



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Reactividad y evaluación catalítica del sistema
trans-[PdPhCl(SbPh₃)₂] en reacciones de
acoplamiento C-C

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

GERARDO ZARAGOZA GALÁN



MÉXICO, D. F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente:	Prof. Juventino García Alejandre
Vocal:	Prof. Margarita Chávez Martínez
Secretario:	Prof. David Morales Morales
Primer suplente:	Prof. J Jesús Recillas Mota
Segundo suplente:	Prof. E Enrique Mijangos Aranda

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio 3, Departamento Química Inorgánica.
Instituto de Química, UNAM.**

Asesor del Tema:

Dr. David Morales Morales

Sustentante:

Gerardo Zaragoza Galán

*A mi padre: Aristeo Zaragoza Contreras
y a mi madre: Martha Galán Ángel*

**LOS RESULTADOS PRELIMINARES DE ESTE TRABAJO
FUERON PRESENTADOS EN EL “SEGUNDO ENCUENTRO
DE QUÍMICA INORGÁNICA (EQI) 2005”, EN PACHUCA,
HIDALGO.**

Agradecimientos:

A K. Karina porque se que ha visto y vivido cosas nada agradables, pero quiero que sepa que vienen tiempos mejores y yo voy a estar ahí apoyándola y ayudándola a crecer.

A Andrés y Dorian por haber estado presentes durante los últimos meses.

A mi familia, muy especialmente a la abuelita Esther por haber sido el apoyo moral de la familia durante más de 50 años.

A David Morales, no solo por su invaluable guía académica sino por ayudarme a ver algunas cosas de la vida que me negaba a ver.

A Valente y a Oscar Baldivino, por sus importantes contribuciones en el desarrollo de este trabajo y por su amistad.

A los miembros del lab 3; primeros las chicas: Fabiola, Viviana y Jimmy, a mis compañeros Juan Manuel, Galitos, Alma, Ponchito, Basauri, Alejandra, Marco, Moy y Héctor. A los compañeros que compartieron espacio conmigo en la oscuridad de las catacumbas.

A mis amigos de primer semestre: Pablito, David, Alejandro, Paola, Blanca, Josefina, Adriana, Mónica, Patricia, Arturo, Cecilia, María y todos los demás.

A la UNAM, a la Facultad de Química, al Instituto de Química y a todos mis maestros.

A los miembros del jurado por su ayuda en el desarrollo de la tesis.

A la M. en C. Nieves Zavala por su ayuda en la resonancia, al M. en C. Simón Ortega y al Dr. Alfredo Toscano por su ayuda en los Rayos-X, y a todos aquellos que me auxiliaron en el desarrollo de la tesis.

A la UNAM, por los 9 años que he pasado en ella, y por al menos los siguientes 2 años que aun me quedan.

Al proyecto CONACYT (J41206-Q) por el apoyo financiero recibido.

Dedico esta tesis a todos los que contribuyeron en su desarrollo, pues es el ejemplo tangible de mi trabajo y de mi esfuerzo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	1
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	5
ÍNDICE DE ESQUEMAS	6
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	10
RESUMEN	12
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	15
1.1 Introducción	16
1.2 Objetivos	17
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	18
2.1 Compuestos de organoantimonio	19
□ 2.1.1 Tendencias generales de los elementos del grupo 15 y ruptura del enlace antimonio-carbono	20
□ 2.1.2 Aplicaciones de los compuestos de organoantimonio en síntesis orgánica	23
2.2 Ligantes bencilolato fluorados	26
2.3 Catálisis	30
□ 2.3.1 Reacciones de acoplamiento C-C	32
□ 2.3.2 Reacción de Heck	35
□ 2.3.3 Parámetro de Hammett	38
CAPÍTULO 3. Estudio de la reactividad del compuesto trans-[PdPhCl(SbPh ₃) ₂] frente a las sales de plomo [Pb(SR _F) ₂] (SR _F = SC ₆ F ₅ , SC ₆ F ₄ -4-H, SC ₆ H ₄ -4-F, SC ₆ H ₄ -3-F, SC ₆ H ₄ -2-F, SC ₆ H ₄ -3-Me)	41
3.0 Introducción	42
3.1 Síntesis del compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1)	42
□ 3.1.1 Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1)	43
3.2 Síntesis del compuesto [PdPhCl(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₅) ₂] (2)	46
□ 3.2.1 Espectroscopía infrarrojo	46

□ 3.2.2 Espectrometría de masas FAB ⁺	48
□ 3.2.3 Resonancia magnética nuclear de ¹ H	50
□ 3.2.4 Resonancia magnética nuclear de ¹⁹ F{ ¹ H}	51
□ 3.2.5 Difracción de rayos-X de monocristal	53
3.3 Síntesis del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4- H)] ₂ (3)	57
□ 3.3.1 Espectroscopía infrarrojo	57
□ 3.3.2 Espectrometría de masas FAB ⁺	59
□ 3.3.3 Resonancia magnética nuclear de ¹ H	60
□ 3.3.4 Resonancia magnética nuclear de ¹⁹ F{ ¹ H}	62
□ 3.3.5 Difracción de rayos-X de monocristal	63
3.4 Reacción entre el compuesto trans-[PdPhCl(SbPh ₃) ₂] y el sistema [Pb(SR _F) ₂], donde SR _F = SC ₆ H ₄ -2-F, SC ₆ H ₄ -3-F, SC ₆ H ₄ -4-F, SC ₆ H ₄ -3-(Me)	67
3.5 Síntesis del compuesto trans-[PdClPh(PPh ₃) ₂] (4).	68
□ 3.5.1 Espectroscopía infrarrojo	69
□ 3.5.2 Espectrometría de masas FAB ⁺	70
□ 3.5.3 Resonancia magnética nuclear de ¹ H	71
□ 3.5.4 Resonancia magnética nuclear de ³¹ P{ ¹ H}	73
CAPÍTULO 4. Activación del enlace Sb-C del sistema tris(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina, promovida por PdCl ₂	74
4.0 Introducción	75
4.1 Síntesis de la tris(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina, {Sb[2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₃ }	75
□ 4.1.1 Espectro de RMN ¹ H del compuesto {Sb[2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₃ }	76
4.2 Reactividad de {Sb[2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₃ } y PdCl ₂	77
□ 4.2.1 Espectrometría de masas FAB ⁺ del compuesto (5)	79
□ 4.2.2 Resonancia magnética nuclear de ¹ H del compuesto [Pd(dmba)(μ-Cl)] ₂ (5)	80
□ 4.2.3 Difracción de Rayos-X de monocristal de los compuestos [Pd(dmba)(μ-Cl)] ₂ (5) y [C ₅₄ H ₇₂ Cl ₃ N ₆ O ₃ Pd ₃ Sb ₃] (6)	82

□ 4.2.4 Difracción de Rayos-X de monocristal del compuesto	83
[Pd(dmba)(μ -Cl)] ₂ (5)	
□ 4.2.5 Difracción de Rayos-X de monocristal del compuesto	84
[C ₅₄ H ₇₂ Cl ₃ N ₆ O ₃ Pd ₃ Sb ₃] (6)	
CAPÍTULO 5. Estudio de la reactividad del compuesto trans-	
[PdPhCl(SbPh ₃) ₂] en reacciones de fenilación de estireno	89
5.0 Introducción	90
5.1 Estudio de la reactividad de los sistemas trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) y	
trans-[PdClPh(PPh ₃) ₂] (4) frente a estireno	90
5.2 Evaluación de la reactividad del compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1)	
con estireno a 40°C y 80°C	93
5.3 Fenilación de estireno utilizando trifenilantimonio como agente fenilante	97
CAPÍTULO 6. Evaluación catalítica del compuesto trans-[PdPhCl(SbPh ₃) ₂]	
en la reacción de Heck	102
6.0 Introducción	103
6.1 Evaluación catalítica de los compuestos 1, 2, 3 y 4 en la reacción de	
Heck	103
6.2 Evaluación catalítica del sistema trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) en la	
reacción de Heck	106
□ 6.2.1 Efecto de las bases en la reacción de Heck entre bromobenceno	
y estireno, utilizando el compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) como	106
precursor catalítico	
□ 6.2.2 Reacción de Heck entre estireno y 4-X-C ₆ H ₄ -Br, utilizando el	
compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) como precursor catalítico	111
□ 6.2.3 Reacción de fenilación de olefinas utilizando el compuesto	
trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) como precursor catalítico	114
□ 6.2.4 Evaluación de la activación de clorobenceno en distintos	
disolventes utilizando el compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) como	116
precursor catalítico	
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	118
CAPÍTULO 8. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	121

8.1 Instrumentación	122
8.2 Reactivos y disolventes	123
8.3 Síntesis de compuestos	124
8.4 Catálisis	129
BIBLIOGRAFÍA	134
APÉNDICE	138
□ Apéndice A Caracterización del compuesto trans-[PdPhCl(SbPh ₃) ₂] (1)	139
□ Apéndice B Datos cristalográficos del compuesto trans- [PdPhCl(SbPh ₃) ₂] (1)	143
□ Apéndice C Datos cristalográficos del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ- SC ₆ F ₅) ₂] (2)	148
□ Apéndice D Datos cristalográficos del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ- SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3)	158
□ Apéndice E Datos cristalográficos del compuesto [Pd(DMBA)(μ-Cl)] ₂ (5)	167
□ Apéndice F Datos cristalográficos del compuesto <i>Ciclo</i> -{[2- (Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄][PdCl(DMBA)]SbO} ₃ (6)	171

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

DMBA	N,N'-dimetil bencilamina
Sb-C _{sp} ²	Enlace Antimonio Carbono arílico
Sb-N	Enlace Antimonio Carbono
C-C	Enlace carbono-carbono
μ-SR _F	Puente tiofenolato
SR _F	Benecentiolato Fluorado
σ _x	Parámetro de Hammett
°C	Grados Celsius
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	Partes por millón
DMF	N,N-Dimetil formamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DMA	Dimetil amina
m/z	Relación masa/carga
h	Horas
CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
X	Halógeno
pf	Punto de fusión
M ⁺	Ión molecular
M	Concentración molar
mmol	Milimol
mg	Miligramo
Å	Amstrongs

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema

2.1.1	Ejemplo de algunos compuestos de organoantimonio	20
2.1.1.1	Reacción de fenilación de olefinas promovida por paladio	21
2.1.2.1	Algunas reacciones donde los compuestos de organoantimonio son usados como novedosos reactivos	24
2.2.1	Síntesis del (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetilmalonato mediante catalizadores de paladio	26
2.2.2	Estructuras con azufre puente	27
2.2.3	Estructuras syn/anti para los tiolato puente	28
2.2.4	Conformaciones geométricas de los tiolato puente	29
2.3.1	Molécula de Naproxeno, sintetizada en procesos que involucran compuestos organometálicos	32
2.3.1.1	Reacción de Kumada	33
2.3.1.2	Reacción de Sonogashira	33
2.3.1.3	Reacción de Stille	33
2.3.1.4	Algunas reacciones importantes de acoplamiento C-C	34
2.3.2.1	Esquema de síntesis del Naproxeno	35
2.3.2.2	Ciclo catalítico de la reacción de Heck en el que intervienen especies Pd(0) / Pd(II)	37
2.3.3.1	Efecto electrónico del parámetro de Hammett	39
3.1.1	Esquema de síntesis del compuesto trans-[PdPhCl(SbPh ₃) ₂] (1)	42
3.2.1	Esquema de síntesis del compuesto dimérico [PdPhCl(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₅) ₂] (2)	46
3.2.4.1	Probables isómeros geométricos del compuesto 2 en disolución	52
3.3.1	Esquema de síntesis del compuesto dimérico [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3)	57
3.4.1	Formación de estructuras poliméricas de paladio y tioles fluorados	67
3.5.1	Síntesis del compuesto trans-[PdPhCl(PPh ₃) ₂] (4)	68
4.1.1	Reacción de formación de la tris(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina	76

4.2.1	Reacción entre PdCl ₂ y {Sb[2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄] ₃ }	78
4.2.2	Estructura del compuesto <i>Ciclo</i> -{[2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄][PdCl(DMBA)]SbO} ₃ (6)	78
5.1.1	Reacción estequiométrica de los sistemas trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) y trans-[PdClPh(PPh ₃) ₂] (4) con estireno	91
5.2.1	Reacción estequiométrica entre el sistema trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) y estireno	94
5.3.1	Reacción de fenilación de estireno catalizada por PdCl ₂	98
5.3.2	Ciclo catalítico propuesto para la fenilación de estireno catalizada por PdCl ₂	98
6.1.1	Reacción de Heck entre estireno y yodobenceno	104
6.2.1.1	Evaluación de las bases en la reacción de Heck entre estireno y bromobenceno	107
6.2.2.1	Evaluación de la reacción de Heck entre estireno y 4-bromobencenos	111
6.2.3.1	Reacción de fenilación de olefinas	114
6.2.4.1	Reacción de Heck entre clorobenceno y estireno en diversos disolventes	117
8.2.1	Esquema de síntesis de las materias primas tiofenolato de plomo	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura

3.1.1.1	Estructura de rayos-X del compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1)	43
3.2.3.1	Espectro de RMN ¹ H en CDCl ₃ , a 25 °C, 300 MHz; del producto [PdPh(SbPh ₃)(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	51
3.2.4.1	Espectro de RMN ¹⁹ F{ ¹ H} en CDCl ₃ , a 25 °C, 282 MHz; del producto [PdPh(SbPh ₃)(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	53
3.2.5.1	Estructura de rayos-X del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	54
3.3.1.1	Espectro infrarrojo del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3) obtenido por la técnica de pastilla en KBr	58
3.3.2.1	Espectro de masas del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3) obtenido por la técnica de FAB ⁺	60
3.3.2.1	Espectro de masas del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3) obtenido por la técnica de FAB ⁺	60
3.3.4.1	Espectro de RMN ¹⁹ F{ ¹ H} en CDCl ₃ , a 25 °C, 282 MHz; del producto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3)	63
3.3.5.1	Estructura de rayos-X del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3)	64
3.5.1.1	Espectro infrarrojo del compuesto trans-[PdClPh(PPh ₃) ₂] (4) obtenido por la técnica de pastilla en KBr	70
3.5.2.1	Espectro de masa FAB ⁺ del compuesto trans-[PdPhCl(PPh ₃) ₂] (4)	71
3.5.3.1	Espectro de RMN ¹ H en CDCl ₃ , a 25 °C, 300 MHz; del compuesto trans-[PdClPh(PPh ₃) ₂]	72

3.5.4.1	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 121 MHz; del compuesto $\text{trans-}[\text{PdClPh}(\text{PPh}_3)_2]$	73
4.1.1.1	Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 °C, 300 MHz; del producto $\{\text{Sb}[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$	77
4.2.1.1	Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (5)	80
4.2.2.1	Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 °C, 300 MHz, del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (5)	81
4.2.3.1	Estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (5) y $\text{Ciclo-}\{[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (6)	82
4.2.4.1	Estructura cristalina del compuesto $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (5)	84
4.2.5.1	Estructura de Rayos-X del compuesto $\text{Ciclo-}\{[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (6)	88
5.1.1	Relación de productos determinados por cromatografía de gases acoplada a masas para los compuestos $\text{trans-}[\text{PdClPh}(\text{SbPh}_3)_2]$ (1) y $\text{trans-}[\text{PdClPh}(\text{PPh}_3)_2]$ (4)	93
5.2.1	Relación de productos determinados por cromatografía de gases acoplada a masas para el sistema $\text{trans-}[\text{PdClPh}(\text{SbPh}_3)_2]$ (1) a 80° C y 40° C	95
5.3.1	Productos de la reacción de fenilación determinados por cromatografía de gases acoplada a masas	99
A.1.1	Espectro infrarrojo del compuesto $\text{trans-}[\text{PdClPh}(\text{SbPh}_3)_2]$ (1) obtenido por la técnica de pastilla en KBr	139

A.2.1	Espectro de masas del compuesto 1 obtenido por la técnica de FAB ⁺	141
A.3	Espectro de RMN ¹ H en CDCl ₃ , a 25 °C, 300 MHz; del producto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂](1)	142

