)	1.807(13)
Br(2)-C(21)	1.848(16)
F(6)-C(15)	1.314(15)
F(7)-C(16)	1.345(19)
F(8)-C(17)	1.311(18)
F(9)-C(18)	1.355(19)
F(10)-C(19)	1.309(15)
C(14)-C(19)	1.365(19)
C(14)-C(15)	1.376(18)
C(15)-C(16)	1.34(2)
C(16)-C(17)	1.36(2)
C(17)-C(18)	1.34(2)
C(18)-C(19)	1.29(2)
C(20)-C(25)	1.40(2)
C(20)-C(21)	1.396(18)
C(20)-C(26)	1.466(16)

C (21) -C (22)	1.41 (2)
C (22) -C (23)	1.35 (2)
C (23) -C (24)	1.31 (2)
C (24) -C (25)	1.32 (2)
Cl (1) -Pd (1) -Cl (1) #1	179.02 (15)
Cl (1) -Pd (1) -S (1)	95.23 (10)
Cl (1) #1 -Pd (1) -S (1)	84.78 (10)
Cl (1) -Pd (1) -S (1) #1	84.78 (10)
Cl (1) #1 -Pd (1) -S (1) #1	95.23 (10)
S (1) -Pd (1) -S (1) #1	178.94 (16)
Cl (1) -Pd (1) -Pd (2)	90.49 (7)
Cl (1) #1 -Pd (1) -Pd (2)	90.49 (7)
S (1) -Pd (1) -Pd (2)	89.47 (8)
S (1) #1 -Pd (1) -Pd (2)	89.47 (8)
C (1) -S (1) -C (13)	99.1 (6)
C (1) -S (1) -Pd (1)	103.9 (5)
C (13) -S (1) -Pd (1)	112.1 (4)
C (6) -C (1) -C (2)	117.0 (11)
C (6) -C (1) -S (1)	123.7 (9)
C (2) -C (1) -S (1)	119.3 (11)
F (1) -C (2) -C (1)	119.7 (14)
F (1) -C (2) -C (3)	120.7 (16)
C (1) -C (2) -C (3)	119.4 (16)
C (4) -C (3) -F (2)	125.9 (18)
C (4) -C (3) -C (2)	121.1 (16)
F (2) -C (3) -C (2)	113 (2)
C (5) -C (4) -F (3)	125 (2)
C (5) -C (4) -C (3)	119.8 (17)
F (3) -C (4) -C (3)	115 (2)
F (4) -C (5) -C (4)	117.5 (18)
F (4) -C (5) -C (6)	120.0 (18)
C (4) -C (5) -C (6)	122.0 (17)
F (5) -C (6) -C (1)	119.9 (8)
F (5) -C (6) -C (5)	119.7 (12)
C (1) -C (6) -C (5)	120.1 (12)
C (12B) -C (7) -C (8)	15.8
C (12B) -C (7) -C (12)	135.7
C (8) -C (7) -C (12)	120.0
C (12B) -C (7) -C (8B)	118.8
C (8) -C (7) -C (8B)	103.1
C (12) -C (7) -C (8B)	16.9
C (12B) -C (7) -C (13)	127.7 (6)
C (8) -C (7) -C (13)	143.2 (6)
C (12) -C (7) -C (13)	96.6 (6)
C (8B) -C (7) -C (13)	113.5 (6)
C (9) -C (8) -C (7)	120.0
C (9) -C (8) -Br (1)	132.1 (3)
C (7) -C (8) -Br (1)	107.8 (3)
C (8) -C (9) -C (10)	120.0
C (9) -C (10) -C (11)	120.0
C (12) -C (11) -C (10)	120.0
C (11) -C (12) -C (7)	120.0
Br (1B) -C (8B) -C (9B)	99.9 (6)
Br (1B) -C (8B) -C (7)	141.1 (6)
C (9B) -C (8B) -C (7)	118.9
C (10B) -C (9B) -C (8B)	120.0

C (11B) -C (10B) -C (9B)	120.0
C (12B) -C (11B) -C (10B)	120.0
C (7) -C (12B) -C (11B)	122.2
C (7) -C (13) -S (1)	110.8 (7)
S (2) -Pd (2) -S (2) #1	179.47 (16)
S (2) -Pd (2) -Cl (2) #1	95.36 (11)
S (2) #1 -Pd (2) -Cl (2) #1	84.63 (11)
S (2) -Pd (2) -Cl (2)	84.63 (11)
S (2) #1 -Pd (2) -Cl (2)	95.36 (11)
Cl (2) #1 -Pd (2) -Cl (2)	177.49 (16)
S (2) -Pd (2) -Pd (1)	90.26 (8)
S (2) #1 -Pd (2) -Pd (1)	90.27 (8)
Cl (2) #1 -Pd (2) -Pd (1)	91.26 (8)
Cl (2) -Pd (2) -Pd (1)	91.26 (8)
C (26) -S (2) -C (14)	103.7 (6)
C (26) -S (2) -Pd (2)	111.3 (4)
C (14) -S (2) -Pd (2)	101.6 (5)
C (19) -C (14) -C (15)	117.2 (14)
C (19) -C (14) -S (2)	118.8 (12)
C (15) -C (14) -S (2)	123.3 (13)
F (6) -C (15) -C (16)	120.1 (17)
F (6) -C (15) -C (14)	119.5 (14)
C (16) -C (15) -C (14)	120.3 (16)
F (7) -C (16) -C (15)	118 (2)
F (7) -C (16) -C (17)	121.8 (18)
C (15) -C (16) -C (17)	119.6 (18)
F (8) -C (17) -C (18)	123 (2)
F (8) -C (17) -C (16)	118 (2)
C (18) -C (17) -C (16)	119.0 (18)
C (19) -C (18) -C (17)	121.9 (19)
C (19) -C (18) -F (9)	120 (2)
C (17) -C (18) -F (9)	118 (2)
F (10) -C (19) -C (18)	119.7 (17)
F (10) -C (19) -C (14)	118.1 (14)
C (18) -C (19) -C (14)	121.4 (17)
C (25) -C (20) -C (21)	119.7 (14)
C (25) -C (20) -C (26)	115.2 (14)
C (21) -C (20) -C (26)	125.1 (15)
C (20) -C (21) -C (22)	116.4 (16)
C (20) -C (21) -Br (2)	121.8 (12)
C (22) -C (21) -Br (2)	121.8 (13)
C (23) -C (22) -C (21)	121.1 (16)
C (24) -C (23) -C (22)	120.2 (18)
C (23) -C (24) -C (25)	123 (2)
C (24) -C (25) -C (20)	119.1 (17)
C (20) -C (26) -S (2)	113.0 (10)

