



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
ORGANOMETÁLICOS DE ESTAÑO Y LIGANTES TIOLATO
FLUORADOS: EXAMEN DE SU REACTIVIDAD FRENTE A
COMPUESTOS DEL GRUPO DEL PLATINO"

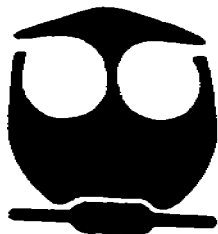
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

FABIOLA EDITH ESTUDIANTE NEGRETE



MÉXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Fabiola Edith
Estudiante Negrete

FECHA: 18-01-05

FIRMA: Fabiola estudiante

Jurado asignado:

Presidente: Dra: Martha Rodríguez Pérez.

Vocal: M.C: Graciela Müller Carrera.

Secretario: Dr: David Morales Morales.

Primer suplente: Dra: Lena Ruíz Azuara.

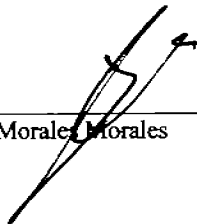
Segundo suplente: Dr: Jesús Gracia Mora.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Química, UNAM.

Laboratorio 3. Departamento de Química Inorgánica.

Asesor del tema:



Dr. David Morales Morales

Sustentante:



Fabiola Edith Estudiante Negrete

Agradecimientos

A mi familia y amigos:

En especial agradezco a mi Mamá la educación, dedicación y el cariño que me ha brindado.

A mis hermanos América, Ramón y Manuel Alfonso su guía, consejos y enseñanzas.

A Manuel Ramírez su apoyo y cariño.

A Francisco mi compañero, el amor y todo lo que hemos compartido.

A Sergio Mimbrera por su amistad invaluable.

A Paula, Edna, Sandra, Erika, Maricela, Francisco y Rafael por ser mis grandes amigos.

Al Dr. David Morales Morales por su asesoría, apoyo y comprensión.

Finalmente agradezco a CONACYT por la beca otorgada a través del proyecto J 41206-Q.

Índice.....	1
Índice de esquemas.....	4
Índice de figuras.....	4
Índice de tablas.....	6
Abreviaturas empleadas.....	7
Resumen.....	8

Capítulo 1

Introducción.....	1
-------------------	---

Capítulo 2

Antecedentes.....	6
-------------------	---

Capítulo 3

Compuestos tiofenolato de estaño: $[\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ I y $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ II.

3.1. Introducción.....	11
3.2. Resultados y discusión.....	11
3.2.1. Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{19}F , ^{119}Sn).....	12
3.2.2. Espectrometría de masas FAB ⁺	15
3.2.3. Difracción de rayos X de los compuestos $[\text{Sn}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ I $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ II.....	16

Capítulo 4

Compuestos tiofenolato monometálicos de platino: $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III) y $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).

4.1. Introducción.....	27
4.2. Resultados y discusión.....	27
4.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo.....	27
4.2.2. Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{19}F , ^{31}P).....	30
4.2.3. Espectrometría de masas FAB ⁺	36
4.2.4. Difracción de rayos X de los compuestos $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III) y $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	40

Capítulo 5

Compuestos tiofenolato puenteados de paladio: $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V) y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (VI).

5.1. Introducción.....	45
5.2. Resultados y discusión.....	45
5.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo.....	45
5.2.2. Resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{19}F , ^{31}P).....	47
5.2.3. Espectrometría de masas FAB ⁺	53
5.2.4. Difracción de rayos X de los compuestos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V) y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (VI).....	57

Capítulo 6

Conclusiones.....	61
-------------------	----

Capítulo 7

Procedimiento experimental

7.1. Instrumentación.....	63
7.2. Reactivos y disolventes.....	63
7.3. Síntesis de los compuestos I y II.....	64
7.4. Síntesis de los compuestos III y IV.....	66
7.5. Síntesis de los compuestos V y VI.....	68

Apéndice

Datos de difracción de rayos X de los compuestos I, II, III, IV, V y VI.

Esquema 1. Reacción de sustitución para la síntesis del ligante tiolato de estaño.....	3
Esquema 2. Reacción de obtención de compuestos heterobimetálicos puenteados.....	3
Esquema 3. Reacción de obtención de compuestos tiolato monometálicos.....	4
Esquema 4. Reacción de transmetalación para la síntesis de compuestos tipo puente.....	4
Esquema 5. Patrón de fragmentación de los compuestos $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ I y $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ II	16
Esquema 6. Secuencia probable de fragmentación del compuesto <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).....	37
Esquema 6. Mecanismo de interconversión <i>syn-anti</i>	53
Esquema 7. Secuencia probable de fragmentación del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V).....	56
Figura 1. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).....	12
Figura 2. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25°C , 300 MHz del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).....	13
Figura 3. Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 112 MHz del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).....	14
Figura 4. Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).....	15
Figura 5. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).....	18
Figura 6. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).....	20
Figura 7. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).....	21
Figura 8. Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 112 MHz del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).....	22
Figura 9. Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).....	23

Figura 10. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).....	25
Figura 11. Espectro de I.R. del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III) mediante la técnica de pastilla KBr.....	29
Figura 12. Espectro de I.R. del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV) mediante la técnica de pastilla KBr.....	30
Figura 13. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).....	31
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	32
Figura 15. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz, del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).....	33
Figura 16. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz, del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	34
Figura 17. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz, del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).....	35
Figura 18. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz, del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	36
Figura 19. Espectro de masas FAB^+ del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).....	38
Figura 20. Espectro de masas FAB^+ del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	39
Figura 21. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).....	42
Figura 22. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	44
Figura 23. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V).....	46

Figura 24. Espectro de I.R para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (VI).....	47
Figura 25 . Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V).....	48
Figura 26. Espectro de ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (VI).....	49
Figura 27. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V).....	50
Figura 28. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz, del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (VI).....	51
Figura 29. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V).....	52
Figura 30. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (VI).....	53
Figura 31 . Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V).....	54
Figura 32. Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V).....	55
Figura 33. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V).....	59
Tabla 1. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).....	17
Tabla 2 . Distancia y ángulos de enlace del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).....	17
Tabla 3. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).....	24
Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).....	24
Tabla 5. Bandas de absorción en el I.R de los compuestos $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III) y $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	28
Tabla 6. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).....	41
Tabla 7. Distancia y ángulos de enlace del compuesto $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).....	41

Tabla 8. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	43
Tabla 9 . Distancia y ángulos de enlace del compuesto $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).....	43
Tabla 10. Espectro de I.R. para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V) y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]_2$ (VI).....	46
Tabla 11. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V).....	57
Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V).....	57

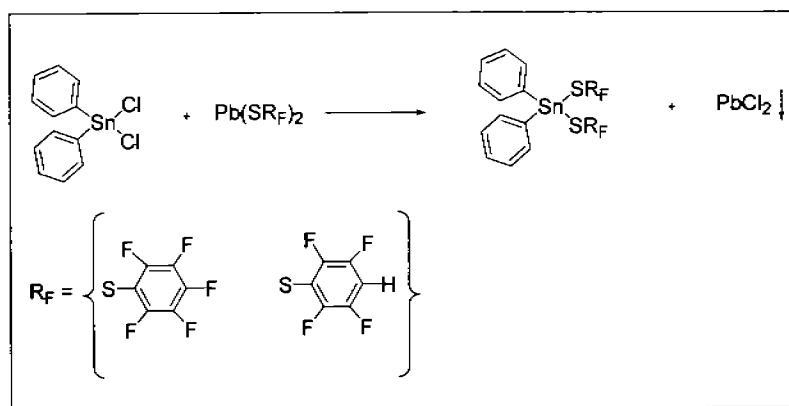
ABREVIATURAS

${}^7\text{SC}_6\text{F}_5$	Pentafluorotiofenolato
${}^7\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$	2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato
RMN ${}^1\text{H}$	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ${}^{31}\text{P}$ { ${}^1\text{H}$ }	Resonancia magnética nuclear de fósforo
RMN ${}^{119}\text{Sn}$ { ${}^1\text{H}$ }	Resonancia magnética nuclear de estaño
RMN ${}^{19}\text{F}$ { ${}^1\text{H}$ }	Resonancia magnética nuclear de fluor
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
m	Multiplete
dd	Doble de doble
dt	Doblete tripleteado
td	Triplete dobleteado
tt	Triplete tripleteado
a	Señal ancha
ppm	Partes por millón
Hz	Hertz
PM	Peso molecular
IR	Infrarrojo
v	Frecuencia
COD	1,5-ciclooctadieno
Ph	Fenilo
ml	Mililitros
mg	Miligramos
g	Gramos
°C	Grados centígrados
M	Molar
T.A.	Temperatura ambiente
J	Constante de acoplamiento
m/z	Relación masa-carga
δ	Desplazamiento químico
SR _F	${}^7\text{SC}_6\text{F}_5$ (Pentafluorotiofenolato);
SR _F	${}^7\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$ (2,3,5,6-tetrafluorotiofenolato)
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
PPh ₃	Trifenilfosfina
Δ	Calor
p	Página
FAB ⁺	Bombardero rápido de átomos
LDV	Línea doble de vacío
[M ⁺]	Ión molecular

RESUMEN

RESUMEN

Se sintetizaron siete compuestos: los tiofenolatos de estaño de fórmula $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I) y $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II), se obtuvieron a partir de la reacción de $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]$ con $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ y $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$. En un caso como resultado de la presencia de H_2O en el medio de reacción se obtuvo un cluster de estaño producto de la hidrólisis de la materia prima $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]$ (esquema 1), de fórmula $[\text{Sn}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Cl}_4\text{O}_2]$.



Esquema 1. Reacción de sustitución para la síntesis del ligante tiolato de estaño.

Por otro lado los compuestos monometálicos de platino de fórmula *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III) y *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV), se sintetizaron a partir de la reacción de $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I) y $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II) con *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Adicionalmente la síntesis de los compuestos $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V) y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (VI) se llevaron a cabo a través de la reacción de $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I) y $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II) con *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas de RMN nuclear de ^1H , ^{19}F , espectrometría de masas en el modo de bombardeo de átomos rápidos **Espect. Ms. FAB⁺** y espectroscopía de infrarrojo para los compuestos **III**, **IV**, **V** y **VI**. Para la caracterización de los compuestos **I** y **II** se empleó además RMN de ^{119}Sn , mientras que para los compuestos **III**, **IV**, **V** y **VI** adicionalmente se utilizó RMN de ^{31}P . Por medio de difracción de rayos-X de cristal único se determinó de manera inequívoca la estructura de los compuestos **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, además del cluster $[\text{Sn}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Cl}_4\text{O}_2]$ que fue publicado en la revista *Acta Cryst.* E60.

CAPÍTULO 1

Introducción

Introducción

Los principales objetivos que plantea esta tesis son el estudio de la química de ligantes fluoroariltiolados⁽¹⁾ del tipo SR_F y la síntesis y caracterización de compuestos metálicos conteniendo estos ligantes.

Una de las razones que motivaron el estudio de estos sistemas se debe a la gran importancia que los compuestos de coordinación azufrados han demostrado en sistemas sintéticos, catalíticos y biológicos⁽²⁾, además de la creciente participación de sus análogos fluorados en dichos sistemas. Por ejemplo, la hidrodesulfuración de hidrocarburos⁽³⁾, la fijación biológica del nitrógeno⁽⁴⁾ y la transferencia biológica de electrones⁽⁵⁾, que son procesos en los que participan compuestos con enlace metal-azufre.

Así mismo el paladio es un metal importante utilizado como catalizador en procesos industriales, de tal forma que se han empleado con gran aceptación compuestos de paladio en reacciones con eliminación de metano⁽⁶⁾, como catalizador en la hidroesterificación e hidrocarboxilación de olefinas⁽⁷⁾, en la formación de α -cetoácidos vía doble carbonilación de halogenuros orgánicos⁽⁸⁾, etc. El platino también forma compuestos que pueden presentar actividad catalítica como es el *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], el cual es empleado en algunos tratamientos de cáncer.

¹ R. Redón, H. Torrens, Z. Wang, D. Morales-Morales, J. Organomet. Chem. 2002, 654, 16.

² L. Thomas, A. Gupta, V. Gupta, J. Fluorine. Chem. 2003, 122, 207.

³ a) O. Weiser, S. Landa. Sulphide Catalysts: Their properties and applications, Pergamon Press, London 1973. b) C. Lee, G. Besenyeyi, B. James, D. Nelson, M. Lilga. J. Chem. Commun. 1985, 1175.

⁴ W. Orme-Johnson, L. Davis. Iron-Sulphur Proteins, Vol. 3, Chapter 2, Lovenberg, W, Academic Press, N.Y. 1977.

⁵ R. Holm, J. Ibers. Iron-Sulphur Proteins, Vol. 3, Chapter 7, Lovenger, W. Academic Press, N.Y. 1977.

⁶ B. Kellenger, S. Young, J. Stille. J. Am. Chem. Soc. 1995, 6105, 107.

⁷ C. Sucling. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991, 661.

⁸ M. Tanaka, T. Kobayashi, T. Sakura. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995, 837.

La química del paladio es caracterizada por el estado de oxidación +2, no obstante se ha encontrado que algunos compuestos de coordinación formados por este metal se encuentran en estados de oxidación de (0) y (+4). Los compuestos organometálicos de paladio⁽⁹⁾ (II) presentan una mayor reactividad en comparación con el platino, aunque existe una semejanza notable en la química de ambos metales.

De igual manera resultan los compuestos de estaño⁽¹⁰⁾ (IV) ya que también los complejos metal-azufre pueden simular sitios activos en metaloenzimas.

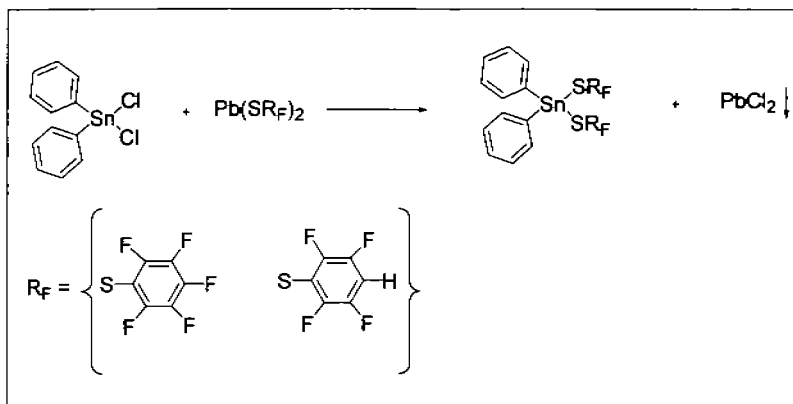
Por todo esto resulta de gran interés estudiar la química de especies monometálicas y bimetálicas con metales del grupo del platino con ligantes donadores como los fluorotiofenolatos⁽¹¹⁾ ya que permiten estabilizar sistemas poco comunes y sintetizar especies mono y bimetálicas a diferencia de tiolatos más básicos que por lo regular generan polímeros.

La fuerte tendencia de los ligantes tiolato para formar puentes hacia un segundo centro metálico llevó a la idea de obtener compuestos bimetálicos heteronucleares Sn-M, M = Ni, Pd, Pt; planteándose entonces las siguientes reacciones (Esquema 1 y 2), sin embargo la hipótesis propuesta no se cumple y en su lugar se obtuvieron compuestos mononucleares para el caso el platino (Esquema 3) y compuestos diméricos homobimetálicos para el caso del paladio (Esquema 4).

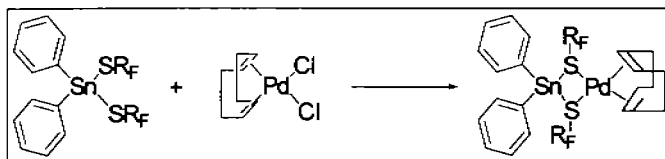
⁹ G. Balme, C. Bosshart, N. Monteiro, *Eur. J. Org. Chem.* 2003, 4101.

¹⁰ Y. Akarawa. *Chemistry of tin*, edited by P. J. Smith. London: Blackie Academic and Professional, 1998, 388.

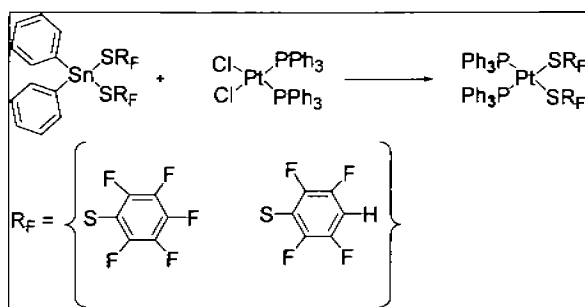
¹¹ J. R. Dilworth, P. Arnold, D. Morales, Y. L. Wong, Y. Zhag. *The Chemistry and applications of complexes with sulphur ligands*, pag. 217. In *modern coordination chemistry. The legacy of Joseph Chatt*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K, 2002.



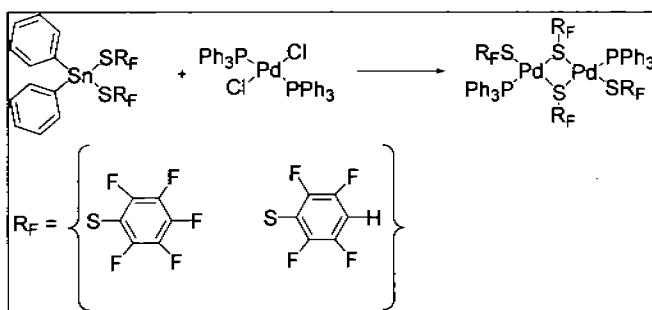
Esquema 1. Reacción de sustitución para la síntesis del ligante tiolato de estaño



Esquema 2. Reacción de obtención de compuestos heterobimetálicos puenteados.



Esquema 3. Reacción de obtención de compuestos tiolato monometálicos.



Esquema 4. Reacción de transmetalación para la síntesis de compuestos tipo puente.

De esta forma los objetivos que se establecen para esta investigación son los siguientes:

- ❖ Síntesis y caracterización de compuestos de estaño con ligantes benceno tiolato fluorados.

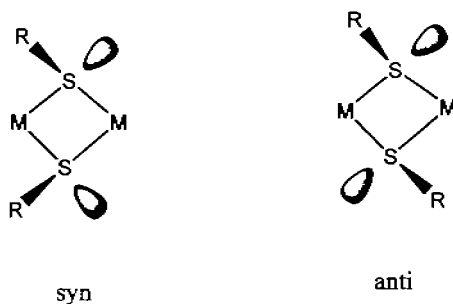
- ❖ Examinar la reactividad de los compuestos $(C_6H_5)_2SnSR_F$ frente a compuestos de metales de transición del grupo del platino.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

Antecedentes

Existen varios complejos en los que el azufre actúa como ligante, aunque es muy común que su acción produzca complejos insolubles (polímeros); son innumerables los compuestos formados por tioles alquílicos o arílicos del tipo $M-SR^{(12)}$. Tanto el SH como el SR forman por lo general puentes $\mu_2^{(13)}$.



Se pueden obtener isómeros en configuración *syn* ó *anti*, y puede que haya isomerización *syn*→*anti* por medio de un mecanismo de apertura de los puentes.

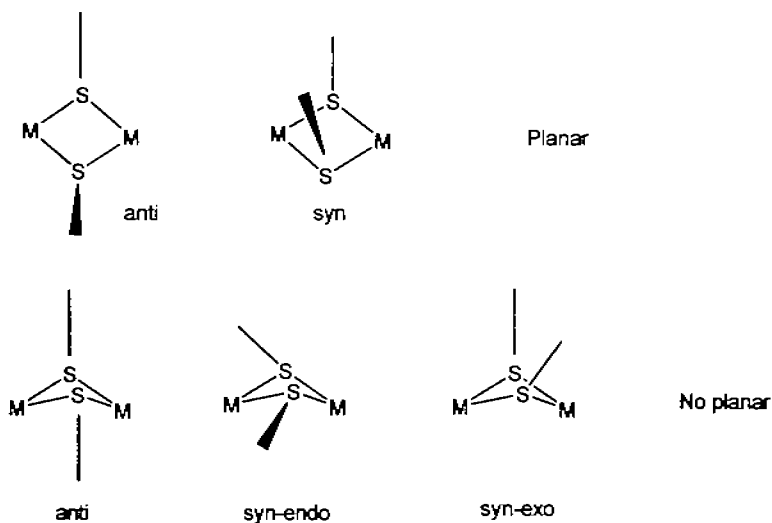
Estudios recientes demuestran que la tendencia general se dirige hacia una estructura planar en los anillos de los puentes, como podría esperarse de la consideración de interacciones intra-anillo 1,3-no enlazados y la deformación del ángulo de enlace metal y ligando. Se ha sugerido⁽¹⁴⁾ que los puentes $M(\mu-SR)_2M$ pudieran doblarse intrínsecamente, adoptando una estructura de “mariposa” en ausencia de impedimento estérico u otros efectos. Interacciones M-M pueden también producir que se doble, cuando se presentan

¹² D. Swenson, N.C. Baenzinger, D. Coucouvanis. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 1933.

¹³ S. D. Killops y S. A. R. Knox. J. C. S. Dalton. 1978, 1260; N.G. Connelly G. A. Johnson, J.C.S. Dalton, 1978, 1375.

¹⁴ K. Prout, S. R. Critchley and G. V. Rees. Acta Crystallogr. Sect. B. 30, 1974, 2305

distribuciones asimétricas voluminosas en el puente o bien ligandos terminales. Una orientación *anti* en los sustituyentes del tiolato normalmente permite la planaridad, considerando que los isómeros *syn* pueden doblarse ligeramente como resultado del efecto estérico por el sistema puenteado.

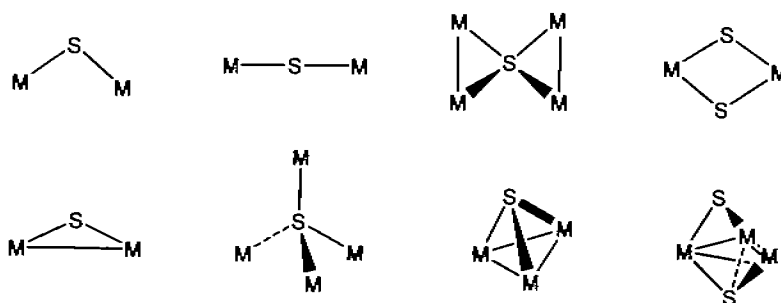


Hay muchos compuestos de azufre que se presentan en la naturaleza, por ejemplo, la metionina $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3)\text{CO}_2$, que tienen grupos SR , SH o -S-S- y es común la presencia de enlaces de los átomos de los metales pesados con dichos grupos azufrados.

Se presenta un gran número de compuestos con átomos de azufre como puentes; algunos como la ferredoxina, se observan en la naturaleza y tienen gran importancia.

Algunos tipos de puentes⁽¹⁵⁾ conocidos son los siguientes:

¹⁵ J. L. Vidal, R.A. Fazio, L.A. Cosby and R.L. Pret. Inorg. Chem. 1978, 17, 2574; A. Müller. J. C. S. Chem. Comm. 1978, 740.



Son amplias las bondades que ofrecen los ligantes azufrados monodentados SR como son sus capacidades electrónicas y estéricas las cuales se han empleado para estabilizar una gran cantidad de especies monometálicas, bimetálicas, oligoméricas y poliméricas.

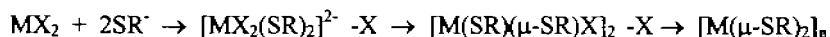
Varios complejos tiolato monoméricos de níquel, paladio y platino son conocidos, coordinados con fosfinas terciarias y arsinas. Especies tetracoordinadas $[\text{Ni}(\text{SR})_2(\text{PR}_3)_2]$ pueden ser sintetizadas por metatesis de alcanotiolatos de sodio con $[\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ y por adición oxidante de dialquildisulfuros a $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}$ o $\frac{1}{2}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$). Los complejos análogos de paladio son preparados de manera similar y presentan una geometría cuadrada plana y el mismo grado de disociación en disolución⁽¹⁶⁾.

También es posible la síntesis de complejos por tratamiento de $[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]_n$ ($\text{M}=\text{Pd}$ o Pt) con fosfinas terciarias para dar $[\text{M}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\text{PR}_3)_2]^{(17)}$ y por adición oxidante de 1,2-etanoditiol a $[\text{M}(\text{PPh}_3)_4]$.

¹⁶ R. G. Hayter and F.S. Hummel. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964, 26, 807.

¹⁷ R. S. Nyholm, J.F. Skinner and M. H. B. Stiddard. *J. Chem. Soc. A.* 1968, 38.

La marcada tendencia de los ligantes tiolato a formar puentes entre dos metales da lugar a compuestos dinucleares, trinucleares e incluso poliméricos insolubles. Obteniéndose que particularmente con Pt (II), los tiolatos forman enlaces especialmente fuertes.



La especie formada, es decir la que se establezca dependerá del metal, asimismo también influirán los ligantes X y por supuesto el sustituyente R, de manera que la formación de polímeros se verá beneficiada con ligantes X débilmente enlazados o por sustituyentes R alquilo con poco impedimento estérico o bien arilos muy básicos.

Cabe mencionar que la tendencia de los metales a formar estructuras poliméricas sigue la siguiente secuencia $Pt < Pd < Ni$ ^(18,19).