ÍNDICE DE TABLAS Y GRÁFICOS

Tabla		
2.1.1.1	Algunas propiedades de P, As, Sb y Bi	22
3.1.1.1	Ángulos de enlace del compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1)	45
3.1.1.2	Longitudes de enlace del compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1)	45
3.2.2.1	Tabla de fragmentos característicos del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	48
3.2.5.1	Longitudes de enlace del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	56
3.2.5.2	Ángulos de enlace del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(SC ₆ F ₅) ₂] (2)	56
3.3.2.1	Tabla de fragmentos característicos del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3)	59
3.3.5.1	Longitudes de enlace del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3)	66
3.3.5.2	Ángulos de enlace del compuesto [PdPh(SbPh ₃)(μ-SC ₆ F ₄ -4-H)] ₂ (3)	66
4.2.4.1	Ángulos de enlace del compuesto [Pd(dmmba)(μ-Cl)] ₂ (5)	83
4.2.5.1	Ángulos y distancias de enlace selectos para del compuesto <i>Ciclo</i> -{[2-(Me ₂ NCH ₂)C ₆ H ₄][PdCl(DMBA)]SbO ₃ } (6)	87
5.1.1	Porcentaje de conversión de trans-estilbeno para los compuestos trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) y trans-[PdClPh(PPh ₃) ₂] (4), en base a estireno	92

5.2.1	Porcentaje de conversión a estilbenos (en base a estireno) para el compuesto trans-[PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1) a 80° C y 40°C	97
6.1.1	Productos obtenidos en la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno para los distintos compuestos de paladio probados	105
6.2.1.1	Conversiones promovidas por las distintas bases empleadas	108
6.2.2.1	Productos obtenidos para cada sustrato determinados por cromatografía de gases acoplada a masas	112
6.2.3.1	Productos obtenidos para las diversas olefinas evaluadas	115
6.2.4.1	Evaluación de la activación del clorobenceno	117
 Gráfica		
5.2.1	Producción de bifenilos y consumo de trifenilantimonio 80° C y 40° C	96
6.2.1.1	(%) Conversión total vs radio iónico	109
6.2.2.1	Efecto del sustituyente en para sobre la conversión total (%)	113

RESUMEN

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de los compuestos dinucleares $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**) y $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$ (**3**) a través de reacciones de metátesis entre los compuestos $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$ ($\text{SR}_F = \text{SC}_6\text{F}_5$ y $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$) y *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**). Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas FAB^+ , RMN de ^1H y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, y difracción de rayos-X de monocristal. La materia prima *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) fue sintetizado a través de la activación del enlace C_{Ariilo} de la trifenilestibina promovida por PdCl_2 ^[7]. Además, y para fines comparativos, se sintetizó el compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) vía sustitución de los ligantes SbPh_3 de *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) con PPh_3 , este producto fue caracterizado por técnicas de espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas FAB^+ , RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Adicionalmente se sintetizó el compuesto $\{\text{Sb}[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$ y se estudió su reactividad frente a PdCl_2 , observándose la formación del paladaciclo $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ ¹ (**5**) y como producto minoritario el macrociclo inorgánico *ciclo*- $\{[\text{DMBA}][\text{Pd}(\text{Cl})(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (**6**) generado a partir de la oxidación del ligante y la activación del enlace $\text{C-Sb}_{\text{Ariilo}}$.

Finalmente, se estudió la actividad catalítica de los compuestos *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**), $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**), $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$ (**3**) y *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) en la reacción de Heck entre estireno y yodobenceno con el fin de observar el efecto de la presencia de Sb en el proceso

¹ DMBA: N,N'-Dimetilbencilamina

catalítico, y se llevó a cabo un estudio más detallado de la actividad catalítica del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) en la reacción de Heck entre diversos sustratos vinílicos y halobencenos.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Y

OBJETIVOS

1.1 Introducción

Los compuestos de coordinación con ligantes derivados de antimonio han sido mucho menos investigados que sus homólogos más ligeros de la familia 15 (N, P, As y Bi)^[1]. De esta forma en años recientes la química de compuestos de organoantimonio ha despertado gran interés por el potencial que estos compuestos pueden tener en síntesis orgánica como reactivos o como precursores catalíticos^[3-5]. Así, en años recientes se han reportado^[6] derivados de organoantimonio (III) y (V) con alta actividad antitumoral *in vitro*, similar en muchos casos a la actividad citostática observada para el *cis*-platino.

La activación del enlace Sb-C_{Ariilo} ocurre bajo condiciones severas, por ejemplo, la reacción entre trifenilantimonio (SbPh₃) y cloruro de rodio (III) en reflujo de etanol da lugar al compuesto organometálico [Rh(Ph)(Cl)₂(SbPh₃)₃]^[8]. La ruptura del enlace Sb-C_{Ariilo} en compuestos SbR₃ también ha sido observada frente a electrófilos como HgCl₂, radicales libres y metales alcalinos^[9]. La capacidad del paladio para promover la ruptura del enlace Sb-C_{Ariilo} permite su potencial aplicación en síntesis orgánica, un ejemplo de ello son las reacciones de fenilación de compuestos insaturados usando cloruros de fenilantimonio^[3]. De esta forma, la reacción entre cloruro de paladio (II) y trifenilantimonio en diclorometano a temperatura ambiente promueve la ruptura del enlace antimonio-fenilo para producir el complejo *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂]^[7]. Este compuesto es estructuralmente análogo al producto de adición oxidativa que se observa como intermediario en el ciclo catalítico tradicional en la reacción de Heck^[28]. Por todo lo anterior, y por la posibilidad de modular los efectos electrónicos y estéricos sobre

la molécula con tiolatos fluorados, el estudio de la actividad catalítica del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] en reacciones de formación de enlaces C-C (reacción de Heck) se torna un tema interesante de estudiar.

1.2 Objetivos

- Estudiar la reactividad del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] frente a compuestos del tipo [Pb(SR_F)₂] (R = SC₆F₅, SC₆F₄-4-H).
- Sintetizar y caracterizar el compuesto análogo de fósforo *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂].
- Evaluar la activación del enlace Sb-C_{Ariilo} promovida por PdCl₂ con otros ligantes SbR₃.
- Evaluar la actividad catalítica del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] y sus derivados tiofenolato en la reacción de Heck, y compararla con la del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂].

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.0 Antecedentes

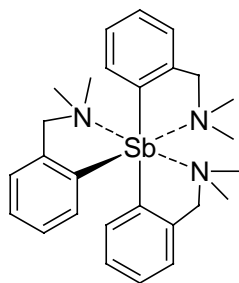
2.1 Compuestos de organoantimonio

Los compuestos de coordinación con ligantes de antimonio han sido mucho menos investigados que sus homólogos más ligeros de la familia 15 (N, P, As, Sb y Bi). Como consecuencia el número de artículos referentes a complejos de coordinados con fosfinas es muy grande comparado con aquellos reportados para los derivados con arsinas y estibinas. La mayor parte de las publicaciones concernientes a los complejos con antimonio han sido realizadas en los últimos 15 a 20 años^[1], no obstante; la química de los compuestos organoantimónicos data del año 1850, con el reporte del primer compuesto sintetizado: Trifenilantimonio (SbPh_3)^[2].

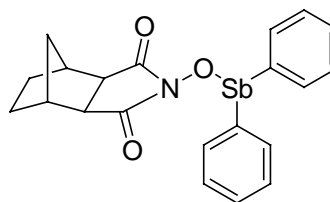
La química de compuestos de organoantimonio ha despertado recientemente gran interés debido al potencial que estos compuestos pueden tener en síntesis orgánica como reactivos o como precursores catalíticos^[3-5]. Otras características que hacen interesantes a los compuestos de organoantimonio es la capacidad del Sb para lograr números de coordinación mayores a 3 y 5 debido en gran parte a interacciones dativas intramoleculares. Un ejemplo particular de ello es el compuesto tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina, $\{\text{Sb}[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$, (esquema 2.1.1) en donde se observan enlaces hipervalentes Sb-N, que estabilizan derivados de organoantimonio inusuales en bajos estados de oxidación^[35].

En años recientes han sido reportados^[6] algunos derivados de organoantimonio (III) y (V) con alta actividad antitumoral *in vitro* comparable a la

observada en el *cis*-platino. Algunos ejemplos de compuestos de organoantimonio con actividad antitumoral son los derivados de arilantimonio análogos de la demetilcantaramida (esquema 2.1.1).



Compuesto de antimonio octaédrico
tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina



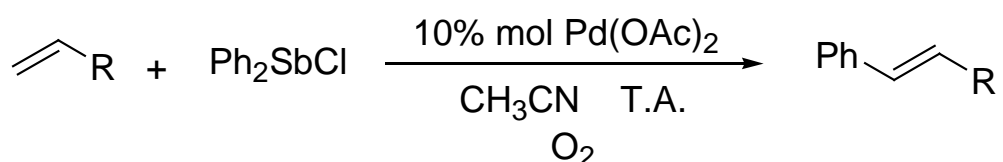
Compuesto de organoantimonio derivado de la demetilcantaramida con actividad antitumoral

Esquema 2.1.1 Ejemplo de algunos compuestos de organoantimonio.

2.1.1 Tendencias generales de los elementos del grupo 15 y ruptura del enlace antimonio-carbono

La reacción entre dos equivalentes de PdCl_2 y cuatro equivalentes de trifenilantimonio (SbPh_3) en diclorometano a temperatura ambiente, da lugar a la formación de dos equivalentes del complejo *trans*- $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{SbPh}_3)_2]$ vía la ruptura del enlace antimonio- C_{fenilo} ^[7]. Otras reacciones en las que se ha observado este tipo activación $\text{Sb-C}_{\text{aromático}}$ ocurren en condiciones de reacción más severas, por ejemplo, la reacción entre SbPh_3 y cloruro de rodio (III) (RhCl_3) a reflujo de etanol produce el complejo organometálico de rodio $[\text{Rh}(\text{Ph})(\text{Cl})_2(\text{SbPh}_3)_3]$ ^[8]. La ruptura del enlace $\text{Sb-C}_{\text{aromático}}$ en compuestos SbR_3 también es promovida por

electrófilos como HgCl_2 , radicales libres y metales alcalinos ^[9]. La capacidad del paladio para promover la ruptura del enlace $\text{Sb-C}_{\text{aromático}}$ permite visualizar aplicaciones importantes en síntesis orgánica, un ejemplo de ello son las reacciones de fenilación de compuestos insaturados usando cloruros de fenilantimonio ^[3] (esquema 2.1.1.1).



Esquema 2.1.1.1 Reacción de fenilación de olefinas promovida por paladio.

Este proceso sólo ha sido observado para antimonio y bismuto ^[3], y no ocurre cuando son empleados compuestos de los miembros más ligeros de la familia 15 (N, P, As). Esto debido a que el bismuto y el antimonio presentan una menor electronegatividad y un radio atómico relativamente grande respecto a los miembros más ligeros de la familia 15, dando lugar a enlaces largos y débiles con otros elementos.

Los elementos fósforo, arsénico, antimonio y bismuto muestran considerables diferencias en sus características químicas. El fósforo, al igual que el nitrógeno, es esencialmente covalente en su comportamiento químico, mientras que el arsénico, antimonio y bismuto muestran una tendencia creciente a comportarse como cationes. Los estados de oxidación característicos para estos elementos son -3 , 0 , $+3$ y $+5$, siendo los dos últimos los que se presentan con

mayor frecuencia en compuestos de organoantimonio. Estas características son fundamentales para comprender la reactividad química de los compuestos de organoantimonio. En la tabla 2.1.1.1 se muestran algunas propiedades de los elementos del grupo 15 ^[10,11].

Tabla 2.1.1.1 Algunas propiedades de P, As, Sb y Bi

	P	As	Sb	Bi
Configuración electrónica	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Electronegatividad ^a	2.06	2.20	1.82	1.67
Radio iónico	2.12 (P ³⁻)	0.47(As ⁵⁺)	0.92(Sb ³⁺)	1.08(Bi ³⁺)
Radio covalente ^b	1.10	1.21	1.41	1.52
Punto de fusión	44.1 (forma α)	814 (36 atm)	603.5	271.3
ΔH _f ^{o c}	-101	13	32	194

^aTipo Alfred-Rochow

^bPara el estado trivalente

^cEntalpías estándar ΔH_f^o en KJ/mol de metil derivados (MMe₃) en fase gas

Los compuestos del tipo MX₃ (M = P, As, Sb y Bi; X = halógenos, alquilos o arilos) del mismo modo que los compuestos NR₃ se comportan como donadores gracias a la presencia de electrones en orbitales no compartidos, sin embargo existe una diferencia importante: el átomo de nitrógeno no puede tener otra

función que la simple donación, ya que no hay otro orbital accesible, pero el P, As y Sb tienen orbitales *d* vacíos con energías bastante bajas, además de orbitales sp^3 de antienlace^[12]. De tal manera que cuando el átomo al que donan tiene electrones en orbitales de la misma simetría que los orbitales *d* vacíos de P, As o Sb, puede resultar una retrodonación, lo que producirá un carácter total de enlace múltiple. Este factor es especialmente importante para la estabilidad de los complejos que forman con elementos de transición, donde las uniones $d\pi-d\pi$ pueden contribuir de manera importante en los enlaces.

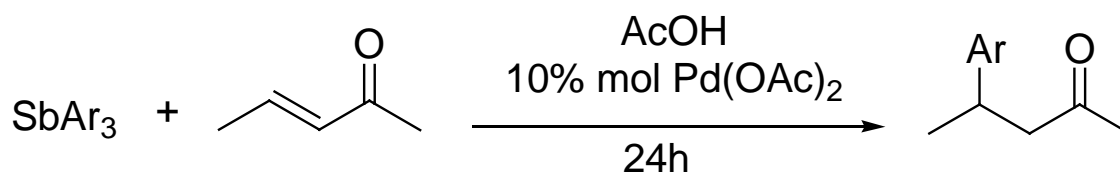
Los elementos más pesados como el antimonio y el bismuto muestran diferencias respecto a los elementos más ligeros como carbono, nitrógeno y oxígeno: una menor electronegatividad y un radio atómico relativamente grande, dando lugar a enlaces largos y débiles con otros elementos. Dichas propiedades permiten que estos elementos puedan formar especies altamente reactivas e hipervalentes con heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, azufre, etc. Tomando ventaja de estas características se ha prestado mucha atención al uso de estos compuestos como reactivos novedosos en síntesis.

2.1.2 Aplicaciones de los compuestos de organoantimonio en síntesis orgánica.

Como se mencionó en la sección 2.1, los compuestos de organoantimonio han despertado gran interés por su potencial aplicación en síntesis orgánica como reactivos o como catalizadores. Por ejemplo, dentro de sus aplicaciones como

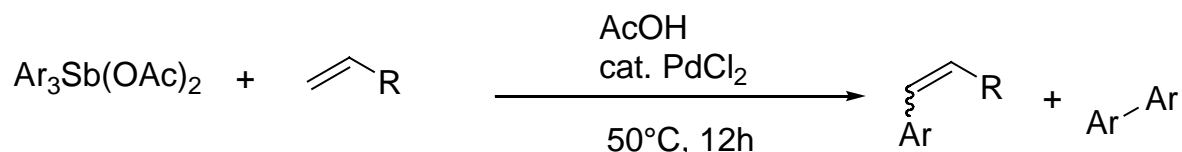
catalizadores, los ligantes estibínicos en complejos metálicos sirven como aditivos, observándose un incremento en el rendimiento y selectividad en reacciones de carbonilación catalizadas por compuestos de rodio y cobalto^[13-15]. Es importante hacer notar que la aplicación de compuestos estibínicos en sistemas catalíticos es un campo de investigación muy reciente, encontrándose muy poca información al respecto.

En síntesis orgánica los compuestos de organoantimonio han despertado gran expectativa, y la aplicación de estos compuestos como reactivos ha sido motivo de diversas publicaciones recientes^[16]. Sin embargo, contrario al prevalente empleo de compuestos inorgánicos de antimonio como ácidos de Lewis, super ácidos, aleaciones metálicas de antimonio, y materiales antiinflamables, los estudios sobre compuestos de organoantimonio como reactivos novedosos en síntesis orgánica son pocos. Desde el punto de vista práctico, el uso de los compuestos de organoantimonio como reactivos en síntesis orgánica es atractivo, pues son relativamente estables y fáciles de preparar y manejar. Por ejemplo, las triarilestibinas (Ar_3Sb) reaccionan con enonas y enales en presencia de cantidades catalíticas de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y AgOAc (reoxidante) para dar lugar a productos de adición conjugados en buenos rendimientos^[17] (esquema 2.1.2.1).



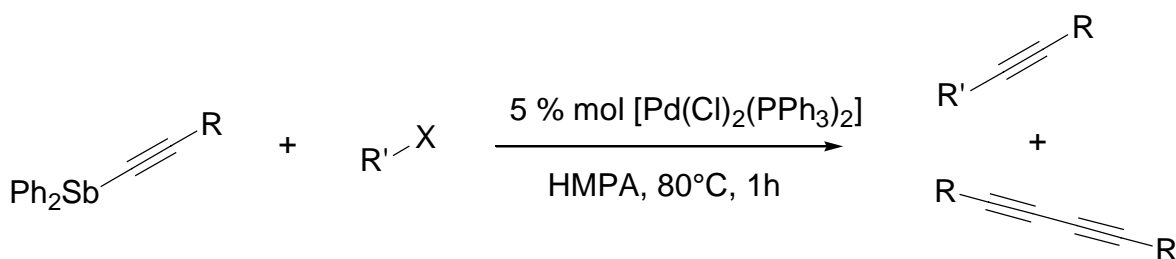
Esquema 2.1.2.1 Adición conjugada con compuestos de organoantimonio

De igual forma, el tratamiento de compuestos de organoantimonio pentavalentes con derivados vinílicos en presencia de cantidades catalíticas de PdCl_2 , genera el respectivo producto de acoplamiento C-C tipo Heck en muy buenos rendimientos^[4,5] (esquema 2.1.2.2).