---

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2\text{-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ . 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
Pd(1)	46(1)	41(1)	64(1)	0	25(1)	0
Cl(1)	42(2)	57(2)	68(2)	3(2)	27(1)	1(1)
S(1)	56(2)	50(2)	64(2)	2(2)	26(2)	7(2)
Br(1)	246(4)	118(2)	174(3)	98(2)	169(3)	99(2)
F(1)	69(6)	130(8)	125(8)	3(6)	12(5)	13(5)
F(2)	107(9)	214(12)	212(12)	55(10)	30(8)	88(8)
F(3)	226(14)	148(10)	324(17)	113(11)	163(13)	132(10)
F(4)	218(13)	45(6)	291(16)	-5(8)	110(11)	2(7)
F(5)	72(5)	62(5)	181(9)	11(5)	41(6)	-11(4)
C(1)	57(8)	60(9)	83(9)	8(7)	37(7)	8(6)
C(2)	68(11)	105(13)	89(11)	15(10)	22(9)	-9(10)
C(3)	70(12)	164(19)	122(15)	68(15)	27(11)	90(13)
C(4)	126(19)	75(13)	190(20)	37(14)	79(17)	46(13)
C(5)	121(16)	64(12)	161(18)	21(12)	66(15)	23(12)
C(6)	97(12)	47(8)	117(13)	26(8)	59(11)	20(9)
C(7)	111(15)	260(30)	180(20)	-100(20)	130(16)	-43(16)
C(13)	63(8)	92(10)	58(8)	5(8)	19(7)	9(7)
Pd(2)	52(1)	43(1)	75(1)	0	27(1)	0
Cl(2)	63(2)	66(2)	67(2)	1(2)	29(2)	-5(2)
S(2)	54(2)	50(2)	92(3)	10(2)	30(2)	5(2)
Br(2)	112(2)	103(1)	185(2)	-25(1)	74(1)	23(1)
F(6)	138(8)	58(5)	122(8)	-3(5)	48(7)	-7(5)
F(7)	299(16)	48(6)	189(11)	10(6)	65(10)	-30(7)
F(8)	261(15)	104(9)	195(12)	80(8)	20(11)	0(9)
F(9)	212(14)	161(11)	155(11)	58(9)	-26(10)	-15(9)
F(10)	151(9)	107(8)	108(8)	6(6)	-19(6)	1(7)
C(14)	60(9)	61(10)	118(13)	14(9)	40(9)	18(7)
C(15)	75(10)	67(11)	79(11)	15(9)	20(9)	7(8)
C(16)	134(17)	60(12)	143(19)	11(13)	42(14)	9(11)
C(17)	170(20)	60(12)	140(20)	40(14)	28(16)	10(13)
C(18)	148(19)	130(20)	84(14)	46(14)	-9(13)	14(15)
C(19)	128(15)	52(10)	78(12)	11(9)	-21(11)	16(9)
C(20)	61(10)	79(11)	123(13)	18(10)	43(9)	2(9)
C(21)	63(10)	87(11)	154(15)	28(10)	63(10)	20(8)
C(22)	82(14)	131(17)	168(19)	18(15)	58(13)	43(12)
C(23)	39(10)	160(20)	210(20)	-16(18)	28(12)	-11(13)
C(24)	95(16)	99(15)	290(30)	-48(17)	62(18)	4(12)
C(25)	46(10)	126(16)	220(20)	13(15)	51(13)	11(10)
C(26)	65(9)	65(9)	106(11)	18(8)	45(8)	10(7)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2\text{-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (7).

	x	y	z	U(eq)
H(9)	6718	-1227	6208	80
H(10)	7136	116	6484	80
H(11)	6697	1208	5750	80
H(12)	5840	956	4740	80
H(9B)	6909	769	6068	80
H(10B)	7095	-552	6540	80
H(11B)	6455	-1676	5974	80
H(12B)	5629	-1485	4946	80
H(13A)	5024	435	4164	80
H(13B)	4936	-522	3997	80
H(22)	1358	3257	2099	80
H(23)	882	1996	1728	80
H(24)	1524	909	1708	80
H(25)	2654	981	2080	80
H(26A)	3608	1671	2966	80
H(26B)	3641	2647	2930	80

## Complejo [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (9) (primer cristal)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 03mmd263.

Identification code	03MMD263
Empirical formula	C <sub>27.75</sub> H <sub>14</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>10</sub> Pt S <sub>2</sub>
Formula weight	1027.32
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 21.495(2) Å    alpha = 90 deg. b = 16.215(1) Å    beta = 113.755(2) deg. c = 22.259(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	7101(1) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.922 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.541 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3876
Crystal size	0.234 x 0.088 x 0.068 mm
Theta range for data collection	1.63 to 27.50 deg.
Index ranges	-27<=h<=27, -21<=k<=21, -28<=l<=28
Reflections collected	35053
Independent reflections	8176 [R(int) = 0.1192]
Absorption correction	Analytical:face-indexed
Max. and min. transmission	0.6687 and 0.2081
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8176 / 0 / 403
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1316
R indices (all data)	R1 = 0.1503, wR2 = 0.1429
Largest diff. peak and hole	1.021 and -0.828 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2\text{-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt (1)	5000	9989 (1)	2500	51 (1)
Cl (1)	4010 (2)	9974 (2)	2663 (2)	66 (1)
S (1)	5705 (2)	9997 (2)	3594 (2)	59 (1)
Br (1)	5624 (2)	8183 (2)	4965 (1)	197 (1)
F (1)	7161 (5)	9723 (7)	4258 (5)	116 (4)
F (2)	7871 (6)	8309 (8)	4489 (6)	180 (5)
F (3)	7216 (7)	6875 (7)	4047 (6)	193 (6)
F (4)	5839 (7)	6871 (6)	3390 (7)	192 (6)
F (5)	5140 (5)	8246 (5)	3203 (5)	118 (3)
C (1)	6128 (7)	9051 (10)	3721 (6)	65 (4)
C (2)	6813 (9)	9039 (13)	4044 (7)	79 (4)
C (3)	7189 (11)	8281 (16)	4159 (10)	108 (7)
C (4)	6863 (16)	7573 (15)	3930 (12)	126 (9)
C (5)	6143 (13)	7581 (13)	3609 (10)	109 (6)
C (6)	5801 (10)	8346 (10)	3520 (8)	79 (5)
C (7)	5705 (10)	9917 (13)	4793 (10)	98 (6)
C (8)	5956 (11)	9271 (12)	5244 (12)	122 (7)
C (9)	6452 (13)	9386 (18)	5884 (10)	152 (13)
C (10)	6640 (19)	10050 (30)	6149 (14)	240 (30)
C (11)	6395 (15)	10670 (20)	5710 (16)	219 (19)
C (12)	5948 (10)	10600 (20)	5079 (8)	152 (14)
C (13)	5224 (6)	9868 (8)	4109 (6)	68 (4)
Pt (2)	5000	7990 (1)	7500	58 (1)
Cl (2)	4836 (2)	7988 (2)	6418 (2)	79 (1)
S (2)	3846 (2)	7970 (2)	7103 (2)	69 (1)
Br (2)	2869 (1)	6154 (1)	7916 (1)	146 (1)
C (14)	3640 (7)	6999 (9)	6743 (8)	72 (4)
C (15)	3904 (9)	6277 (10)	7038 (9)	76 (5)
C (16)	3730 (10)	5525 (11)	6695 (11)	95 (6)
C (17)	3287 (13)	5472 (14)	6068 (11)	112 (7)
C (18)	2994 (12)	6168 (14)	5746 (12)	124 (8)
C (19)	3180 (9)	6909 (11)	6111 (10)	89 (5)
C (20)	2819 (10)	7852 (11)	7511 (8)	94 (5)
C (21)	2397 (11)	7148 (11)	7517 (8)	92 (5)
C (22)	1681 (10)	7203 (14)	7282 (9)	122 (7)
C (23)	1421 (11)	7943 (17)	7059 (11)	159 (10)
C (24)	1852 (18)	8579 (13)	7057 (13)	175 (12)
C (25)	2441 (9)	8650 (18)	7207 (13)	192 (16)
C (26)	3580 (7)	7881 (8)	7782 (6)	77 (4)
F (6)	4362 (5)	6251 (4)	7663 (5)	101 (3)
F (7)	4018 (6)	4817 (6)	7019 (6)	149 (4)
F (8)	3115 (7)	4755 (7)	5775 (6)	176 (5)
F (9)	2563 (7)	6141 (7)	5135 (6)	191 (6)
F (10)	2887 (5)	7602 (6)	5767 (5)	143 (4)
C (27)	4213 (10)	5893 (14)	5049 (9)	84 (18)
C (28)	4782 (11)	5940 (14)	5639 (10)	46 (11)
C (29)	5062 (12)	5224 (17)	5987 (11)	62 (15)
C (30)	4773 (15)	4463 (14)	5746 (14)	49 (13)
C (31)	4204 (16)	4416 (13)	5156 (15)	150 (30)
C (32)	3924 (12)	5131 (16)	4808 (11)	49 (13)
C (33)	3999 (14)	6559 (15)	4883 (13)	39 (12)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]  
(9)