Compuestos alílicos puenteados con cloro $[\{Pd(\mu-Cl)(\eta^3\text{-alilo})\}]_2$ alilo = CH_2CHCH_2 o $CH_2C(CH_3)CH_2$ reaccionan con $M(SC_6F_5)_2$ M = Tl o Pb para dar el correspondiente $[\{Pd(\mu-SX)(\text{alilo})\}]_2$

Reacciones de $[Pt(SX)_2(COD)]$ con $[Pt(SX)_4]^{2-}$ dan lugar a compuestos del tipo $[(SX)_2Pt(\mu-SX)_2Pt(SX)_2]^{2-}$ ⁽²⁰⁾ el cual es un compuesto homoléptico y completamente fluorado.

Un proceso muy interesante que también involucra la activación del enlace carbono-fluor⁽²¹⁾, es la dimerización de $[Pt(SX)_2(PPh_2(C_6F_5))_2]$ el cual forma espontáneamente el

¹⁸ M. Roundhill. *Comprehensive Coordination Chemistry*. (Editor Wilkinson G.), Vol. 5, Cap. 52. Pergamon Press, Oxford, 1982, 351.

¹⁹ B. Rauchfuss, M. Roundhill. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 97, 3386.

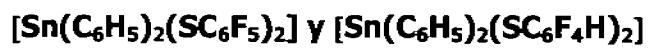
²⁰ H. Torrens. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000, 196, 331.

²¹ J. Malcolm, J. Fawcett, J. H. Holloway, E. G. Hope, D. R. Russell, G. C. Saunders. *J. Organomet. Chem.* 1999, 582, 163.

compuesto bimetalico [$\{\text{Pt}(\mu\text{-SX})(\text{SX})(\text{PPh}_2(\text{C}_6\text{F}_5))\}_2$]. Este dmero sufre un rearrreglo para dar el nuevo ligando *orto*-(Ph_2P) $\text{C}_6\text{F}_4(\text{XS})$ en el complejo [$\text{Pt}(\text{SX})_2(o\text{-}(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{F}_4(\text{XS}))$]

CAPÍTULO 3

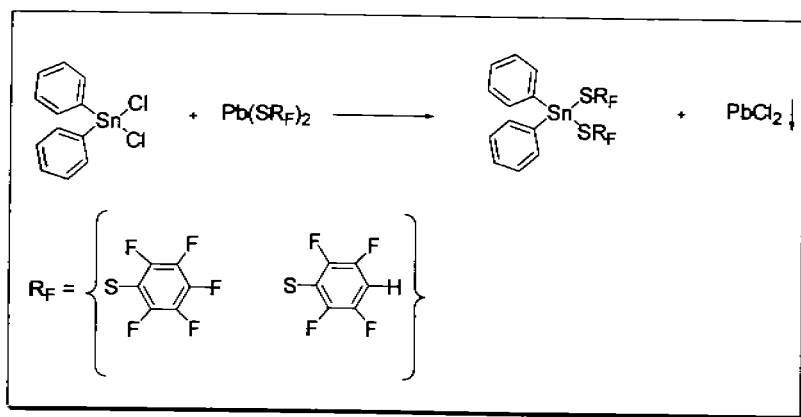
Compuestos tiofenolato fluorado de estaño:



3.1. Introducción

Como se refirió en los antecedentes uno de los objetivos de este trabajo consiste en la síntesis y caracterización de compuestos tiofenolatos fluorados de estaño. (Esquema 1).

El interés en estos compuestos no es fortuito, ya que dichos compuestos organoestaño son considerados de gran importancia en varios ámbitos de reciente investigación⁽²²⁾, como resultado de las propiedades biológicas que exhiben muchos de ellos^(23,24,25). Un número considerable de estos son conocidos ya que usualmente son empleados en diversas transformaciones catalíticas, participando como catalizadores, co-catalizadores o materiales de partida en transformaciones orgánicas⁽²⁶⁾ relevantes.



Esquema 1. Reacción de sustitución para la síntesis del ligante tiofato de estaño

²² R.R. Holmes. *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 190-197.

²³ A. Garoufis, A. Koutsodimou, C. P. Raptopoulou, A. Simopoulos, N. Katsaros. *Polyhedron*. 1999, 18, 3005-3012.

²⁴ C. J. Evans, S. Karpel. *J. Organomet. Chem.* 1985, 1, 16.

²⁵ A. K. Saxena. *Appl. Organomet. Chem.* 1987, 1, 39.

²⁶ J. Otera. *Chem. Rev.* 1993, 93, 1449-1470.

3.2. Resultados y discusión

Se obtuvieron dos compuestos organometálicos de estaño de fórmula $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I) y $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II). Tanto el compuesto I como el compuesto II son sólidos cristalinos de color blanco estables al aire, ambos se obtienen por medio de la reacción de las materias primas de estaño(IV) $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ y $\text{Pb}(\text{SR}_F)_2$ [donde $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_4\text{H}$], en condiciones anhidras para evitar los productos de hidrólisis de las materias primas de estaño, como se muestra en el esquema 1.

3.2.1 Análisis de resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{19}F { ^1H }, ^{119}Sn { ^1H })

Resonancia magnética nuclear de ^1H $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H muestra multipletes con desplazamientos químicos entre 7.43 y 7.47 ppm que corresponden a los protones aromáticos de los grupos fenilo presentes en el compuesto.

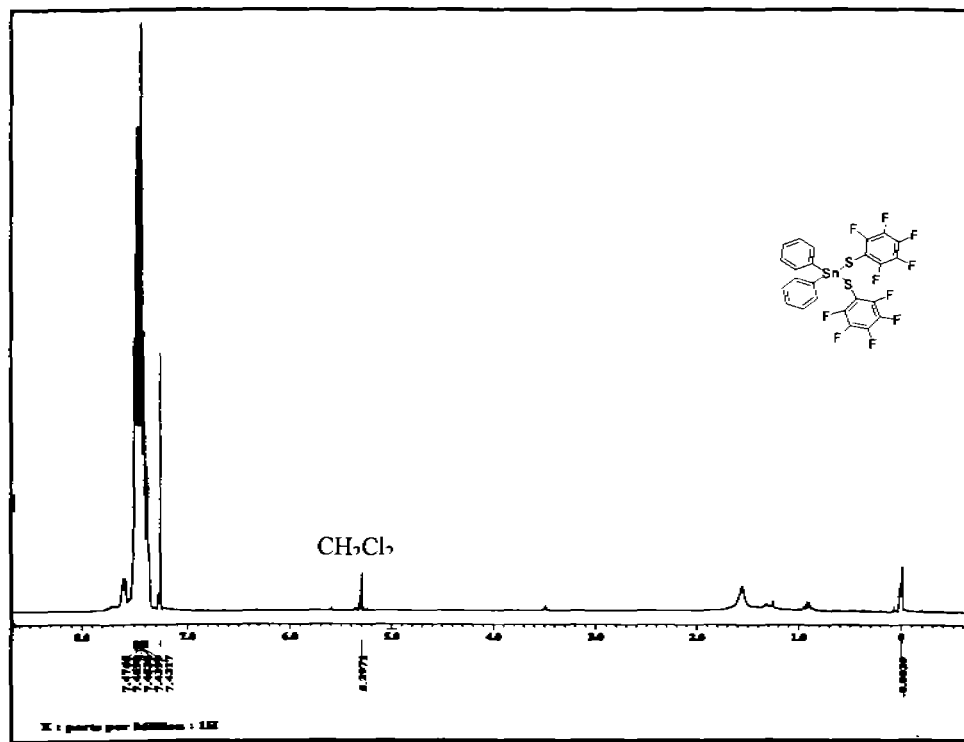
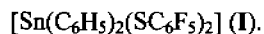


Figura 1. Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto



Resonancia magnética nuclear de ^{19}F de $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).

Como puede observarse en la figura 2 se observa un grupo de señales (doble de dobles) en el intervalo de 129.6 a 130.29 ppm que corresponden a los fluor en posición *orto*, en el intervalo de 154.8 a 155.2 ppm aparece un triplete correspondiente a los fluor en posición *para*, mientras que en 161.7 a 161.9 ppm aparece un doblete tripleteado propio de los fluor *meta*. Se observa además otras señales pequeñas, producto de la presencia de

cantidades mínimas de materia prima $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$, estas impurezas se pueden identificar por las flechas asignadas (\uparrow).

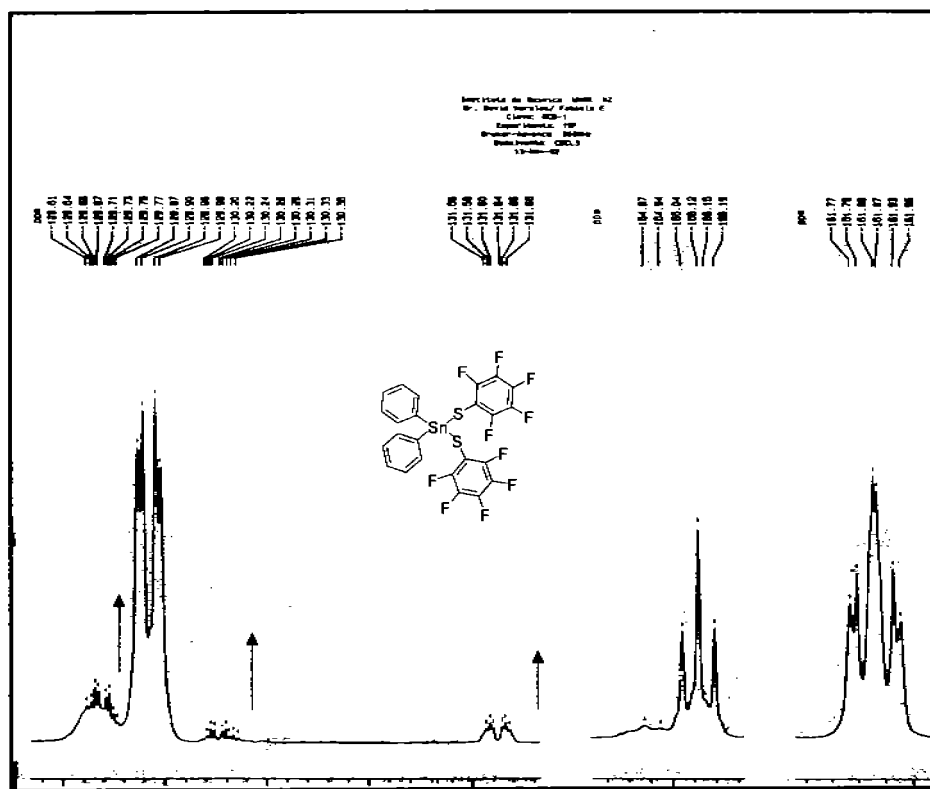
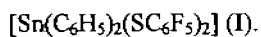


Figura 2. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25°C del compuesto



Resonancia magnética nuclear de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).

Es posible observar en el espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto (I), un singlete en 18.09 ppm, como es de esperarse para la presencia de un solo tipo de estaño en el producto.

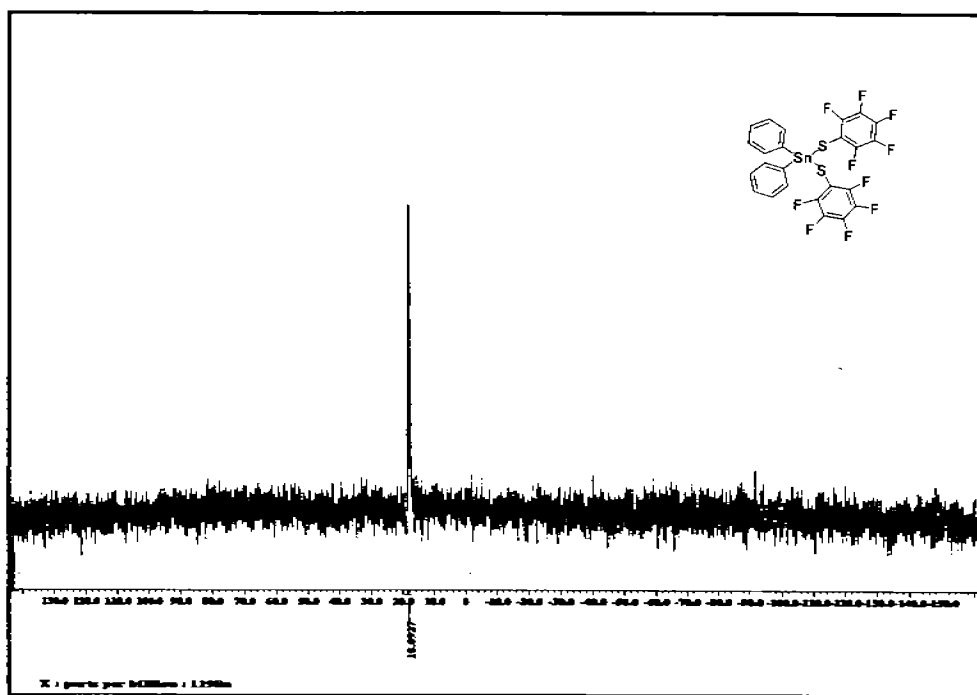


Figura 3. Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 112 MHz del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).

3.2.2. Espectrometría de masas FAB^+ para el compuesto (I).

Del análisis de espectrometría de masas por el método FAB^+ se observan tres fragmentos importantes, los cuales presentan el siguiente patrón de fragmentación; ya que el peso molecular del compuesto es 671 m/z , al perderse un grupo C_6F_5 se obtiene el pico en 595 m/z , el pico padre* en 473 m/z corresponde a la pérdida de un grupo tiol $^-\text{SC}_6\text{F}_5$.

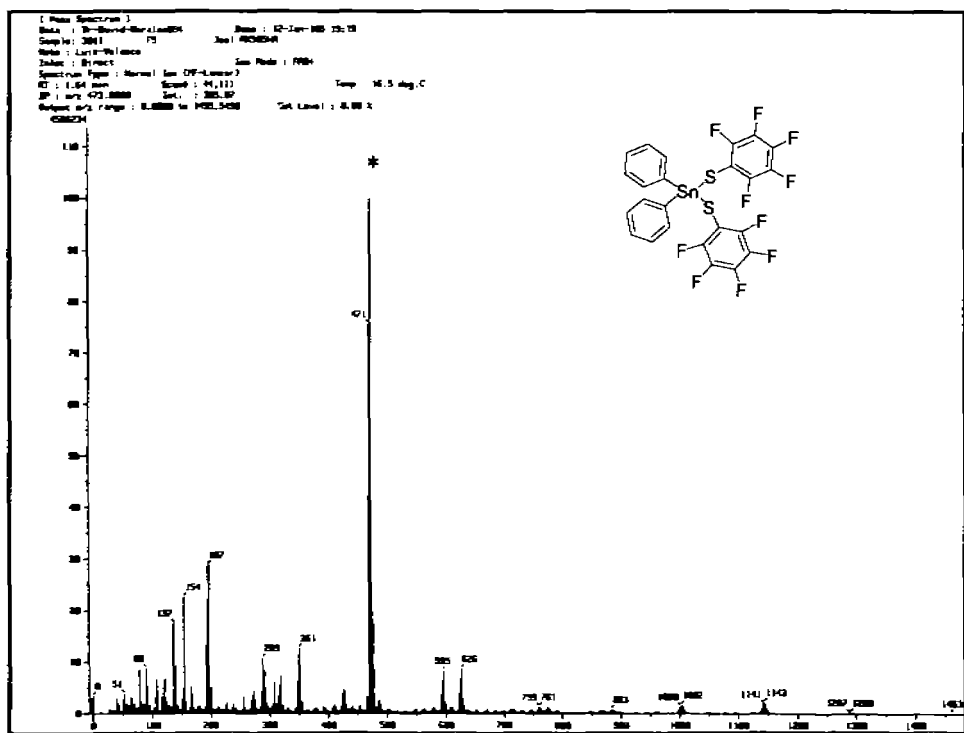
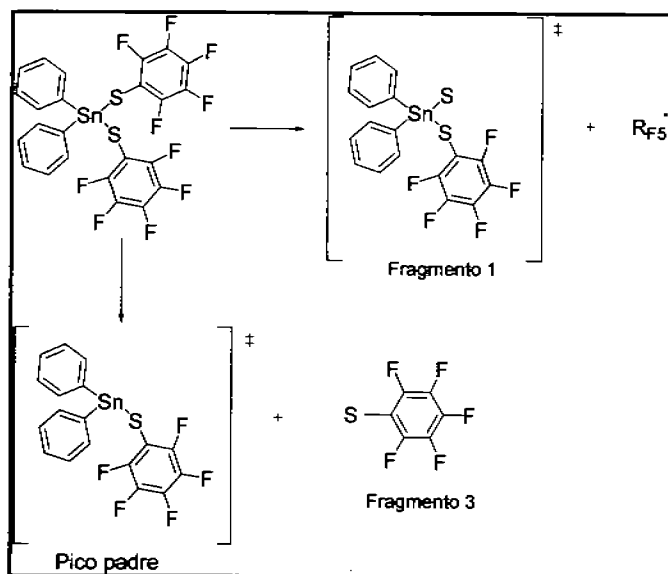


Figura 4. Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I).



Esquema 5. Patrón de fragmentación de los compuestos $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I) y $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

3.2.3. Difracción de rayos X de $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SRF}_5)_2]$ (I).

Para el compuesto I se obtuvieron cristales adecuados para realizar el análisis cristalográfico por medio de la técnica de difracción de rayos X de monocristal. En las siguientes tablas se muestra la información cristalográfica más relevante sobre las características del cristal (tabla 1), así como las distancias de enlace y ángulos de enlace más representativos (tabla 2). La estructura cristalina del compuesto I, se exhibe en la figura 4.

Tabla 1. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (I)

Fórmula química	$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{S}_2\text{Sn}$
Temperatura (K)	291 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	\bar{p} -1
Constantes de celda	
A (Å)	9.5051 (6)
B (Å)	10.6793 (6)
C (Å)	12.6904 (7)
α, β, γ (°)	82.128 (1), 73.950 (1), 74.022 (1)
V (Å ³)	1187.55 (1)
Z	2
Densidad (mg/m ³)	1.877
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.342
F (000)	652
Tamaño (mm)	0.32 X 0.26 X 0.22
Rango de θ (°)	2.30 a 25
Índice de rangos	$-11 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 12$, $-15 \leq l \leq 15$
Reflexiones colectadas	9810
Reflexiones independientes	4184 [R (int) = 0.0272]
Corrección	Análítica
Método de refinamiento	R1 = 0.0263, Rw = 0.0627

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Angulo de enlace	[°]
Sn(1)-C(7)	2.128(2)	C(7)-Sn(1)-C(1)	112.63(10)
Sn(1)-C(1)	2.130(2)	C(7)-Sn(1)-S(2)	114.66(7)
Sn(1)-S(2)	2.4329(8)	C(1)-Sn(1)-S(2)	104.11(7)
Sn(1)-S(1)	2.4331(7)	C(7)-Sn(1)-S(1)	110.85(7)
S(1)-C(13)	1.766(2)	S(2)-Sn(1)-S(1)	104.14(3)

Tabla 2. Distancia y ángulos de enlace del compuesto I.

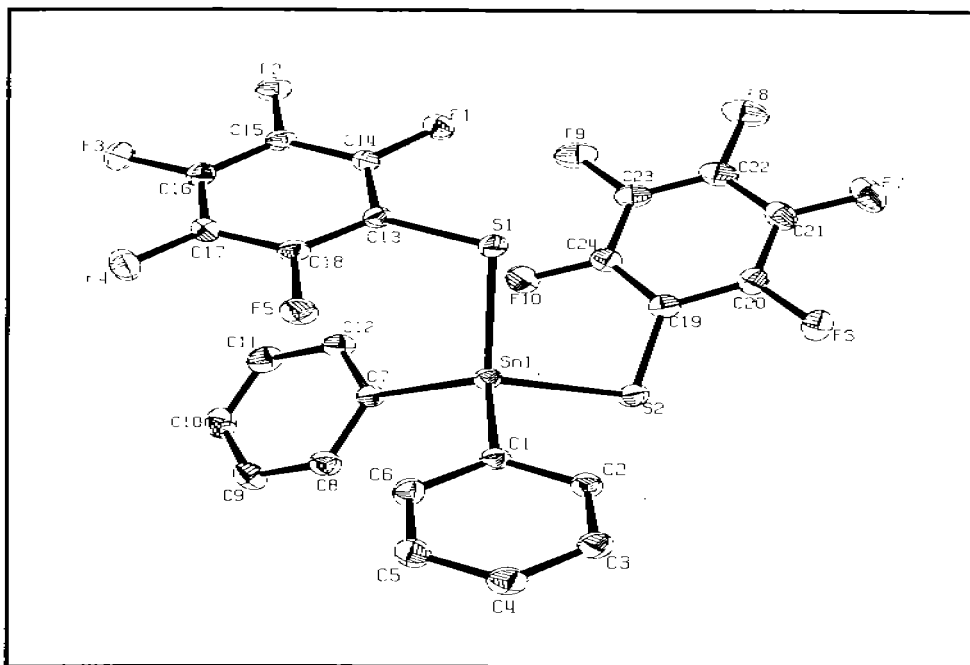
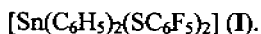


Figura 5. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto



En la figura 5 es posible señalar que en la estructura del compuesto (**I**), el átomo de estaño tiene dos enlaces con los átomos de carbono de los sustituyentes fenilo Sn-C(1) y Sn-C(7), además de dos enlaces más con los átomos de azufre de los ligantes SC_6F_5 Sn-S(1) y Sn-S(2). Analizando los ángulos de enlace indicados en la tabla 2 se prueba que este compuesto tiene una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada con ángulos C(7)-Sn(1)-C(1) **112.63 (10)**, C(7)-Sn(1)-S(2) **114.66 (7)**, C(1)-Sn-S(2) **104.11(7)**, C(7)-Sn-S(1)

110.85 (7) y distancias de enlace Sn(1)-C(7) 2.128 (2) Å, para Sn(1)-C(1) 2.130 (2) Å, mientras que para Sn(1)-S(2) 2.432 (8) Å y Sn(1)-S(1) 2.433 (7) Å.

Los resultados completos de la difracción de rayos X de cristal único de este compuesto se localizan en el apéndice.

3.3.1 Análisis de resonancia magnética multinuclear (^1H , $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$) del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

En el espectro de RMN de ^1H para el compuesto II se observa un multiplete en el rango de 7.48 a 7.25 ppm correspondiente a los protones aromáticos de los grupos fenilo, asimismo se observa otro conjunto de señales en 6.79 a 6.74 ppm debido a los protones* en posición para de los grupos tiolato fluorados, los cuales se desplazan a campo más alto, siendo esto un claro reflejo de los grupos electroattractores presentes.

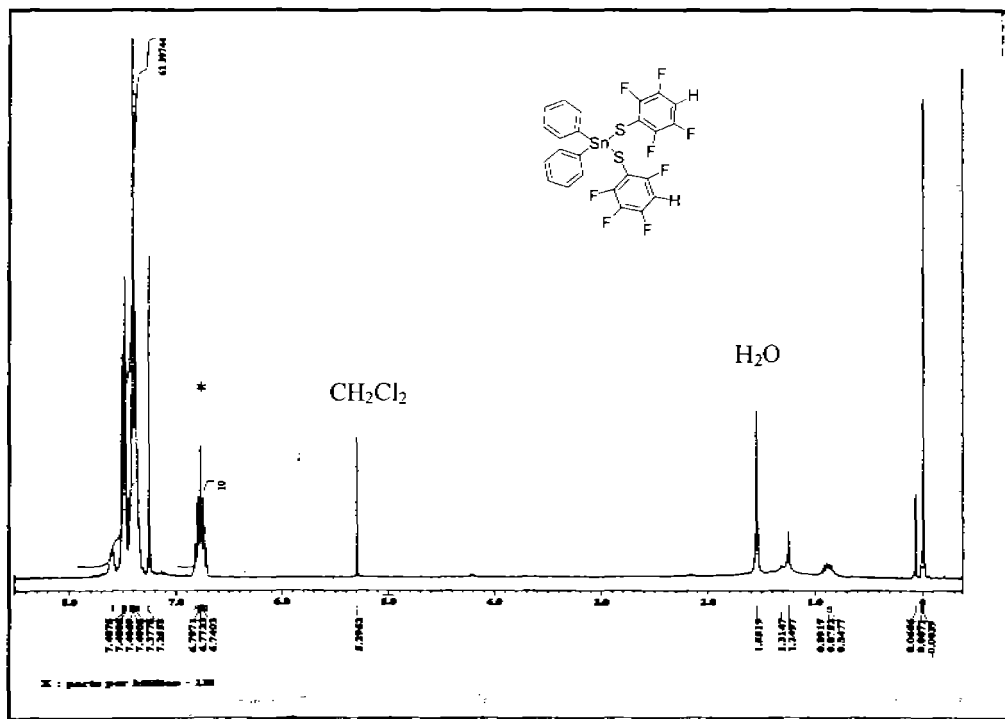


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto



Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

En el espectro se pueden observar dos tipos de señales, la primera de ellas en el intervalo de 129.2 a 129.4 ppm correspondiente de los fluor en posición *orto*, mientras que la otra señal aparece en el rango de 137.6 a 137.8 ppm atribuidas a los fluor en posición *meta*.