Esquema 2.1.2.2 Reacción de acoplamiento tipo Heck con derivados de organoantimonio.

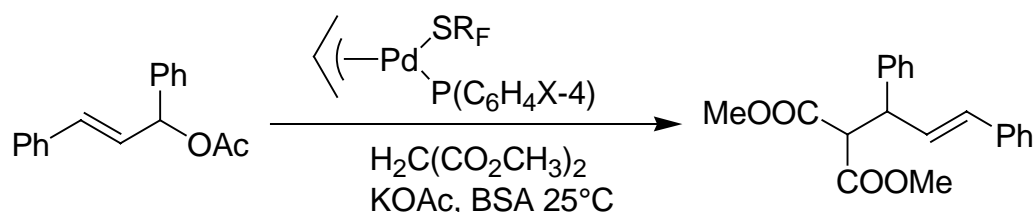
Otra reacción importante es la de etinilestilbanos con halogenuros orgánicos, en esta reacción un etinilestilbano reacciona con un halogenuro orgánico, en presencia de cantidades catalíticas de bis(trifenilfosfina) dicloro paladio (II) ($[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$), para dar lugar al compuesto de acoplamiento C-C tipo Stille en buenos rendimientos^[18] (esquema 2.1.2.3).



Esquema 2.1.2.3 Reacción tipo Stille con compuestos de organoantimonio.

2.2 Ligantes bencentiolato fluorados

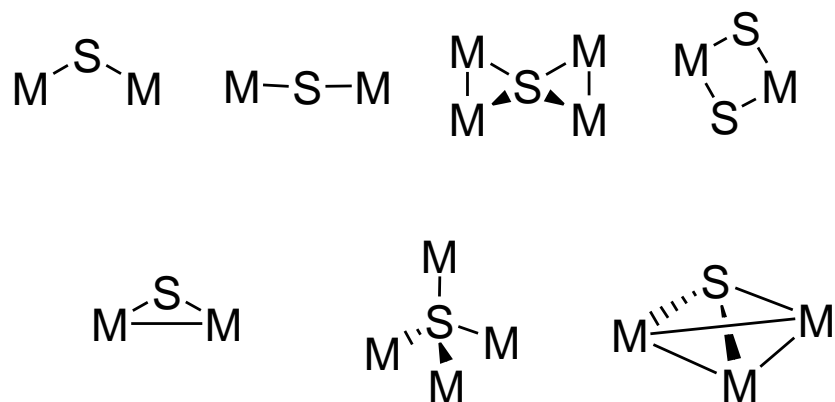
Los grupos bencentiolato fluorados se encuentran entre los compuestos azufrados más empleados debido a la posibilidad de modificar fácilmente sus propiedades estéricas y electrónicas con sólo cambiar el número y posición de los sustituyentes, ya sean átomos de flúor o radicales fluorados en el anillo aromático. Un claro ejemplo de esto son los complejos del tipo $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR}_F)_2/\text{PR}_3]$, donde $\text{SR}_F = \text{SC}_6\text{F}_5$, $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F}$, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F}$, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}$ y $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-X})_3$ ($X = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$) que son sistemas eficientes en reacciones de alquilación alílica de (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos (esquema 2.2.1)^[19].



Esquema 2.2.1 Síntesis del (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonato mediante catalizadores de paladio.

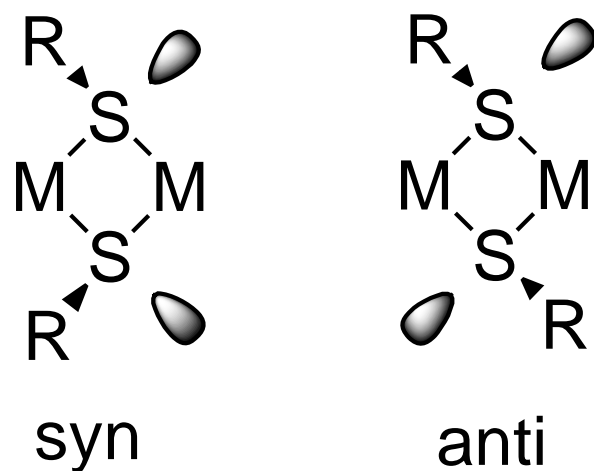
Existen muchos complejos en los que el azufre actúa como ligante, aunque es muy común que su presencia produzca complejos insolubles (polímeros); son innumerables los compuestos formados por tioles alquílicos o arílicos del tipo M-SR^[20]. Algunos tipos de compuestos que presentan puente por azufre se

presentan en el esquema 2.2.2. Tanto SH^- como SR^- tienden a formar por lo general puentes μ_2 ^[21].



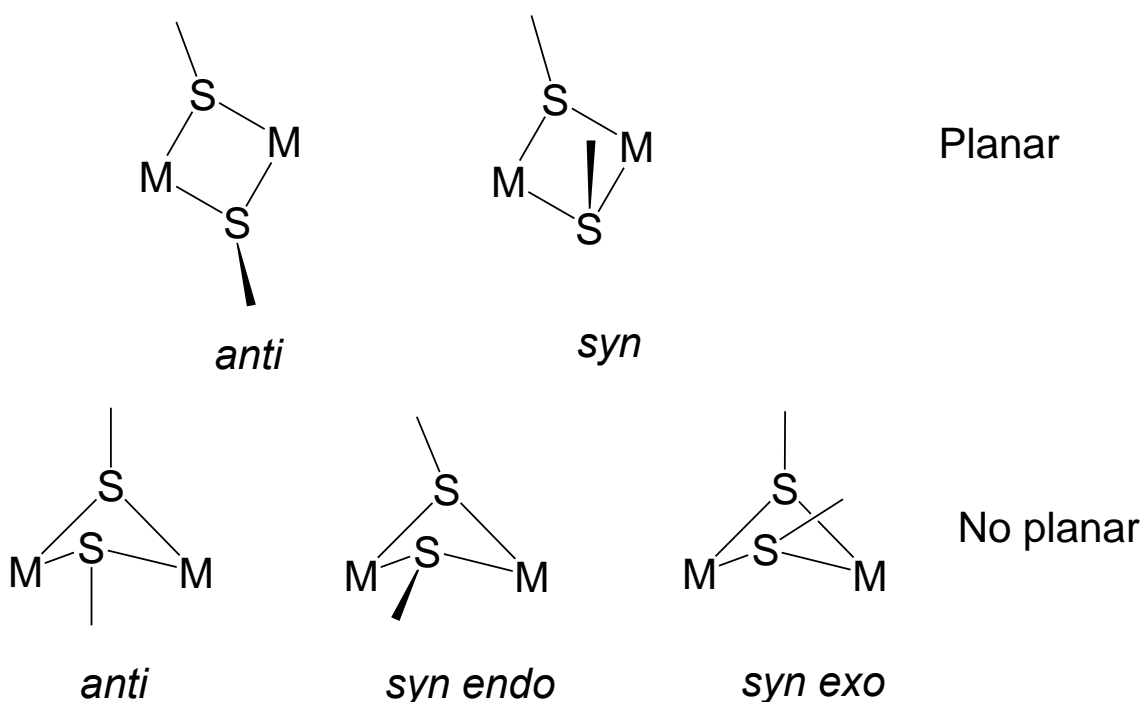
Esquema 2.2.2 Estructuras con azufre puente.

Para el caso de los compuestos dinucleares, estos se pueden obtener como isómeros en configuración *syn* o *anti* (esquema 2.2.3). Este fenómeno es originado por un proceso llamado inversión del azufre, en donde el par de electrones libres del azufre se invierte en el enlace $\text{M}-(\mu\text{-SR})\text{-M}$; esto puede ocurrir por un mecanismo disociativo, en donde un enlace dativo entre el azufre hibridizado sp^3 y un átomo metálico se rompe, entonces ocurre la rotación del enlace metal-azufre remanente y posteriormente la reformación del enlace M-S con un par diferente de electrones^[38].



Esquema 2.2.3 Estructuras *syn* / *anti* para los tiolato puente.

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 del enlace entre el metal y el ligante. Se ha sugerido ^[22] que los puentes $M(\mu\text{-SR})_2M$ pueden doblarse intrínsecamente, adoptando una estructura de “*mariposa*” en ausencia de impedimento estérico u otros efectos. Las interacciones M-M también pueden provocar que se doble este puente cuando se presentan distribuciones asimétricas voluminosas en el puente o en los ligantes 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 (esquema 2.2.4).



Esquema 2.2.4 Conformaciones geométricas de los tiolato puente.

Existe una gran variedad de compuestos derivados de azufre presentes en la naturaleza, por ejemplo, la metionina $[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3)\text{CO}_2]$, que tienen grupos $-\text{SR}$, SH o $-\text{S}-\text{S}-$, y es común la presencia de enlaces de átomos de metales pesados con dichos grupos azufrados. En la naturaleza se presenta un gran número de compuestos derivados de metales de transición con átomos de azufre como puentes, un ejemplo de ellos es la ferredoxina.

La marcada tendencia de los ligantes tiolato a formar puentes entre dos metales da lugar a compuestos dinucleares, trinucleares e incluso poliméricos insolubles. La especie formada dependerá del metal y de los otros ligantes unidos a éste y por supuesto, del sustituyente R del tiolato, de tal manera que la formación de polímeros se verá favorecida con la presencia de ligantes

débilmente enlazados al metal, o por sustituyentes alquílicos con poco impedimento estérico o arilos muy básicos presentes en el azufre. Es importante mencionar que la tendencia de los metales del grupo 10 a formar estructuras poliméricas obedece el siguiente orden: $\text{Pt} < \text{Pd} < \text{Ni}$ ^[23,24].

2.3 Catálisis

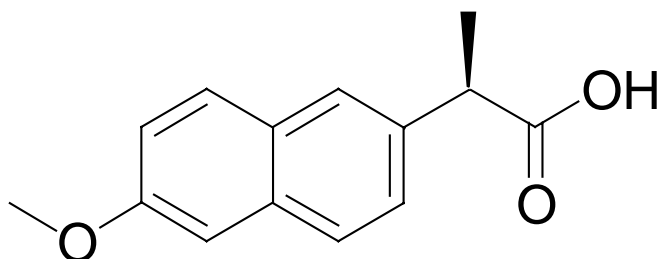
Un catalizador es una especie que acelera una reacción termodinámicamente posible a través de una ruta alternativa de baja energía. Si existen otras rutas alternativas, el catalizador puede mejorar la selectividad del producto, acelerando sólo una de las secuencias de reacción que se encuentra en posible competencia^[11]. En general, los complejos de metales de transición son excelentes catalizadores en una gran variedad de reacciones en fase homogénea.

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

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

De esta forma, el uso de complejos de metales de transición ha tenido un gran impulso en años recientes, ya que se pueden llevar a cabo transformaciones con una alta selectividad y en buenos rendimientos. Así, la aplicación de compuestos organometálicos en estas reacciones es potencialmente relevante en procesos a nivel industrial. Se puede predecir que el papel de estos compuestos en la producción farmacéutica, agroquímica, de saborizantes, fragancias, semiconductores y precursores cerámicos, continuará aumentando en los siguientes años^[25]. Una prueba de la importancia contemporánea de los compuestos organometálicos es que en el año 2001 W.S. Knowles, R. Noyori y K.B. Sharpless obtuvieron el premio Nobel de Química por sus importantes contribuciones en catálisis asimétrica. Más recientemente (2005), Y. Chauvin, R.H. Grubbs y R.R. Schrock fueron galardonados con el premio Nobel de Química por sus descubrimientos sobre las reacciones de metátesis de olefinas catalizadas por compuestos organometálicos. Algunas reacciones de interés industrial en las que estos compuestos tienen impacto son la hidroformilación, hidratación de alquenos y reacciones de formación de enlaces C-C, con una extensa variedad de

aplicaciones, como por ejemplo la síntesis de fármacos como el naproxeno (esquema 2.3.1).



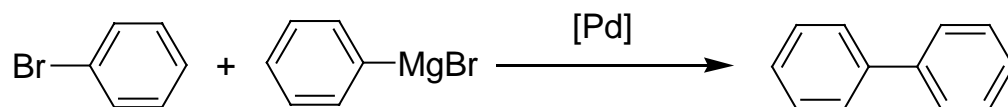
Esquema 2.3.1 Naproxeno sintetizado en procesos que involucran compuestos organometálicos.

2.3.1 Reacciones de acoplamiento C-C

Las reacciones de acoplamiento $C_{\text{Ariilo}}-C_{\text{Ariilo}}$ han emergido recientemente como metodologías importantes en la preparación de moléculas orgánicas complejas como son compuestos con actividad farmacológica. Las reacciones más comúnmente empleadas son la reacción de Heck, Suzuki, Sonogashira y Stille. De éstas, quizá las dos más ampliamente empleadas sean la reacción de Heck y Suzuki. Estas reacciones consisten en la formación de un enlace C-C entre una α -olefina y un halogeno compuesto o un ácido borónico, etc., catalizada por compuestos de paladio.

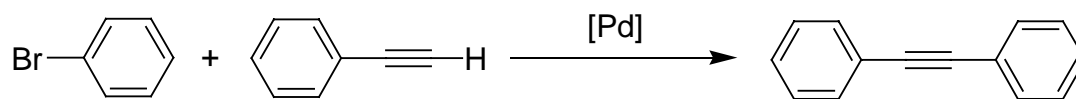
Otro ejemplo importante de acoplamientos C-C es la reacción de Kumada, en ella ocurre un acoplamiento cruzado con reactivos de Grignard (esquema 2.3.1.1). La reacción ocurre en ausencia de base y con la presencia de compuestos de

paladio, aunque ejemplos más recientes muestran que esta reacción se puede llevar a cabo eficientemente con derivados de Ni.



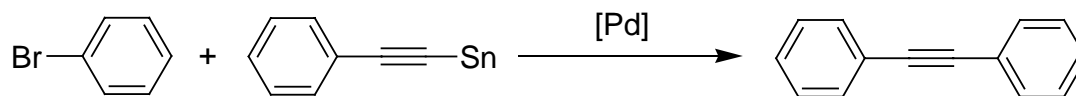
Esquema 2.3.1.1 Reacción de Kumada.

La reacción de Sonogashira consiste en el acoplamiento $C_{sp}-C_{alquilo/arilo}$ entre un halobenceno y un compuesto derivado del acetileno (esquema 2.3.12).