---

Pt (1) -S (1)	2.291 (3)
Pt (1) -S (1) #1	2.291 (3)
Pt (1) -Cl (1)	2.298 (3)
Pt (1) -Cl (1) #1	2.298 (3)
S (1) -C (1)	1.746 (15)
S (1) -C (13)	1.841 (12)
Br (1) -C (8)	1.91 (2)
F (1) -C (2)	1.315 (18)
F (2) -C (3)	1.35 (2)
F (3) -C (4)	1.33 (2)
F (4) -C (5)	1.32 (2)
F (5) -C (6)	1.318 (17)
C (1) -C (6)	1.323 (18)
C (1) -C (2)	1.354 (18)
C (2) -C (3)	1.44 (2)
C (3) -C (4)	1.33 (3)
C (4) -C (5)	1.42 (3)
C (5) -C (6)	1.41 (2)
C (7) -C (12)	1.27 (3)
C (7) -C (8)	1.40 (2)
C (7) -C (13)	1.46 (2)
C (8) -C (9)	1.41 (2)
C (9) -C (10)	1.22 (5)
C (10) -C (11)	1.35 (6)
C (11) -C (12)	1.35 (3)
Pt (2) -S (2) #2	2.275 (4)
Pt (2) -S (2)	2.275 (4)
Pt (2) -Cl (2)	2.290 (3)
Pt (2) -Cl (2) #2	2.290 (3)
S (2) -C (14)	1.740 (15)
S (2) -C (26)	1.823 (12)
Br (2) -C (21)	1.922 (17)
C (14) -C (15)	1.351 (18)
C (14) -C (19)	1.362 (18)
C (15) -F (6)	1.343 (16)
C (15) -C (16)	1.41 (2)
C (16) -C (17)	1.34 (2)
C (16) -F (7)	1.365 (17)
C (17) -F (8)	1.312 (19)
C (17) -C (18)	1.35 (2)
C (18) -F (9)	1.30 (2)
C (18) -C (19)	1.41 (2)
C (19) -F (10)	1.363 (16)
C (20) -C (21)	1.46 (2)
C (20) -C (26)	1.499 (19)
C (20) -C (25)	1.53 (3)
C (21) -C (22)	1.41 (2)
C (22) -C (23)	1.33 (2)
C (23) -C (24)	1.39 (3)
C (24) -C (25)	1.18 (3)
C (27) -C (33)	1.1730
C (27) -C (28)	1.3900
C (27) -C (32)	1.3900
C (28) -C (29)	1.3900



C (29) -C (30)	1.3900
C (30) -C (31)	1.3900
C (31) -C (32)	1.3900
S (1) -Pt (1) -S (1) #1	179.36 (18)
S (1) -Pt (1) -Cl (1)	95.21 (11)
S (1) #1 -Pt (1) -Cl (1)	84.80 (11)
S (1) -Pt (1) -Cl (1) #1	84.80 (11)
S (1) #1 -Pt (1) -Cl (1) #1	95.21 (11)
Cl (1) -Pt (1) -Cl (1) #1	178.81 (18)
C (1) -S (1) -C (13)	100.6 (6)
C (1) -S (1) -Pt (1)	104.3 (5)
C (13) -S (1) -Pt (1)	111.4 (4)
C (6) -C (1) -C (2)	118.8 (17)
C (6) -C (1) -S (1)	122.3 (13)
C (2) -C (1) -S (1)	118.9 (15)
F (1) -C (2) -C (1)	121.2 (18)
F (1) -C (2) -C (3)	117.4 (18)
C (1) -C (2) -C (3)	121.4 (19)
F (2) -C (3) -C (4)	122 (2)
F (2) -C (3) -C (2)	119 (2)
C (4) -C (3) -C (2)	120 (2)
F (3) -C (4) -C (3)	119 (3)
F (3) -C (4) -C (5)	122 (3)
C (3) -C (4) -C (5)	119 (2)
F (4) -C (5) -C (4)	117 (2)
F (4) -C (5) -C (6)	124 (2)
C (4) -C (5) -C (6)	119 (2)
F (5) -C (6) -C (1)	126.7 (16)
F (5) -C (6) -C (5)	110.8 (17)
C (1) -C (6) -C (5)	122.5 (18)
C (12) -C (7) -C (8)	109 (2)
C (12) -C (7) -C (13)	123 (2)
C (8) -C (7) -C (13)	128 (2)
C (9) -C (8) -C (7)	123 (2)
C (9) -C (8) -Br (1)	118.8 (18)
C (7) -C (8) -Br (1)	118 (2)
C (10) -C (9) -C (8)	125 (3)
C (9) -C (10) -C (11)	110 (3)
C (10) -C (11) -C (12)	126 (4)
C (7) -C (12) -C (11)	125 (3)
C (7) -C (13) -S (1)	107.7 (10)
S (2) #2 -Pt (2) -S (2)	178.29 (19)
S (2) #2 -Pt (2) -Cl (2)	95.15 (13)
S (2) -Pt (2) -Cl (2)	84.84 (13)
S (2) #2 -Pt (2) -Cl (2) #2	84.84 (13)
S (2) -Pt (2) -Cl (2) #2	95.15 (13)
Cl (2) -Pt (2) -Cl (2) #2	179.81 (19)
C (14) -S (2) -C (26)	101.8 (7)
C (14) -S (2) -Pt (2)	103.1 (5)
C (26) -S (2) -Pt (2)	109.6 (5)
C (15) -C (14) -C (19)	113.4 (16)
C (15) -C (14) -S (2)	125.5 (13)
C (19) -C (14) -S (2)	121.1 (13)
F (6) -C (15) -C (14)	121.4 (15)
F (6) -C (15) -C (16)	117.3 (16)
C (14) -C (15) -C (16)	121.3 (17)

C (17) -C (16) -F (7)	118.5 (19)
C (17) -C (16) -C (15)	122.9 (18)
F (7) -C (16) -C (15)	118.6 (19)
F (8) -C (17) -C (16)	121 (2)
F (8) -C (17) -C (18)	120 (2)
C (16) -C (17) -C (18)	119 (2)
F (9) -C (18) -C (17)	120.7 (19)
F (9) -C (18) -C (19)	123 (2)
C (17) -C (18) -C (19)	116 (2)
F (10) -C (19) -C (14)	118.0 (16)
F (10) -C (19) -C (18)	114.8 (19)
C (14) -C (19) -C (18)	127.1 (19)
C (21) -C (20) -C (26)	127.0 (18)
C (21) -C (20) -C (25)	116.3 (18)
C (26) -C (20) -C (25)	116.7 (16)
C (22) -C (21) -C (20)	122.3 (18)
C (22) -C (21) -Br (2)	121.1 (18)
C (20) -C (21) -Br (2)	116.5 (16)
C (23) -C (22) -C (21)	115 (2)
C (22) -C (23) -C (24)	119 (2)
C (25) -C (24) -C (23)	136 (3)
C (24) -C (25) -C (20)	111 (3)
C (20) -C (26) -S (2)	108.9 (10)
C (33) -C (27) -C (28)	109.4
C (33) -C (27) -C (32)	129.7
C (28) -C (27) -C (32)	120.0
C (27) -C (28) -C (29)	120.0
C (30) -C (29) -C (28)	120.0
C (31) -C (30) -C (29)	120.0
C (30) -C (31) -C (32)	120.0
C (31) -C (32) -C (27)	120.0

---

—

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1  $-x+1, y, -z+1/2$     #2  $-x+1, y, -z+3/2$