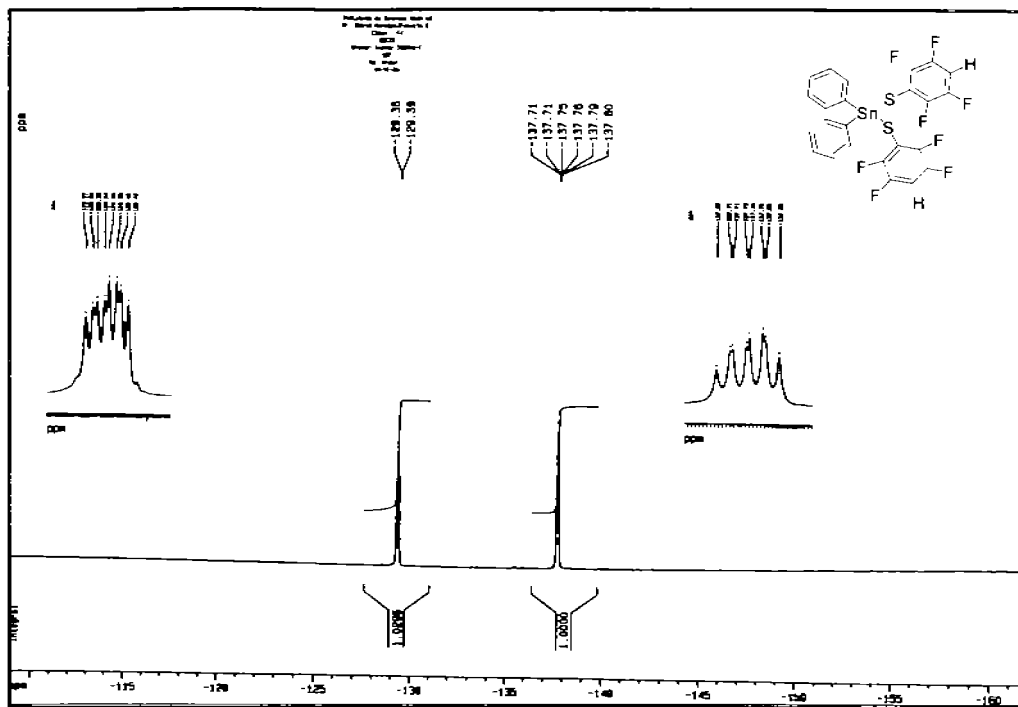


Figura 7. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz del compuesto



Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

Al igual que para el compuesto (I), el espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de (II) muestra un singlete en 13.81 ppm, esta señal se encuentra a campo más alto (13.81) comparada con la señal para el compuesto (I), lo que claramente indica el efecto electroatractor mayor del grupo $-\text{SC}_6\text{F}_5$ comparado con el $-\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$.

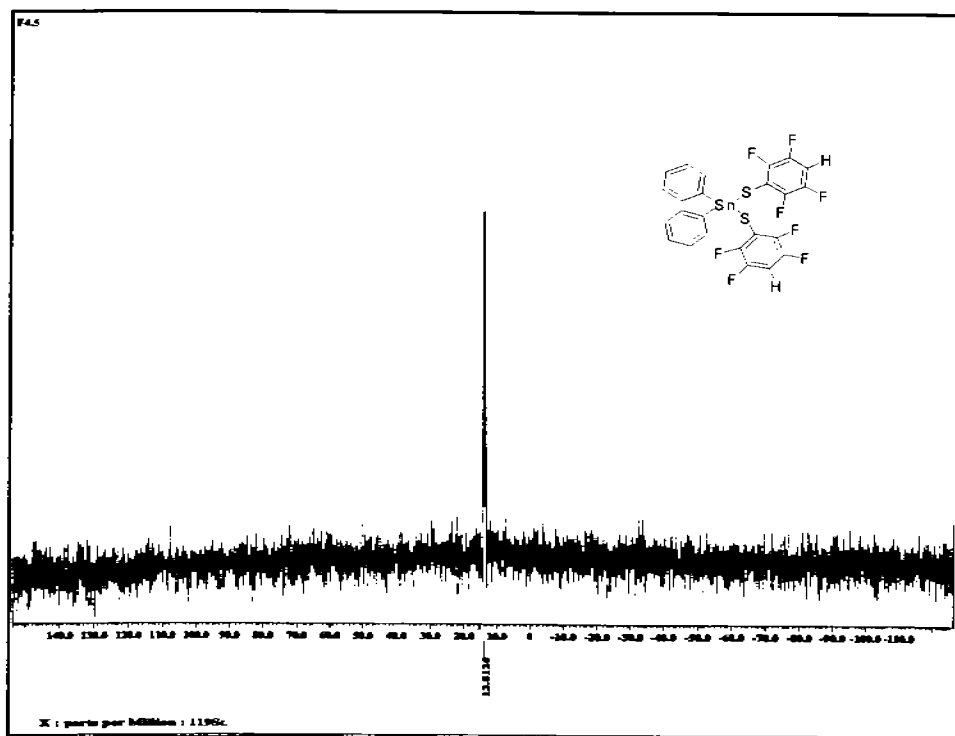


Figura 8. Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 112 MHz del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

3.3.2 Espectrometría de masas FAB⁺.

Al hacer el análisis se observa que la primera fragmentación corresponde a la pérdida de un tiofenolato fluorado, ya que el ión molecular* $[\text{M}]^+$ es 635 m/z y la primera fragmentación se da en 437, asimismo se encuentra que el pico padre se da en 154 m/z. El mecanismo de ruptura tiene semejanza al propuesto para el compuesto I (Esquema 4).

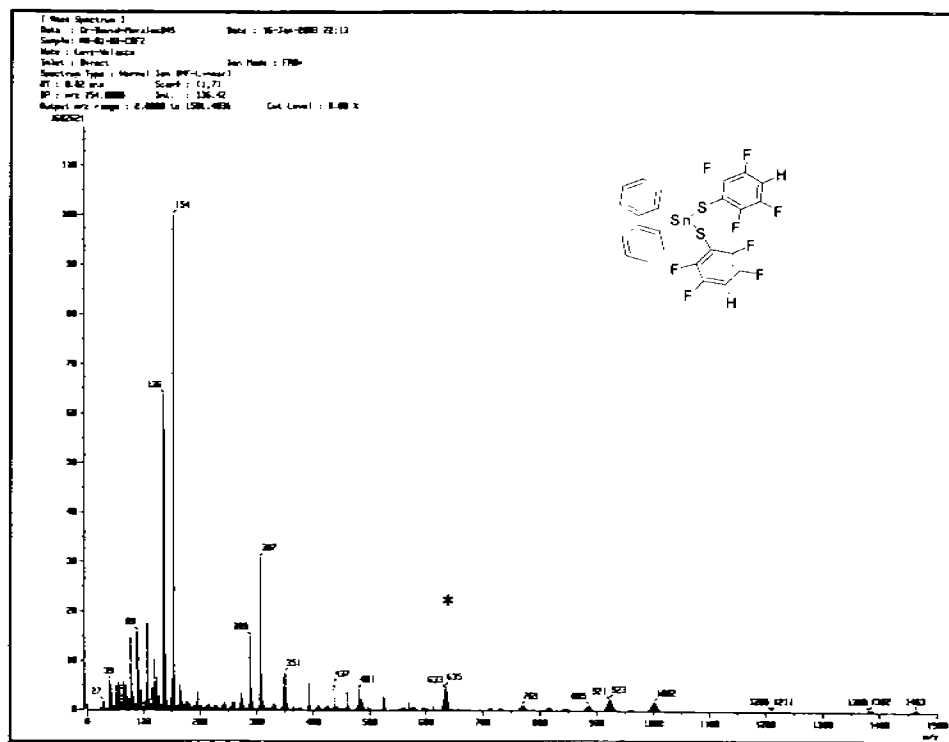


Figura 9. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

3.3.3 Difracción de rayos X de $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

La estructura cristalina del compuesto II se muestra en la figura 7, las distancias de enlace y ángulos de enlace determinados se muestran en las tablas 3 y 4 respectivamente.

Tabla 3. Datos cristalográficos de $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

Fórmula química	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{F}_8\text{S}_2\text{Sn}$
Temperatura (K)	291 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Constantes de celda	
A (Å)	11.9083 (7)
B (Å)	7.3992 (4)
C (Å)	27.345 (2)
α, β, γ (°)	90, 90.011 (1), 90
V (Å ³)	2409.4 (2)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.751
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.306
F (000)	1240
Tamaño (mm)	0.26 X 0.22 X 0.04
Rango de θ (°)	1.71 a 25
Índice de rangos	$-14 \leq h \leq 14$, $-8 \leq k \leq 8$, $32 \leq l \leq 32$
Reflexiones colectadas	18990
Reflexiones independientes	4247 [R (int) = 0.0470]
Corrección	Analítica
Método de refinamiento	$R1 = 0.0479$, $Rw = 0.0919$

Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Angulo de enlace	[°]
Sn(1)-C(1)	2.104 (5)	C(7)-Sn(1)-C(1)	117.79(19)
Sn(1)-C(7)	2.110 (6)	C(7)-Sn(1)-S(2)	104.56(15)
Sn(1)-S(2)	2.4231(15)	C(1)-Sn(1)-S(2)	111.43(19)
Sn(1)-S(1)	2.4223 (17)	C(7)-Sn(1)-S(1)	107.10(14)
S(1)-C(13)	1.756 (5)	S(2)-Sn(1)-S(1)	106.44(6)

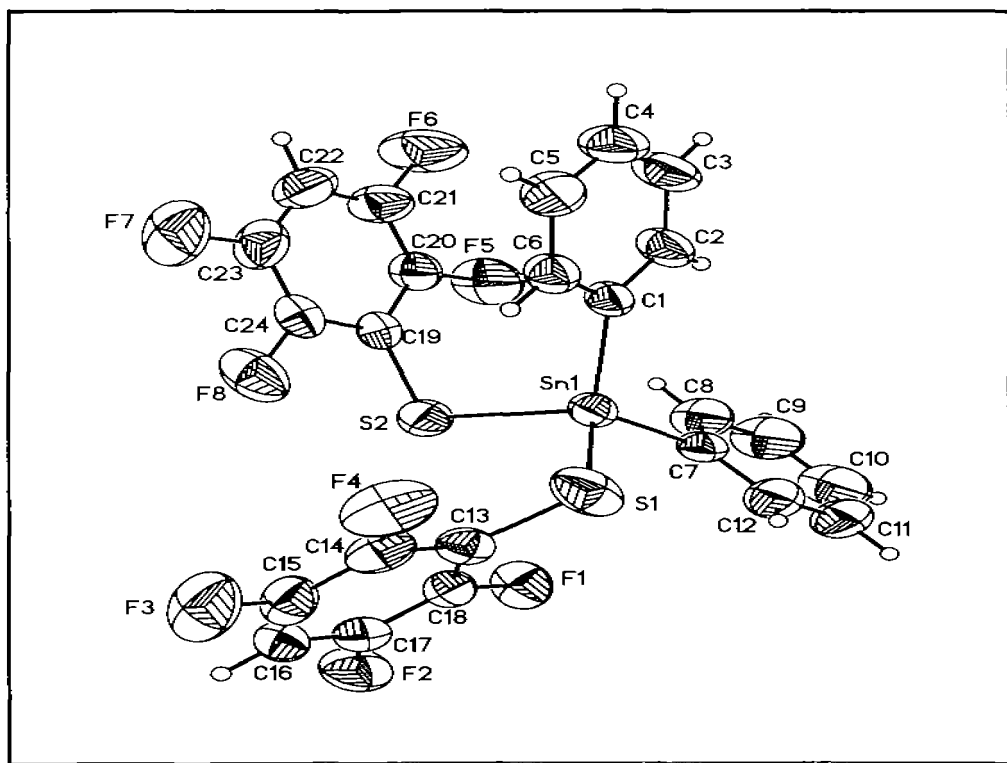


Figura 10. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (II).

Las características más sobresalientes de este compuesto son las siguientes:

En el diagrama correspondiente a la figura 10 es factible advertir que en el compuesto II el átomo de estaño presente está enlazado a dos sustituyentes fenilo Sn-C(1) y Sn-C(7), igualmente cuenta con dos uniones restantes con los átomos de azufre de los ligantes $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$, Sn-S(1) y Sn-S(2). El compuesto presenta una geometría tetraédrica

distorsionada con ángulos C(1)-Sn(1)-C(7) 117.7° (19), C(1)-Sn(1)-S(1) 104.56° (15), C(7)-Sn(1)-S(1) 111.4° (19), C(1)-Sn(1)-S(2) 107.1° (14), las distancias de enlace Sn(1)-C(1) es 2.104 (5) Å, para Sn(1)-C(7) es 2.110 (6) Å, mientras que para Sn(1)-S(1) es 2.422 (17) Å y Sn(1)-S(2) es 2.423 (15) Å.

Los resultados completos de la difracción de rayos X de cristal único de este compuesto se encuentran en el apéndice.

CAPÍTULO 4

Compuestos tiofenolato monometálicos de platino:

[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂] y [Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂]

4.1. Introducción

Son pocos los informes de compuestos perazufrados de platino^(27,28), y más aún los referentes a especies mononucleares^(29,30,31). Esto se debe, como se mencionó anteriormente, a la marcada tendencia que tienen los átomos de azufre de los grupos tiolato a formar puentes entre dos metales, produciendo así, sistemas de alta nuclearidad como cúmulos y polímeros⁽³²⁾.

4.2. Resultados y discusión

Se obtuvieron dos compuestos monometálicos de platino como resultado de hacer reaccionar los compuestos de estaño obtenidos y *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂], dichos compuestos de fórmula *cis*-[Pt(SC₆F₅)₂(PPh₃)₂](III) y *cis*-[Pt(SC₆F₄H)₂(PPh₃)₂](IV) son sólidos microcristalinos de color amarillo verdoso estables al aire, las reacciones que se efectuaron para su obtención se hicieron en la línea doble-vacío en condiciones anhidras. Para ambos compuestos se obtuvieron cristales con las características apropiadas para realizar estudios de difracción de rayos-X de cristal único en los que se determinó que estos complejos cuentan con una geometría cuadrada, en conformación *cis*.

4.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de los compuestos (III) y (IV) figuras 8 y 9, presentan las bandas características para el grupo ⁻SC₆F₅ y ⁻SC₆F₄H, así como un conjunto de bandas que prueban la presencia de grupos los fenilo de la trifenilfosfina.

²⁷ W. Beck, K. H. Stetter, S. Tadros, K. E. Schwarzhans. Chem. Ber. 1967, 100, 3944.

²⁸ M. Muller, R.J.H. Clark, R.S. Nyholm. Trans. Met. Chem. 1978, 3, 369.

²⁹ R.S. Nyholm, J.F. Skinner, M.H.B. Stiddard. J. Chem. Soc. (A). 1968, 38.

³⁰ R. Uson, J. Fornies, M.A. Uson, S. Herrero. J. Organomet. Chem. 1993, 447, 137.

³¹ J.J. García, E. Martín, D. Morales-Morales, F. del Río, H. Torrens. Inor. Chim. Acta. 1993, 207, 93.

³² P. Woodward, L. Dahl, E. Abel, B. Crosse. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 5251.

Las bandas más importantes de los espectros de los compuestos (III) y (IV) se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 5. Bandas de absorción en el I.R. de los compuestos (III) y (IV).

Compuesto	Bandas de absorción en I.R. ν (cm^{-1})
<i>cis</i> -[Pt(PPh ₃) ₂ (SC ₆ F ₅) ₂] y <i>cis</i> -[Pt(PPh ₃) ₂ (SC ₆ F ₄ H) ₂]	3060; 2950; 1480; 1435; 1090; 1070; 970; 900; 860; 690; 519

De este análisis es importante mencionar que las bandas correspondientes a las dobles ligaduras de los aromáticos aparecen arriba de 3000 cm^{-1} , con sobretonos en 1600 cm^{-1} y confirmación en 740 y 600 cm^{-1} propias de un fenilo monosustituído. Las bandas características para el grupo C₆F₅ aparecen aproximadamente en estas frecuencias 2940, 1510, 1480, 1085, 975 y 855; mientras que para el grupo C₆F₄H se muestran en 2930, 1485, 1430, 1170, 910, 890 y 710. Cabe citar que los compuestos organofosforados⁽³³⁾ aparecen alrededor de 1450 - 1435 cm^{-1} y los compuestos organosulfuro⁽³⁴⁾ en 700 a 600 y 500 a 400 cm^{-1} .

³³ L.J. Bellamy. The infra-red spectra of complex molecules. Edit. Methuen and Co. LTD. New York. 1956, pag. 257.

³⁴ K. Nakamoto. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Edit. John Wiley and Sons. E.U.A. 1963. pag. 226.

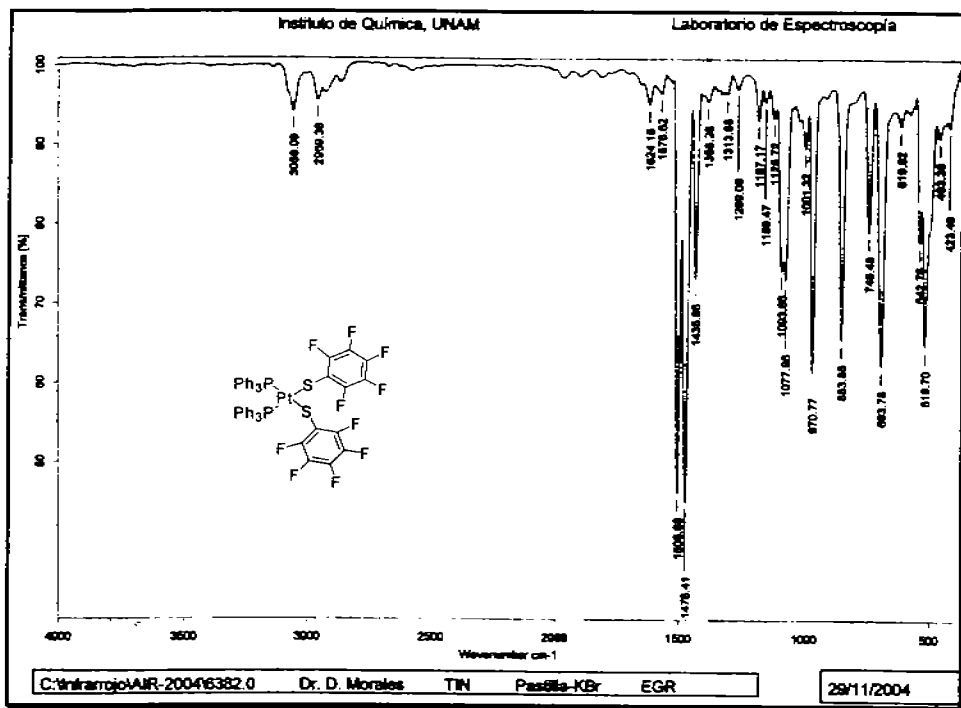


Figura 11. Espectro de I.R. del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂] (III) mediante la técnica de pastilla KBr.

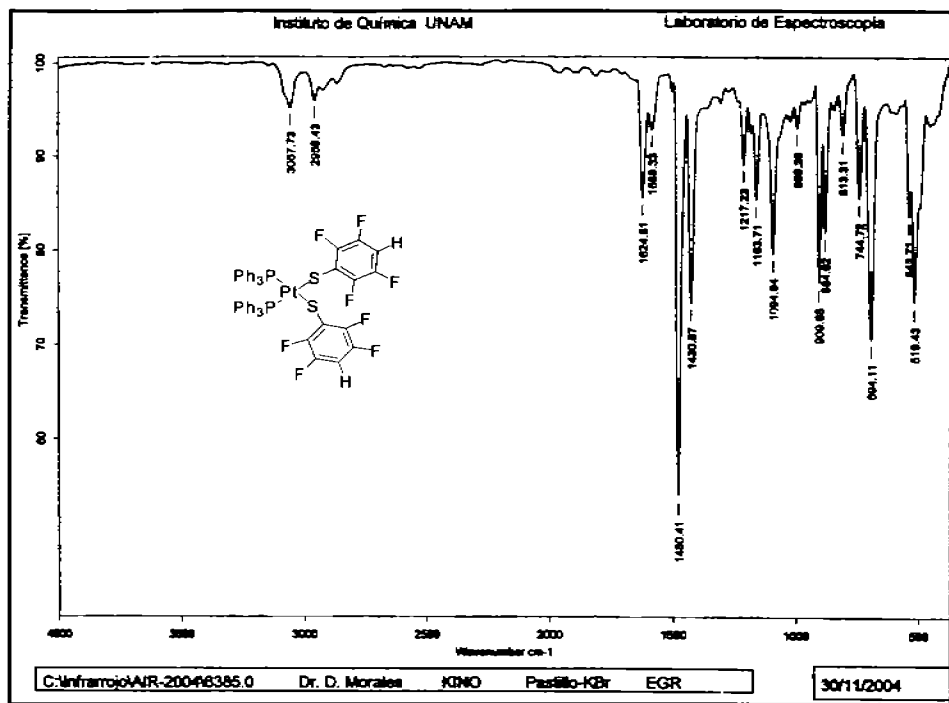


Figura 12. Espectro de I.R. del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂] (IV) mediante la técnica de pastilla KBr.

4.2.2. Resonancia magnética nuclear multinuclear (¹H, ¹⁹F{¹H}, ³¹P{¹H}).

Resonancia magnética nuclear de ¹H del compuesto cis-[(Pt(PPh₃)₂(SC₆F₃)₂)] (III) y cis-[(Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂)] (IV).

Para el espectro del compuesto (III) se aprecian un conjunto de señales en un rango de 7.7 a 7.1 ppm correspondientes a los protones de los anillos benzénicos.

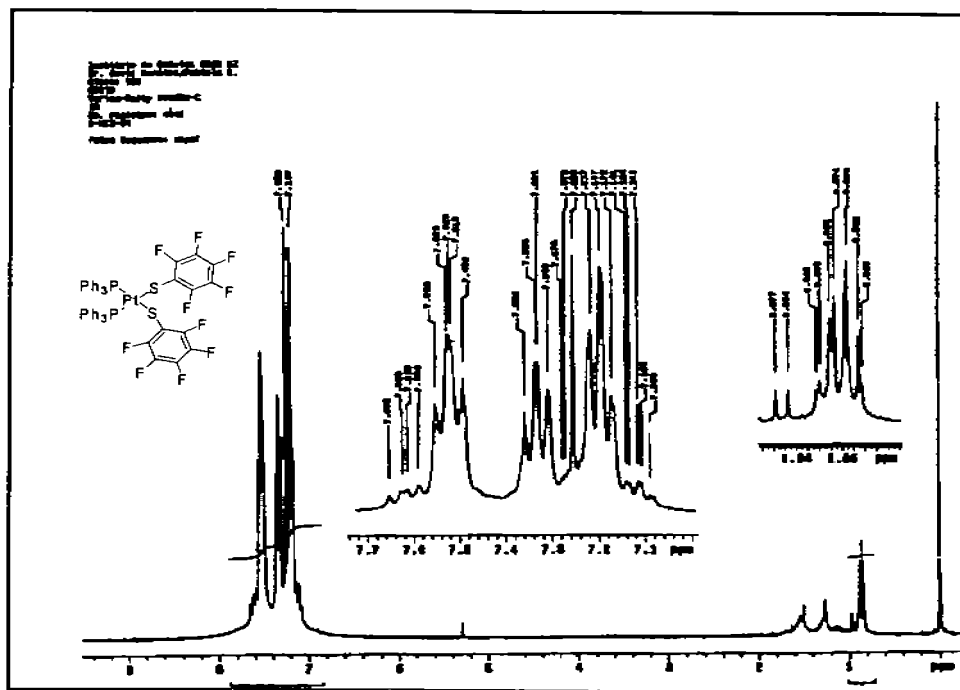


Figura 13. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ a 25°C, 300 MHz del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂] (III)

Resonancia magnética nuclear de ¹H del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂] (IV)

Con respecto al compuesto (IV) el espectro muestra dos tipos de señales, el primero muestra un grupo de picos correspondientes a los protones aromáticos de los grupos fenilo de la fosfina en 7.7 a 7.1 ppm, y otro conjunto en 6.7 a 6.6 ppm característicos de los protones en posición para de los grupos tiolato fluorados, los cuales están desplazados a campo alto.

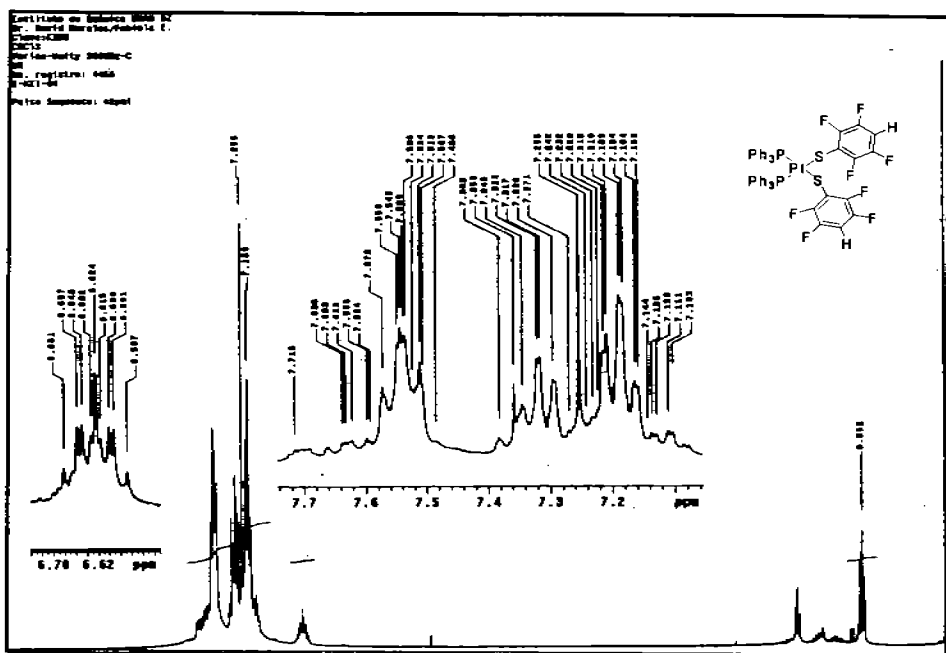


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV)

Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).