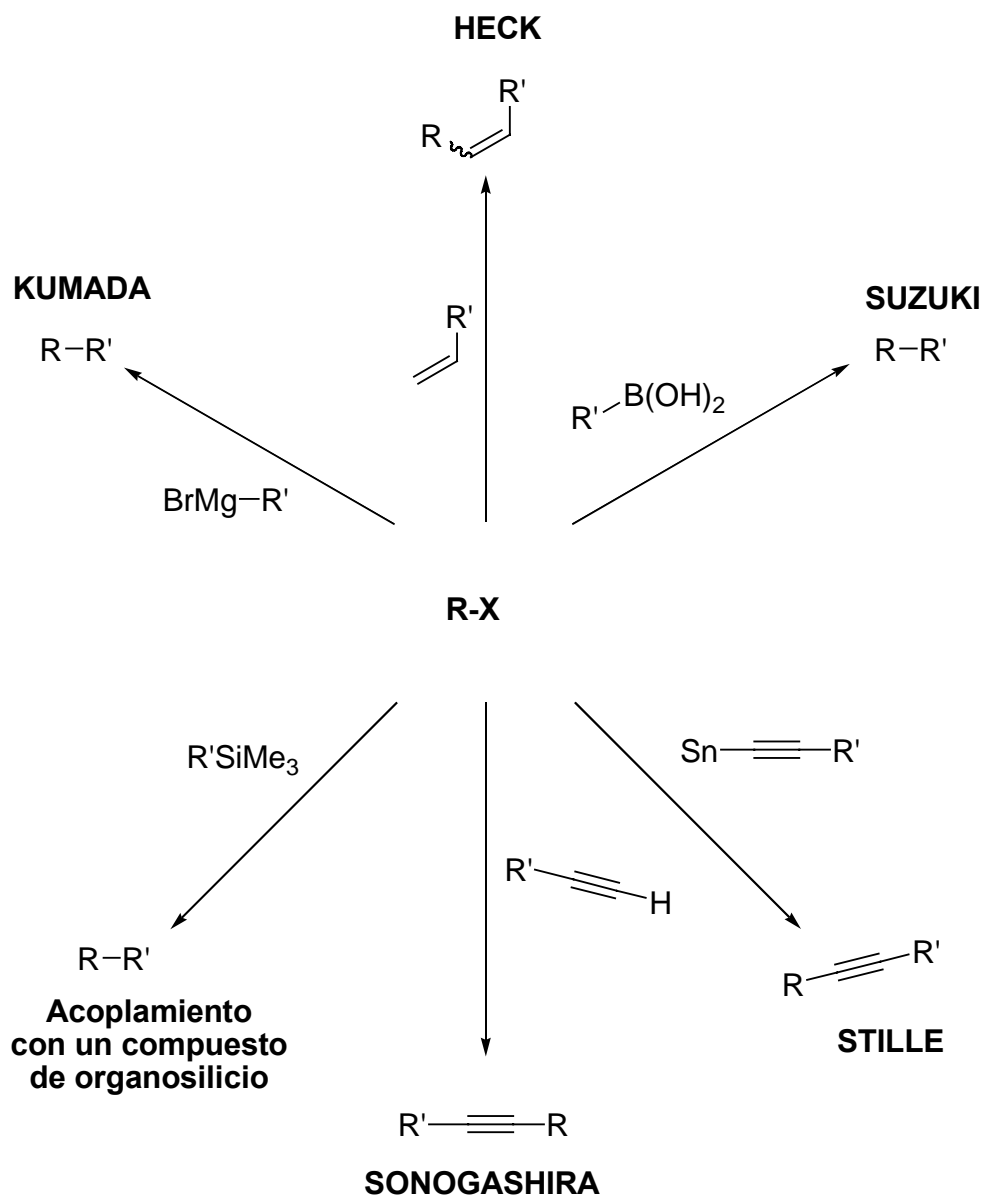
Esquema 2.3.1.2 Reacción de Sonogashira.

La reacción de Stille es similar a la de Sonogashira, salvo que se parte de un compuesto derivado de estaño (esquema 2.3.1.3).



Esquema 2.3.1.3 Reacción de Stille.

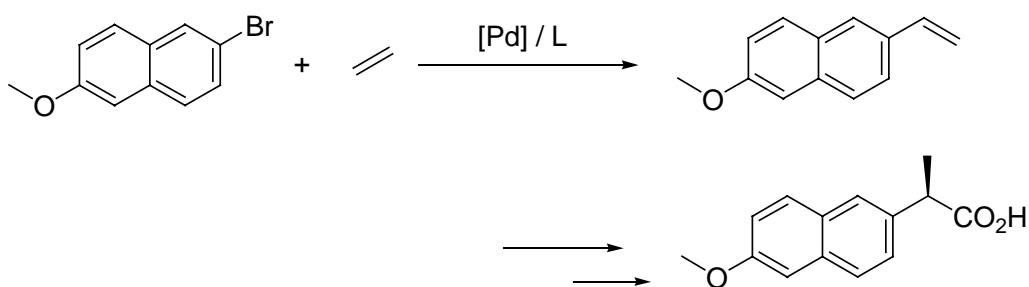
En el esquema 2.3.1.4 se muestran algunas reacciones importantes de acoplamiento C-C.



Esquema 2.3.1.4 Algunas reacciones importantes de acoplamiento C-C.

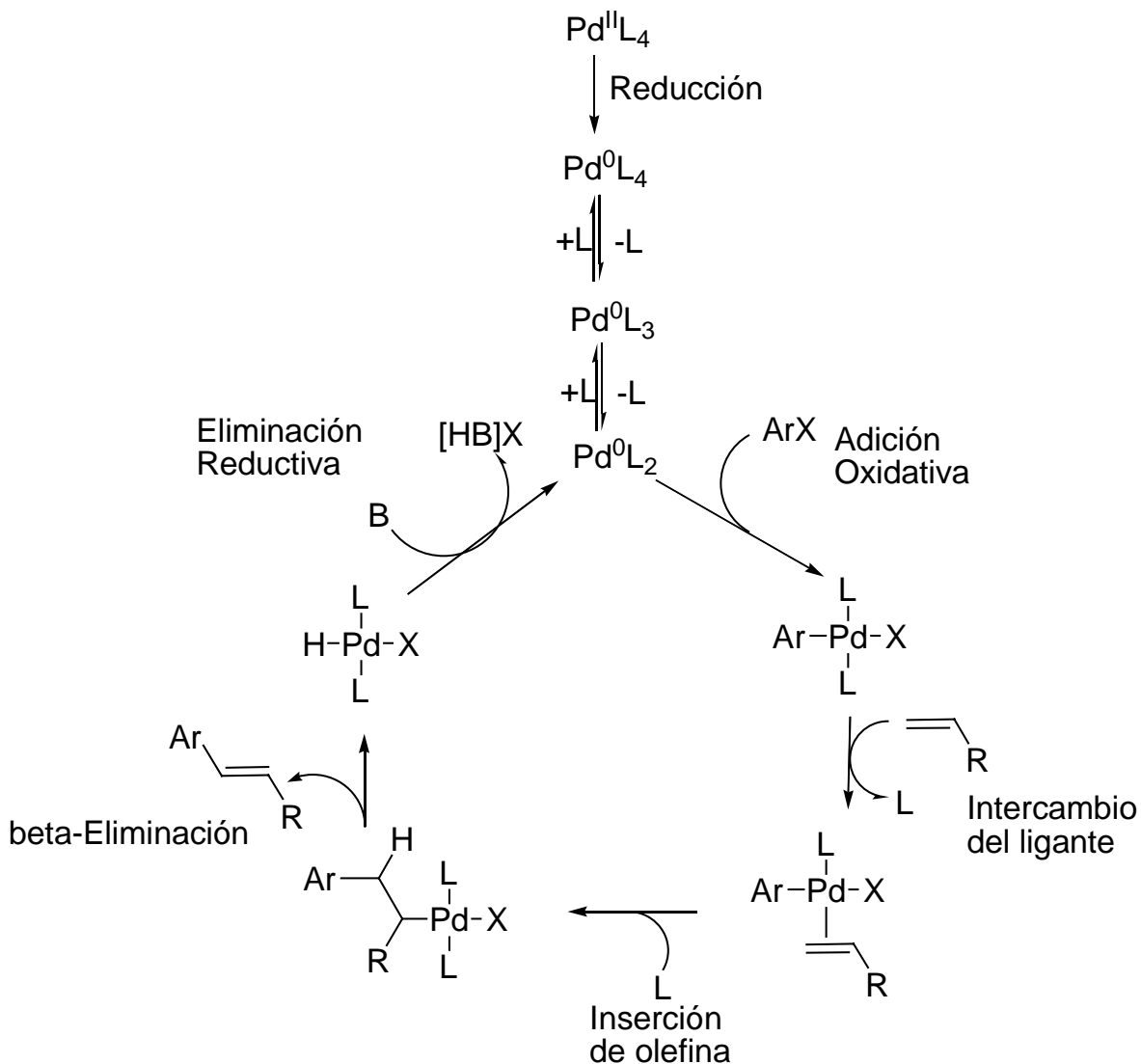
2.3.2 Reacción de Heck

Los primeros reportes que se tienen de esta reacción datan de hace más de 35 años, a pesar de esto, no fue sino hasta la década de los años 80's en que el enorme potencial de esta reacción en síntesis orgánica fue retomado como tema de investigación, cobrando de esta manera la importancia que hoy en día tiene. Actualmente, la reacción de Heck ha cobrado el estatus de piedra angular en síntesis orgánica^[26]. Un claro ejemplo del potencial de esta reacción es su aplicación en la síntesis del Naproxeno. En ella, el 2-bromo-6-metoxi naftaleno reacciona con etileno en presencia de un catalizador de paladio. Este producto, 2-metoxi-6-vinil naftaleno, se somete a una reacción de hidrocarboxilación catalizada por paladio, y la subsecuente resolución da acceso al Naproxeno^[27] (esquema 2.3.2.1).



Esquema 2.3.2.1 Esquema de síntesis del Naproxeno.

En general, la reacción de Heck consiste en el acoplamiento de una α -olefina con un halobenceno. El ciclo catalítico más aceptado que describe la reacción de Heck involucra un catalizador a base de paladio (homogéneo) que alterna entre estados de oxidación de Pd(0) y Pd(II) durante el curso del proceso catalítico. Usualmente se emplea un compuesto de Pd(II) como precatalizador, y se asume que este compuesto se reduce a especies de Pd(0) *in situ*, posteriormente ocurre la adición oxidativa del halobenceno formando un intermediario de Pd(II). A Este complejo de Pd(II) puede entonces coordinarse la olefina, insertándose en el enlace Pd-Arilo, creando un nuevo enlace C-C. La β -eliminación da como resultado los productos de acoplamiento C-C, generando a su vez, especies del tipo L_2PdHX . Generalmente se propone que la base remueve el HX del paladio, regenerando el intermediario $L_2Pd(0)$, sin embargo se ha sugerido que el equilibrio entre las especies del tipo L_2XPdH y L_2Pd es tan rápido que no requiere base^[28]. El rol exacto de la base se encuentra aún en debate. En el esquema 2.3.2.2 se muestra el ciclo catalítico que tradicionalmente se utiliza para describir la reacción de Heck.



Esquema 2.3.2.2 Ciclo catalítico de la reacción de Heck en el que intervienen especies Pd(0) / Pd(II).

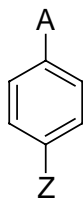
Sin embargo, recientemente Amatore y Jutand han obtenido suficiente evidencia experimental que demuestra la existencia de un ciclo en el que intervienen especies aniónicas^[28]. De igual forma, Jensen y Morales^[29] han propuesto un mecanismo de reacción alternativo que involucra especies de Pd (II) y Pd (IV). Ambos mecanismos de reacción se encuentran aún en debate.

Muchos de los precursores catalíticos en la reacción de Heck utilizan trifenilfosfina o algún compuesto derivado de arilfosfinas como ligante. Es por ello que el uso de precursores catalíticos con ligantes diferentes a las fosfinas resulta un campo atractivo de investigación^[30]. Dentro de esta área han sido probados precursores catalíticos que contienen Carbenos N-Heterocíclicos^[30].

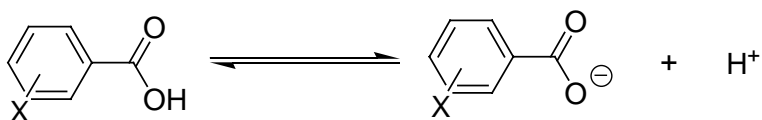
2.3.3 Parámetro de Hammett

En la reacción de Heck intervienen varios factores que determinan la eficiencia de conversión del sustrato. Estos factores están directamente relacionados con los pasos determinantes del ciclo catalítico. Uno de los factores importantes es la naturaleza del halobenceno. Se sabe que el grado de activación es mayor para yodobenceno que para bromobenceno, que a su vez es mayor que para clorobenceno. En este sentido, los sustituyentes en posición *para* afectan el grado de reactividad del enlace halógeno-carbono, este factor electrónico es cuantificado por el *parámetro de Hammett*.^[31]

El parámetro de Hammett o efecto del sustituyente (σ_x) cuantifica los efectos electrónicos en una reacción química y equilibrios iónicos a través de la determinación del efecto del grupo Z en la reactividad del grupo A (esquema 2.3.3.1). σ_x es determinado en base a la influencia de un sustituyente en la ionización del ácido benzoico (esquema 2.3.3.1).



Efecto del sustituyente Z sobre A



Equilibrio ácido / base de ácido benzoico sustituido

Esquema 2.3.3.1 Efecto electrónico del parámetro de Hammett.

Los valores de σ_x fueron definidos por Hammett a partir de las constantes de ionización del ácido benzoico como sigue:

$$\sigma_x = \log K_x - \log K_H$$

donde K_H es la constante de ionización para el ácido benzoico en agua a 25°C y K_x es la constante correspondiente para el ácido benzoico sustituido en las posiciones *meta* o *para*^[31].

En la tabla 2.3.3.1 se muestran algunos datos selectos del parámetro de Hammett.

Tabla 2.3.3.1 Tabla de datos selectos del parámetro de Hammett

Sustituyente	Valor de σ
-OMe	-0.27
-Me	-0.17
-H	0.0
-Cl	0.23
-CHO	0.42
-COMe	0.50

CAPITULO 3

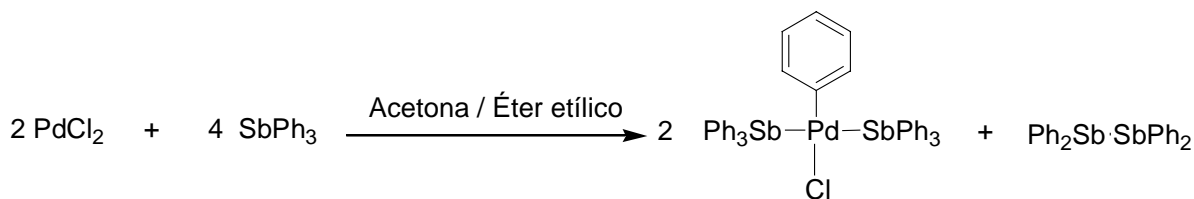
Estudio de la reactividad del compuesto
trans-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] frente a las sales de
plomo [Pb(SR_F)₂] (SR_F = SC₆F₅, SC₆F₄-4-H, SC₆H₄-4-
F, SC₆H₄-3-F, SC₆H₄-2-F, SC₆H₄-3-Me).

3.0 Introducción

Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) y sus derivados con bencentiolatos fluorados [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ-SC₆F₅)₂] (**2**) y [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ-SC₆F₄-4-H)]₂ (**3**), a partir de reacciones de metátesis entre *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) y las sales de plomo [Pb(SR_F)₂] (SR_F = SC₆F₅, SC₆F₄-4-H). Los intentos por llevar a cabo reacciones similares con los derivados tiofenolato monofluorados dieron lugar en todos los casos a sólidos insolubles. Asimismo, fue sintetizado el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**).

3.1 Síntesis del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**)

El compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] fue sintetizado a partir de PdCl₂ y trifenilantimonio (esquema 3.1.1), de acuerdo al método descrito en la literatura^[7]. El producto precipita como un sólido cristalino de color amarillo en un rendimiento del 39% (en base a Pd).



Esquema 3.1.1 Esquema de síntesis del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] (**1**).

3.1.1 Difracción de rayos-X de monocristal del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1)

Del producto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) fue posible obtener cristales adecuados para la difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales fueron obtenidos a través de la técnica de bifase diclorometano-metanol. La estructura cristalina del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] es un polimorfo de la estructura previamente reportada^[7] (figura 3.1.1.1).