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2-\text{Br}\}_2\text{Cl}_2]$ . 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
Pt (1)	53 (1)	41 (1)	59 (1)	0	25 (1)	0
Cl (1)	61 (2)	67 (2)	75 (2)	1 (2)	33 (2)	-2 (2)
S (1)	62 (2)	49 (2)	69 (2)	6 (2)	32 (2)	8 (2)
Br (1)	278 (3)	165 (3)	231 (3)	119 (2)	187 (3)	101 (2)
F (1)	74 (7)	137 (10)	120 (8)	-18 (7)	19 (6)	3 (7)
F (2)	90 (8)	241 (15)	184 (11)	51 (10)	30 (8)	77 (9)
F (3)	217 (14)	117 (10)	276 (15)	74 (10)	132 (12)	97 (10)
F (4)	255 (15)	43 (7)	304 (16)	15 (9)	138 (13)	14 (8)
F (5)	85 (7)	64 (6)	195 (10)	3 (6)	46 (7)	-20 (5)
C (1)	55 (10)	71 (11)	65 (9)	2 (9)	21 (8)	-6 (10)
C (2)	91 (14)	83 (13)	66 (11)	2 (12)	33 (10)	9 (14)
C (3)	84 (17)	130 (20)	107 (17)	31 (15)	34 (13)	36 (16)
C (4)	160 (30)	100 (20)	140 (20)	29 (16)	80 (20)	60 (20)
C (5)	140 (20)	80 (17)	117 (17)	20 (13)	63 (16)	3 (16)
C (6)	100 (15)	48 (11)	92 (13)	10 (9)	42 (11)	6 (11)
C (7)	118 (18)	118 (18)	82 (17)	17 (14)	65 (15)	40 (14)
C (8)	151 (19)	130 (20)	132 (19)	64 (15)	102 (16)	56 (15)
C (9)	120 (20)	300 (40)	30 (14)	45 (17)	25 (13)	90 (20)
C (10)	140 (20)	500 (90)	49 (19)	-60 (30)	2 (18)	-10 (40)
C (11)	180 (30)	340 (60)	190 (40)	-120 (40)	130 (30)	-60 (30)
C (12)	105 (17)	330 (40)	6 (9)	8 (14)	4 (10)	90 (20)
C (13)	62 (9)	67 (10)	70 (10)	-7 (8)	21 (8)	20 (8)
Pt (2)	65 (1)	43 (1)	68 (1)	0	30 (1)	0
Cl (2)	90 (3)	78 (3)	74 (3)	1 (2)	38 (2)	2 (2)
S (2)	77 (3)	51 (2)	79 (3)	-8 (2)	32 (2)	-6 (2)
Br (2)	168 (2)	106 (2)	202 (2)	19 (2)	113 (2)	-19 (2)
C (14)	68 (11)	61 (11)	78 (12)	8 (10)	19 (9)	-3 (9)
C (15)	88 (13)	64 (12)	82 (13)	-6 (10)	39 (10)	-14 (10)
C (16)	135 (17)	48 (13)	121 (17)	7 (12)	71 (14)	14 (12)
C (17)	170 (20)	78 (16)	86 (17)	-31 (14)	51 (16)	-28 (15)
C (18)	160 (20)	84 (18)	110 (20)	-47 (15)	34 (16)	-14 (15)
C (19)	106 (14)	54 (12)	101 (15)	6 (11)	36 (12)	-4 (11)
C (20)	99 (16)	70 (13)	127 (15)	-22 (11)	59 (12)	-14 (12)
C (21)	131 (17)	67 (13)	107 (13)	-14 (10)	80 (13)	3 (12)
C (22)	77 (16)	150 (20)	148 (18)	-39 (16)	58 (14)	-60 (15)
C (23)	79 (16)	170 (30)	200 (20)	10 (20)	32 (15)	57 (19)
C (24)	280 (40)	63 (16)	240 (30)	6 (16)	160 (30)	-20 (20)
C (25)	39 (12)	260 (40)	290 (30)	-130 (30)	82 (17)	-68 (18)
C (26)	72 (11)	71 (11)	100 (12)	-16 (9)	46 (9)	-19 (9)
F (6)	131 (8)	57 (6)	103 (7)	16 (5)	32 (6)	5 (5)
F (7)	199 (12)	56 (7)	190 (11)	0 (7)	75 (9)	1 (7)
F (8)	240 (14)	104 (9)	175 (11)	-75 (8)	74 (10)	-42 (9)
F (9)	242 (14)	170 (12)	103 (9)	-56 (9)	9 (9)	-43 (10)
F (10)	161 (10)	100 (9)	102 (8)	-1 (6)	-15 (7)	-10 (7)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2-\text{Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (9).

	x	y	z	U(eq)
H(9)	6653	8916	6123	80
H(10)	6913	10124	6592	80
H(11)	6550	11198	5857	80
H(12)	5806	11077	4835	80
H(13A)	4884	10298	4014	80
H(13B)	4995	9338	4024	80
H(22)	1412	6755	7282	80
H(23)	955	8032	6907	80
H(24)	1618	9069	6899	80
H(25)	2649	9128	7149	80
H(26A)	3769	7383	8031	80
H(26B)	3746	8350	8074	80
H(28)	4975	6449	5801	80
H(29)	5443	5256	6382	80
H(30)	4961	3984	5979	80
H(31)	4011	3906	4994	80
H(32)	3543	5100	4413	80
H(33A)	3942	6835	5240	80
H(33B)	3568	6522	4515	80
H(33C)	4312	6864	4760	80

Complejo  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (9) (segundo cristal)

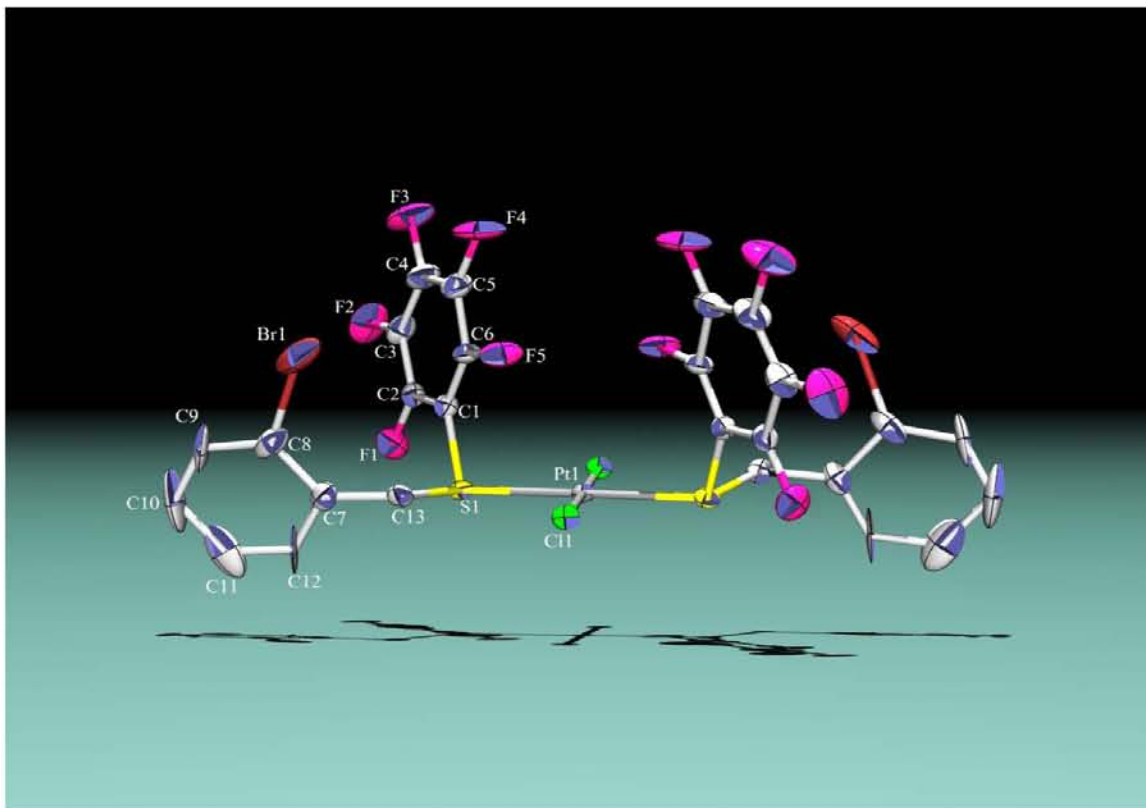


Figura A.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el complejo  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)\text{-2-Br}\}_2\text{Cl}_2]$  (9) polimorfo.