Se observan señales propias de los desplazamientos para los fluor *orto* en -130 y 133.6 ppm, de -158.2 a -159.9 para los fluor *para* y de 161 a 146 ppm para los fluor *meta* para el compuesto (III).

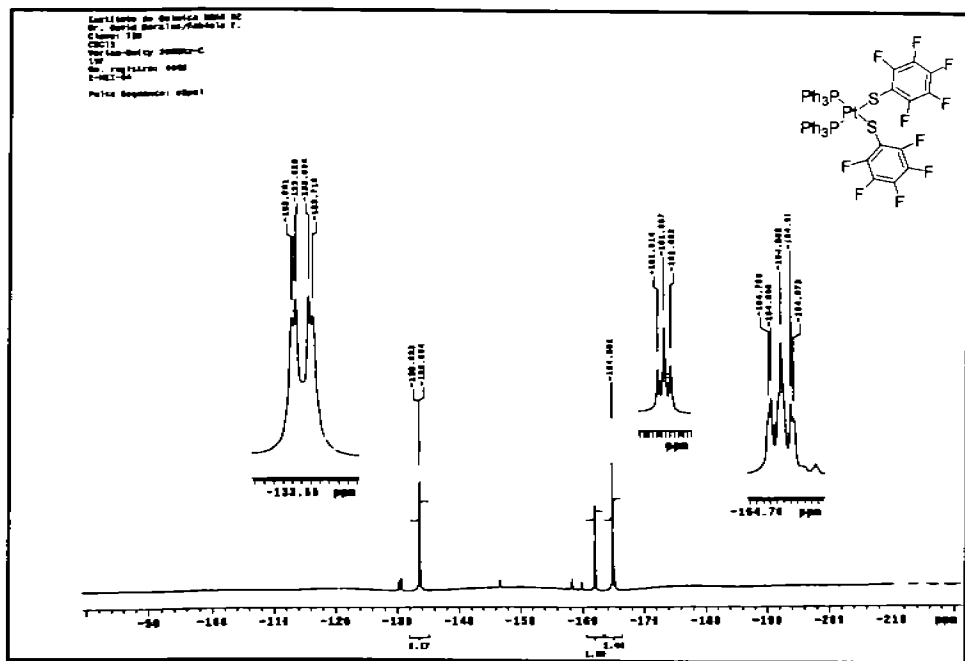


Figura 15. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz, del compuesto *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).

Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).

Por su parte en el espectro del compuesto (IV) se aprecia un grupo de señales en el intervalo de -133.7 a -135.7 ppm que representan a los fluor en posición *orto*, mientras que otro grupo en -142 a -142.1 típicos para los fluor en orientación *meta*.

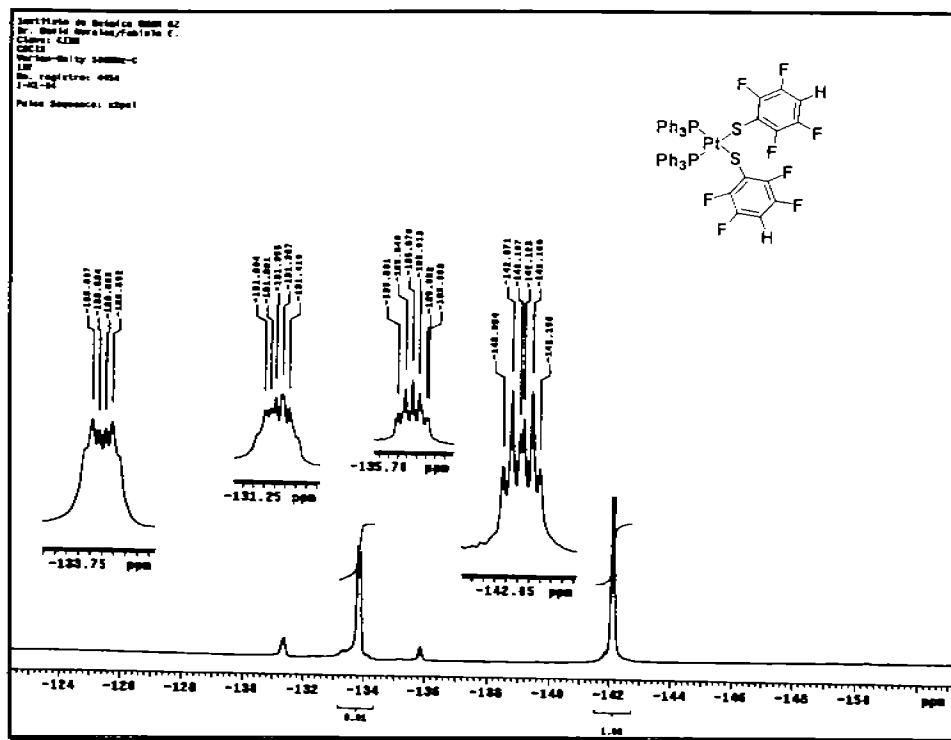


Figura 16. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz, del compuesto *cis*-
 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).

En ambos casos los espectros de RMN de ^{19}F (figura 15 y figura 16) se observan pequeñas señales que pueden ser debidas a impurezas del compuesto de estaño o a la presencia de pequeñas cantidades de los isómeros *trans* de los compuestos analizados.

Resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $\text{cis}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III).

En el espectro de RMN de ^{31}P para (III) se observa una sola señal en 18.9 ppm, con satélites de platino en 31.67 y 6.05 ppm respectivamente. Con acoplamiento de platino fósforo a un enlace de distancia de $^1\text{J}_{31\text{P}195\text{Pt}}$ con valor de 2240 Hz. Por otro lado el espectro del compuesto (IV) presenta una sola señal en 19.1 ppm, con satélites de platino en 31.94 y 6.31 ppm respectivamente y una constante de acoplamiento P-Pt $^1\text{J}_{31\text{P}195\text{Pt}}$ con un valor de 2460 Hz.

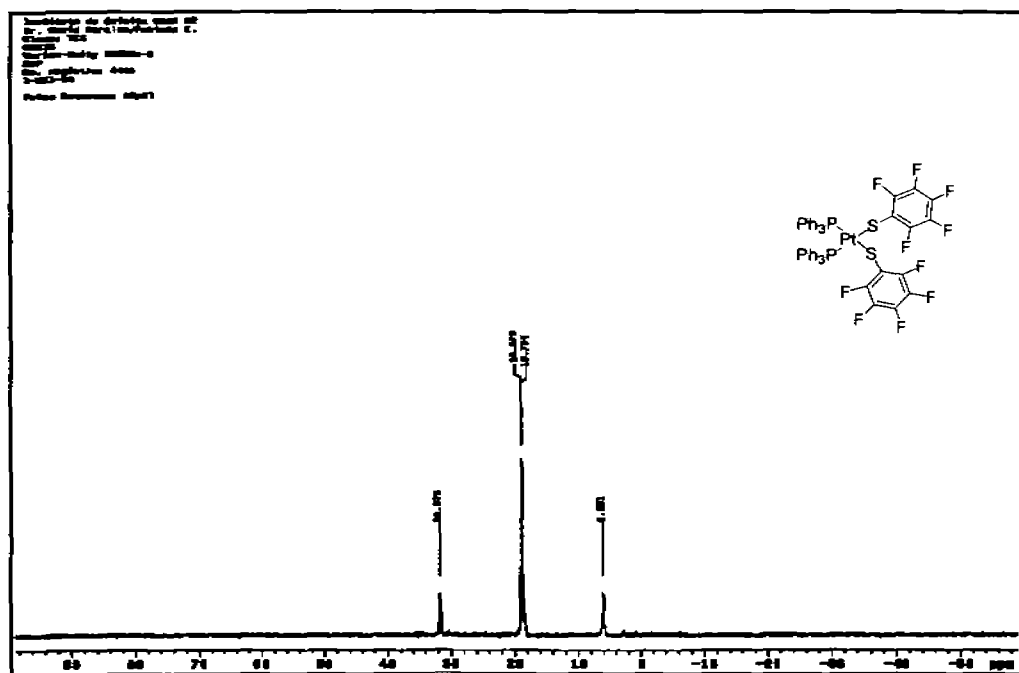


Figura 17. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz, del compuesto $\text{cis}[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III)

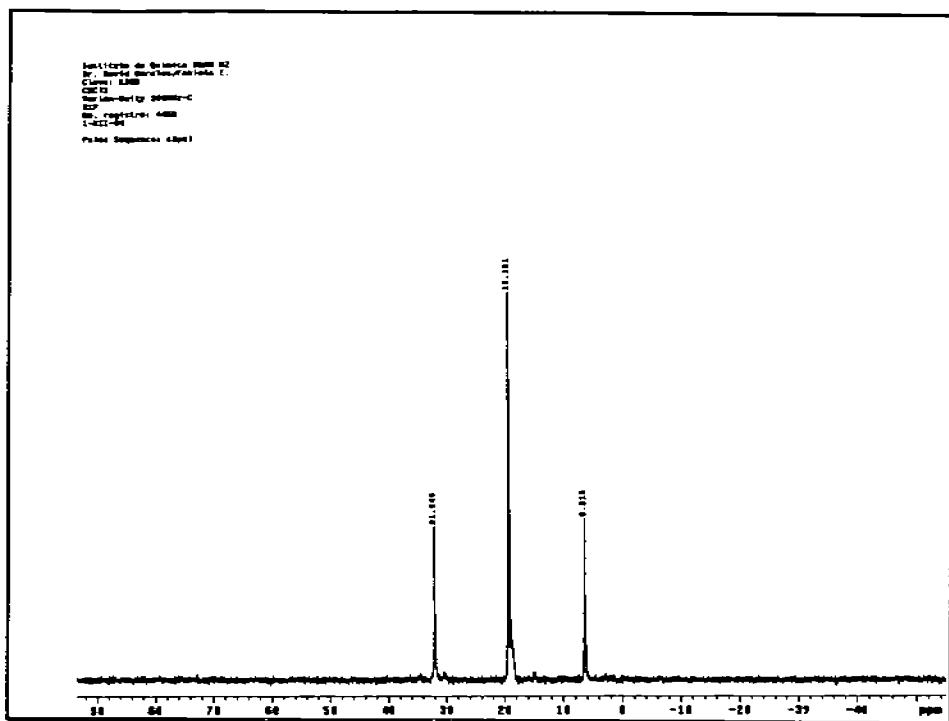
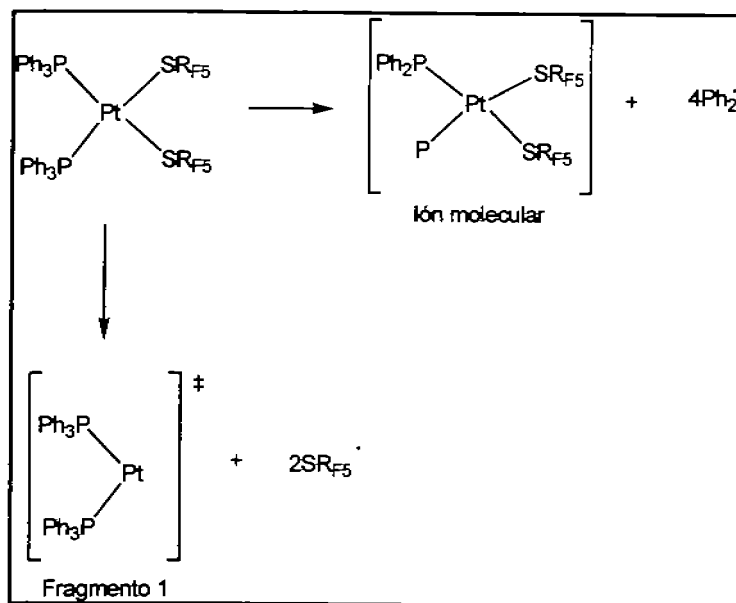


Figura 18. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz, del compuesto *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}_2)]$ (IV).

4.2.3. Espectrometría de masas FAB^+

Para el compuesto (III), la primera ruptura importante ocurre en el fragmento de 1040 m/z que se da con la pérdida de dos grupos tiol, el segundo fragmento importante se da en la relación masa-carga de 840 que corresponde a la pérdida de dos grupos tiol y el platino. Por su parte el espectro de masas del compuesto (IV) sigue un modelo similar al del compuesto (III).



Esquema 6. Secuencia probable de fragmentación del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂]

(III).

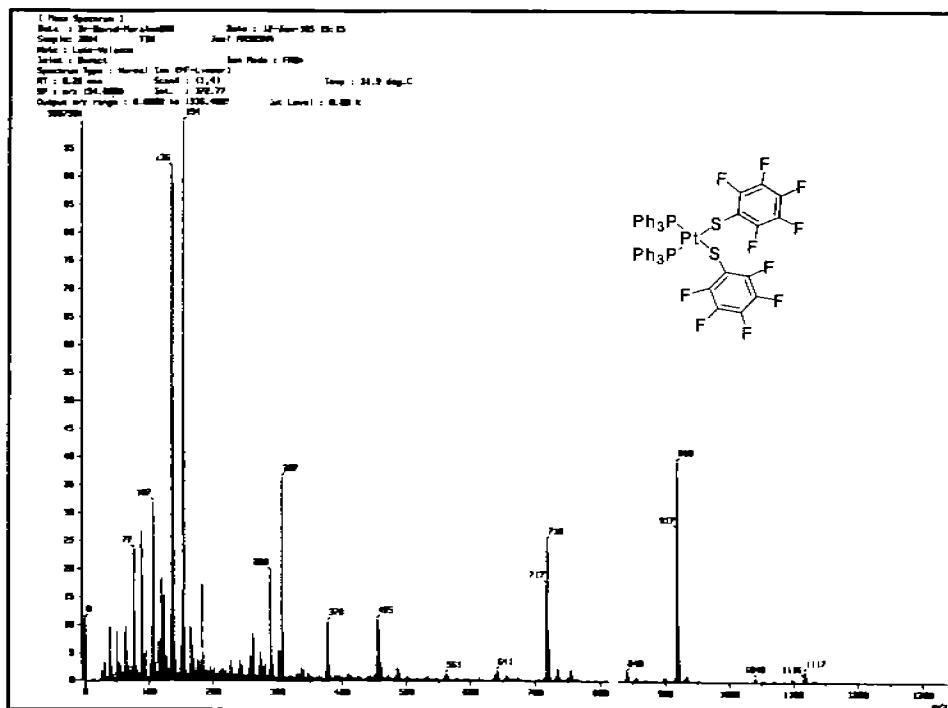


Figura 19. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂] (III).

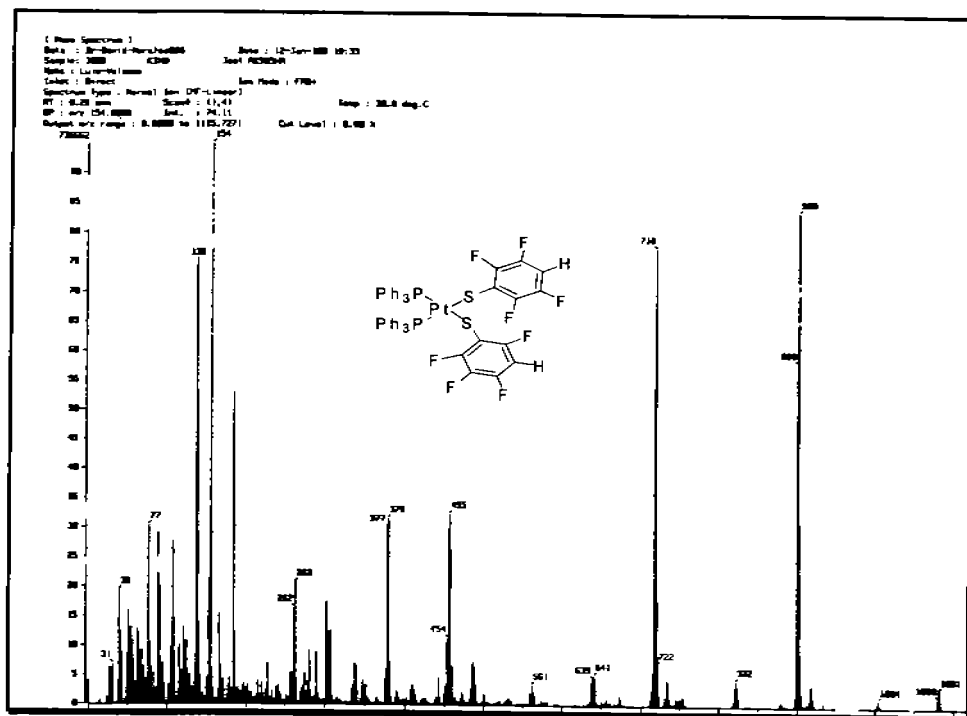


Figura 20. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂] (IV).

4.2.4. Difracción de rayos X del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂] (III) y *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂] (IV).

Para el compuesto III y IV se obtuvieron cristales de tamaño conveniente para realizar el análisis cristalográfico por medio de la técnica de difracción de rayos X de monocristal. En las siguientes tablas se muestra la información cristalográfica más relevante sobre las características del cristal (tablas 6 y 8), así como las distancias de enlace y ángulos de enlace más representativos (tablas 7 y 9). La estructuras cristalinas de los compuesto III y IV, se exhiben en las figuras 21 y 22.

En la figura 21 es posible señalar que en la estructura del compuesto (III), el átomo de platino tiene dos enlaces con los átomos de fósforo de los grupos trifenilfosfina Pt-P(1) y Pt-P(2), además de dos enlaces más con los átomos de azufre de los ligantes SC₆F₅ Pt-S(1) y Pt-S(2). Analizando los ángulos de enlace indicados en la tabla 7 se prueba que este compuesto tiene una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con ángulos P(2)-Pt(1)-P(1) 96.28 (5), P(2)-Pt(1)-S(1) 86.06 (5), P(1)-Pt-S(1) 173.96(5), P(2)-Pt-S(2) 177.14 (5) y distancias de enlace Pt(1)-P(2) 2.278 (14) Å, para Pt(1)-P(1) 2.2983 (13) Å, mientras que para Pt(1)-S(1) 2.3361 (14) Å y Pt(1)-S(2) 2.3767 (13) Å.

Los resultados completos de la difracción de rayos X de cristal único de este compuesto se localizan en el apéndice.

Tabla 6. Datos cristalográficos del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂] (III).

Fórmula química	C ₄₈ H ₃₀ ClF ₁₀ PtS ₂
Temperatura (K)	291 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Constantes de celda	
A (Å)	31.8118 (17)
B (Å)	13.9934 (7)
C (Å)	20.3823 (11)
α,β,γ (°)	90, 90.5740 (1), 90
V (Å ³)	9072.8 (8)
Z	8
Densidad (mg/m ³)	1.697
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.391
F (000)	4544
Tamaño (mm)	0.28 X 0.22 X 0.13
Rango de θ (°)	1.87 a 25
Índice de rangos	-37<h<=37, -16<k<=16, -24<l<=24
Reflexiones colectadas	36648
Reflexiones independientes	8000 [R (int) = 0.0598]
Corrección	Análítica
Método de refinamiento	R1= 0.0363, Rw= 0.0687

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Angulo de enlace	[°]
Pt(1)-P(2)	2.2788(14)	P(2)-Pt(1)-P(1)	96.28(5)
Pt(1)-P(1)	2.2983(13)	P(2)-Pt(1)-S(1)	86.06(5)
Pt(1)-S(1)	2.3361(14)	P(1)-Pt(1)-S(1)	173.96(5)
Pt(1)-S(2)	2.3767(13)	P(2)-Pt(1)-S(2)	177.14(5)
S(1)-C(37)	1.749(6)	P(1)-Pt(1)-S(2)	85.19(5)

Tabla 7. Distancia y ángulos de enlace del compuesto III.

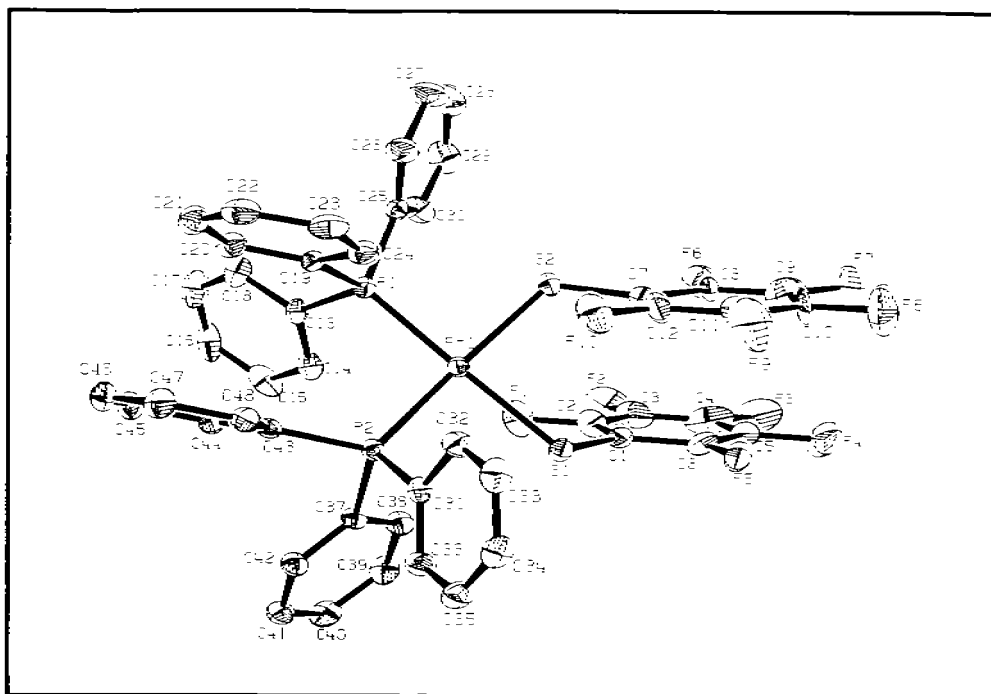


Figura 21. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto *cis*-

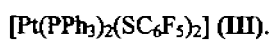


Tabla 8. Datos cristalográficos del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂] (IV).

Fórmula química	C ₄₉ H ₃₂ Cl ₂ F ₈ PtS ₂
Temperatura (K)	291 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
Constantes de celda	
A (Å)	14.8746 (8)
B (Å)	19.602 (1)
C (Å)	17.580 (9)
α,β,γ (°)	90, 94.691 (1), 90
V (Å ³)	5108 (5)
Z	4
Densidad (mg/m ³)	1.514
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.056
F (000)	2228
Tamaño (mm)	0.30 X 0.14 X 0.12
Rango de θ (°)	1.56 a 25
Índice de rangos	-17 ≤ h ≤ 17, -23 ≤ k ≤ 23, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	41500
Reflexiones independientes	9003 [R (int) = 0.0492]
Corrección	Analítica
Método de refinamiento	R1 = 0.0302, Rw = 0.0645

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Angulo de enlace	[°]
Pt(1)-P(1)	2.2806(11)	P(1)-Pt(1)-P(2)	96.54(4)
Pt(1)-P(2)	2.2969(11)	P(1)-Pt(1)-S(2)	87.05(4)
Pt(1)-S(2)	2.3621(11)	P(2)-Pt(1)-S(2)	171.07(4)
Pt(1)-S(1)	2.3733(11)	P(1)-Pt(1)-S(1)	177.04(4)
S(1)-C(1)	1.755(4)	P(2)-Pt(1)-S(1)	84.65(4)

Tabla 9. Distancia y ángulos de enlace del compuesto IV.

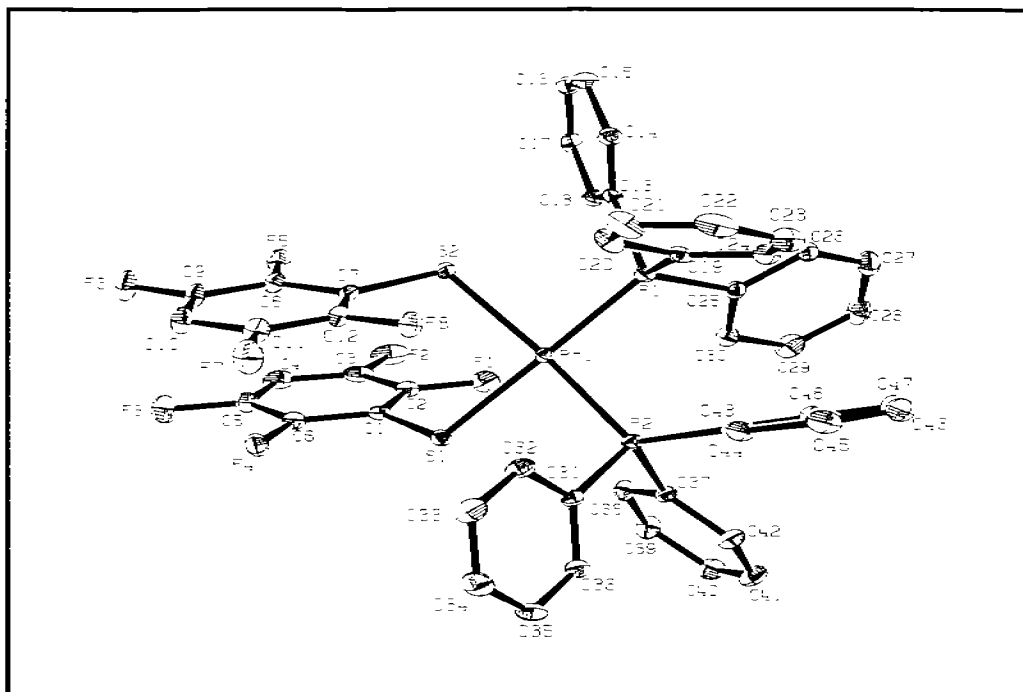


Figura 22. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto *cis*-
 $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV).