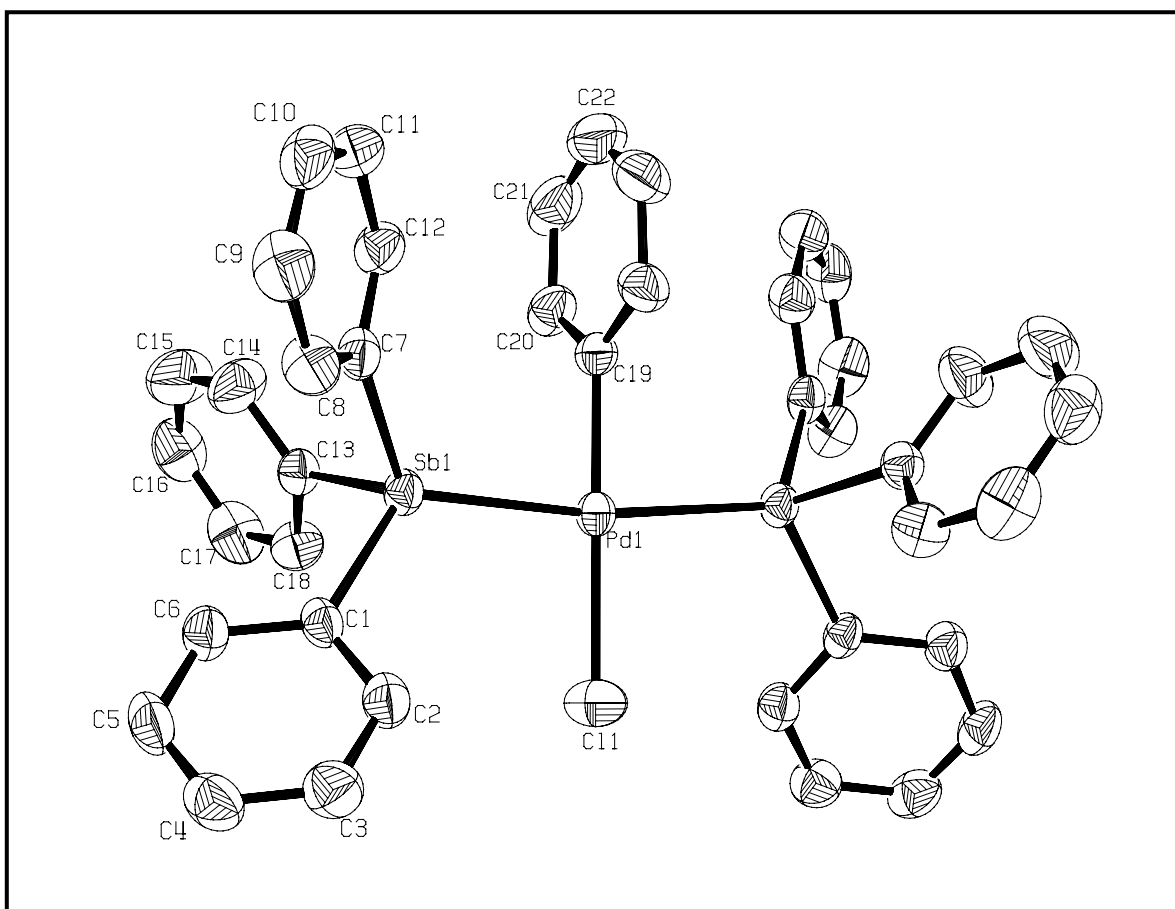


Figura 3.1.1.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1)

En la figura 3.1.1.1 es posible observar que el paladio presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada: los ángulos de enlace C(19)-Pd-Sb(1) son de 85.7° , en tanto los ángulos de enlace Cl(1)-Pd-Sb(1) son de 94.2° . También puede observarse que el ángulo de enlace C(19)-Pd-Cl(1) es de 180° , en tanto el enlace Sb(1)#1-Pd-Sb(1) forma un ángulo de 171.4° , mostrando la planaridad del compuesto. Los átomos de antimonio muestran una estructura tetraédrica distorsionada (3.1.1.1).

En la tabla 3.1.1.1 también se muestran las longitudes de enlace más importantes de la molécula. La longitud de enlace entre Pd-C(19) es de 2.03 \AA , siendo el enlace más corto de todos lo que se presentan entre el centro metálico de paladio y los otros átomos donadores. El enlace Pd-Cl, tiene una longitud de 2.37 \AA , y en enlace Pd-Sb (los dos átomos de antimonio son equivalentes) es de 2.55 \AA , de tal forma que es el enlace más débil, debido a la poca capacidad donadora del grupo organoantimonio.

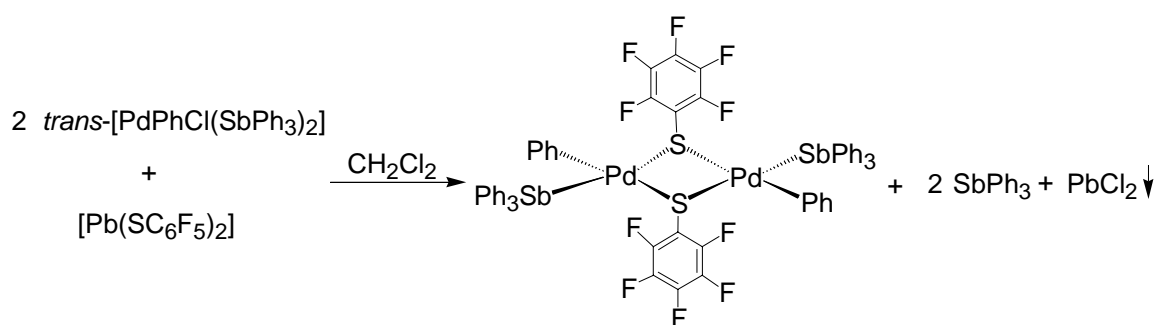
Los datos cristalográficos completos del compuesto **1** se muestran en el apéndice B.

Tabla 3.1.1.1 Ángulos y distancias de enlace selectos del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1)

Enlace	Ángulo de enlace [°]	Enlace	Distancia de enlace [Å]
C(19)-Pd(1)-Cl(1)	180.0	Sb(1)-C(1)	2.13
C(19)-Pd(1)-Sb(1)#1	85.7	Sb(1)-C(13)	2.13
Cl(1)-Pd(1)-Sb(1)#1	94.2	Sb(1)-C(7)	2.13
C(19)-Pd(1)-Sb(1)	85.7	Sb(1)-Pd(1)	2.56
Cl(1)-Pd(1)-Sb(1)	94.2	Pd(1)-C(19)	2.03
Sb(1)#1-Pd(1)-Sb(1)	171.4	Pd(1)-Cl(1)	2.37
		Pd(1)-Sb(1)#1	2.56

3.2 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**)

La ruta de síntesis para el compuesto **2** se muestra en el esquema 3.2.1. El producto precipita como un sólido amarillo cristalino, en un rendimiento del 63.6% (en base a $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$).



Esquema 3.2.1 Esquema de síntesis del compuesto dimérico $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**).

3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 3.2.1.1 se observa el espectro de infrarrojo de la especie $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**). En él es posible observar las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos aromáticos del compuesto. Además se observan las bandas características a la vibración C-H (estiramiento) en 3050.3 cm^{-1} . Las bandas en $1926.8.17 \text{ cm}^{-1}$ y 1816.9 cm^{-1} (sobretonos) y la banda en 692.2 cm^{-1} (torsión fuera del plano), son todas características de un

grupo aromático monosustituido. También pueden notarse las bandas correspondientes a la vibración C-C (insaturado) en 1565.7 cm^{-1} . Las bandas en 1482.4 cm^{-1} y 730.7 cm^{-1} (señales intensas), y en 1076.8 cm^{-1} , 971.2 cm^{-1} (señales de mediana intensidad) son características para la vibración C-F.

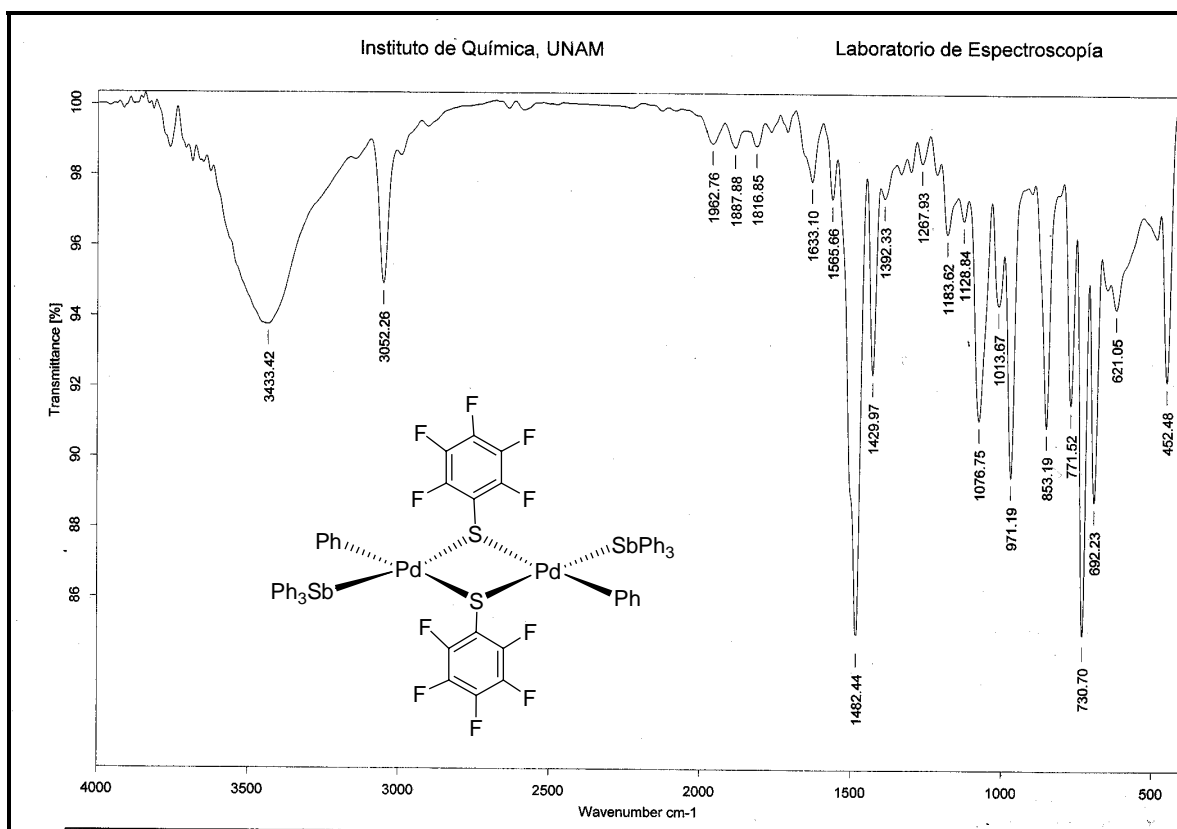


Figura 3.2.1.1 Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (2) obtenido por la técnica de pastilla en KBr.

3.2.2 Espectrometría de masas FAB⁺

En la figura 3.2.2.1 se muestra el espectro de masas FAB⁺ de la especie dinuclear [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ-SC₆F₅)₂] (2). En este espectro se identifican algunos fragmentos característicos de la molécula, sin embargo no es posible observar el pico correspondiente al ión molecular.

TABLA 3.2.2.1 Tabla de fragmentos característicos del compuesto [Pd(Ph)(SbPh₃)(SC₆F₅)₂] (2).

Fragmento identificado	Relación masa / carga (m/z)
[Pd ₂ Ph ₂ (SbPh ₃)(SC ₆ F ₅) ⁺	919
[PdPh ₃ (SC ₆ F ₅) ⁺	537
[PdPh ₂ (SC ₆ F ₅) ⁺	460
[Pd(SC ₆ F ₅) ⁺	306
[Pd(SC ₆ F ₄) ⁺	288
[PdS] ⁺	138
[Pd] ⁺	107

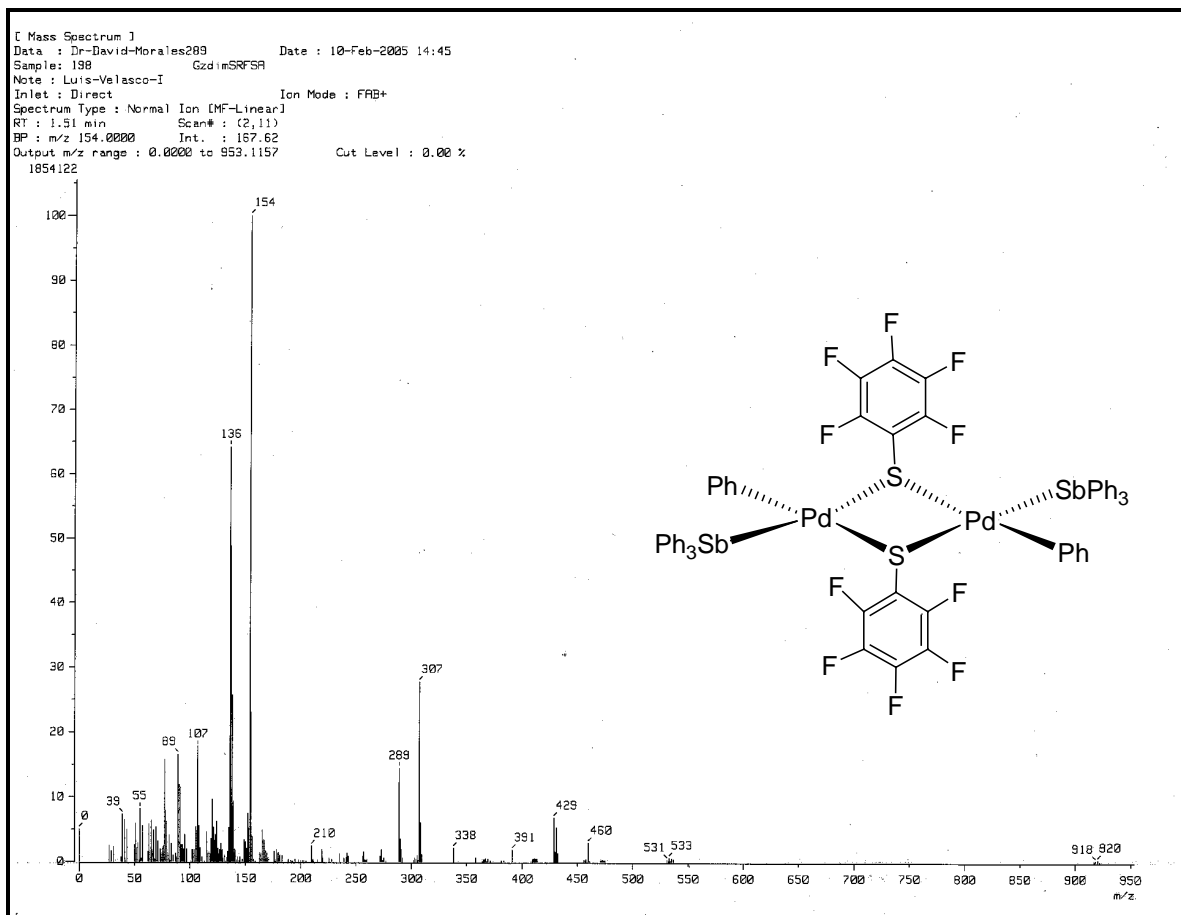


Figura 3.2.2.1 Espectro de masas del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**) obtenido por la técnica de FAB^+

3.2.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H

El espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**) se muestra en la figura 3.2.3.1. En él se observa un multiplete centrado en 6.3 ppm, correspondiente a los protones aromáticos del grupo fenilo unido al átomo de paladio, y que integra para aproximadamente 6 átomos de hidrógeno. También se observa un multiplete centrado en 6.7 ppm, correspondiente a los protones aromáticos del fenilo unido al átomo de paladio, y que integra para 4 átomos de hidrógeno. Finalmente, se observa un multiplete centrado en 7.3 ppm que corresponde a los protones aromáticos de la trifenil estibina coordinada al centro metálico, este multiplete integra para aproximadamente 30 átomos de hidrógeno.