Table 1. Crystal data and structure refinement for 03mmd265.

Identification code	03MMD265
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>10</sub> Pt S <sub>2</sub>
Formula weight	1004.29
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 12.981(2) Å    alpha = 89.467(3) deg. b = 13.248(2) Å    beta = 78.970(3) deg. c = 18.355(3) Å    gamma = 75.116(3) deg.
Volume	2991.6(8) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.230 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.760 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1888
Crystal size	0.202 x 0.174 x 0.064 mm
Theta range for data collection	1.59 to 32.70 deg.
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 20, -27 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	59248
Independent reflections	21378 [R(int) = 0.0705]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.6624 and 0.2586
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	21378 / 0 / 790
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.971
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0524
R indices (all data)	R1 = 0.1598, wR2 = 0.0615
Largest diff. peak and hole	2.884 and -1.201 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for  $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2\text{-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pt (1)	4047 (1)	7473 (1)	3306 (1)	47 (1)
Br (1)	8793 (1)	6524 (1)	2028 (1)	101 (1)
Br (2)	-56 (1)	7375 (1)	4842 (1)	129 (1)
Cl (1)	3286 (1)	9101 (1)	2930 (1)	64 (1)
Cl (2)	4864 (1)	5894 (1)	3727 (1)	65 (1)
S (1)	5268 (1)	7304 (1)	2209 (1)	50 (1)
S (2)	2751 (1)	7542 (1)	4350 (1)	52 (1)
F (1)	6493 (3)	7763 (3)	3363 (2)	105 (1)
F (2)	7602 (4)	9186 (4)	3326 (3)	159 (2)
F (3)	7647 (4)	10503 (4)	2230 (3)	199 (3)
F (4)	6569 (5)	10377 (3)	1118 (3)	190 (3)
F (5)	5520 (4)	8882 (3)	1111 (2)	106 (2)
F (6)	3048 (3)	6171 (3)	5593 (2)	82 (1)
F (7)	3729 (3)	6504 (3)	6837 (2)	108 (2)
F (8)	4401 (3)	8226 (3)	7009 (2)	112 (2)
F (9)	4465 (3)	9600 (3)	5907 (2)	101 (1)
F (10)	3768 (3)	9282 (2)	4683 (2)	76 (1)
C (1)	5974 (5)	8274 (4)	2243 (4)	55 (2)
C (2)	6513 (6)	8402 (5)	2802 (4)	71 (2)
C (3)	7072 (7)	9142 (8)	2752 (6)	122 (4)
C (4)	7104 (11)	9792 (8)	2212 (8)	144 (6)
C (5)	6568 (8)	9725 (7)	1656 (6)	112 (4)
C (6)	6018 (6)	8954 (6)	1672 (4)	77 (2)
C (7)	7105 (5)	6015 (4)	1392 (3)	54 (2)
C (8)	8143 (6)	6153 (4)	1268 (4)	62 (2)
C (9)	8780 (6)	6014 (5)	563 (4)	70 (2)
C (10)	8398 (6)	5753 (5)	-18 (4)	79 (2)
C (11)	7347 (7)	5643 (5)	84 (4)	74 (2)
C (12)	6723 (5)	5782 (4)	763 (4)	62 (2)
C (13)	6374 (5)	6143 (4)	2143 (3)	55 (2)
C (14)	3365 (4)	7738 (4)	5101 (3)	47 (2)
C (15)	3392 (5)	7031 (5)	5674 (4)	58 (2)
C (16)	3749 (6)	7181 (6)	6296 (4)	69 (2)
C (17)	4090 (6)	8048 (7)	6378 (4)	83 (2)
C (18)	4113 (5)	8747 (6)	5826 (4)	69 (2)
C (19)	3757 (5)	8577 (5)	5209 (4)	56 (2)
C (20)	953 (5)	8848 (5)	5232 (4)	60 (2)
C (21)	214 (6)	8289 (5)	5467 (4)	82 (2)
C (22)	-388 (6)	8415 (5)	6176 (4)	88 (2)
C (23)	-206 (7)	9128 (7)	6633 (4)	109 (3)
C (24)	513 (8)	9717 (6)	6415 (6)	112 (3)
C (25)	1061 (6)	9590 (6)	5739 (4)	81 (3)
Br (2B)	1409 (6)	10434 (6)	5636 (4)	101 (3)
C (26)	1659 (5)	8724 (4)	4460 (3)	59 (2)
Pt (2)	2472 (1)	6493 (1)	2187 (1)	47 (1)
Br (3)	3104 (1)	1939 (1)	2546 (1)	84 (1)
Br (4)	-251 (2)	10650 (4)	1245 (4)	150 (3)
Br (4B)	-217 (3)	10011 (8)	697 (5)	167 (3)

C1 (3)	4036 (1)	5465 (1)	1490 (1)	64 (1)
C1 (4)	837 (1)	7460 (1)	2838 (1)	67 (1)
S (3)	2311 (1)	5314 (1)	3089 (1)	53 (1)
S (4)	2794 (1)	7803 (1)	1423 (1)	52 (1)
F (11)	1940 (3)	4232 (3)	1750 (2)	86 (1)
F (12)	244 (4)	3455 (4)	1677 (2)	136 (2)
F (13)	-1357 (4)	3608 (4)	2855 (3)	163 (2)
F (14)	-1260 (4)	4550 (4)	4127 (3)	189 (3)
F (15)	455 (4)	5233 (3)	4224 (2)	125 (2)
F (16)	4517 (3)	7681 (3)	113 (2)	91 (1)
F (17)	4547 (4)	7209 (3)	-1295 (2)	128 (2)
F (18)	2806 (4)	6711 (3)	-1661 (2)	143 (2)
F (19)	1062 (4)	6712 (3)	-628 (2)	113 (2)
F (20)	1019 (3)	7187 (3)	790 (2)	85 (1)
C (27)	1242 (5)	4753 (4)	2986 (3)	58 (2)
C (28)	1142 (6)	4292 (5)	2340 (4)	65 (2)
C (29)	306 (7)	3898 (6)	2290 (5)	84 (2)
C (30)	-515 (8)	3979 (7)	2894 (6)	104 (3)
C (31)	-458 (7)	4418 (7)	3519 (5)	103 (3)
C (32)	388 (7)	4816 (5)	3586 (4)	81 (2)
C (33)	3317 (5)	3454 (4)	3582 (3)	54 (2)
C (34)	3162 (5)	2461 (4)	3475 (3)	62 (2)
C (35)	3098 (6)	1811 (5)	4066 (4)	79 (2)
C (36)	3144 (6)	2142 (5)	4756 (4)	89 (2)
C (37)	3290 (5)	3115 (5)	4877 (3)	79 (2)
C (38)	3375 (5)	3771 (4)	4277 (3)	66 (2)
C (39)	3447 (4)	4174 (4)	2956 (3)	54 (2)
C (40)	2761 (5)	7455 (4)	495 (3)	50 (2)
C (41)	3659 (6)	7445 (5)	-60 (4)	67 (2)
C (42)	3646 (8)	7205 (6)	-784 (4)	83 (3)
C (43)	2799 (9)	6958 (6)	-964 (4)	89 (3)
C (44)	1901 (8)	6960 (5)	-438 (4)	83 (3)
C (45)	1890 (6)	7209 (4)	279 (4)	58 (2)
C (46)	1920 (6)	9845 (5)	1151 (3)	67 (2)
C (47)	1182 (7)	10527 (6)	877 (5)	146 (4)
C (48)	1408 (9)	11284 (9)	425 (7)	208 (7)
C (49)	2378 (10)	11474 (6)	326 (6)	148 (5)
C (50)	3162 (7)	10865 (6)	628 (4)	100 (3)
C (51)	2917 (7)	10053 (5)	1043 (4)	87 (3)
C (52)	1684 (5)	8965 (4)	1611 (3)	66 (2)

---



Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for [Pt{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-2-Br}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (9).