Como puede observarse en la figura 22, en la estructura del compuesto (IV), el átomo de platino tiene dos enlaces con los átomos de fósforo de los grupos trifenilfosfina Pt-P(1) y Pt-P(2), además de dos enlaces más con los átomos de azufre de los grupos tiol ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$), los enlaces Pt-S(1) y Pt-S(2). Al analizar los ángulos de enlace presentes en la tabla 9 se prueba que este compuesto también cuenta con una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con ángulos P(2)-Pt(1)-P(1) $96.54(4)$, P(1)-Pt(1)-S(2) $87.05(4)$, P(1)-Pt-S(1) $177.04(4)$, P(2)-Pt-S(2) $171.07(4)$ y distancias de enlace Pt(1)-P(2) 2.2969

(11) Å, para Pt(1)-P(1) 2.2806 (11) Å, mientras que para Pt(1)-S(1) 2.3733 (11) Å y Pt(1)-S(2) 2.3621 (11) Å.

CAPÍTULO 5

Compuesto tiofenolato fluorado puenteado:



5.1. Introducción

Los compuestos monoméricos I y II pueden actuar como metaloligantes frente a otro centro metálico. Esta propiedad se debe a la posibilidad de los grupos tiolato de formar puentes entre dos metales, utilizando los pares libres que posee el átomo de azufre de estos grupos.

Con base en esta particularidad, es factible sintetizar sistemas bimetalicos⁽³⁵⁾ de paladio, empleando compuestos del tipo I y II con *trans*-[Pd(PPh₃)₂Cl₂].

5.2.1. Resultados y discusión

Se obtuvieron dos compuestos bimetalicos de paladio como resultado de hacer reaccionar los compuestos de estaño obtenidos y *trans*-[Pd(PPh₃)₂Cl₂], dichos compuestos de fórmula [Pd(SC₆F₅)(μ-SC₆F₅)(PPh₃)₂](V) y [Pd(SC₆F₄H)(μ-SC₆F₄H)(PPh₃)₂](VI) son sólidos microcristalinos color rojo estables al aire, estas reacciones se efectuaron bajo la línea doble-vacío en condiciones anhidras. Para el compuesto (V) se lograron cristales con las características apropiadas para realizar estudios de difracción de rayos-X de cristal único en los que se determinó que este complejo cuenta con una geometría cuadrada.

5.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo

El espectro de infrarrojo del compuesto (V) se realizó bajo la técnica de disolución; en este espectro solo aparecen algunas bandas, las cuales corresponden al grupo SC₆F₅; por su lado el espectro del compuesto (VI) muestra además de estas señales, las bandas típicas de los aromáticos presentes en las trifenilfosfinas.

³⁵ S. Livingstone. J. Chem. Soc. 1994, 1956.

Tabla 10. Espectro de I.R. para $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V) en sol- CH_2Cl_2 y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]_2$ (VI) en pastilla K-Br.

Compuesto	Bandas de absorción en I.R. ν (cm^{-1})
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$	1509; 1482; 1437; 1086; 976; 896; 854
$[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]_2$	3057; 1625; 1484; 1432; 1371; 1222; 1169; 913; 693; 594

Las señales correspondientes a tioatos puente, generalmente son de baja intensidad y difícilmente pueden ser asignadas.

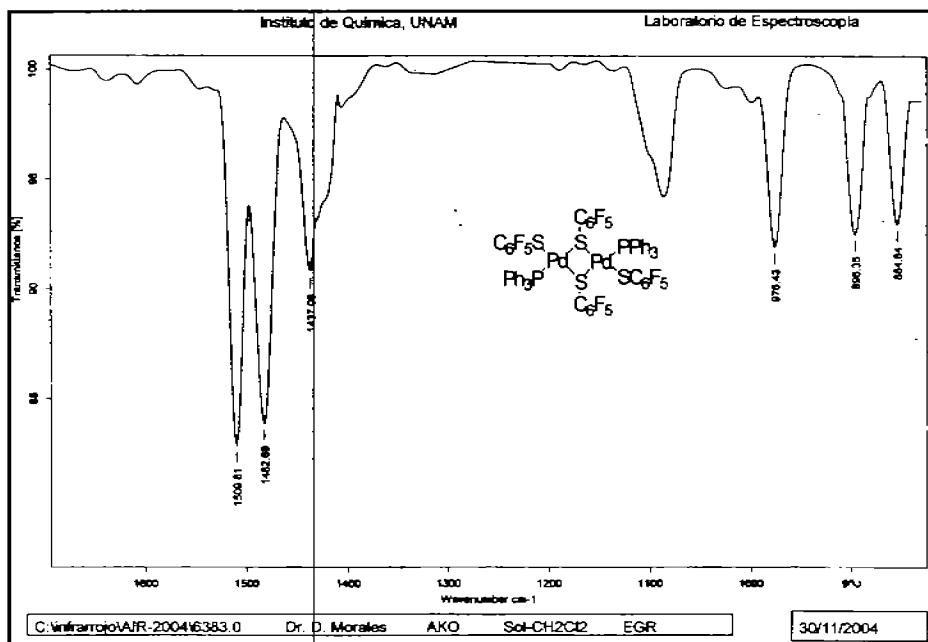


Figura 23. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V) utilizando la técnica sol- CH_2Cl_2 .

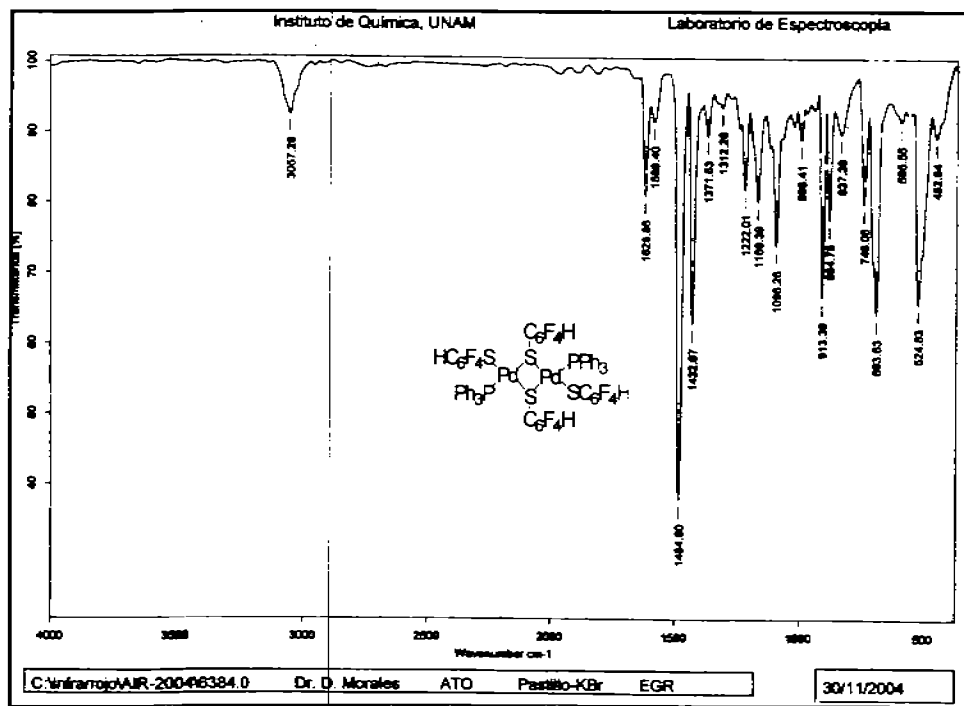


Figura 24. Espectro de I.R para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]_2$ (VI) mediante la técnica de pastilla-K-Br.

5.2.3. Resonancia magnética multinuclear (^1H , $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) para los compuestos (V) y (VI) $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]_2$

Resonancia magnética nuclear de ^1H de los compuestos (V) y (VI).

El espectro del compuesto (V) muestra señales en 7.7 a 7.35 ppm características de los protones aromáticos presentes en las fosfinas, asimismo para el compuesto (VI) aparecen estas señales en 7.8 a 7.35 ppm.

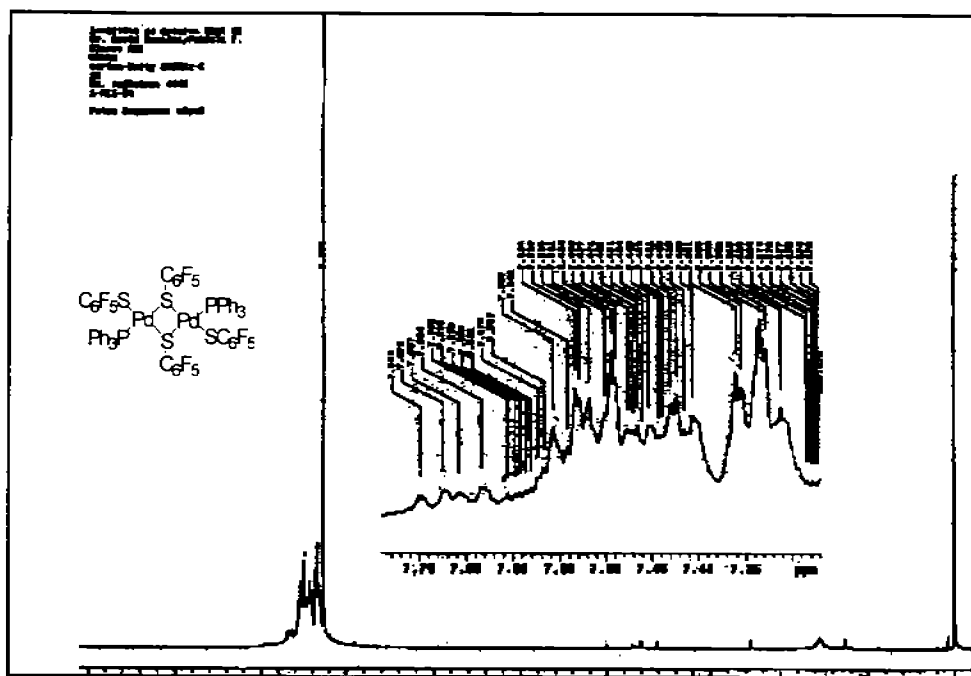
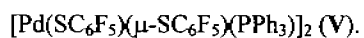


Figura 25 . Espectro de RMN de 1H en $CDCl_3$ a $25^\circ C$, 300 MHz del compuesto



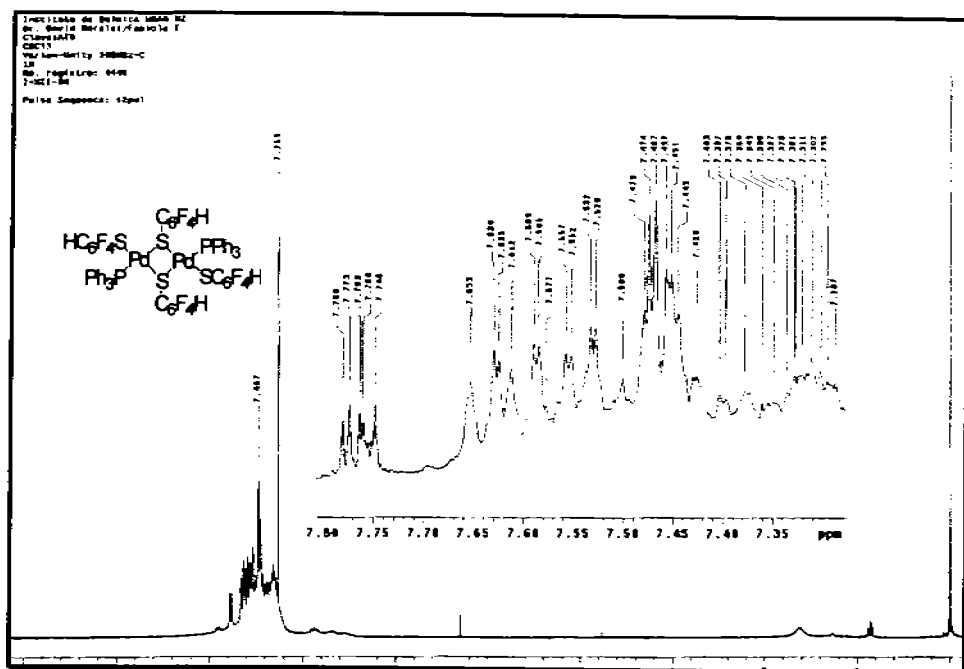


Figura 26. Espectro de ^1H en CDCl_3 a 25°C , 300 MHz del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]_2(\text{VI})$.

Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos (V) y (VI).

El espectro que corresponde al compuesto (V) presenta diferentes tipos de señales, las cuales corresponden a los fluor en posición *orto*, a los fluor en posición *para* y a los fluor en posición *meta*. Asimismo se observan otras señales que representan a los fluor que se encuentran en el tiofenolato puente. Para el compuesto (VI) se presentan dos señales intensas una que corresponde a los fluor en posición *orto* que aparece en -131.2 a -132.4 ppm y la otra en -141 ppm para los fluor *meta*. Además aparecen otras señales una en -125 y -127 ppm y la otra en -139 a -140 ppm que corresponden a los fluor que se encuentran

en los grupos tiol puente presentándose más desplazados hacia campo bajo los que se orientan en posición *cis* a los otros grupos tiolato.

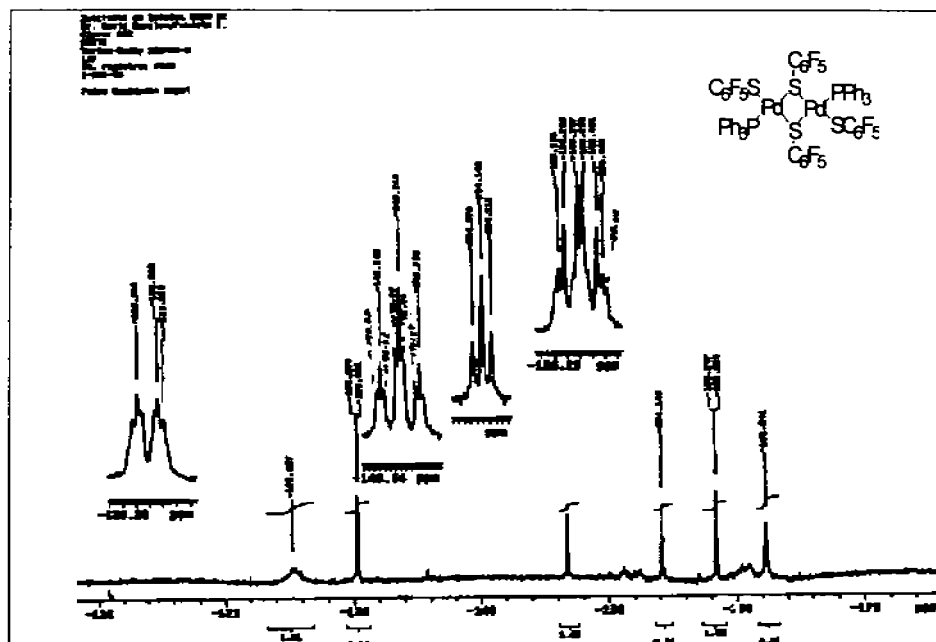
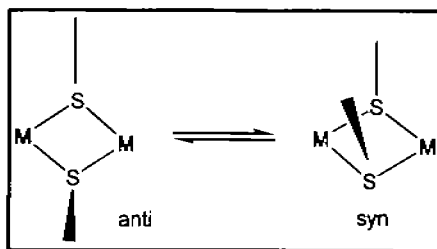


Figura 27. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V).

Otras señales presentes en los espectros aunado al hecho de que algunas señales son anchas indica la presencia de procesos dinámicos en disolución de interconversión entre isómeros *syn* y *anti* como se mencionó en los antecedentes.



Esquema 6. Mecanismo de interconversión *syn-anti*

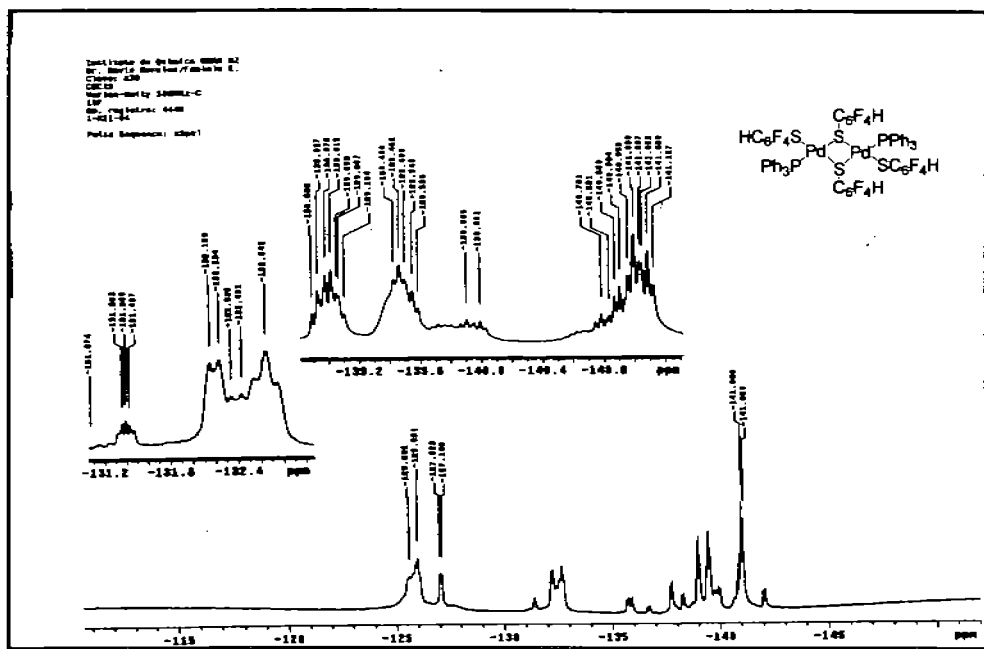


Figura 28. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 282 MHz, del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]_2$ (VI).

Resonancia magnética de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos (V) y (VI).

Para el compuesto V se observan varias señales, en 29 ppm aparecen un par de ellas traslapadas, quizás se trate de isómeros *cis* y *trans* o tal vez una de las señales se deba a productos de estaño en cantidades menores. Para el caso del compuesto IV ocurre algo similar varias señales encimadas en el área que va de 31.75 a 27.12 ppm la explicación sería la misma se debe al proceso dinámico *syn-anti* explicado en los antecedentes; y la otra señal sería un triplete correspondiente del acoplamiento P-P.

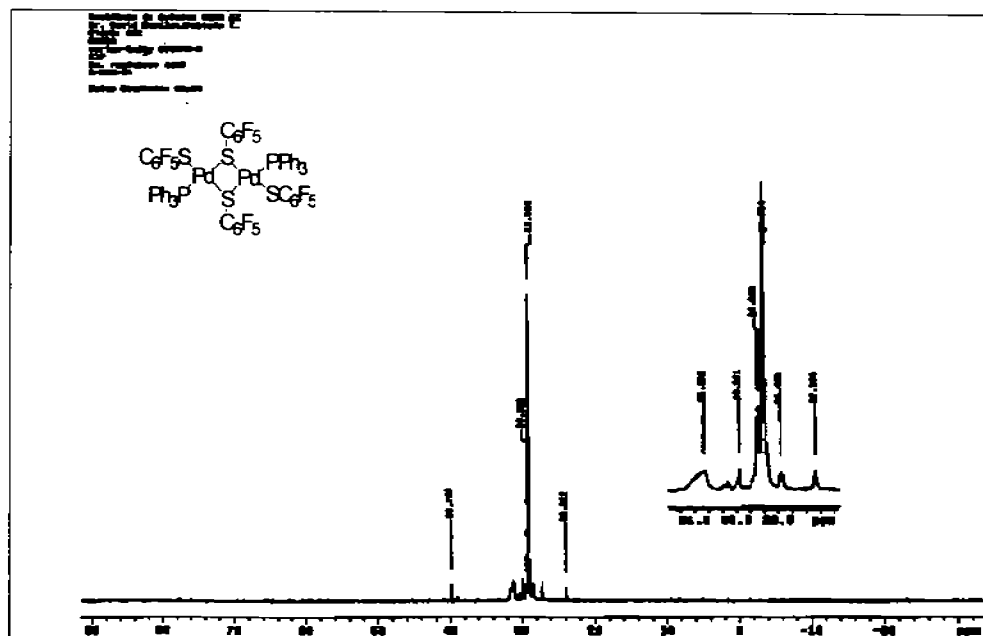
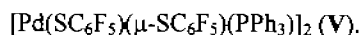


Figura 29. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz del compuesto



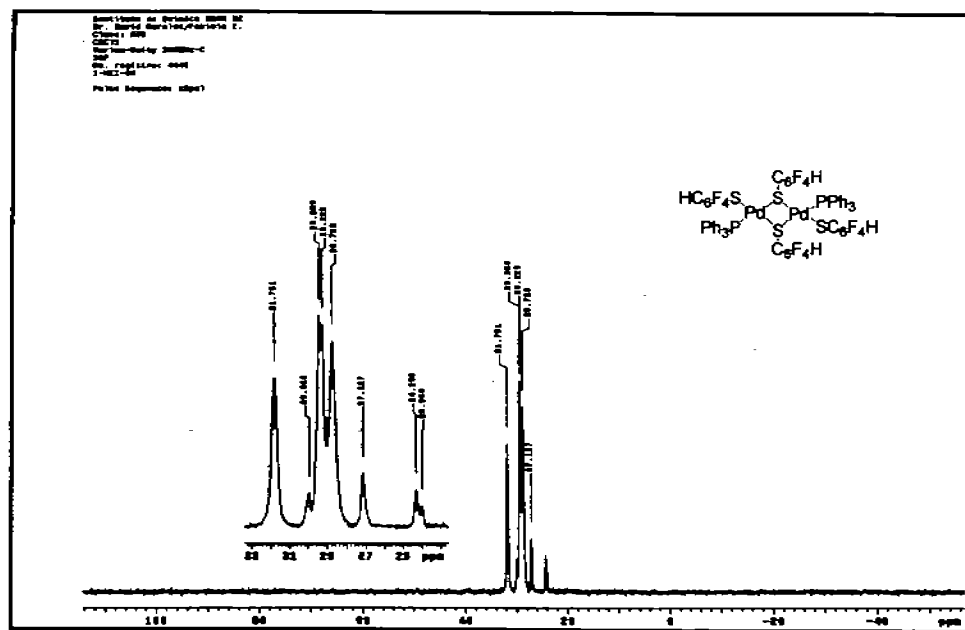


Figura 30. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 a 25°C , 121 MHz del compuesto



5.2.4. Espectrometría de masas FAB^+

En el espectro de masas del compuesto V se observa un pico padre que corresponde a la pérdida de dos grupos fenilo 154 m/z , la segunda ruptura importante es debida a una nueva pérdida de dos grupos fenilo en la relación masa-carga 307 m/z , así como una tercera fractura de otros dos iones fenilo en 461 m/z ; asimismo se considera como otra pérdida trascendental la de dos grupos tiofenolato fluorado y paladio en 769 m/z . Se propone un

posible mecanismo de fragmentación para el complejo $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V), cabe mencionar que en este esquema se sugieren tres fragmentos como los más destacados, aunque se presentan otros picos. En esta propuesta se expone que el fragmento 2 se refiere a la pérdida de cuatro grupos fenilo para hacer más sucinto el esquema.

El espectro de masas del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)]_2$ (VI) presenta también el pico padre en 154 m/z , así como las subsecuentes rupturas de grupos fenilo, en general presenta un patrón de fragmentación parecido al aludido al esquema 7.