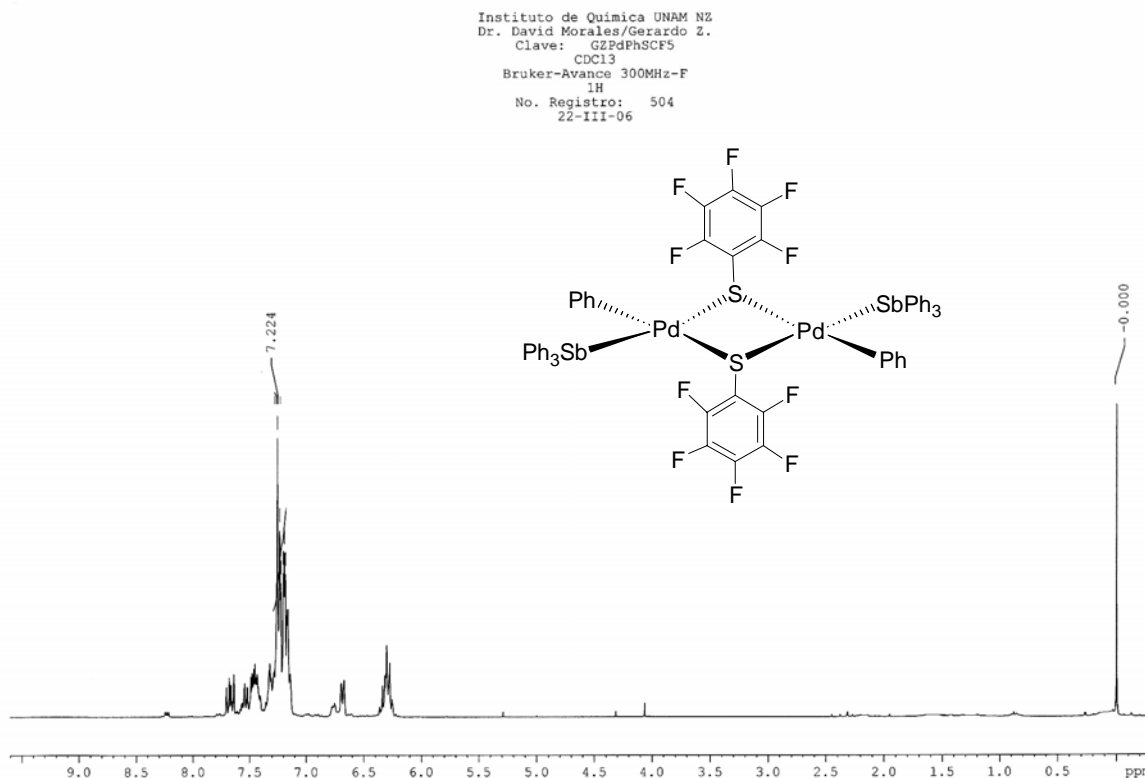
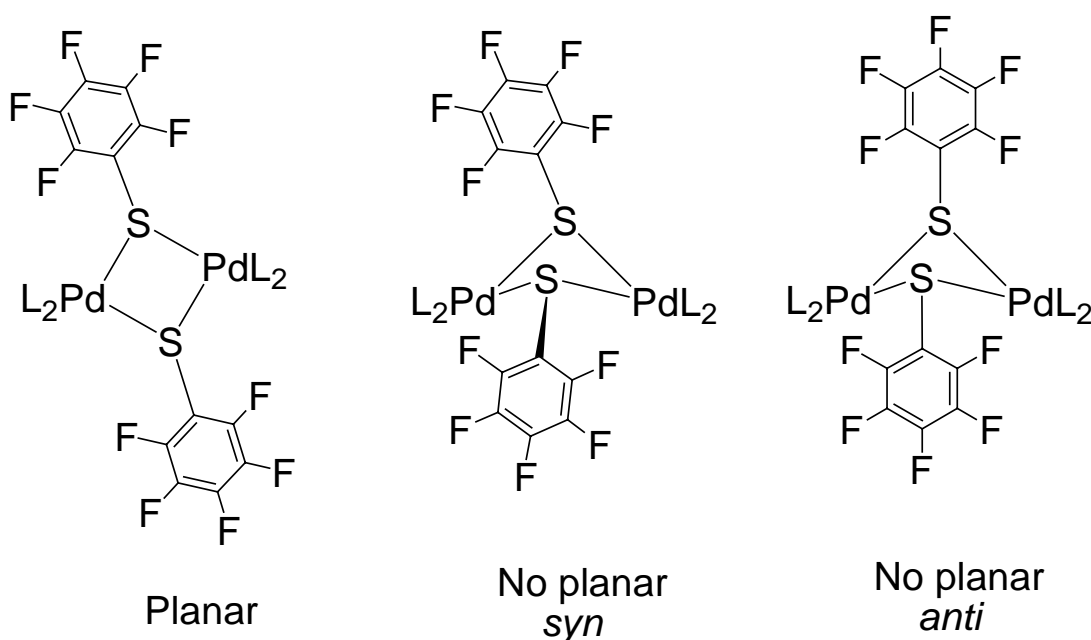


Figura 3.2.3.1 Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 300 MHz; del producto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**).

3.2.4 Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la figura 3.2.4.1. En el espectro se observan tres grupos de señales que corresponden a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para*. Los átomos de flúor en posición *orto* se identifican como un doblete localizado en -126.6 ppm , la multiplicidad de esta señal se debe al acoplamiento del flúor *orto* con el flúor en posición *meta*. Los

átomos de flúor en posición *meta* se identifican como un triplete centrado en – 165.1 ppm, originado por el acoplamiento con los átomos de flúor en posición *para* y *orto*. El triplete centrado en –160.3 ppm corresponde al átomo de flúor en posición *para*, que se acopla con los átomos de flúor en posición *meta*. Cabe mencionar que en el espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ se observan otras señales más pequeñas con desplazamientos químicos ligeramente menores y mayores al de las señales principales, este fenómeno puede deberse a los posibles isómeros geométricos en disolución del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**) (esquema 3.2.4.1).



Esquema 3.2.4.1. Probables isómeros geométricos en disolución del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**).

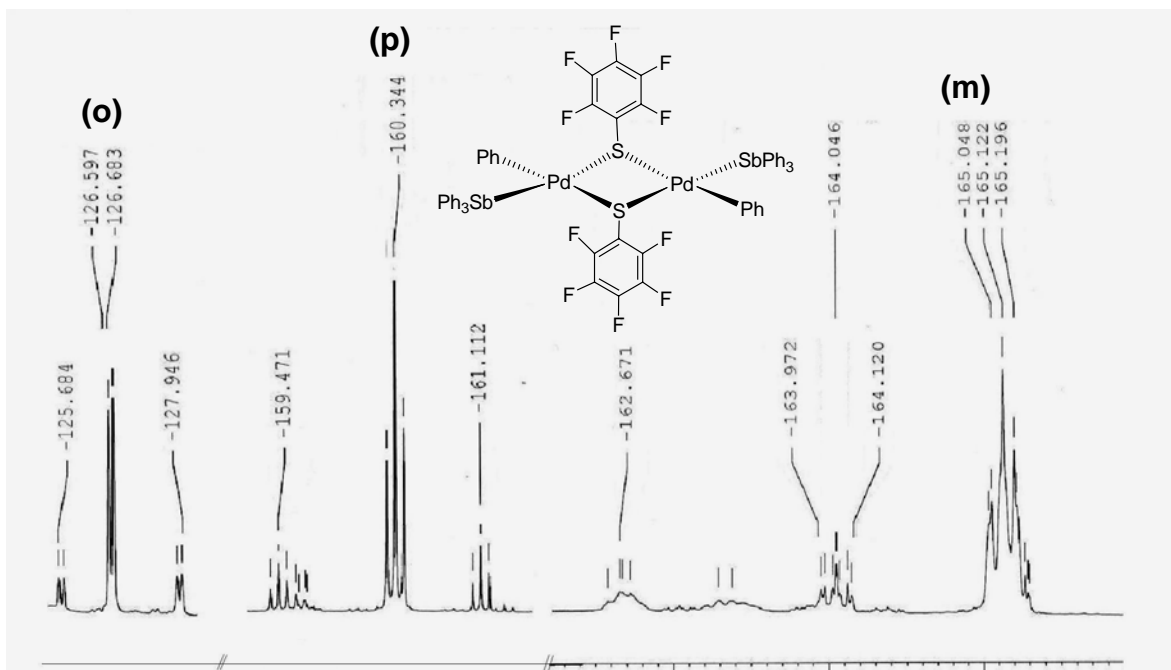


Figura 3.2.4.1 Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 282 MHz ; del producto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**).

3.2.5 Difracción de rayos-X de monocristal

Del producto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**) se obtuvieron cristales adecuados para su determinación estructural por técnicas de difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales fueron obtenidos a través de la evaporación lenta del disolvente (diclorometano) de una disolución saturada del producto (**2**). La estructura cristalina del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**) se muestra en la figura 3.2.5.1.

La estructura obtenida corresponde a una especie dinuclear de paladio donde los dos centros metálicos no son completamente equivalentes. En la

estructura cristalina puede apreciarse que los dos centros de paladio se encuentran en una geometría cuadrada. La estructura presenta una configuración *syn* con respecto a los puentes tiofenolato, sin embargo los centros metálicos de paladio no son completamente planos, por lo que la molécula completa no es totalmente plana. La discusión detallada de los ángulo y longitudes de enlace se muestra a continuación.

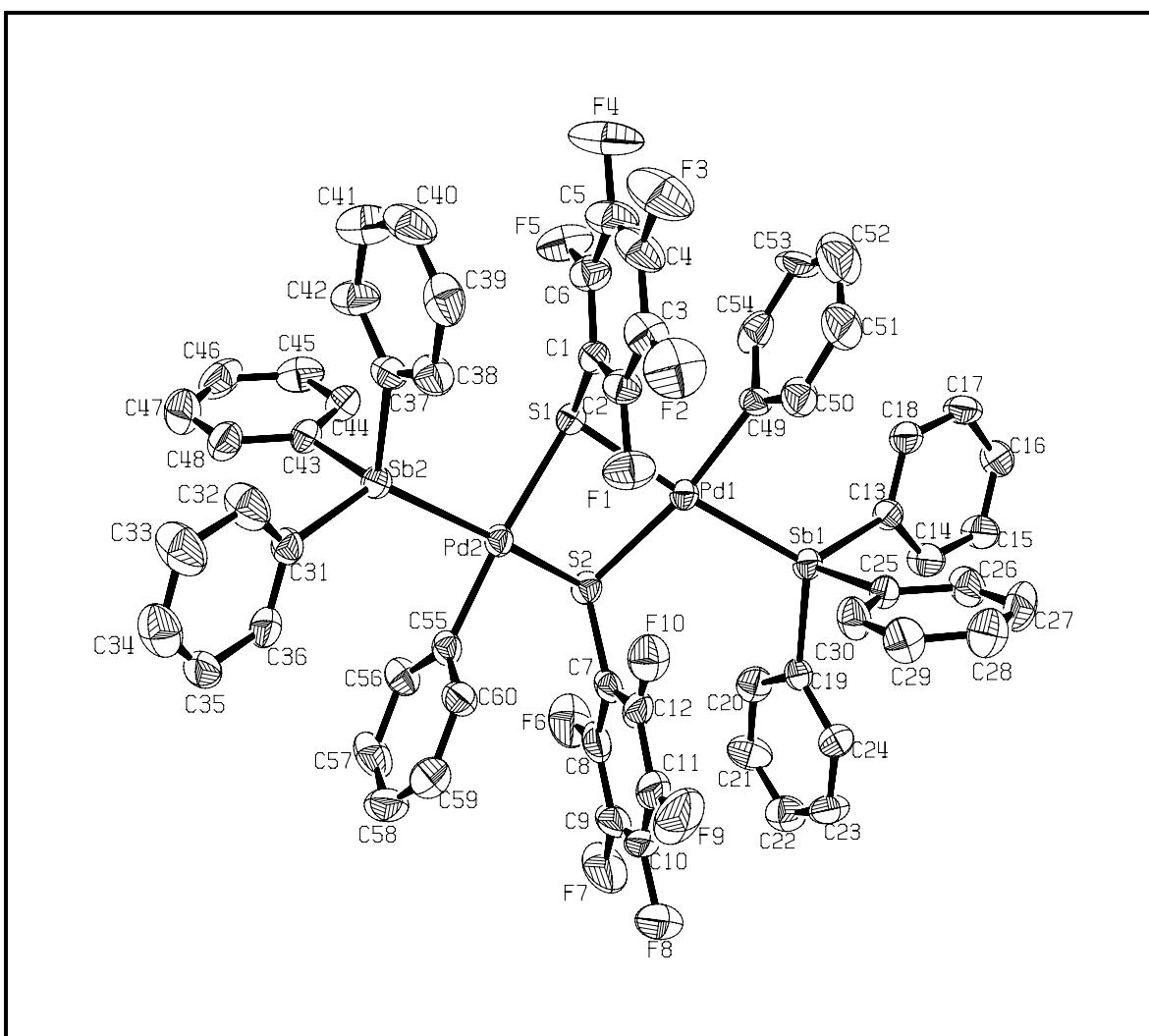


Figura 3.2.5.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**).

Las características más sobresalientes del compuesto son:

La longitud de los enlaces C(49)-Pd(1) (2.06 Å) y C(55)-Pd(2) (1.93 Å) muestran que los átomos de paladio no son completamente equivalentes. Las longitudes de los enlaces Csp²-Pd son las menores entre los grupos coordinados directamente al centro metálico, por lo que este grupo es el más fuertemente enlazado. Los grupos bencentiolato puente enlazados a los átomos de paladio muestran una longitud de enlace mayor, la longitud del enlace Pd(1)-S(2) es 2.42 Å, S(1)-Pd(1) 2.38 Å, Pd(2)-S(1) 2.41 Å y Pd(2)-S(2) 2.37 Å. Las longitudes de los enlaces Pd-Sb muestran que el grupo organoantimonio está débilmente enlazado: Pd(1)-Sb(1) 2.52 Å y Sb(2)-Pd(2) 2.52 Å.

Los ángulos de enlace Pd(2)-S(1)-Pd(1) 89.9°, Sb(1)-Pd(1)-C(49) 85.5°, C(49)-Pd(1)-S(1) 90.3°, Sb(2)-Pd(2)-S(1) 99.3° y C(55)-Pd(2)-Sb(2) 86.9° muestran que los centros de paladio poseen una geometría cuadrada ligeramente distorsionada. En tanto los enlaces C(49)-Pd(1)-S(2) 171.2°, S(1)-Pd(1)-Sb(1) 175.6°, C(55)-Pd(2)-S(1) 173.5° y Sb(2)-Pd(2)-S(2) 163.8° muestran que la molécula no es completamente plana.

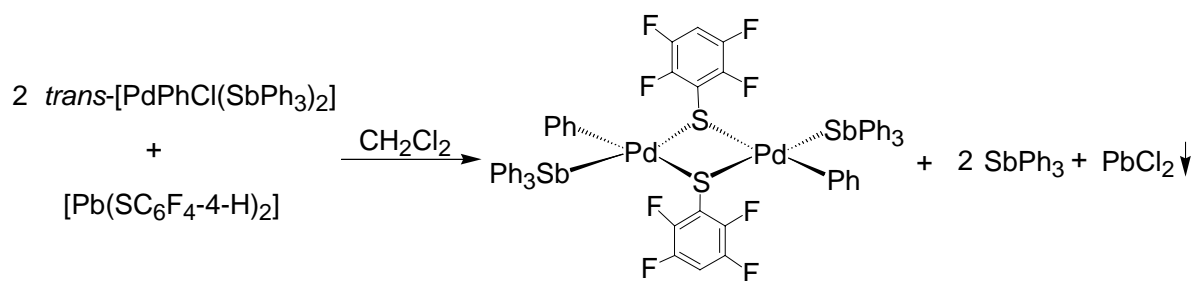
Los valores completos para los datos cristalográficos se muestran en el apéndice C.

Tabla 3.2.5.1 Longitudes y ángulos de enlace selectos para el compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**)

Enlace	Ángulo de enlace [°]	Enlace	Distancia de enlace [Å]
C(49) -Pd(1) -S(1)	90.30(17)	Pd(1)- C(49)	2.056(6)
C(49)- Pd(1) -S(2)	171.21(18)	Pd(1) -S(1)	2.3756(16)
S(1) -Pd(1) -S(2)	81.28(6)	Pd(1)- S(2)	2.4173(18)
C(49)- Pd(1) -Sb(1)	85.45(16)	Pd(1)- Sb(1)	2.5137(6)
S(1) -Pd(1) -Sb(1)	175.63(5)	Pd(2)- C(55)	1.993(6)
S(2)- Pd(1)- Sb(1)	102.92(4)	Pd(2) -S(2)	2.3686(15)
C(55)- Pd(2)- S(2)	91.88(16)	Pd(2) -S(1)	2.4098(16)
C(55) -Pd(2)- S(1)	173.46(16)	Pd(2) -Sb(2)	2.5161(6)
S(2)- Pd(2)- S(1)	81.58(5)	S(1)- C(1)	1.765(6)
C(55)- Pd(2)- Sb(2)	86.95(16)	S(2) -C(7)	1.766(7)
S(2)- Pd(2)- Sb(2)	163.98(5)		
S(1) -Pd(2)- Sb(2)	99.32(4)		

3.3 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$ (**3**)

El compuesto (**3**) se sintetizó de manera análoga al compuesto (**2**) (esquema 3.3.1). El producto precipita como un sólido amarillo cristalino, en un rendimiento del 60% (en base a $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$).



Esquema 3.3.1 Esquema de síntesis del compuesto dimérico $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$ (**3**).

3.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 3.3.1.1 se observa el espectro de infrarrojo de la especie $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$ (**3**). En él es posible observar principalmente las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos aromáticos del compuesto. Se observan las bandas características a la vibración C-H (estiramiento) en 3052.5 cm^{-1} . Las bandas en 1959.6 cm^{-1} y 1821.1 cm^{-1} (sobretonos) y la banda en 693.1 cm^{-1} (torsión fuera del plano), son todas

características de un grupo aromático monosustituido. También puede notarse la banda correspondientes a la vibración C-C (insaturado) en 1565.6 cm^{-1} . Las bandas en 1484.7 cm^{-1} y 730.5 cm^{-1} (señales intensas son características para la vibración C-F.