---

Pt(1)-S(2)	2.2807(15)
Pt(1)-S(1)	2.2859(14)
Pt(1)-Cl(2)	2.2891(14)
Pt(1)-Cl(1)	2.2905(14)
Br(1)-C(8)	1.892(6)
Br(2)-C(21)	1.816(7)
S(1)-C(1)	1.768(6)
S(1)-C(13)	1.802(5)
S(2)-C(14)	1.770(5)
S(2)-C(26)	1.805(5)
F(1)-C(2)	1.327(7)
F(2)-C(3)	1.373(10)
F(3)-C(4)	1.319(10)
F(4)-C(5)	1.306(10)
F(5)-C(6)	1.333(7)
F(6)-C(15)	1.346(6)
F(7)-C(16)	1.334(6)
F(8)-C(17)	1.340(7)
F(9)-C(18)	1.342(7)
F(10)-C(19)	1.338(6)
C(1)-C(6)	1.378(8)
C(1)-C(2)	1.382(8)
C(2)-C(3)	1.355(9)
C(3)-C(4)	1.307(13)
C(4)-C(5)	1.355(13)
C(5)-C(6)	1.386(10)
C(7)-C(8)	1.381(7)
C(7)-C(12)	1.406(7)
C(7)-C(13)	1.502(7)
C(8)-C(9)	1.382(7)
C(9)-C(10)	1.342(8)
C(10)-C(11)	1.386(8)
C(11)-C(12)	1.336(7)
C(14)-C(19)	1.366(7)
C(14)-C(15)	1.402(7)
C(15)-C(16)	1.347(8)
C(16)-C(17)	1.352(9)
C(17)-C(18)	1.367(9)
C(18)-C(19)	1.343(8)
C(20)-C(21)	1.362(8)
C(20)-C(25)	1.412(8)
C(20)-C(26)	1.517(7)
C(21)-C(22)	1.372(8)
C(22)-C(23)	1.364(9)
C(23)-C(24)	1.366(9)
C(24)-C(25)	1.295(9)
C(24)-Br(2B)	2.050(12)
C(25)-Br(2B)	1.308(10)
Pt(2)-S(3)	2.2814(13)
Pt(2)-Cl(3)	2.2866(15)
Pt(2)-Cl(4)	2.2878(16)
Pt(2)-S(4)	2.2930(13)
Br(3)-C(34)	1.869(6)

Br (4) -C (47)	1.819 (8)
Br (4B) -C (47)	2.178 (11)
S (3) -C (27)	1.774 (6)
S (3) -C (39)	1.800 (5)
S (4) -C (40)	1.780 (6)
S (4) -C (52)	1.802 (5)
F (11) -C (28)	1.335 (6)
F (12) -C (29)	1.300 (7)
F (13) -C (30)	1.322 (8)
F (14) -C (31)	1.350 (8)
F (15) -C (32)	1.327 (7)
F (16) -C (41)	1.325 (7)
F (17) -C (42)	1.353 (8)
F (18) -C (43)	1.320 (7)
F (19) -C (44)	1.323 (8)
F (20) -C (45)	1.330 (6)
C (27) -C (28)	1.382 (7)
C (27) -C (32)	1.390 (8)
C (28) -C (29)	1.337 (8)
C (29) -C (30)	1.366 (10)
C (30) -C (31)	1.315 (10)
C (31) -C (32)	1.359 (9)
C (33) -C (38)	1.368 (7)
C (33) -C (34)	1.403 (7)
C (33) -C (39)	1.500 (6)
C (34) -C (35)	1.381 (7)
C (35) -C (36)	1.363 (7)
C (36) -C (37)	1.376 (7)
C (37) -C (38)	1.401 (7)
C (40) -C (45)	1.380 (7)
C (40) -C (41)	1.390 (8)
C (41) -C (42)	1.375 (9)
C (42) -C (43)	1.324 (10)
C (43) -C (44)	1.363 (10)
C (44) -C (45)	1.357 (8)
C (46) -C (47)	1.311 (9)
C (46) -C (51)	1.369 (8)
C (46) -C (52)	1.494 (7)
C (47) -C (48)	1.350 (10)
C (48) -C (49)	1.325 (12)
C (49) -C (50)	1.334 (10)
C (50) -C (51)	1.381 (8)
S (2) -Pt (1) -S (1)	174.56 (5)
S (2) -Pt (1) -Cl (2)	84.10 (5)
S (1) -Pt (1) -Cl (2)	95.03 (5)
S (2) -Pt (1) -Cl (1)	95.73 (5)
S (1) -Pt (1) -Cl (1)	85.47 (5)
Cl (2) -Pt (1) -Cl (1)	176.37 (6)
C (1) -S (1) -C (13)	100.2 (3)
C (1) -S (1) -Pt (1)	106.5 (2)
C (13) -S (1) -Pt (1)	112.70 (17)
C (14) -S (2) -C (26)	99.8 (3)
C (14) -S (2) -Pt (1)	105.57 (19)
C (26) -S (2) -Pt (1)	113.61 (19)
C (6) -C (1) -C (2)	116.2 (6)
C (6) -C (1) -S (1)	118.9 (6)

C (2) -C (1) -S (1)	124.9 (5)
F (1) -C (2) -C (3)	122.1 (9)
F (1) -C (2) -C (1)	118.2 (6)
C (3) -C (2) -C (1)	119.6 (8)
C (4) -C (3) -C (2)	123.9 (11)
C (4) -C (3) -F (2)	121.1 (11)
C (2) -C (3) -F (2)	114.9 (11)
C (3) -C (4) -F (3)	118.9 (14)
C (3) -C (4) -C (5)	119.3 (11)
F (3) -C (4) -C (5)	121.8 (13)
F (4) -C (5) -C (4)	120.5 (11)
F (4) -C (5) -C (6)	120.8 (11)
C (4) -C (5) -C (6)	118.7 (11)
F (5) -C (6) -C (1)	119.9 (7)
F (5) -C (6) -C (5)	117.9 (8)
C (1) -C (6) -C (5)	122.2 (8)
C (8) -C (7) -C (12)	116.6 (6)
C (8) -C (7) -C (13)	123.6 (6)
C (12) -C (7) -C (13)	119.7 (6)
C (9) -C (8) -C (7)	120.9 (6)
C (9) -C (8) -Br (1)	115.6 (6)
C (7) -C (8) -Br (1)	123.5 (5)
C (10) -C (9) -C (8)	120.5 (7)
C (9) -C (10) -C (11)	120.0 (7)
C (12) -C (11) -C (10)	119.9 (7)
C (11) -C (12) -C (7)	122.0 (6)
C (7) -C (13) -S (1)	111.0 (4)
C (19) -C (14) -C (15)	115.1 (5)
C (19) -C (14) -S (2)	125.6 (5)
C (15) -C (14) -S (2)	119.1 (5)
F (6) -C (15) -C (16)	119.3 (6)
F (6) -C (15) -C (14)	118.2 (6)
C (16) -C (15) -C (14)	122.5 (6)
F (7) -C (16) -C (15)	120.4 (8)
F (7) -C (16) -C (17)	120.4 (7)
C (15) -C (16) -C (17)	119.1 (7)
F (8) -C (17) -C (18)	119.8 (8)
F (8) -C (17) -C (16)	119.5 (8)
C (18) -C (17) -C (16)	120.7 (7)
F (9) -C (18) -C (19)	120.6 (7)
F (9) -C (18) -C (17)	120.4 (7)
C (19) -C (18) -C (17)	119.0 (7)
F (10) -C (19) -C (18)	117.8 (6)
F (10) -C (19) -C (14)	118.7 (6)
C (18) -C (19) -C (14)	123.5 (6)
C (21) -C (20) -C (25)	117.6 (6)
C (21) -C (20) -C (26)	124.0 (7)
C (25) -C (20) -C (26)	118.3 (6)
C (20) -C (21) -C (22)	121.8 (7)
C (20) -C (21) -Br (2)	121.3 (6)
C (22) -C (21) -Br (2)	116.8 (6)
C (23) -C (22) -C (21)	116.4 (7)
C (22) -C (23) -C (24)	123.5 (9)
C (25) -C (24) -C (23)	118.7 (9)
C (25) -C (24) -Br (2B)	38.3 (6)
C (23) -C (24) -Br (2B)	153.3 (8)
Br (2B) -C (25) -C (24)	103.9 (9)