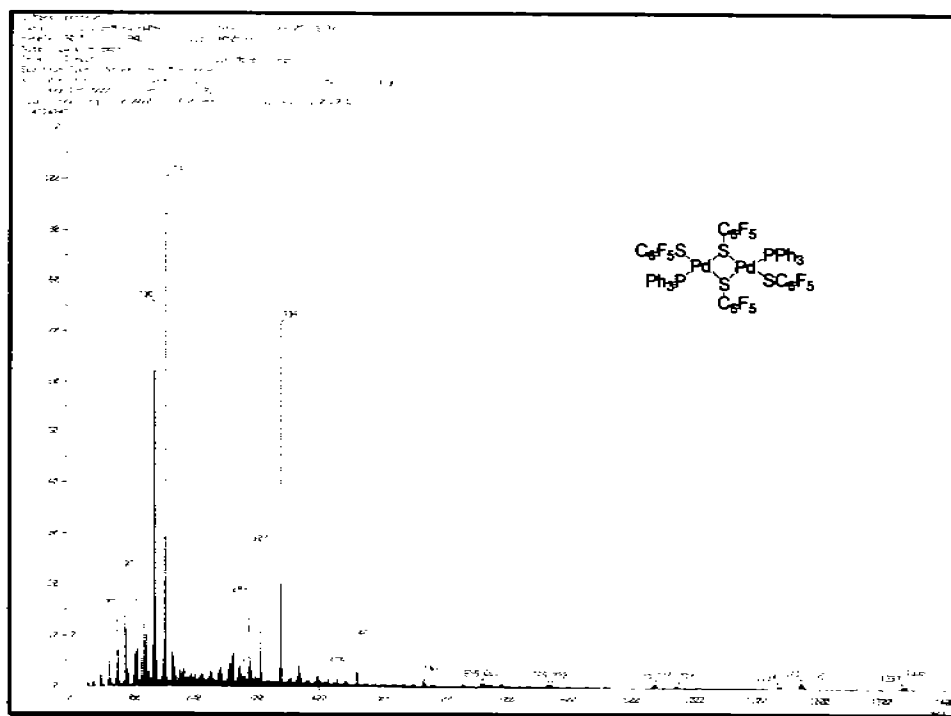


Figura 31 . Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V).

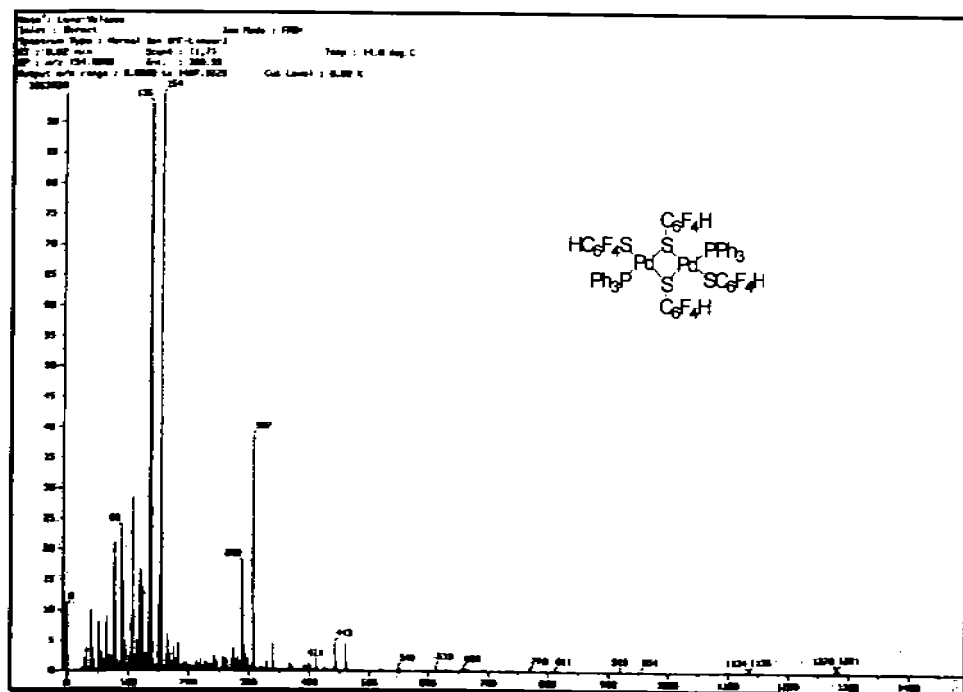
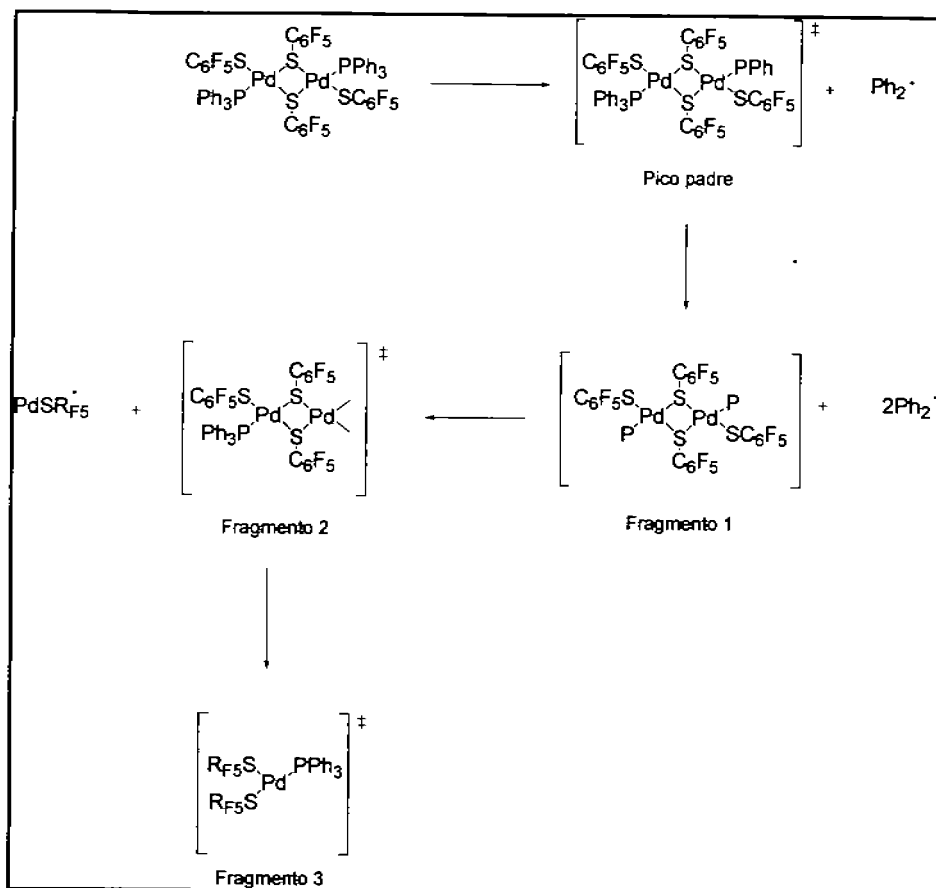
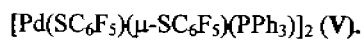


Figura 32. Espectro de masas FAB⁺ del compuesto $[Pd(SC_6F_4H)(\mu-SC_6F_4H)(PPh_3)]_2$ (VI).



Esquema 7. Secuencia probable de fragmentación del compuesto



5.2.5. Difracción de rayos X para el compuesto $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V).Tabla 11. Datos cristalográficos de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (V).

Fórmula química	$\text{C}_{61}\text{H}_{31}\text{F}_{20}\text{S}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$
Temperatura (K)	293 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P21/c
Constantes de celda	
A (Å)	10.0622 (5)
B (Å)	17.5843 (9)
C (Å)	19.270 (1)
α, β, γ (°)	90, 99.209 (1), 90
V (Å ³)	3365.6 (3)
Z	2
Densidad (mg/m ³)	1.631
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.918
F (000)	1628
Tamaño (mm)	0.178 X 0.178 X 0.158
Rango de θ (°)	1.58 a 25
Índice de rangos	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, 22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	27257
Reflexiones independientes	5913 [R (int) = 0.0738]
Corrección	Analítica
Método de refinamiento	R1 = 0.0767, Rw = 0.2224

Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace de $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)]_2$ (**V**).

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Ángulo de enlace	[°]
Pd(1)-P(1)	2.286 (2)	P(1)-Pd(1)-S(2)	87.90 (8)
Pd(1)-S(2)	2.306 (2)	P(1)-Pd(1)-S(1) # 1	95.28 (7)
Pd(1)-S(1) # 1	2.365(2)	S(2)-Pd(1)-S(1)	176.67 (8)
Pd(1)-S(1)	2.381 (2)	P(1)-Pd(1)-S(1)	176.90 (8)
S(1)-C(1)	1.759 (8)	S(2)-Pd(1)-S(1)	95.20 (8)

Los datos cristalográficos de este compuesto se localizan al final, en el apéndice.

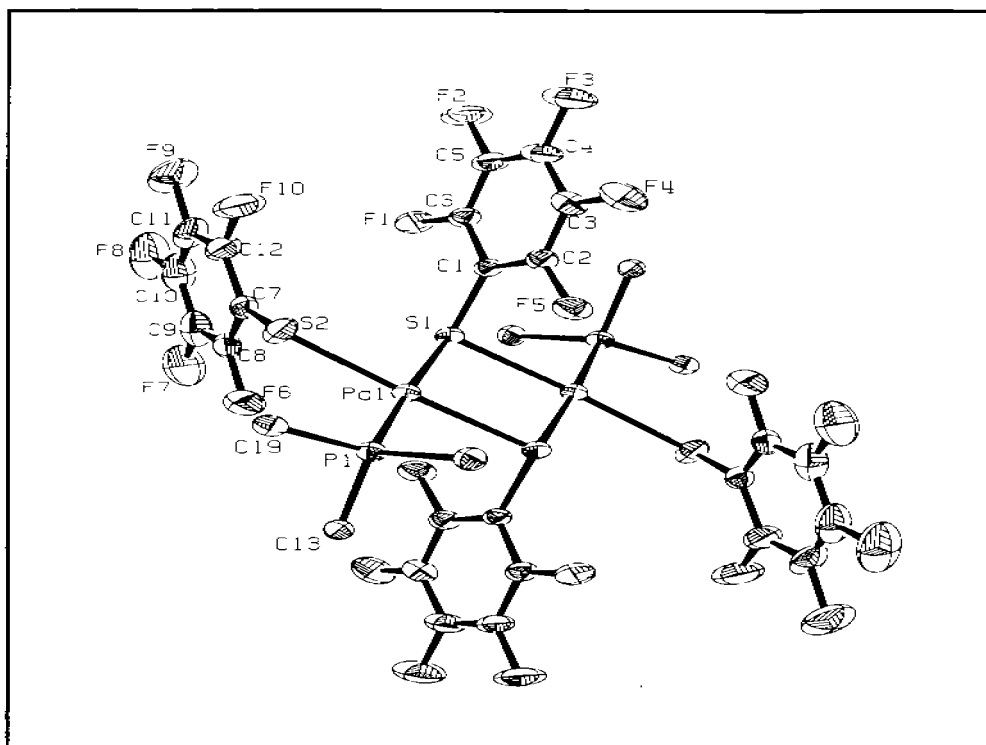


Figura 33. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



*Los grupos fenilos de las trifenilfosfinas en la estructura han sido omitidos por claridad.

Las características más sobresalientes de este compuesto son:

Se observa que el compuesto (V) es una estructura puente con longitudes de enlace, Pd(1)-P(1) de **2.286 (2)**, Pd(1)-S(2) de **2.306 (2)**, Pd(1)-S(1)#1 de **2.365 (2)**, Pd(1)-S(1) de **2.381 (2)**; con ángulos de enlace de P(1)-Pd(1)-S(2) de **87.90 (8)**, Pd(1)-Pd(1)-S(1)#1 de **95.28 (7)**, S(2)-Pd(1)-S(1)#1 de **176.67 (8)**, P(1)-Pd(1)-S(1) de **176.90 (8)**. Estos valores

corresponden prácticamente a los valores típicos ya que el ángulo calculado por medio de la suma de los radios covalentes de los átomos involucrados para el enlace Pd-S es de 2.30 Å; mientras que la distancia de enlace Pd-P es menor a la distancia teórica, debido al efecto de retrodonación del metal al átomo de fósforo vía π .

Los dos centros de paladio se encuentran en una geometría cuadrada, la estructura presenta una configuración *anti* con respecto a los puentes tiolato exhibiendo de esta manera una geometría plana.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron dos compuestos tiofenolato de estaño $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ y $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$. En la práctica de dicha síntesis se obtuvo un cluster de nombre [1,2,3,4-di- μ -cloro-1,4-dicloro-1,1,2,2,3,3,4,4-octafenil-di- μ_3 -oxo-tetraestaño(IV)] y fórmula $[\text{Sn}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Cl}_4\text{O}_2]$ el cual cristalizó en CH_2Cl_2 ; este compuesto ha sido motivo de una publicación en la revista Acta Crystallográfica E³⁶.

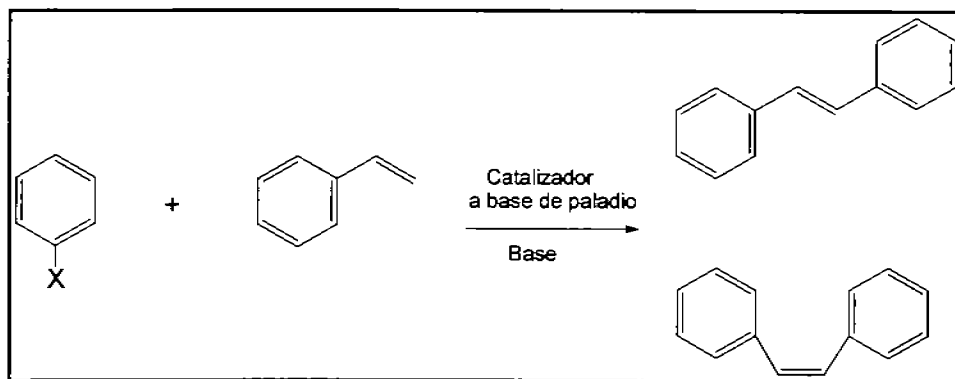
Además se sintetizaron y caracterizaron cuatro compuestos perazurados; por un lado dos compuestos monometálicos de platino (II) de fórmula *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (III) y *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ (IV), y por otro dos compuestos homobimetálicos de paladio (II) de fórmula $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)_2]$ (V) y $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ (VI). De manera alternativa se intentó sintetizar compuestos análogos de Ni, sin embargo los resultados logrados fueron compuestos poliméricos que dada su insolubilidad no fue posible caracterizar..

Los compuestos monometálicos de platino III y IV pueden actuar como metaloligantes frente a otras sales metálicas, para producir otras especies. Esto brinda la posibilidad de emplear esta ruta de reacción como un método de síntesis para compuestos homo y heterobimetálicos, eligiendo un compuesto de coordinación que contenga buenos grupos salientes y una especie metálica que posea grupos SR terminales.

De manera general, puede decirse que en esta investigación la tendencia observada para formar estructuras poliméricas $\{\text{Pt}<\text{Pd}<\text{Ni}\}$, efectivamente se observó y comprobó en este orden, pues para el platino se obtuvieron monómeros, para el paladio dímeros y para el níquel polímeros, que no fue posible caracterizar dada su insolubilidad.

³⁶ F. Estudiante-Negrete, D. Morales-Morales and R. A. Toscano. (2004). Acta Cryst. E60, 482-484.

Por último este trabajo ofrece otras posibilidades, por un lado estudios de resonancia magnética nuclear a temperatura variable nos brindan la posibilidad de identificar los equilibrios que ocurren en disolución; por otro realizar la evaluación catalítica de los compuestos de Pd(II) sintetizados, en reacción de Heck acoplamiento C-C.



Vinilación de halo-compuestos mediante reacción de Heck.

CAPÍTULO 7

Procedimiento Experimental

7.1. Instrumentación

Para el análisis de RMN se empleó un espectrómetro JEOL GX300 a 300 MHz para ^1H , 121 MHz para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, 112 MHz para $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ y 282 MHz para $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ utilizando en todos los casos CDCl_3 como disolvente.

Para los análisis de espectrometría de masas se empleó un espectrómetro JEOL JMS-SX102A aplicando la técnica de bombardeo atómico FAB^+ para todos los compuestos.

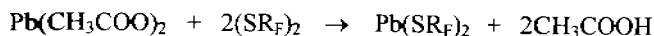
Para el análisis de espectrometría de infrarrojo se utilizó un equipo Nicolet-Magna 750 FT-IR utilizando las técnicas de pastilla de KBr y disolución en un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} . El análisis de cristalografía de rayos X fue realizado por el método de monocristal en un equipo de difracción BRUKER SMART APEX CCD.

7.2. Reactivos y Disolventes

Los disolventes empleados: diclorometano, hexano, metanol y acetona se purificaron de acuerdo a los procedimientos experimentales reportados en la literatura³⁷.

Los reactivos comerciales que se emplearon fue $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ utilizándose directamente como se recibió del proveedor Aldrich & Chem Co, sin posterior purificación.

Los materiales de partida $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_3)_2]$ y $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ fueron preparados según la siguiente reacción:



³⁷ D.D. Perrin, W. L. F. Amarego. Purification of laboratory chemicals third edition. Pergamon press. Inglaterra. 1988, 68, 290.

Donde $R_F = (C_6F_5 \text{ y } C_6F_4H)$.

La síntesis de estos compuestos se llevaron a cabo en un matraz Schlenk que contiene 10 g del ligante tiolato, se adiciona una solución de acetato de plomo en agua destilada, en proporción dos a uno. Se agitan aproximadamente tres horas, mientras aparece un precipitado de color amarillo limón, posteriormente se filtra y se recristaliza con acetona. Se evapora el disolvente y el precipitado amarillo limón resultante es el compuesto deseado.

7.3. Síntesis de compuestos.

La ruta de síntesis propuesta (Esquema 1), generó las especies monoméricas del tipo $[Sn(C_6H_5)_2SR_F]$, donde $SR_F = ^-SC_6F_5 \text{ y } ^-SC_6F_4H$.

Síntesis del compuesto I

X Síntesis del compuesto $[Sn(C_6H_5)_2(SC_6F_5)_2]$.

Esta reacción se llevó a cabo bajo atmósfera abierta, (T.A). En un matraz Erlenmeyer se colocó una disolución de $[Sn(C_6H_5)_2Cl_2]$ (100mg, 0.290mmol) en 30 ml de CH_2Cl_2 y se adicionaron lentamente y gota a gota una disolución de $[Pb(SC_6F_5)_2]$ (176 mg, 0.290mmol) en 50 ml de CH_2Cl_2 y se dejó agitando durante 12 horas, posteriormente se filtró en un embudo de vidrio sinterizado con celita, para eliminar el $PbCl_2 \downarrow$ formado, se lavó con dos porciones de 30 ml de CH_2Cl_2 y se evaporó al vacío, el producto recolectado es un sólido color blanco.

[Sn(C₆H₅)₂(SC₆F₅)₂] (I). Peso molecular 671.13 g/mol rendimiento del 85%, en base al compuesto [Sn(C₆H₅)₂Cl₂]. RMN ¹H (300 MHz, cloroformo -*d*) δ 7.47-7.43 (m); RMN ¹⁹F{¹H} (282 MHz, cloroformo-*d*) δ -129.77—129.98 ppm (dd), -154.87—155.19 ppm (t), -161.77—161.96 ppm (dt); RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (112 MHz, cloroformo-*d*), δ 18.09 ppm (s). Espect. de masas FAB⁺ m/z calc.671.13. Encontrado [M⁺] = 1461 m/z.

Síntesis del compuesto II

X Síntesis del compuesto [Sn(C₆H₅)₂(SC₆F₄H)₂]

Se prepara una disolución de [Sn(C₆H₅)₂Cl₂] (100mg, 0.290mmol), en 50 ml de CH₂Cl₂; contenida en un matraz Erlenmeyer y se coloca en agitación, por otro lado se prepara una disolución de [Pb(SC₆F₄H)₂] (165 mg, 0.290mmol) en 50 ml de CH₂Cl₂ la cual se adiciona lentamente, al término se deja agitando durante 12 horas a temperatura ambiente y con atmósfera abierta, se forma un precipitado blanco, posteriormente se filtra en un embudo de vidrio sinterizado con celita, se lava con dos porciones de 30 ml de diclorometano, se evapora al vacío, el compuesto obtenido es un sólido color blanco.

[Sn(C₆H₅)₂(SC₆F₄H)₂] (II). Peso molecular 639.73 g/mol, rendimiento 89%, en base al compuesto [Sn(C₆H₅)₂Cl₂]. RMN ¹H (300 MHz, cloroformo -*d*) δ 7.48-7.25 ppm (m), 6.79-6.74 ppm (m); RMN ¹⁹F{¹H} (112 MHz, cloroformo -*d*) δ -129.27- -129.43 (m), -137.67- -137.83 (m), RMN ¹¹⁹Sn{¹H} (282 MHz, cloroformo -*d*) δ 13.812 (s).Espect. Masas. FAB⁺ m/z calc.639.73.Encontrado [M⁺] = 1363 m/z.

Las reacciones efectuadas entre los compuestos I y II con *cis*-[Pt(PPh₃)₂Cl₂] dieron como resultado los compuestos III y IV, la manera en que se sintetizaron está descrita abajo, de igual forma se encuentra la información más relevante acerca de su caracterización.

Síntesis del compuesto III

✂ Síntesis del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂]

La manipulación se realiza bajo atmósfera de N₂ en LDV. Se pone en reflujo una disolución del compuesto (I) (100 mg, 0.149 mmol) en 35 ml de CH₂Cl₂ seco, y se adiciona gota a gota lentamente una disolución de *cis*-[Pt(PPh₃)₂Cl₂] en CH₂Cl₂ (117 mg, 0.149 mmol); esta mezcla se pone en agitación durante 12 horas, observándose en el transcurso de la reacción la formación de un precipitado verde, el cual se aísla, se redisuelve en una mínima cantidad de CH₂Cl₂ seco y se reprecipita con un exceso de hexano seco, se filtra y se seca al vacío.

cis-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₅)₂] (III). Peso molecular 1405.04 g/mol, rendimiento 87% en base a [Sn(C₆H₅)₂(SC₆F₅)₂]. RMN ¹H (300 MHz, cloroformo -*d*) δ 7.7-7.09 ppm (m), RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, cloroformo -*d*) δ 31.67(s), 18.87 (s), 6.051(s), acoplamiento con platino ¹J_{31P195Pt} con valor de 2240 Hz. RMN ¹⁹F{¹H} (112 MHz, cloroformo -*d*) δ -133.60(dd), -161.914 (t), -164.79 (dt). Espect. Masas. FAB⁺ m/z calc.1405.04. Encontrado [M⁺] = 1117 m/z que corresponde a un fragmento de PPh₃.

Síntesis del compuesto IV

✂ Síntesis del compuesto *cis*-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂] (IV)

Utilizando LDV y N₂ se pone a reflujo una disolución del compuesto (II) (100 mg, 0.156 mmol) en 40 ml de CH₂Cl₂ seco, y se adiciona gota a gota lentamente una disolución de *cis*-[Pt(PPh₃)₂Cl₂] en CH₂Cl₂ (123 mg, 0.156 mmol); esta mezcla se pone en agitación durante 12 horas, observándose en el transcurso de la reacción la formación de un precipitado verde claro, el cual se aísla, se redisuelve en una mínima cantidad de CH₂Cl₂ seco y se reprecipita con un exceso de hexano seco, se filtra y se seca al vacío.

cis-[Pt(PPh₃)₂(SC₆F₄H)₂] (IV). Peso molecular 1368.04 g/mol, rendimiento 85%. En base a [Sn(C₆H₅)₂(SC₆F₄H)₂]. RMN ¹H (300 MHz, cloroformo -*d*) δ 7.7-7.1 ppm (m), 6.7-6.6 (m), RMN ³¹P{¹H} (121 MHz, cloroformo -*d*) δ 31.94(s), 19.12 (s), 6.31(s), acoplamiento con platino ¹J_{31P195Pt} con un valor de 2460 Hz. RMN ¹⁹F{¹H} (112 MHz, cloroformo -*d*) δ -133.7(dd), -142.05 (m). Espect. Masas. FAB⁺ m/z calc.1368.04. Encontrado [M⁺] = 1081 m/z que corresponde a un fragmento de P₂Ph₃.

Las reacciones efectuadas entre los compuestos I y II con *trans*-[Pd(PPh₃)₂Cl₂] dieron como resultado los compuestos V y VI, el modo de síntesis se describe de forma detallada abajo; asimismo puede encontrarse la información principal obtenida de su caracterización.

Síntesis del compuesto V

Síntesis del compuesto $[Pd(SC_6F_5)(\mu\text{-}SC_6F_5)(PPh_3)]_2$

Bajo atmósfera de N_2 empleando la LDV, se pone una disolución del compuesto (I) (100 mg, 0.149mmol) en 40 ml de CH_2Cl_2 seco y se va adicionando lentamente una disolución de *trans*- $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0.104 mg, 0.149 mmol) en 40 ml de CH_2Cl_2 , se deja en agitación por 28 horas. Se aísla y se lleva a sequedad con la LDV utilizando acetona y hielo seco.

Se redissuelve con una mínima cantidad de CH_2Cl_2 seco y se reprecipita con un exceso de hexano seco, se filtra y se seca al vacío, se obtiene un sólido color rojizo.

$[Pd(SC_6F_5)(\mu\text{-}SC_6F_5)(PPh_3)]_2$. Peso molecular 1533.03g/mol, rendimiento 89% base a $[Sn(C_6H_5)_2(SC_6F_5)_2]$. RMN 1H (300 MHz, cloroformo $-d$) δ 7.7-7.3 ppm (m), RMN $^{31}P\{^1H\}$ (121 MHz, cloroformo $-d$) δ 39.75 (s), 31.5-27.16 (m), 23.92(s), RMN $^{19}F\{^1H\}$ (112 MHz, cloroformo $-d$) δ -125.25(a), -130.20 (td), -146.64 (tt), -154.07 (t), -158.25 (m), -160 (s). Espect. Masas. FAB $^+$ m/z calc.1533.03.Encontrado $[M^+]$ = 1335 m/z que corresponde a la pérdida de un grupo $\text{-}SC_6F_5$.