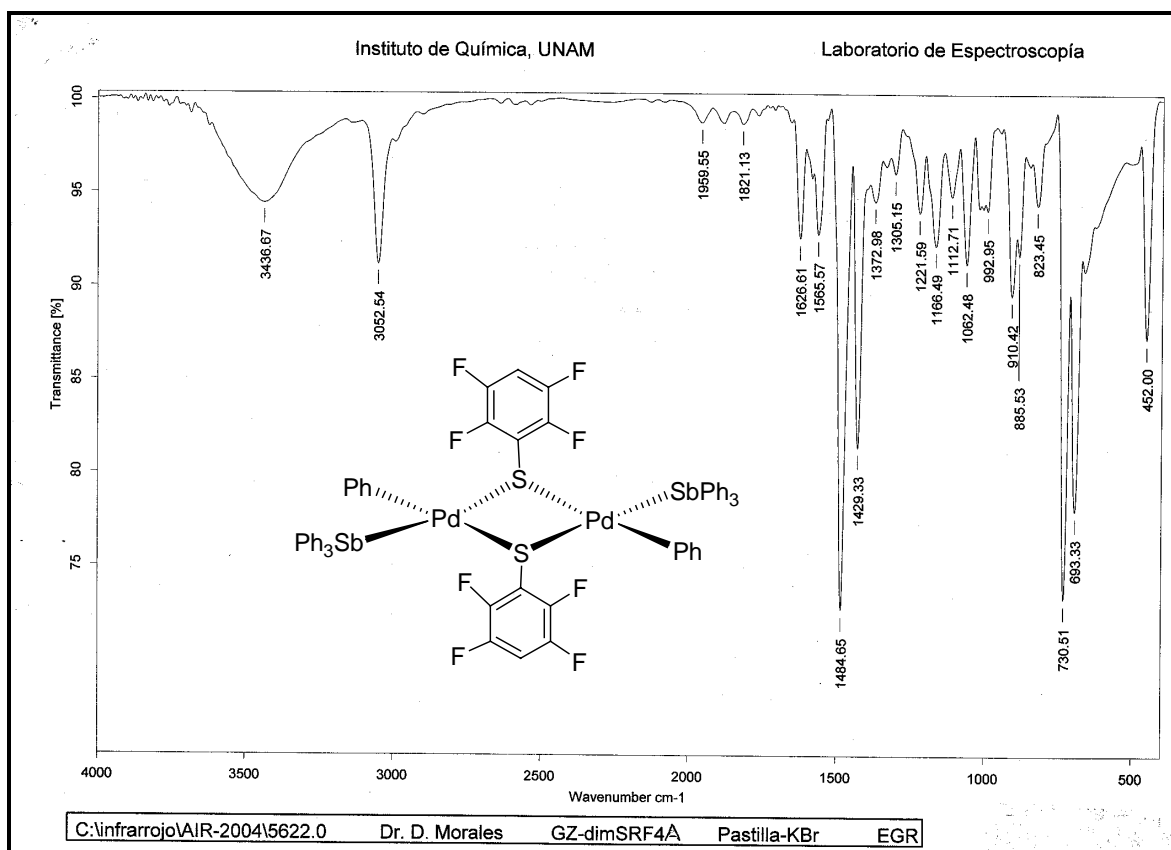


Figura 3.3.1.1 Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{PdPh}(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$ (**3**) obtenido por la técnica de pastilla en KBr.

3.3.2 Espectrometría de masas FAB⁺.

En la figura 3.3.2.1 se muestra el espectro de masas FAB⁺ de la especie dimérica [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ-SC₆F₄-4-H)]₂ (**3**). En este espectro se identifican algunos fragmentos característicos del compuesto. En la tabla 3.3.2.1 se presentan los fragmentos identificados y sus correspondientes relaciones masa / carga.

Tabla 3.3.2.1 Tabla de fragmentos característicos del compuesto [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ-SC₆F₄-4-H)]₂ (**3**).

Fragmento identificado	Relación masa / carga (m/z)
[Pd(SbPh ₃) ₃ Ph] ⁺	1241
[Pd(SbPh ₃) ₃] ⁺	1164
[Pd(SbPh ₃) ₂ (SbPh)] ⁺	1014
[PdPh(SbPh ₃) ₂] ⁺	889
[Pd(SbPh ₃) ₂] ⁺	812
[Pd(SbPh ₃)(SbPh ₂)] ⁺	735
[PdPh(SbPh ₃)] ⁺	535
[(SC ₆ F ₄ H)] ⁺	181

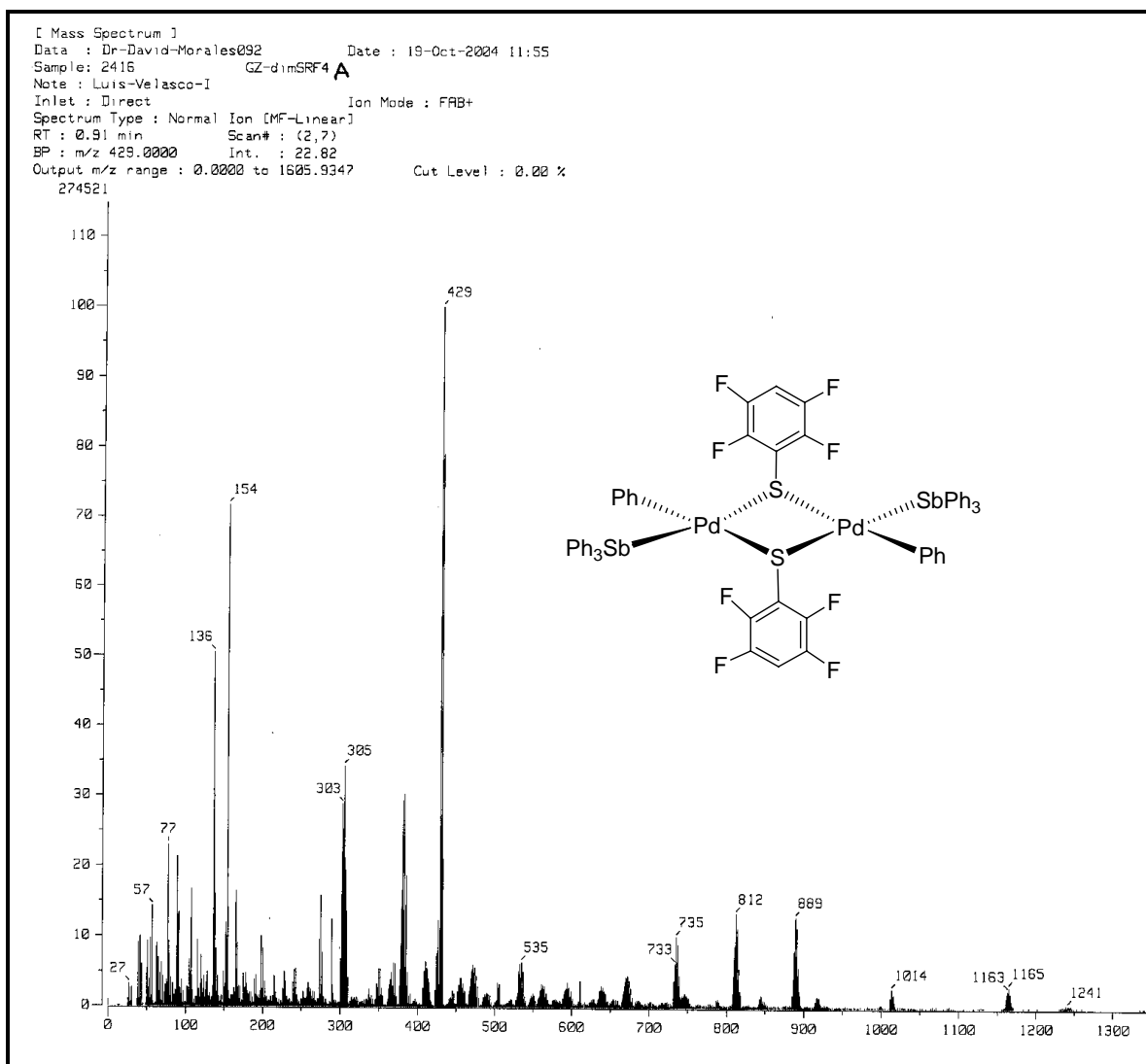


Figura 3.3.2.1 Espectro de masas del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**) obtenido por la técnica de FAB^+ .

3.3.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H

El espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**) se muestra en la figura 3.3.3.1. En él se observa un multiplete con un desplazamiento químico entre 6.8 ppm y 6.9 ppm, correspondiente a los protones

aromáticos del grupo fenilo unido al átomo de paladio. También se observa un multiplete con un desplazamiento químico entre 6.9 ppm y 7.0 ppm, que también corresponde a los protones aromáticos del fenilo unido al átomo de paladio. Entre 7.2 ppm y 7.6 ppm se observa un multiplete que corresponde a los protones aromáticos de la trifenil estibina coordinada al centro metálico. Finalmente, se observa entre 6.4 ppm y 6.5 ppm un multiplete que corresponde al protón aromático en posición *para* del grupo tiofenolato del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

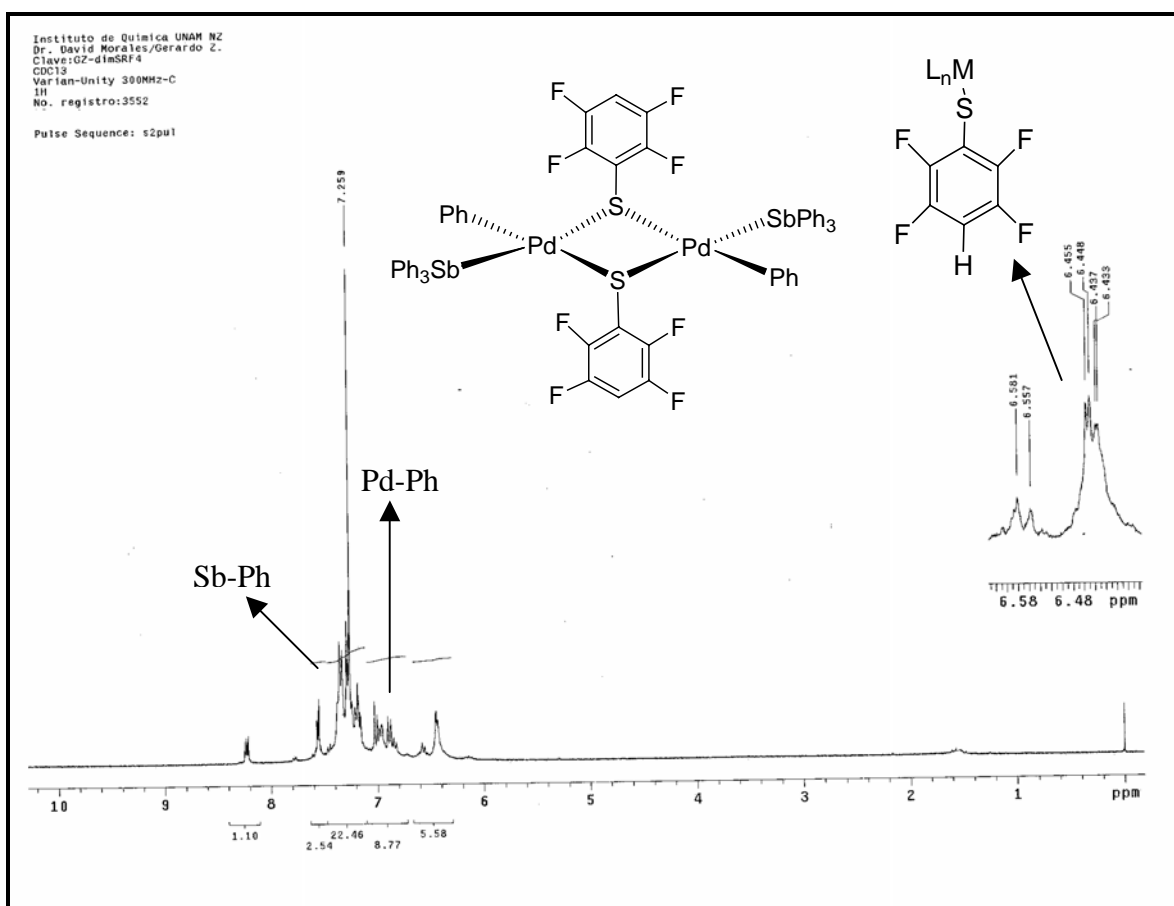


Figura 3.3.3.1 Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 °C, 300 MHz; del producto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

3.3.4 Resonancia magnética nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$.

El espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la figura 3.3.4.1. En él se observa una señal con un desplazamiento químico de -126.9 ppm correspondiente a los átomos de flúor en posición *orto*. También se observa un multiplete entre -141.4 ppm y -141.2 ppm que es atribuible a los átomos de flúor en posición *meta*, éstos se acoplan con el átomo de flúor en posición *meta* y el hidrógeno en posición *para*. Cabe mencionar que en el espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ se observan señales más pequeñas, réplicas de multiplicidad similar a las ya descritas, con desplazamientos químicos ligeramente menores y mayores al de las señales principales, este fenómeno puede deberse a los distintos isómeros estructurales que se presentan en disolución para el compuesto dinuclear $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

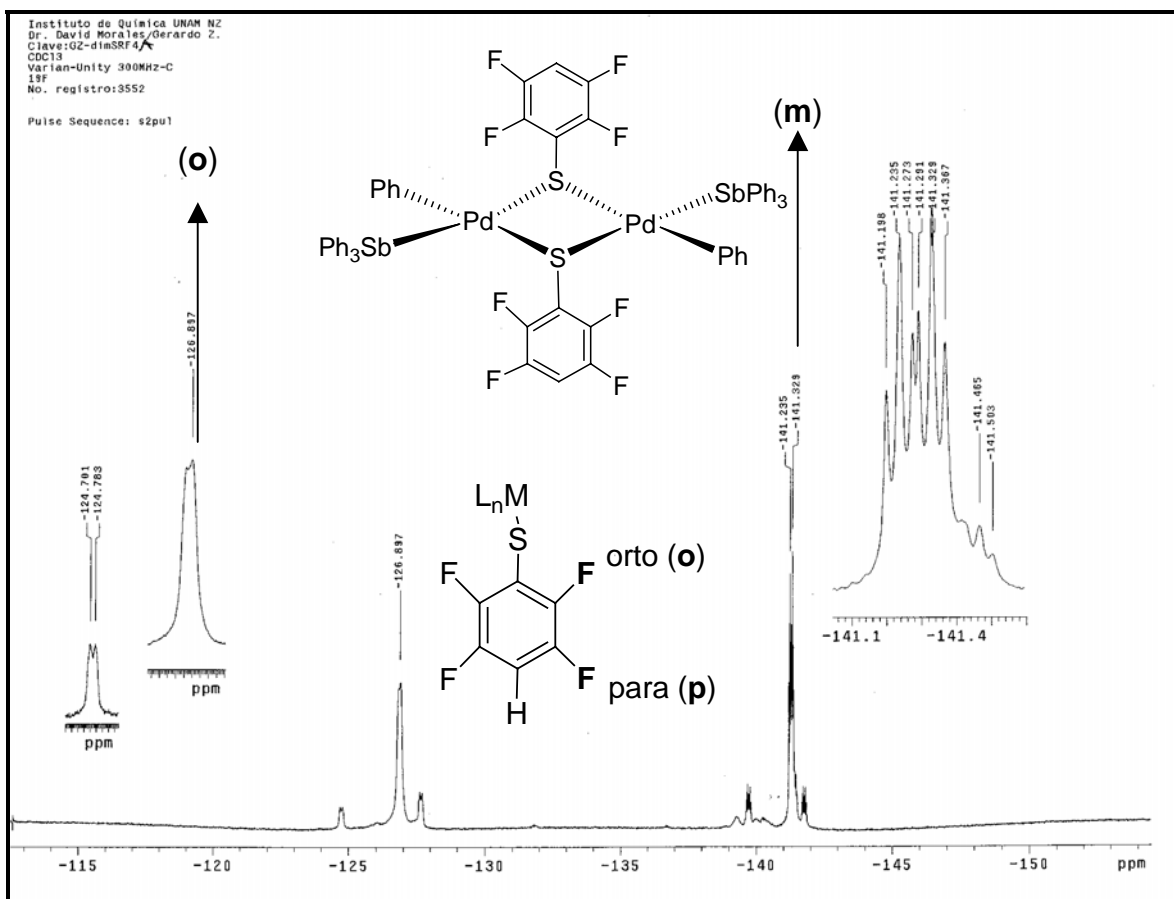


Figura 3.3.4.1 Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 282 MHz; del producto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

3.3.5 Difracción de rayos-X de monocristal

Del producto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**) fue posible obtener cristales adecuados para su análisis por técnicas de difracción de rayos-X de monocristal. Los cristales fueron obtenidos a través de la evaporación lenta del disolvente

(diclorometano) de una disolución saturada del producto. La estructura cristalina del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**) se muestra en la figura 3.3.5.1.