Br (2B) -C (25) -C (20)	131.5 (8)
C (24) -C (25) -C (20)	121.9 (9)
C (25) -Br (2B) -C (24)	37.8 (4)
C (20) -C (26) -S (2)	111.7 (4)
S (3) -Pt (2) -Cl (3)	95.12 (5)
S (3) -Pt (2) -Cl (4)	84.70 (5)
Cl (3) -Pt (2) -Cl (4)	175.70 (6)
S (3) -Pt (2) -S (4)	169.46 (5)
Cl (3) -Pt (2) -S (4)	85.73 (5)
Cl (4) -Pt (2) -S (4)	95.24 (5)
C (27) -S (3) -C (39)	100.9 (3)
C (27) -S (3) -Pt (2)	108.69 (19)
C (39) -S (3) -Pt (2)	112.84 (17)
C (40) -S (4) -C (52)	101.5 (3)
C (40) -S (4) -Pt (2)	109.44 (18)
C (52) -S (4) -Pt (2)	111.43 (18)
C (28) -C (27) -C (32)	115.4 (6)
C (28) -C (27) -S (3)	125.6 (5)
C (32) -C (27) -S (3)	118.9 (6)
F (11) -C (28) -C (29)	119.8 (7)
F (11) -C (28) -C (27)	117.0 (6)
C (29) -C (28) -C (27)	123.1 (7)
F (12) -C (29) -C (28)	121.7 (8)
F (12) -C (29) -C (30)	119.0 (8)
C (28) -C (29) -C (30)	119.3 (8)
C (31) -C (30) -F (13)	120.0 (10)
C (31) -C (30) -C (29)	119.6 (9)
F (13) -C (30) -C (29)	120.4 (9)
C (30) -C (31) -C (32)	122.1 (9)
C (30) -C (31) -F (14)	122.3 (10)
C (32) -C (31) -F (14)	115.5 (9)
F (15) -C (32) -C (31)	121.8 (8)
F (15) -C (32) -C (27)	117.8 (8)
C (31) -C (32) -C (27)	120.4 (7)
C (38) -C (33) -C (34)	119.1 (5)
C (38) -C (33) -C (39)	118.7 (5)
C (34) -C (33) -C (39)	122.1 (5)
C (35) -C (34) -C (33)	119.7 (6)
C (35) -C (34) -Br (3)	117.7 (5)
C (33) -C (34) -Br (3)	122.6 (4)
C (36) -C (35) -C (34)	120.5 (6)
C (35) -C (36) -C (37)	121.0 (6)
C (36) -C (37) -C (38)	118.8 (6)
C (33) -C (38) -C (37)	120.9 (6)
C (33) -C (39) -S (3)	110.3 (4)
C (45) -C (40) -C (41)	117.0 (6)
C (45) -C (40) -S (4)	124.4 (5)
C (41) -C (40) -S (4)	118.6 (6)
F (16) -C (41) -C (42)	120.4 (7)
F (16) -C (41) -C (40)	119.7 (7)
C (42) -C (41) -C (40)	119.9 (7)
C (43) -C (42) -F (17)	122.1 (9)
C (43) -C (42) -C (41)	121.1 (8)
F (17) -C (42) -C (41)	116.8 (9)
C (42) -C (43) -F (18)	120.4 (10)
C (42) -C (43) -C (44)	120.8 (8)
F (18) -C (43) -C (44)	118.8 (9)

F(19)-C(44)-C(45)	120.9(9)
F(19)-C(44)-C(43)	120.0(8)
C(45)-C(44)-C(43)	119.1(8)
F(20)-C(45)-C(44)	118.5(7)
F(20)-C(45)-C(40)	119.4(6)
C(44)-C(45)-C(40)	122.1(7)
C(47)-C(46)-C(51)	114.7(7)
C(47)-C(46)-C(52)	123.5(8)
C(51)-C(46)-C(52)	121.5(7)
C(46)-C(47)-C(48)	123.4(9)
C(46)-C(47)-Br(4)	119.6(6)
C(48)-C(47)-Br(4)	115.9(7)
C(46)-C(47)-Br(4B)	116.4(7)
C(48)-C(47)-Br(4B)	113.9(8)
Br(4)-C(47)-Br(4B)	36.8(2)
C(49)-C(48)-C(47)	120.3(11)
C(48)-C(49)-C(50)	120.0(10)
C(49)-C(50)-C(51)	117.6(9)
C(46)-C(51)-C(50)	123.1(8)
C(46)-C(52)-S(4)	111.8(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  
 $[\text{Pt}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{SC}_6\text{F}_5)-2\text{-Br}\}_2\text{Cl}_2]$ . 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
Pt (1)	54 (1)	46 (1)	42 (1)	2 (1)	-5 (1)	-18 (1)
Br (1)	74 (1)	118 (1)	109 (1)	-6 (1)	-34 (1)	-12 (1)
Br (2)	127 (1)	158 (1)	112 (1)	-60 (1)	32 (1)	-95 (1)
Cl (1)	80 (1)	53 (1)	51 (1)	9 (1)	-5 (1)	-9 (1)
Cl (2)	74 (1)	53 (1)	61 (1)	11 (1)	-4 (1)	-10 (1)
S (1)	55 (1)	52 (1)	44 (1)	1 (1)	-6 (1)	-19 (1)
S (2)	53 (1)	54 (1)	53 (1)	5 (1)	-7 (1)	-21 (1)
F (1)	114 (4)	150 (4)	69 (3)	-2 (3)	-36 (3)	-54 (3)
F (2)	128 (5)	207 (5)	169 (5)	-74 (4)	-9 (4)	-104 (4)
F (3)	154 (5)	143 (4)	288 (7)	-103 (4)	87 (5)	-110 (4)
F (4)	234 (7)	96 (4)	201 (6)	44 (4)	79 (5)	-62 (4)
F (5)	138 (4)	106 (3)	74 (3)	41 (3)	-6 (3)	-43 (3)
F (6)	93 (3)	75 (3)	75 (3)	24 (2)	-3 (2)	-27 (2)
F (7)	117 (4)	128 (3)	56 (2)	30 (2)	-11 (2)	4 (3)
F (8)	101 (4)	158 (4)	66 (3)	-30 (3)	-27 (3)	-6 (3)
F (9)	99 (4)	104 (3)	111 (3)	-28 (3)	-28 (3)	-41 (3)
F (10)	95 (3)	65 (2)	84 (3)	16 (2)	-25 (2)	-43 (2)
C (1)	53 (5)	56 (4)	55 (4)	-3 (3)	0 (4)	-21 (3)
C (2)	67 (5)	72 (5)	76 (6)	-23 (4)	-1 (5)	-30 (4)
C (3)	76 (7)	147 (9)	150 (10)	-107 (7)	12 (7)	-59 (7)
C (4)	149 (12)	74 (7)	196 (16)	-38 (8)	66 (10)	-78 (8)
C (5)	113 (9)	67 (6)	140 (10)	-10 (7)	46 (7)	-46 (6)
C (6)	82 (6)	78 (5)	61 (5)	-10 (5)	14 (5)	-24 (5)
C (7)	49 (5)	47 (4)	63 (5)	10 (3)	-3 (4)	-15 (3)
C (8)	67 (5)	56 (4)	58 (5)	4 (3)	-19 (4)	-2 (4)
C (9)	58 (5)	60 (4)	87 (6)	17 (4)	-8 (5)	-8 (4)
C (10)	74 (6)	70 (5)	71 (5)	16 (4)	15 (5)	-2 (5)
C (11)	91 (7)	67 (4)	68 (5)	7 (4)	-22 (5)	-20 (5)
C (12)	59 (5)	68 (4)	54 (4)	0 (4)	15 (4)	-25 (4)
C (13)	68 (5)	45 (3)	55 (4)	9 (3)	-11 (4)	-21 (3)
C (14)	46 (4)	53 (4)	43 (4)	3 (3)	-8 (3)	-16 (3)
C (15)	45 (5)	54 (4)	67 (5)	5 (4)	-3 (4)	-4 (3)
C (16)	58 (5)	95 (6)	39 (4)	9 (4)	-9 (4)	5 (4)
C (17)	74 (6)	116 (7)	52 (5)	-26 (5)	-9 (4)	-15 (5)
C (18)	53 (5)	84 (6)	70 (5)	-13 (5)	-7 (4)	-20 (4)
C (19)	56 (5)	55 (4)	55 (4)	1 (4)	-7 (4)	-16 (4)
C (20)	50 (5)	65 (4)	60 (5)	4 (4)	-4 (4)	-10 (4)
C (21)	80 (6)	96 (6)	70 (5)	4 (4)	-4 (5)	-31 (5)
C (22)	88 (7)	89 (6)	72 (5)	9 (5)	16 (5)	-21 (5)
C (23)	81 (8)	134 (8)	78 (6)	-27 (6)	-5 (6)	26 (6)
C (24)	88 (8)	105 (7)	147 (10)	-44 (7)	-56 (7)	-5 (6)
C (25)	45 (5)	98 (6)	64 (5)	0 (5)	25 (4)	18 (4)
C (26)	59 (5)	62 (4)	64 (4)	13 (3)	-32 (4)	-16 (4)
Pt (2)	57 (1)	45 (1)	40 (1)	8 (1)	-9 (1)	-20 (1)
Br (3)	110 (1)	64 (1)	84 (1)	3 (1)	-25 (1)	-32 (1)
Br (4)	66 (1)	144 (3)	209 (5)	99 (3)	3 (2)	1 (1)
Br (4B)	102 (2)	225 (5)	169 (4)	62 (5)	-53 (2)	-16 (3)
Cl (3)	61 (1)	60 (1)	66 (1)	12 (1)	1 (1)	-17 (1)
Cl (4)	72 (1)	59 (1)	60 (1)	7 (1)	3 (1)	-12 (1)
S (3)	74 (1)	48 (1)	43 (1)	9 (1)	-12 (1)	-24 (1)