Síntesis del compuesto VI**XSíntesis del compuesto $[Pd(SC_6F_4H)(\mu-SC_6F_4H)(PPh_3)]_2$**

Se utiliza la LDV y N_2 para la síntesis del compuesto (VI), se coloca una disolución el compuesto (II) (100 mg, 0.156 mmol) en 50 ml de CH_2Cl_2 seco y se va adicionando lentamente una disolución de *trans*- $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0.109 mg, 0.156 mmol) en 40 ml de CH_2Cl_2 , se deja en agitación por 32 horas. Se aísla y se lleva a sequedad utilizando un rotavapor. El sólido se redissuelve con una mínima cantidad de CH_2Cl_2 seco y se reprecipita con un exceso de hexano seco, se filtra y se seca al vacío, se obtiene un sólido color anaranjado.

$[Pd(SC_6F_4H)(\mu-SC_6F_4H)(PPh_3)]_2$ (VI). Peso molecular 1459.03g/mol, rendimiento 85% base a $[Sn(C_6H_5)_2(SC_6F_4H)_2]$. RMN 1H (300 MHz, cloroformo *-d*) δ 7.8-7.75 ppm (m), 7.65-7.35 ppm (m); RMN $^{31}P\{^1H\}$ (121 MHz, cloroformo *-d*) δ 39.75 (s), 31.75 (m), 29.91(s), 29.38 (d), 28.72 (s), 27.12 (s), 24.29 (s), 23.96 (s) RMN $^{19}F\{^1H\}$ (112 MHz, cloroformo *-d*) δ -125.6—125.98 (a), -127.02 (a), -131.2- -132.4 (a), -139.2—140.8 (a), -141.0—141.08 (a). Espect. Masas. FAB⁺ m/z calc.1459.03. Encontrado $[M^+]$ = 1281 m/z que corresponde a la pérdida de un grupo C_6F_5 .

APÉNDICE

Datos de difracción de rayos X de los compuestos I, II, III, IV,

V y cluster.

Fabiola Estudiante-Negrete,
David Morales-Morales and
Rubén A. Toscano*Instituto de Química, Universidad Nacional
Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad
Universitaria, Apartado Postal 70-213, México,
DF 04510, MéxicoCorrespondence e-mail:
toscano@servidor.unam.mx

Key indicators

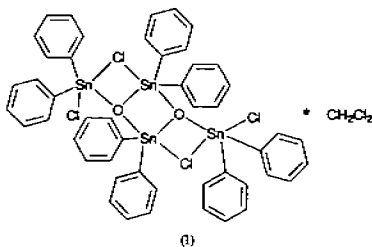
Single-crystal X-ray study
T = 293 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{Cl}) = 0.008 \text{ \AA}$
Disorder in solvent or counterion
R factor = 0.033
wR factor = 0.057
Data-to-parameter ratio = 15.9For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.Di- μ_2 -chloro-dichlorodi- μ_3 -oxo-octaphenyl-
tetratin dichloromethane solvate

The title compound [systematic name: 1,2;3,4-di- μ -chloro-1,4-dichloro-1,1,2,2,3,3,4,4-octaphenyl-di- μ_3 -oxo-tetratin(IV)], $[\text{Sn}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Cl}_4\text{O}_2]$, crystallizes as a CH_2Cl_2 solvate. Unlike the previously known unsolvated form, the structure does not possess a crystallographic inversion center. The dimer consists of a central Sn_2O_2 ring with two additional adjacent Sn_2ClO four-membered rings. The Sn, O and Cl atoms are approximately coplanar; the Sn atoms exhibit a distorted trigonal-bipyramidal configuration.

Received 2 March 2004
Accepted 22 March 2004
Online 31 March 2004

Comment

Organotin compounds have been the subject of considerable interest in several fields of research in recent years, as a result of the biological properties exhibited by many of these complexes (Arakawa, 1998; Novelli *et al.*, 1999). In addition, organotin complexes have been known to be extremely useful in several catalytic transformations, being used as catalysts, co-catalysts, intermediates or starting materials in important organic transformations (Otera, 1993; Durand *et al.*, 2000; Orita *et al.*, 2001). Moreover, the very rich structural diversity that organotin complexes exhibit remains a continuous field of research for a considerable group of scientists (Holmes, 1989; Beckmann & Jurkschat, 2001).



The title compound has been prepared previously (Vollano *et al.*, 1984) using acridine as a base and benzene as the reaction and crystallization solvent, and crystallized in an unsolvated form, (II). In the present study, for the preparation of the title compound, (I), triethylamine was used as a base and CH_2Cl_2 as solvent. The crystal data and coordinates of (II) are reported in the Cambridge Structural Database (Version 5.25; refcode CLJJO; Allen, 2002).

In the structure of (II), molecules are found as centrosymmetric dimers, as shown in Fig. 2, the molecules of (I) do not possess a crystallographic inversion center and, to the best of our knowledge, represent the first example

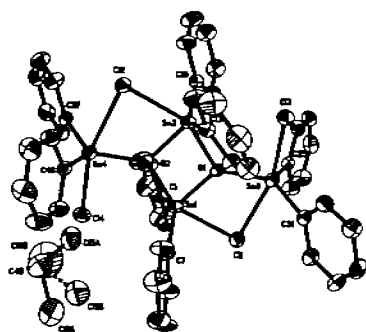


Figure 1

The molecular structure of (I), with displacement ellipsoids at the 30% probability level. Some C-atom labels and all H atoms have been omitted for clarity. The two disorder components of the solvent molecule are shown.

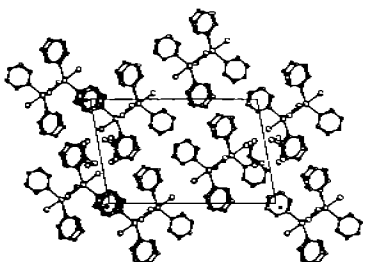


Figure 2

The molecular packing of (I), viewed along the *b* axis. H atoms and the disordered solvent molecules have been omitted for clarity.

among the structures possessing the dimeric distannoxane moiety.

Despite this difference, the geometric parameters in Table 1 correlate very well with those reported by Vollano *et al.* (1984). In fact, the r.m.s. deviation for the Sn, O and Cl framework is 0.048 Å for a least-squares fit of the two structures, the major differences being the orientation of the phenyl ring substituents. From these facts, the 'ladder' structure for the whole molecule and distorted trigonal-bipyramidal coordination polyhedra for the Sn atoms previously observed are confirmed.

Experimental

To a solution of $\text{Pb}_2\text{Sn}_2\text{Cl}_7$ (200 mg, 0.5817 mmol) in CH_2Cl_2 (15 ml) was added a solution of triethylamine (147.16 mg, 1.45 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml). The solution was stirred magnetically with gentle warming (313 K) for 48 h. After this period, the solution was filtered through a short plug of celite and the solvent was removed under vacuum. The white residue was crystallized from methanol to afford 141 mg (77% yield) of $[\text{Pb}_2(\text{Cl})\text{SnOSn}(\text{Cl})_2]_2$ as a microcrystalline white powder. An unsolvated sample was used for melting-point determination and chemical analysis. Recrystallization from a double-layer solvent system ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) afforded colorless crystals suitable for X-ray analysis. M.p. 467–469 K. Analysis found: C

45.77, H 3.11%; $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{OSn}$ requires: C 45.56, H 3.16%. MS-FAB⁺: M/z 923 [M^+ (Pb_2SnCl_2)].

Crystal data

$[\text{Sn}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Cl}_4\text{O}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
 $M_r = 1350.29$
 Monoclinic, $P2_1/n$
 $a = 11.694$ (1) Å
 $b = 23.256$ (1) Å
 $c = 18.805$ (1) Å
 $\beta = 100.565$ (1)°
 $V = 5027.4$ (6) Å³
 $Z = 4$

$D_x = 1.784$ Mg m⁻³
 Mo K α radiation
 Cell parameters from 6333 reflections
 $\theta = 2.3\text{--}25.0^\circ$
 $\mu = 2.32$ mm⁻¹
 $T = 293$ (2) K
 Prism, colorless
 $0.24 \times 0.17 \times 0.11$ mm

Data collection

Bruker SMART APEX CCD diffractometer
 ω scans
 Absorption correction: analytical face-indexed (XPREP in SAINT-Plus; Bruker, 1999)
 $T_{\text{min}} = 0.758$, $T_{\text{max}} = 0.878$
 40974 measured reflections

8664 independent reflections
 6043 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.072$
 $\theta_{\text{max}} = 25.0^\circ$
 $h = -13 \rightarrow 13$
 $k = -27 \rightarrow 27$
 $l = -22 \rightarrow 22$

Refinement

Refinement on F^2
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$
 $wR(F^2) = 0.057$
 $S = 0.98$
 8664 reflections
 559 parameters

H-atom parameters constrained
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0005P)^2]$
 where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0.012$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = 0.57$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.50$ e Å⁻³

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

Sn1—O1	2.052 (3)	Sn2—O2	2.052 (3)
Sn1—C7	2.096 (4)	Sn2—Cl3	2.109 (4)
Sn1—Cl1	2.101 (4)	Sn2—Cl9	2.114 (4)
Sn1—O2	2.109 (2)	Sn2—O1	2.128 (2)
Sn1—Cl1	2.6881 (12)	Sn2—Cl2	2.6557 (12)
Sn3—O1	2.032 (3)	Sn4—O2	2.026 (3)
Sn3—C25	2.108 (5)	Sn4—C37	2.114 (5)
Sn3—C31	2.121 (5)	Sn4—C43	2.118 (5)
Sn3—Cl3	2.4460 (12)	Sn4—Cl4	2.4397 (12)
Sn3—Cl1	2.6847 (13)	Sn4—Cl2	2.7358 (12)
O1—Sn1—C7	110.32 (15)	Cl3—Sn2—O1	100.04 (15)
O1—Sn1—Cl1	112.16 (15)	C19—Sn2—O1	99.14 (14)
C7—Sn1—Cl1	135.65 (18)	O2—Sn2—Cl2	77.06 (7)
O1—Sn1—O2	74.68 (10)	Cl3—Sn2—Cl2	90.56 (13)
C7—Sn1—O2	100.92 (14)	C19—Sn2—Cl2	90.78 (12)
Cl1—Sn1—O2	101.91 (14)	O1—Sn2—Cl2	151.31 (8)
O1—Sn1—Cl1	76.56 (7)	O2—Sn2—C37	114.11 (14)
C7—Sn1—Cl1	89.02 (12)	O2—Sn2—C43	115.76 (15)
Cl1—Sn1—Cl1	88.82 (12)	C37—Sn2—C43	128.11 (17)
O2—Sn1—Cl1	151.24 (8)	O2—Sn2—Cl4	86.28 (8)
O1—Sn3—C25	116.64 (14)	C37—Sn2—Cl4	98.36 (13)
O1—Sn3—Cl3	116.02 (14)	C43—Sn2—Cl4	98.20 (13)
C25—Sn3—Cl3	125.97 (17)	O2—Sn2—Cl2	75.54 (8)
O1—Sn3—Cl3	85.26 (8)	C37—Sn2—Cl2	89.69 (13)
C25—Sn3—Cl3	97.32 (13)	C43—Sn2—Cl2	89.40 (13)
Cl3—Sn3—Cl3	98.11 (13)	Cl4—Sn2—Cl2	161.82 (4)
O1—Sn3—Cl1	76.94 (8)	Sn3—Cl1—Sn1	83.71 (3)
C25—Sn3—Cl1	90.86 (13)	Sn2—Cl2—Sn4	83.65 (3)
Cl3—Sn3—Cl1	89.70 (13)	Sn3—O1—Sn1	122.78 (12)
Cl1—Sn3—Cl1	162.21 (4)	Sn3—O1—Sn2	132.02 (14)
O2—Sn2—Cl3	112.58 (15)	Sn1—O1—Sn2	105.17 (12)
O2—Sn2—Cl9	109.83 (14)	Sn4—O2—Sn2	123.73 (12)
Cl3—Sn2—Cl9	136.73 (17)	Sn4—O2—Sn1	130.38 (14)
O2—Sn2—O1	74.26 (10)	Sn2—O2—Sn1	105.88 (12)

Disorder of the solvent molecule was modeled as two different orientations for Cl atoms. Refinement of the occupancy factors for atoms Cl5A, Cl6A, Cl5B and Cl6B revealed an approximate 85:15

ratio for the two components. Only the major component was refined anisotropically. All H atoms were initially located in a difference Fourier map. The phenyl and methylene H atoms were then constrained to an ideal geometry, with C–H distances in the range 0.93–0.97 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 0.08 \text{ \AA}^2$.

Data collection: *SMART* (Bruker, 1999); cell refinement: *SMART*; data reduction: *SAINT-Plus* (Bruker, 1999); program(s) used to solve structure: *SHELXTL* (Sheldrick, 2000); program(s) used to refine structure: *SHELXTL*; molecular graphics: *SHELXTL*; software used to prepare material for publication: *SHELXTL*.

The authors thank Luis Velasco Ibarra and Francisco Javier Pérez Flores for their invaluable help in obtaining the FAB mass spectra. The support of this research by CONACYT (J41206-Q) and DGAPA-UNAM (IN116001) is gratefully acknowledged. Special thanks are given to Consejo Superior

de Investigaciones Científicas de Spain for the licence of the Cambridge Structural Database.

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst. B58*, 380–388.
- Arakawa, Y. (1998). *Chemistry of Tin*, edited by P. J. Smith, p. 388. London: Blackie Academic and Professional.
- Beckmann, J. & Jurschat, K. (2001). *Coord. Chem. Rev.* **215**, 267–300.
- Bruker (1999). *SMART* (Version 5.625) and *SAINT-Plus* (Version 6.23C). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Durrand, S., Sakamoto, K., Fukuyama, T., Orita, A., Otera, I., Duthie, A., Dakternieks, D., Schalte, M. & Jurschat, K. (2000). *Organometallics*, **19**, 3220–3223.
- Holmes, R. R. (1989). *Acc. Chem. Res.* **22**, 190–197.
- Novelli, F., Recine, M., Sparnato, F. & Juliano, C. (1999). *Il Farmaco*, **54**, 237–241.
- Orita, A., Hamada, Y., Nakano, T., Toyoshima, S. & Otera, I. (2001). *Chem. Eur. J.* **7**, 3321–3327.
- Otera, I. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 1449–1470.
- Sheldrick, G. M. (2000). *SHELXTL* (Version 6.10). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Vollano, I. F., Day, R. O. & Holmes, R. R. (1984). *Organometallics*, **3**, 745–750.

Table 1. Crystal data and structure refinement for m2108m.

Identification code	m2108m
Empirical formula	C ₄₉ H ₄₂ Cl ₆ O ₂ Sn ₄
Formula weight	1350.29
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 11.694(1) Å alpha = 90 deg. b = 23.256(1) Å beta = 100.565(1) deg. c = 18.805(1) Å gamma = 90 deg.
Volume	5027.4(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.784 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.320 mm ⁻¹
F(000)	2616
Crystal size	0.236 x 0.174 x 0.11 mm
Theta range for data collection	1.41 to 25.03 deg.
Index ranges	-13<=h<=13, -27<=k<=27, -22<=l<=22
Reflections collected	40974
Independent reflections	8864 [R(int) = 0.0720]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.8783 and 0.7581
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8864 / 0 / 559
Goodness-of-fit on F ²	0.976
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0542
R indices (all data)	R1 = 0.0531, wR2 = 0.0570
Largest diff. peak and hole	0.569 and -0.499 e.Å ⁻³

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for m2108m.

Sn(1)-O(1)	2.051(3)
Sn(1)-C(7)	2.097(4)
Sn(1)-C(1)	2.101(4)
Sn(1)-O(2)	2.109(2)
Sn(1)-Cl(1)	2.6881(12)
Sn(3)-O(1)	2.032(3)
Sn(3)-C(25)	2.108(5)
Sn(3)-C(31)	2.121(5)
Sn(3)-Cl(3)	2.4458(12)
Sn(3)-Cl(1)	2.6848(13)
Sn(2)-O(2)	2.052(3)
Sn(2)-C(13)	2.109(4)
Sn(2)-C(19)	2.114(4)
Sn(2)-O(1)	2.129(2)
Sn(2)-Cl(2)	2.6557(12)
Sn(4)-O(2)	2.026(3)
Sn(4)-C(37)	2.114(5)
Sn(4)-C(43)	2.118(5)
Sn(4)-Cl(4)	2.4397(12)
Sn(4)-Cl(2)	2.7358(12)
C(1)-C(6)	1.358(6)
C(1)-C(2)	1.398(6)
C(2)-C(3)	1.373(7)
C(3)-C(4)	1.357(7)
C(4)-C(5)	1.361(7)
C(5)-C(6)	1.383(7)
C(7)-C(12)	1.354(6)
C(7)-C(8)	1.368(6)
C(8)-C(9)	1.373(8)
C(9)-C(10)	1.364(8)
C(10)-C(11)	1.354(7)
C(11)-C(12)	1.378(7)
C(13)-C(14)	1.371(6)
C(13)-C(18)	1.420(6)
C(14)-C(15)	1.375(7)
C(15)-C(16)	1.361(7)
C(16)-C(17)	1.373(7)
C(17)-C(18)	1.379(7)
C(19)-C(24)	1.375(6)
C(19)-C(20)	1.386(6)
C(20)-C(21)	1.370(6)
C(21)-C(22)	1.361(7)
C(22)-C(23)	1.369(6)
C(23)-C(24)	1.382(6)
C(25)-C(26)	1.383(6)
C(25)-C(30)	1.407(6)
C(26)-C(27)	1.368(6)
C(27)-C(28)	1.386(6)
C(28)-C(29)	1.366(7)
C(29)-C(30)	1.362(6)
C(31)-C(32)	1.378(6)
C(31)-C(36)	1.391(6)

C(32)-C(33)	1.390(6)
C(33)-C(34)	1.383(6)
C(34)-C(35)	1.352(7)
C(35)-C(36)	1.388(6)
C(37)-C(38)	1.371(6)
C(37)-C(42)	1.391(6)
C(38)-C(39)	1.365(6)
C(39)-C(40)	1.367(6)
C(40)-C(41)	1.364(7)
C(41)-C(42)	1.379(7)
C(43)-C(44)	1.364(6)
C(43)-C(48)	1.394(6)
C(44)-C(45)	1.376(7)
C(45)-C(46)	1.368(7)
C(46)-C(47)	1.339(7)
C(47)-C(48)	1.396(7)
C(49)-Cl(6B)	1.61(4)
C(49)-Cl(5)	1.692(8)
C(49)-Cl(6)	1.771(7)
C(49)-Cl(5B)	1.86(2)

O(1)-Sn(1)-C(7)	110.32(15)
O(1)-Sn(1)-C(1)	112.16(15)
C(7)-Sn(1)-C(1)	135.65(18)
O(1)-Sn(1)-O(2)	74.69(10)
C(7)-Sn(1)-O(2)	100.91(14)
C(1)-Sn(1)-O(2)	101.90(14)
O(1)-Sn(1)-Cl(1)	76.55(7)
C(7)-Sn(1)-Cl(1)	89.02(12)
C(1)-Sn(1)-Cl(1)	88.84(12)
O(2)-Sn(1)-Cl(1)	151.24(8)
O(1)-Sn(3)-C(25)	116.65(14)
O(1)-Sn(3)-C(31)	116.03(14)
C(25)-Sn(3)-C(31)	125.96(17)
O(1)-Sn(3)-Cl(3)	85.27(8)
C(25)-Sn(3)-Cl(3)	97.31(13)
C(31)-Sn(3)-Cl(3)	98.10(13)
O(1)-Sn(3)-Cl(1)	76.93(8)
C(25)-Sn(3)-Cl(1)	90.87(13)
C(31)-Sn(3)-Cl(1)	89.70(13)
Cl(3)-Sn(3)-Cl(1)	162.21(4)
O(2)-Sn(2)-C(13)	112.58(15)
O(2)-Sn(2)-C(19)	109.85(14)
C(13)-Sn(2)-C(19)	136.72(17)
O(2)-Sn(2)-O(1)	74.25(10)
C(13)-Sn(2)-O(1)	100.04(15)
C(19)-Sn(2)-O(1)	99.13(14)
O(2)-Sn(2)-Cl(2)	77.06(7)
C(13)-Sn(2)-Cl(2)	90.57(13)
C(19)-Sn(2)-Cl(2)	90.79(12)
O(1)-Sn(2)-Cl(2)	151.31(8)
O(2)-Sn(4)-C(37)	114.10(14)
O(2)-Sn(4)-C(43)	115.75(15)
C(37)-Sn(4)-C(43)	128.12(17)
O(2)-Sn(4)-Cl(4)	86.28(8)
C(37)-Sn(4)-Cl(4)	98.36(13)
C(43)-Sn(4)-Cl(4)	98.20(13)

O(2)-Sn(4)-Cl(2)	75.54(8)
C(37)-Sn(4)-Cl(2)	89.69(13)
C(43)-Sn(4)-Cl(2)	89.40(13)
Cl(4)-Sn(4)-Cl(2)	161.81(4)
Sn(3)-Cl(1)-Sn(1)	83.71(3)
Sn(2)-Cl(2)-Sn(4)	83.65(3)
Sn(3)-O(1)-Sn(1)	122.80(12)
Sn(3)-O(1)-Sn(2)	132.00(14)
Sn(1)-O(1)-Sn(2)	105.17(12)
Sn(4)-O(2)-Sn(2)	123.73(12)
Sn(4)-O(2)-Sn(1)	130.38(14)
Sn(2)-O(2)-Sn(1)	105.88(12)
C(6)-C(1)-C(2)	117.7(5)
C(6)-C(1)-Sn(1)	122.1(3)
C(2)-C(1)-Sn(1)	120.2(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.7(5)
C(4)-C(3)-C(2)	120.9(5)
C(3)-C(4)-C(5)	118.6(6)
C(4)-C(5)-C(6)	121.3(6)
C(1)-C(6)-C(5)	120.7(5)
C(12)-C(7)-C(8)	117.3(5)
C(12)-C(7)-Sn(1)	121.3(4)
C(8)-C(7)-Sn(1)	121.4(4)
C(7)-C(8)-C(9)	121.8(6)
C(10)-C(9)-C(8)	119.2(6)
C(11)-C(10)-C(9)	120.4(6)
C(10)-C(11)-C(12)	119.0(6)
C(7)-C(12)-C(11)	122.3(5)
C(14)-C(13)-C(18)	118.0(5)
C(14)-C(13)-Sn(2)	121.1(3)
C(18)-C(13)-Sn(2)	120.9(4)
C(13)-C(14)-C(15)	122.3(5)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(6)
C(15)-C(16)-C(17)	119.4(6)
C(16)-C(17)-C(18)	122.0(6)
C(17)-C(18)-C(13)	118.4(5)
C(24)-C(19)-C(20)	117.8(5)
C(24)-C(19)-Sn(2)	120.2(3)
C(20)-C(19)-Sn(2)	121.9(3)
C(21)-C(20)-C(19)	120.7(5)
C(22)-C(21)-C(20)	121.1(5)
C(21)-C(22)-C(23)	119.1(5)
C(22)-C(23)-C(24)	120.2(5)
C(19)-C(24)-C(23)	121.1(5)
C(26)-C(25)-C(30)	115.2(5)
C(26)-C(25)-Sn(3)	122.2(4)
C(30)-C(25)-Sn(3)	122.5(4)
C(27)-C(26)-C(25)	123.7(5)
C(26)-C(27)-C(28)	118.9(5)
C(29)-C(28)-C(27)	119.4(5)
C(30)-C(29)-C(28)	120.9(5)
C(29)-C(30)-C(25)	121.9(5)
C(32)-C(31)-C(36)	116.7(4)
C(32)-C(31)-Sn(3)	121.0(4)
C(36)-C(31)-Sn(3)	121.9(3)
C(31)-C(32)-C(33)	122.5(5)
C(34)-C(33)-C(32)	118.7(5)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 03mmd240.

Identification code	03mmd240
Empirical formula	C24 H10 F10 S2 Sn
Formula weight	671.13
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.5051(6) Å alpha = 82.128(1) deg. b = 10.6793(6) Å beta = 73.950(1) deg. c = 12.6904(7) Å gamma = 74.022(1) deg.
Volume	1187.55(12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.877 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.342 mm ⁻¹
F(000)	652
Crystal size	0.32 x 0.26 x 0.22 mm
Theta range for data collection	2.30 to 25.00 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -15<=l<=15
Reflections collected	9810
Independent reflections	4184 [R(int) = 0.0272]
Absorption correction numerical	Analytical based on face indexed
Max. and min. transmission	0.7899 and 0.6302
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4184 / 0 / 334
Goodness-of-fit on F ²	1.006
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0627
R indices (all data)	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0638
Largest diff. peak and hole	0.496 and -0.291 e.Å ⁻³

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 03rmd240.

Sn(1)-C(7)	2.128(2)
Sn(1)-C(1)	2.130(2)
Sn(1)-S(2)	2.4329(8)
Sn(1)-S(1)	2.4331(7)
S(1)-C(13)	1.766(2)
S(2)-C(19)	1.764(3)
F(1)-C(14)	1.334(3)
F(2)-C(15)	1.341(3)
F(3)-C(16)	1.337(3)
F(4)-C(17)	1.332(3)
F(5)-C(18)	1.347(3)
F(6)-C(20)	1.341(3)
F(7)-C(21)	1.331(4)
F(8)-C(22)	1.345(3)
F(9)-C(23)	1.349(4)
F(10)-C(24)	1.338(3)
C(1)-C(2)	1.383(3)
C(1)-C(6)	1.388(4)
C(2)-C(3)	1.383(4)
C(3)-C(4)	1.367(4)
C(4)-C(5)	1.367(4)
C(5)-C(6)	1.386(4)
C(7)-C(12)	1.384(4)
C(7)-C(8)	1.388(4)
C(8)-C(9)	1.388(4)
C(9)-C(10)	1.366(5)
C(10)-C(11)	1.368(5)
C(11)-C(12)	1.379(4)
C(13)-C(18)	1.380(4)
C(13)-C(14)	1.389(3)
C(14)-C(15)	1.366(3)
C(15)-C(16)	1.374(4)
C(16)-C(17)	1.377(4)
C(17)-C(18)	1.359(4)
C(19)-C(20)	1.377(4)
C(19)-C(24)	1.396(4)
C(20)-C(21)	1.376(4)
C(21)-C(22)	1.376(5)
C(22)-C(23)	1.350(5)
C(23)-C(24)	1.362(4)
C(7)-Sn(1)-C(1)	112.63(10)
C(7)-Sn(1)-S(2)	114.66(7)
C(1)-Sn(1)-S(2)	104.11(7)
C(7)-Sn(1)-S(1)	110.85(7)
C(1)-Sn(1)-S(1)	109.92(7)
S(2)-Sn(1)-S(1)	104.14(3)
C(13)-S(1)-Sn(1)	99.82(8)
C(19)-S(2)-Sn(1)	104.03(9)
C(2)-C(1)-C(6)	118.3(2)
C(2)-C(1)-Sn(1)	121.02(19)
C(6)-C(1)-Sn(1)	120.69(19)
C(1)-C(2)-C(3)	121.1(3)

C(4)-C(3)-C(2)	119.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.4(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(3)
C(5)-C(6)-C(1)	120.4(3)
C(12)-C(7)-C(8)	118.0(3)
C(12)-C(7)-Sn(1)	124.1(2)
C(8)-C(7)-Sn(1)	117.9(2)
C(7)-C(8)-C(9)	120.9(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.9(3)
C(9)-C(10)-C(11)	119.9(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.6(3)
C(11)-C(12)-C(7)	120.7(3)
C(18)-C(13)-C(14)	116.3(2)
C(18)-C(13)-S(1)	122.97(19)
C(14)-C(13)-S(1)	120.8(2)
F(1)-C(14)-C(15)	117.7(2)
F(1)-C(14)-C(13)	120.4(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.8(2)
F(2)-C(15)-C(14)	120.8(2)
F(2)-C(15)-C(16)	119.1(2)
C(14)-C(15)-C(16)	120.0(2)
F(3)-C(16)-C(15)	120.3(3)
F(3)-C(16)-C(17)	120.2(3)
C(15)-C(16)-C(17)	119.5(2)
F(4)-C(17)-C(18)	121.1(3)
F(4)-C(17)-C(16)	119.5(3)
C(18)-C(17)-C(16)	119.4(2)
F(5)-C(18)-C(17)	117.9(2)
F(5)-C(18)-C(13)	119.2(2)
C(17)-C(18)-C(13)	122.9(2)
C(20)-C(19)-C(24)	116.0(3)
C(20)-C(19)-S(2)	120.5(2)
C(24)-C(19)-S(2)	123.3(2)
F(6)-C(20)-C(21)	118.4(3)
F(6)-C(20)-C(19)	119.1(3)
C(21)-C(20)-C(19)	122.4(3)
F(7)-C(21)-C(22)	121.0(3)
F(7)-C(21)-C(20)	120.0(3)
C(22)-C(21)-C(20)	119.0(3)
F(8)-C(22)-C(23)	120.7(4)
F(8)-C(22)-C(21)	119.0(3)
C(23)-C(22)-C(21)	120.3(3)
F(9)-C(23)-C(22)	119.8(3)
F(9)-C(23)-C(24)	120.0(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.2(3)
F(10)-C(24)-C(23)	118.4(3)
F(10)-C(24)-C(19)	119.6(3)
C(23)-C(24)-C(19)	122.0(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 1. Crystal data and structure refinement for 03mnd127.

Identification code	03mnd127
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₂ F ₈ S ₂ Sn
Formula weight	635.15
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 11.9083(7) Å alpha = 90 deg. b = 7.3992(4) Å beta = 90.011(1) deg. c = 27.345(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	2409.4(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.751 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.306 mm ⁻¹
F(000)	1240
Crystal size	0.26 x 0.22 x 0.04 mm
Theta range for data collection	1.71 to 25.00 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -8<=k<=8, -32<=l<=32
Reflections collected	18990
Independent reflections	4247 [R(int) = 0.0470]
Absorption correction	Analytical by Face indexed numerical
Max. and min. transmission	0.9474 and 0.7182
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4247 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F ²	0.986
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0919
R indices (all data)	R1 = 0.0726, wR2 = 0.0978
Largest diff. peak and hole	1.640 and -0.271 e.Å ⁻³

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 03mmd127.

Sn(1)-C(1)	2.104(5)
Sn(1)-C(7)	2.110(6)
Sn(1)-S(1)	2.4223(17)
Sn(1)-S(2)	2.4231(15)
S(1)-C(13)	1.756(5)
S(2)-C(19)	1.759(5)
F(1)-C(18)	1.344(5)
F(2)-C(17)	1.340(6)
F(3)-C(15)	1.348(7)
F(4)-C(14)	1.338(6)
F(5)-C(20)	1.347(6)
F(6)-C(21)	1.355(7)
F(7)-C(23)	1.344(7)
F(8)-C(24)	1.344(6)
C(1)-C(6)	1.365(7)
C(1)-C(2)	1.381(7)
C(2)-C(3)	1.387(8)
C(3)-C(4)	1.346(9)
C(4)-C(5)	1.359(8)
C(5)-C(6)	1.390(8)
C(7)-C(8)	1.364(8)
C(7)-C(12)	1.367(8)
C(8)-C(9)	1.371(9)
C(9)-C(10)	1.337(11)
C(10)-C(11)	1.362(11)
C(11)-C(12)	1.401(9)
C(13)-C(18)	1.365(7)
C(13)-C(14)	1.392(7)
C(14)-C(15)	1.370(8)
C(15)-C(16)	1.337(9)
C(16)-C(17)	1.339(8)
C(17)-C(18)	1.360(7)
C(19)-C(20)	1.365(7)
C(19)-C(24)	1.369(7)
C(20)-C(21)	1.348(8)
C(21)-C(22)	1.335(9)
C(22)-C(23)	1.335(9)
C(23)-C(24)	1.376(8)
C(1)-Sn(1)-C(7)	117.79(19)
C(1)-Sn(1)-S(1)	104.56(15)
C(7)-Sn(1)-S(1)	111.43(19)
C(1)-Sn(1)-S(2)	107.10(14)
C(7)-Sn(1)-S(2)	108.86(17)
S(1)-Sn(1)-S(2)	106.44(6)
C(13)-S(1)-Sn(1)	104.03(18)
C(19)-S(2)-Sn(1)	97.98(17)
C(6)-C(1)-C(2)	118.6(5)
C(6)-C(1)-Sn(1)	119.7(4)
C(2)-C(1)-Sn(1)	121.5(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.0(6)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(6)

C(4)-C(5)-C(6)	119.7(6)
C(1)-C(6)-C(5)	120.9(5)
C(8)-C(7)-C(12)	119.1(6)
C(8)-C(7)-Sn(1)	119.5(5)
C(12)-C(7)-Sn(1)	121.3(5)
C(7)-C(8)-C(9)	121.0(7)
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(8)
C(9)-C(10)-C(11)	120.7(8)
C(10)-C(11)-C(12)	119.5(8)
C(7)-C(12)-C(11)	119.5(7)
C(18)-C(13)-C(14)	115.6(5)
C(18)-C(13)-S(1)	124.4(4)
C(14)-C(13)-S(1)	119.8(5)
F(4)-C(14)-C(15)	120.2(6)
F(4)-C(14)-C(13)	119.3(6)
C(15)-C(14)-C(13)	120.5(6)
C(16)-C(15)-F(3)	120.7(7)
C(16)-C(15)-C(14)	122.1(6)
F(3)-C(15)-C(14)	117.1(7)
C(15)-C(16)-C(17)	117.9(6)
C(16)-C(17)-F(2)	120.0(6)
C(16)-C(17)-C(18)	121.6(6)
F(2)-C(17)-C(18)	118.4(5)
F(1)-C(18)-C(17)	118.9(5)
F(1)-C(18)-C(13)	118.9(5)
C(17)-C(18)-C(13)	122.2(5)
C(20)-C(19)-C(24)	115.2(5)
C(20)-C(19)-S(2)	122.4(4)
C(24)-C(19)-S(2)	122.4(4)
F(5)-C(20)-C(21)	118.9(6)
F(5)-C(20)-C(19)	118.6(5)
C(21)-C(20)-C(19)	122.5(6)
C(22)-C(21)-C(20)	121.5(6)
C(22)-C(21)-F(6)	120.3(7)
C(20)-C(21)-F(6)	118.2(7)
C(21)-C(22)-C(23)	118.1(6)
C(22)-C(23)-F(7)	121.6(7)
C(22)-C(23)-C(24)	121.0(6)
F(7)-C(23)-C(24)	117.4(7)
F(8)-C(24)-C(19)	118.8(5)
F(8)-C(24)-C(23)	119.7(6)
C(19)-C(24)-C(23)	121.5(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 1. Crystal data and structure refinement for **diphenyl-bis-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)tin**.

Identification code	03MMD127	
Project Title	F2	
Empirical formula	C ₂₄ H ₁₂ F ₈ S ₂ Sn	
Formula weight	635.15	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.9083(7) Å	α = 90°.
	b = 7.3992(4) Å	β = 90.011(1)°.
	c = 27.3453(2) Å	γ = 90°.
Volume	2409.4(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.751 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.306 mm ⁻¹	
F(000)	1240	
Crystal size / shape / color	0.26 x 0.22 x 0.04 mm / Prism/ Colorless	
Theta range for data collection	1.71 to 25.00°.	
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart Apex AXS CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -8 ≤ k ≤ 8, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	18990	
Independent reflections	4247 [R(int) = 0.0470]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical by Face indexed numerical	
Max. and min. transmission	0.9474 and 0.7182	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4247 / 0 / 316	
Goodness-of-fit on F ²	0.986	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0919	
R indices (all data)	R1 = 0.0726, wR2 = 0.0978	
Largest diff. peak and hole	1.640 and -0.271 e.Å ⁻³	
Solved by	SimonHO	

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for diphenyl-bis-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)tin.

Sn(1)-C(1)	2.104(5)	C(5)-C(6)	1.390(8)
Sn(1)-C(7)	2.110(6)	C(7)-C(8)	1.364(8)
Sn(1)-S(1)	2.4223(17)	C(7)-C(12)	1.367(8)
Sn(1)-S(2)	2.4231(15)	C(8)-C(9)	1.371(9)
S(1)-C(13)	1.756(5)	C(9)-C(10)	1.337(11)
S(2)-C(19)	1.759(5)	C(10)-C(11)	1.362(11)
F(1)-C(18)	1.344(5)	C(11)-C(12)	1.401(9)
F(2)-C(17)	1.340(6)	C(13)-C(18)	1.365(7)
F(3)-C(15)	1.348(7)	C(13)-C(14)	1.392(7)
F(4)-C(14)	1.338(6)	C(14)-C(15)	1.370(8)
F(5)-C(20)	1.347(6)	C(15)-C(16)	1.337(9)
F(6)-C(21)	1.355(7)	C(16)-C(17)	1.339(8)
F(7)-C(23)	1.344(7)	C(17)-C(18)	1.360(7)
F(8)-C(24)	1.344(6)	C(19)-C(20)	1.365(7)
C(1)-C(6)	1.365(7)	C(19)-C(24)	1.369(7)
C(1)-C(2)	1.381(7)	C(20)-C(21)	1.348(8)
C(2)-C(3)	1.387(8)	C(21)-C(22)	1.335(9)
C(3)-C(4)	1.346(9)	C(22)-C(23)	1.335(9)
C(4)-C(5)	1.359(8)	C(23)-C(24)	1.376(8)
C(1)-Sn(1)-C(7)	117.79(19)	C(1)-C(6)-C(5)	120.9(5)
C(1)-Sn(1)-S(1)	104.56(15)	C(8)-C(7)-C(12)	119.1(6)
C(7)-Sn(1)-S(1)	111.43(19)	C(8)-C(7)-Sn(1)	119.5(5)
C(1)-Sn(1)-S(2)	107.10(14)	C(12)-C(7)-Sn(1)	121.3(5)
C(7)-Sn(1)-S(2)	108.86(17)	C(7)-C(8)-C(9)	121.0(7)
S(1)-Sn(1)-S(2)	106.44(6)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(8)
C(13)-S(1)-Sn(1)	104.03(18)	C(9)-C(10)-C(11)	120.7(8)
C(19)-S(2)-Sn(1)	97.98(17)	C(10)-C(11)-C(12)	119.5(8)
C(6)-C(1)-C(2)	118.6(5)	C(7)-C(12)-C(11)	119.5(7)
C(6)-C(1)-Sn(1)	119.7(4)	C(18)-C(13)-C(14)	115.6(5)
C(2)-C(1)-Sn(1)	121.5(4)	C(18)-C(13)-S(1)	124.4(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.0(6)	C(14)-C(13)-S(1)	119.8(5)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(6)	F(4)-C(14)-C(15)	120.2(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(6)	F(4)-C(14)-C(13)	119.3(6)
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(6)	C(15)-C(14)-C(13)	120.5(6)

C(16)-C(15)-F(3)	120.7(7)	F(5)-C(20)-C(21)	118.9(6)
C(16)-C(15)-C(14)	122.1(6)	F(5)-C(20)-C(19)	118.6(5)
F(3)-C(15)-C(14)	117.1(7)	C(21)-C(20)-C(19)	122.5(6)
C(15)-C(16)-C(17)	117.9(6)	C(22)-C(21)-C(20)	121.5(6)
C(16)-C(17)-F(2)	120.0(6)	C(22)-C(21)-F(6)	120.3(7)
C(16)-C(17)-C(18)	121.6(6)	C(20)-C(21)-F(6)	118.2(7)
F(2)-C(17)-C(18)	118.4(5)	C(21)-C(22)-C(23)	118.1(6)
F(1)-C(18)-C(17)	118.9(5)	C(22)-C(23)-F(7)	121.6(7)
F(1)-C(18)-C(13)	118.9(5)	C(22)-C(23)-C(24)	121.0(6)
C(17)-C(18)-C(13)	122.2(5)	F(7)-C(23)-C(24)	117.4(7)
C(20)-C(19)-C(24)	115.2(5)	F(8)-C(24)-C(19)	118.8(5)
C(20)-C(19)-S(2)	122.4(4)	F(8)-C(24)-C(23)	119.7(6)
C(24)-C(19)-S(2)	122.4(4)	C(19)-C(24)-C(23)	121.5(6)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 039mmd05.

Identification code	039MMD05
Empirical formula	C48 H32 F10 O P2 Pt S2
Formula weight	1135.89
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	a = 31.816(2) Å alpha = 90 deg. b = 13.9880(8) Å beta = 90.626(1) deg. c = 20.419(1) Å gamma = 90 deg.
Volume	9086.8(9) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.661 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.328 mm ⁻¹
F(000)	4464
Crystal size	0.406 x 0.128 x 0.036 mm
Theta range for data collection	1.28 to 25.05 deg.
Index ranges	-37<=h<=37, -16<=k<=16, -24<=l<=24
Reflections collected	36763
Independent reflections	8041 [R(int) = 0.0711]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.8859 and 0.4554
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8041 / 0 / 584
Goodness-of-fit on F ²	0.985
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0981
R indices (all data)	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1120
Largest diff. peak and hole	1.285 and -0.438 e.Å ⁻³

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 039mmmd05.

Pt(1)-P(1)	2.282(2)
Pt(1)-P(2)	2.297(2)
Pt(1)-S(2)	2.344(2)
Pt(1)-S(1)	2.372(2)
S(1)-C(1)	1.787(9)
S(2)-C(7)	1.725(9)
P(1)-C(19)	1.805(8)
P(1)-C(13)	1.816(8)
P(1)-C(25)	1.824(8)
P(2)-C(37)	1.832(7)
P(2)-C(43)	1.837(8)
P(2)-C(31)	1.838(8)
F(1)-C(2)	1.320(11)
F(2)-C(3)	1.259(15)
F(3)-C(4)	1.325(15)
F(4)-C(5)	1.391(14)
F(5)-C(6)	1.350(10)
F(6)-C(8)	1.250(13)
F(7)-C(9)	1.309(15)
F(8)-C(10)	1.408(16)
F(9)-C(11)	1.383(13)
F(10)-C(12)	1.367(11)
C(1)-C(6)	1.400(12)
C(1)-C(2)	1.419(12)
C(2)-C(3)	1.361(13)
C(3)-C(4)	1.345(19)
C(4)-C(5)	1.356(18)
C(5)-C(6)	1.438(15)
C(7)-C(12)	1.380(13)
C(7)-C(8)	1.413(13)
C(8)-C(9)	1.359(17)
C(9)-C(10)	1.29(2)
C(10)-C(11)	1.377(18)
C(11)-C(12)	1.421(15)
C(13)-C(14)	1.375(11)
C(13)-C(18)	1.395(11)
C(14)-C(15)	1.423(12)
C(15)-C(16)	1.360(14)
C(16)-C(17)	1.332(15)
C(17)-C(18)	1.360(12)
C(19)-C(20)	1.369(10)
C(19)-C(24)	1.392(10)
C(20)-C(21)	1.385(11)
C(21)-C(22)	1.358(12)
C(22)-C(23)	1.383(12)
C(23)-C(24)	1.391(11)
C(25)-C(30)	1.361(11)
C(25)-C(26)	1.371(11)
C(26)-C(27)	1.365(12)
C(27)-C(28)	1.341(15)
C(28)-C(29)	1.369(15)

C(29)-C(30)	1.336(13)
C(31)-C(36)	1.406(11)
C(31)-C(32)	1.410(10)
C(32)-C(33)	1.395(11)
C(33)-C(34)	1.379(12)
C(34)-C(35)	1.365(12)
C(35)-C(36)	1.382(11)
C(37)-C(42)	1.387(10)
C(37)-C(38)	1.390(10)
C(38)-C(39)	1.366(11)
C(39)-C(40)	1.385(12)
C(40)-C(41)	1.372(12)
C(41)-C(42)	1.375(10)
C(43)-C(48)	1.373(10)
C(43)-C(44)	1.375(10)
C(44)-C(45)	1.378(10)
C(45)-C(46)	1.350(12)
C(46)-C(47)	1.375(12)
C(47)-C(48)	1.391(11)
O(1)-O(1B)	0.67(4)
O(1)-O(1C)	0.96(5)
O(1)-O(1D)	1.01(4)
O(1)-O(1) #1	1.77(7)
O(1B)-O(1C)	0.68(3)
O(1B)-O(1D)	1.24(5)
O(1C)-O(1D)	0.84(3)
P(1)-Pt(1)-P(2)	96.31(7)
P(1)-Pt(1)-S(2)	85.90(8)
P(2)-Pt(1)-S(2)	174.21(8)
P(1)-Pt(1)-S(1)	177.03(7)
P(2)-Pt(1)-S(1)	85.38(7)
S(2)-Pt(1)-S(1)	92.65(8)
C(1)-S(1)-Pt(1)	106.7(3)
C(7)-S(2)-Pt(1)	110.9(3)
C(19)-P(1)-C(13)	112.1(4)
C(19)-P(1)-C(25)	103.0(4)
C(13)-P(1)-C(25)	99.8(4)
C(19)-P(1)-Pt(1)	111.3(3)
C(13)-P(1)-Pt(1)	112.8(3)
C(25)-P(1)-Pt(1)	117.1(2)
C(37)-P(2)-C(43)	101.4(3)
C(37)-P(2)-C(31)	106.2(4)
C(43)-P(2)-C(31)	103.4(3)
C(37)-P(2)-Pt(1)	117.1(3)
C(43)-P(2)-Pt(1)	120.4(2)
C(31)-P(2)-Pt(1)	106.8(3)
C(6)-C(1)-C(2)	114.0(9)
C(6)-C(1)-S(1)	119.8(8)
C(2)-C(1)-S(1)	126.2(7)
F(1)-C(2)-C(3)	115.6(11)
F(1)-C(2)-C(1)	118.3(9)
C(3)-C(2)-C(1)	126.0(12)
F(2)-C(3)-C(4)	118.4(12)
F(2)-C(3)-C(2)	123.3(14)
C(4)-C(3)-C(2)	118.2(15)
F(3)-C(4)-C(3)	127.7(15)

F(3)-C(4)-C(5)	111.3(17)
C(3)-C(4)-C(5)	120.9(15)
C(4)-C(5)-F(4)	129.0(14)
C(4)-C(5)-C(6)	121.3(12)
F(4)-C(5)-C(6)	109.6(15)
F(5)-C(6)-C(1)	117.4(10)
F(5)-C(6)-C(5)	123.0(11)
C(1)-C(6)-C(5)	119.5(11)
C(12)-C(7)-C(8)	117.7(10)
C(12)-C(7)-S(2)	124.0(8)
C(8)-C(7)-S(2)	117.9(9)
F(6)-C(8)-C(7)	122.7(10)
F(6)-C(8)-C(9)	116.5(12)
C(7)-C(8)-C(9)	120.7(13)
C(10)-C(9)-F(7)	114.1(15)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(16)
F(7)-C(9)-C(8)	125.3(14)
C(11)-C(10)-F(8)	106.8(18)
C(11)-C(10)-C(9)	123.6(15)
F(8)-C(10)-C(9)	129.4(16)
C(10)-C(11)-F(9)	129.9(15)
C(10)-C(11)-C(12)	117.3(12)
F(9)-C(11)-C(12)	112.8(13)
F(10)-C(12)-C(7)	121.6(9)
F(10)-C(12)-C(11)	118.4(12)
C(7)-C(12)-C(11)	120.0(10)
C(14)-C(13)-C(18)	116.5(8)
C(14)-C(13)-P(1)	119.5(7)
C(18)-C(13)-P(1)	123.6(7)
C(13)-C(14)-C(15)	120.2(9)
C(16)-C(15)-C(14)	119.4(10)
C(17)-C(16)-C(15)	121.0(11)
C(16)-C(17)-C(18)	120.1(11)
C(17)-C(18)-C(13)	122.8(10)
C(20)-C(19)-C(24)	119.0(7)
C(20)-C(19)-P(1)	125.4(7)
C(24)-C(19)-P(1)	115.6(6)
C(19)-C(20)-C(21)	120.7(9)
C(22)-C(21)-C(20)	120.1(9)
C(21)-C(22)-C(23)	120.8(9)
C(22)-C(23)-C(24)	118.9(9)
C(23)-C(24)-C(19)	120.5(8)
C(30)-C(25)-C(26)	118.0(8)
C(30)-C(25)-P(1)	119.0(7)
C(26)-C(25)-P(1)	123.0(7)
C(27)-C(26)-C(25)	121.7(10)
C(28)-C(27)-C(26)	117.9(11)
C(27)-C(28)-C(29)	121.7(11)
C(30)-C(29)-C(28)	119.3(11)
C(29)-C(30)-C(25)	121.4(10)
C(36)-C(31)-C(32)	118.8(7)
C(36)-C(31)-P(2)	123.4(6)
C(32)-C(31)-P(2)	117.8(6)
C(33)-C(32)-C(31)	118.3(8)
C(34)-C(33)-C(32)	122.2(8)
C(35)-C(34)-C(33)	119.2(8)
C(34)-C(35)-C(36)	120.9(9)

C(35)-C(36)-C(31)	120.6(8)
C(42)-C(37)-C(38)	119.0(7)
C(42)-C(37)-P(2)	120.6(6)
C(38)-C(37)-P(2)	120.4(6)
C(39)-C(38)-C(37)	120.0(8)
C(38)-C(39)-C(40)	120.0(9)
C(41)-C(40)-C(39)	121.1(8)
C(40)-C(41)-C(42)	118.6(9)
C(41)-C(42)-C(37)	121.3(8)
C(48)-C(43)-C(44)	118.4(7)
C(48)-C(43)-P(2)	121.5(6)
C(44)-C(43)-P(2)	120.1(6)
C(43)-C(44)-C(45)	121.2(8)
C(46)-C(45)-C(44)	120.3(9)
C(45)-C(46)-C(47)	119.8(9)
C(46)-C(47)-C(48)	119.9(8)
C(43)-C(48)-C(47)	120.4(8)
O(1B)-O(1)-O(1C)	45(5)
O(1B)-O(1)-O(1D)	94(7)
O(1C)-O(1)-O(1D)	50(3)
O(1B)-O(1)-O(1)‡1	151(7)
O(1C)-O(1)-O(1)‡1	130(5)
O(1D)-O(1)-O(1)‡1	82(4)
O(1)-O(1B)-O(1C)	91(7)
O(1)-O(1B)-O(1D)	54(5)
O(1C)-O(1B)-O(1D)	40(3)
O(1B)-O(1C)-O(1D)	109(5)
O(1B)-O(1C)-O(1)	44(4)
O(1D)-O(1C)-O(1)	67(3)
O(1C)-O(1D)-O(1)	62(3)
O(1C)-O(1D)-O(1B)	31(2)
O(1)-O(1D)-O(1B)	32(3)

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