S (4)	63 (1)	48 (1)	47 (1)	9 (1)	-11 (1)	-20 (1)
F (11)	92 (3)	127 (3)	51 (2)	-7 (2)	-9 (2)	-55 (3)
F (12)	144 (5)	207 (5)	105 (4)	7 (3)	-51 (3)	-111 (4)
F (13)	112 (4)	224 (6)	193 (5)	38 (4)	-36 (4)	-112 (4)
F (14)	149 (5)	253 (6)	163 (5)	-9 (4)	66 (4)	-121 (5)
F (15)	163 (5)	145 (4)	70 (3)	-23 (3)	36 (3)	-90 (4)
F (16)	74 (3)	103 (3)	91 (3)	8 (2)	9 (3)	-34 (3)
F (17)	150 (5)	115 (3)	81 (3)	-3 (3)	49 (3)	-22 (3)
F (18)	231 (6)	154 (4)	47 (3)	-4 (3)	-29 (3)	-55 (4)
F (19)	143 (5)	135 (4)	83 (3)	-3 (3)	-63 (3)	-48 (3)
F (20)	66 (3)	122 (3)	77 (3)	5 (2)	-12 (2)	-42 (3)
C (27)	71 (5)	57 (4)	47 (4)	14 (3)	-8 (4)	-22 (4)
C (28)	62 (6)	79 (5)	55 (5)	14 (4)	-16 (4)	-18 (4)
C (29)	83 (7)	124 (7)	76 (6)	21 (5)	-38 (6)	-65 (6)
C (30)	96 (8)	136 (8)	112 (8)	43 (7)	-32 (7)	-79 (7)
C (31)	70 (7)	131 (8)	106 (8)	21 (6)	20 (6)	-52 (6)
C (32)	107 (7)	84 (5)	56 (5)	3 (4)	1 (5)	-45 (5)
C (33)	61 (5)	58 (4)	48 (4)	16 (3)	-16 (3)	-21 (4)
C (34)	57 (5)	56 (4)	72 (5)	24 (4)	-14 (4)	-14 (4)
C (35)	108 (7)	59 (4)	78 (5)	28 (4)	-23 (5)	-32 (4)
C (36)	93 (6)	84 (6)	85 (6)	47 (5)	-10 (5)	-25 (5)
C (37)	108 (7)	78 (5)	49 (4)	7 (4)	-20 (4)	-19 (5)
C (38)	85 (6)	60 (4)	60 (4)	16 (4)	-23 (4)	-25 (4)
C (39)	55 (4)	53 (4)	60 (4)	9 (3)	-18 (3)	-22 (3)
C (40)	57 (5)	43 (3)	48 (4)	19 (3)	-11 (4)	-10 (3)
C (41)	69 (6)	63 (4)	69 (5)	18 (4)	-6 (5)	-23 (4)
C (42)	106 (8)	73 (5)	46 (5)	-1 (4)	24 (5)	-10 (5)
C (43)	154 (10)	75 (5)	41 (5)	4 (4)	-24 (6)	-29 (6)
C (44)	136 (9)	69 (5)	62 (6)	13 (4)	-51 (6)	-32 (5)
C (45)	73 (6)	53 (4)	48 (4)	11 (3)	-11 (4)	-18 (4)
C (46)	88 (6)	55 (4)	49 (4)	3 (3)	1 (4)	-12 (5)
C (47)	87 (8)	107 (7)	191 (10)	109 (6)	38 (7)	21 (6)
C (48)	95 (10)	209 (13)	275 (14)	158 (10)	-9 (10)	16 (9)
C (49)	183 (13)	64 (6)	148 (9)	60 (5)	22 (9)	14 (7)
C (50)	114 (8)	84 (6)	103 (7)	15 (5)	6 (6)	-49 (6)
C (51)	141 (8)	53 (4)	79 (5)	29 (4)	-35 (6)	-36 (5)
C (52)	84 (6)	54 (4)	55 (4)	4 (3)	-3 (4)	-17 (4)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 03mmd265.

	x	y	z	U(eq)
H(9)	9480	6103	490	80
H(10)	8838	5646	-489	80
H(11)	7077	5473	-319	80
H(12)	6013	5722	822	80
H(13A)	6790	6185	2523	80
H(13B)	6085	5536	2232	80
H(22)	-893	8034	6336	80
H(23)	-592	9218	7121	80
H(24)	607	10200	6744	80
H(25)	1540	10000	5584	80
H(26A)	1961	9322	4371	80
H(26B)	1213	8709	4094	80
H(35)	3023	1142	3992	80
H(36)	3077	1705	5152	80
H(37)	3330	3334	5348	80
H(38)	3473	4430	4352	80
H(39A)	3492	3812	2489	80
H(39B)	4115	4384	2933	80
H(48)	881	11673	181	80
H(49)	2512	12032	46	80
H(50)	3850	10983	561	80
H(51)	3455	9627	1260	80
H(52A)	1032	8814	1508	80
H(52B)	1549	9174	2133	80