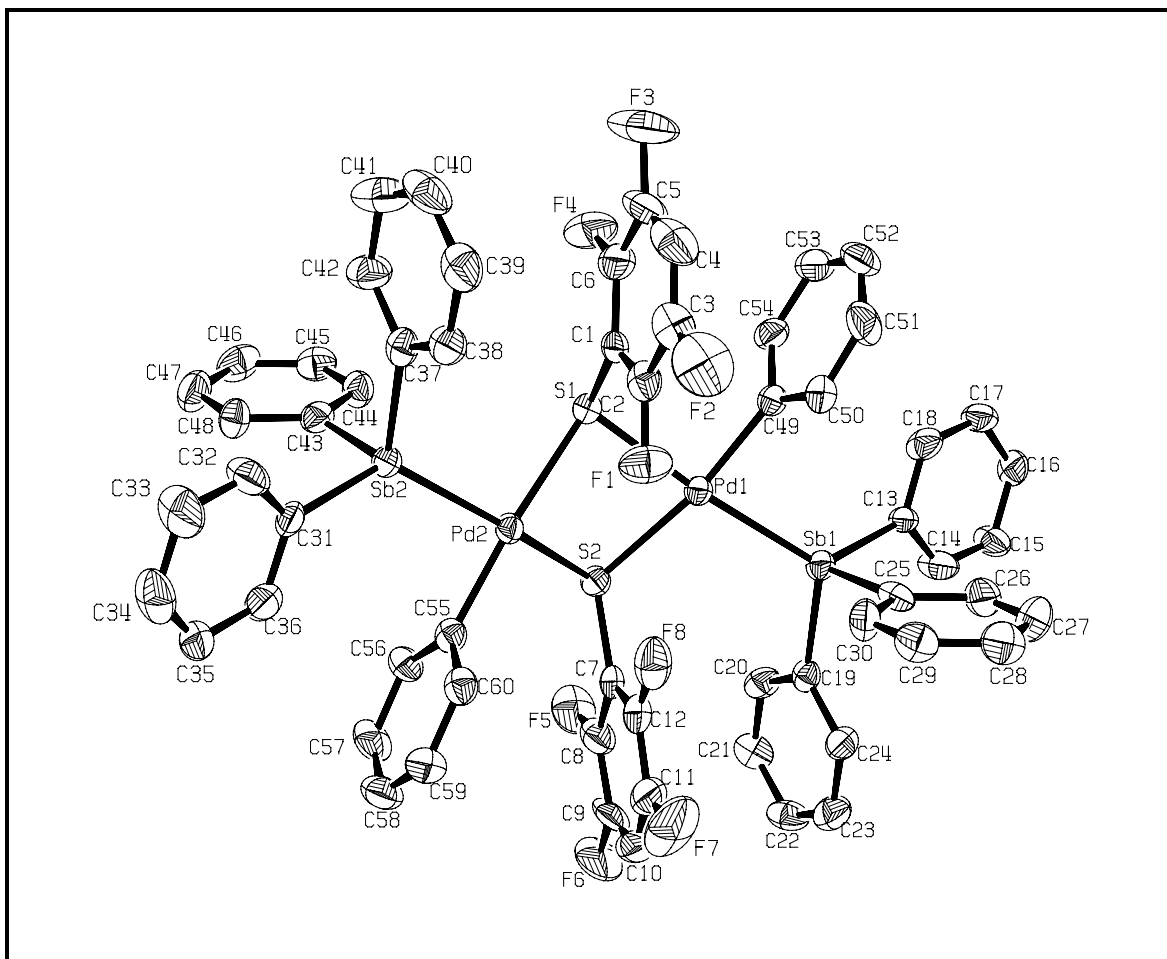


Figura 3.3.5.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

La geometría del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**) es muy similar a la del compuesto (**2**).

La estructura presentada corresponde a una especie dinuclear de paladio. En la estructura cristalina puede apreciarse que los dos centros de paladio se encuentran en una geometría cuadrada. La estructura presenta una configuración *syn* con respecto a los puentes tiolato.

Las características más sobresalientes del compuesto son:

La longitud de los enlaces C(49)-Pd(1) (1.9 Å) y C(55)-Pd(2) (2.1 Å), muestran que los átomos de paladio no son completamente equivalentes. La longitud de los enlaces Csp²-Pd es la menor entre los grupos coordinados directamente al centro metálico, por lo que este grupo es el más fuertemente enlazado. Los ligantes bencentiolato puente enlazados al átomo de paladio muestran una longitud mayor, por ejemplo, las longitudes de los enlaces Pd(1)-S(2) es 2.41 Å, S(1)-Pd(1) 2.4 Å, Pd(2)-S(1) 2.4 Å y Pd(2)-S(2) 2.34 Å. Las longitudes de los enlaces Pd-Sb muestran que el grupo organoantimonio está débilmente enlazado: Pd(1)-Sb(1) 2.5 Å, Sb(2)-Pd(2) 2.5 Å.

Los ángulos de enlace Pd(2)-S(1)-Pd(1) 89.6°, Sb(1)-Pd(1)-C(49) 85.2°, C(49)-Pd(1)-S(1) 89.9°, Sb(2)-Pd(2)-S(1) 98.8° y C(55)-Pd(2)-Sb(2) 87.5° muestran que los centros de paladio poseen una geometría cuadrada ligeramente distorsionada. En tanto los enlaces C(49)-Pd(1)-S(2) 170.5°, S(1)-Pd(1)-Sb(1) 175.10°, C(55)-Pd(2)-S(1) 172.87° y Sb(2)-Pd(2)-S(2) 162.78° muestran que la molécula no es completamente plana.

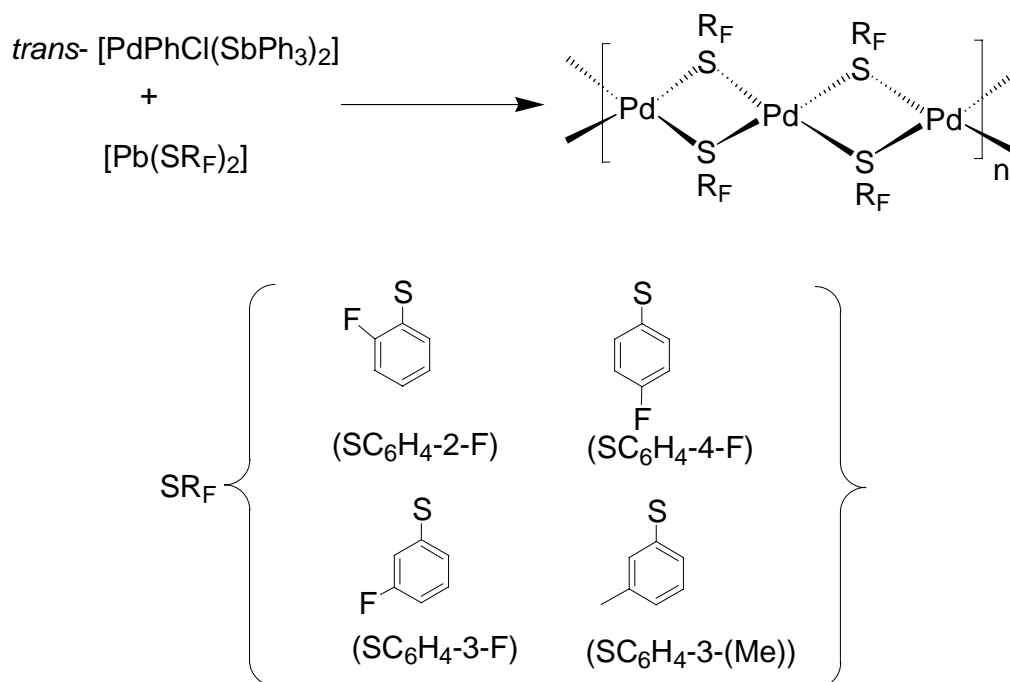
Los datos cristalográficos completos se incluyen en el apéndice D.

Tabla 3.3.5.1 Longitudes y ángulos de enlace del compuesto [PdPh(SbPh₃)(μ -SC₆F₄-4-H)]₂ (**3**).

Enlace	Ángulo de enlace [°]	Enlace	Distancia de enlace [Å]
C(49)- Pd(1)- S(1)	89.96(19)	Pd(1) -C(49)	1.992(7)
C(49)- Pd(1)- S(2)	170.5(2)	Pd(1)- S(1)	2.3767(19)
S(1)- Pd(1)- S(2)	81.57(6)	Pd(1)- S(2)	2.4075(18)
C(49)- Pd(1)- Sb(1)	85.23(18)	Pd(1)- Sb(1)	2.5115(7)
S(1)- Pd(1)- Sb(1)	175.10(5)	Pd(2) -C(55)	2.009(7)
S(2)- Pd(1)- Sb(1)	103.14(5)	Pd(2)- S(2)	2.3695(18)
C(55)- Pd(2)- S(2)	91.34(19)	Pd(2)- S(1)	2.4111(18)
C(55)- Pd(2)- S(1)	172.87(19)	Pd(2)- Sb(2)	2.5173(7)
S(2)- Pd(2)- S(1)	81.64(6)	S(1) -C(1)	1.750(7)
C(55)- Pd(2)- Sb(2)	87.53(19)	S(2)- C(7)	1.754(7)
S(2)- Pd(2)- Sb(2)	162.78(5)		
S(1)- Pd(2)- Sb(2)	98.79(5)		

3.4 Reacción entre el compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] y el sistema [Pb(SR_F)₂], donde SR_F = SC₆H₄-2-F, SC₆H₄-3-F, SC₆H₄-4-F, SC₆H₄-3-(Me).

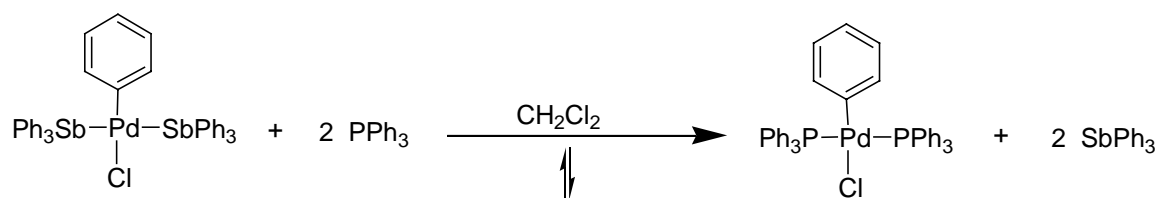
La reacción del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] con la serie de compuestos tiofenolato monofluorados (esquema 3.4.1) da lugar, en todos los casos, a sólidos insolubles en los disolventes orgánicos más comúnmente utilizados en el laboratorio, como hexano, diclorometano, cloroformo, acetona, DMF, DMSO, metanol, etc. Por lo anterior se propone que los productos obtenidos corresponden a estructuras poliméricas de paladio y tioles fluorados, tal como se muestran en el esquema 3.4.1. Esta tendencia ha sido bien documentada particularmente para tiolatos con demandas estéricas limitadas.



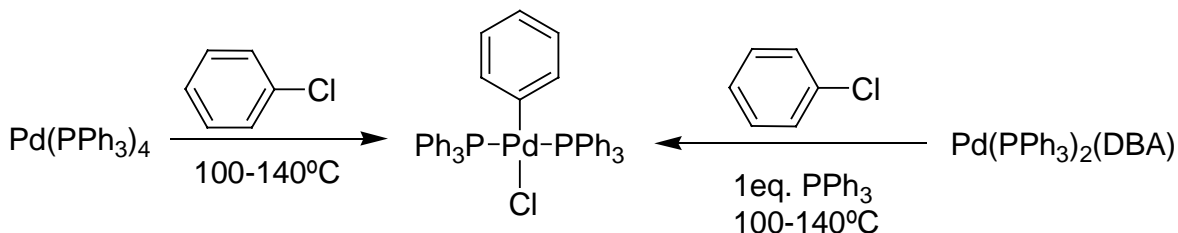
Esquema 3.4.1 Formación de estructuras poliméricas de paladio y tioles fluorados.

3.5 Síntesis del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (4).

Con el fin de comparar la actividad catalítica del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1), y de esta manera el potencial efecto de la presencia de antimonio en el precursor catalítico, se llevó a cabo la síntesis del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (4). La ruta de síntesis para dicho compuesto es mostrada en el esquema 3.5.1. Este compuesto fue caracterizado por las técnicas espectroscópicas descritas a continuación, y los resultados obtenidos fueron comparados con los reportados en la literatura para este compuesto^[33,34], que ya ha sido previamente sintetizado^[33] (esquema 3.5.2) por rutas diferentes a la presentada en el esquema 3.5.1, observándose que los resultados obtenidos son congruentes con los valores previamente reportados^[33,34]. La ruta de síntesis desarrollada en el presente trabajo (esquema 3.5.1) es una opción atractiva para la síntesis del compuesto *trans*-[PdClPh(PPh₃)₂] (4) porque requiere condiciones menos severas que la reportada en la literatura^[33].



Esquema 3.5.1 Síntesis del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂] (4).



Esquema 3.5.2 Ruta de síntesis alterna^[33] para el compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂] (**4**).

3.5.1 Espectroscopía de infrarrojo

En la figura 3.5.1.1 se observa el espectro de infrarrojo de la especie *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**). En él es posible observar principalmente las bandas correspondientes a las vibraciones de los grupos aromáticos del compuesto. Se observan las bandas características a la vibración C-H (estiramiento) en 3051.5 cm⁻¹. Las bandas en 1962.9 cm⁻¹ y 1810.1 cm⁻¹ (sobretonos) y las bandas en 745.9 cm⁻¹ y 691.4 cm⁻¹ (torsión fuera del plano), son todas características de un grupo aromático monosustituido. También pueden notarse las bandas correspondientes a la vibración C-C (insaturado) en 1562.4 cm⁻¹ y 1478.9 cm⁻¹.

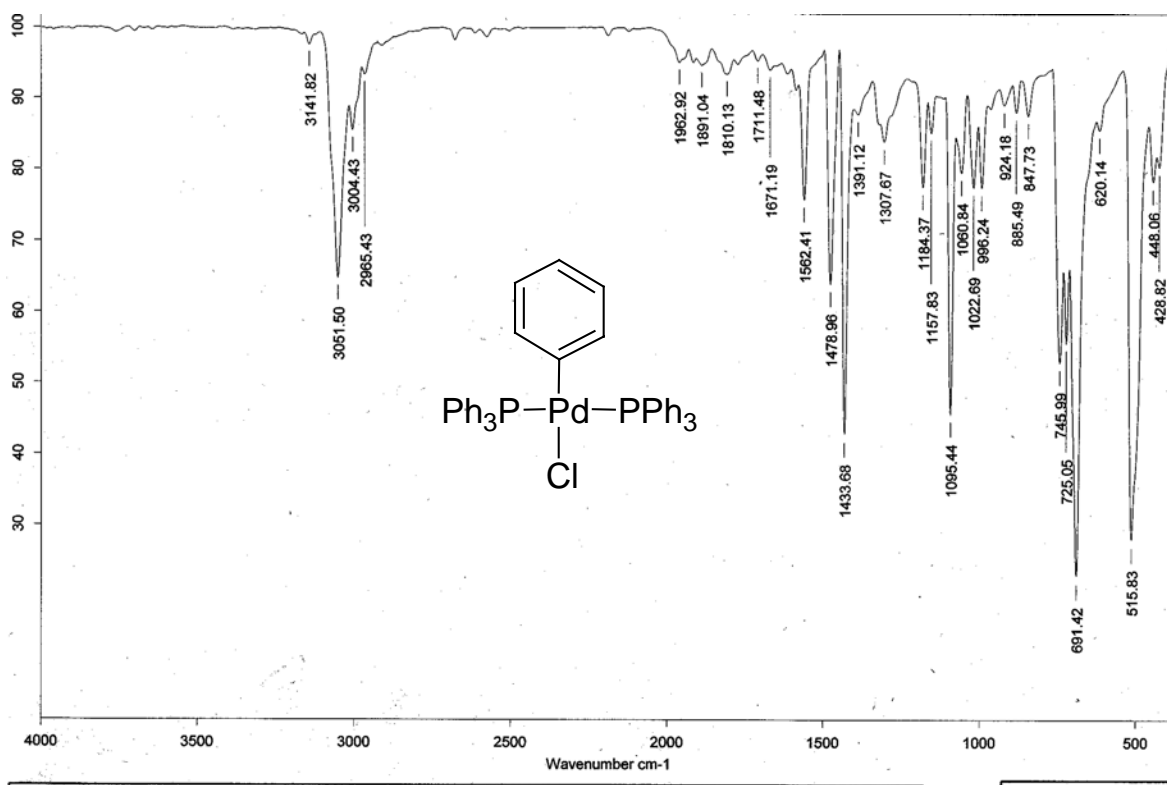


Figura 3.5.1.1 Espectro infrarrojo del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**) obtenido por la técnica de pastilla en KBr.

3.5.2 Espectrometría de masas FAB⁺

En la figura 3.5.2.1 se muestra el espectro de masas FAB⁺ del compuesto (**4**), en él se observa un fragmento en 707 relación m/z, que corresponde al fragmento de la molécula que ha perdido un átomo de cloro [Pd(Ph)(PPh₃)₂]⁺, que también es una pérdida característica en el compuesto (**1**).

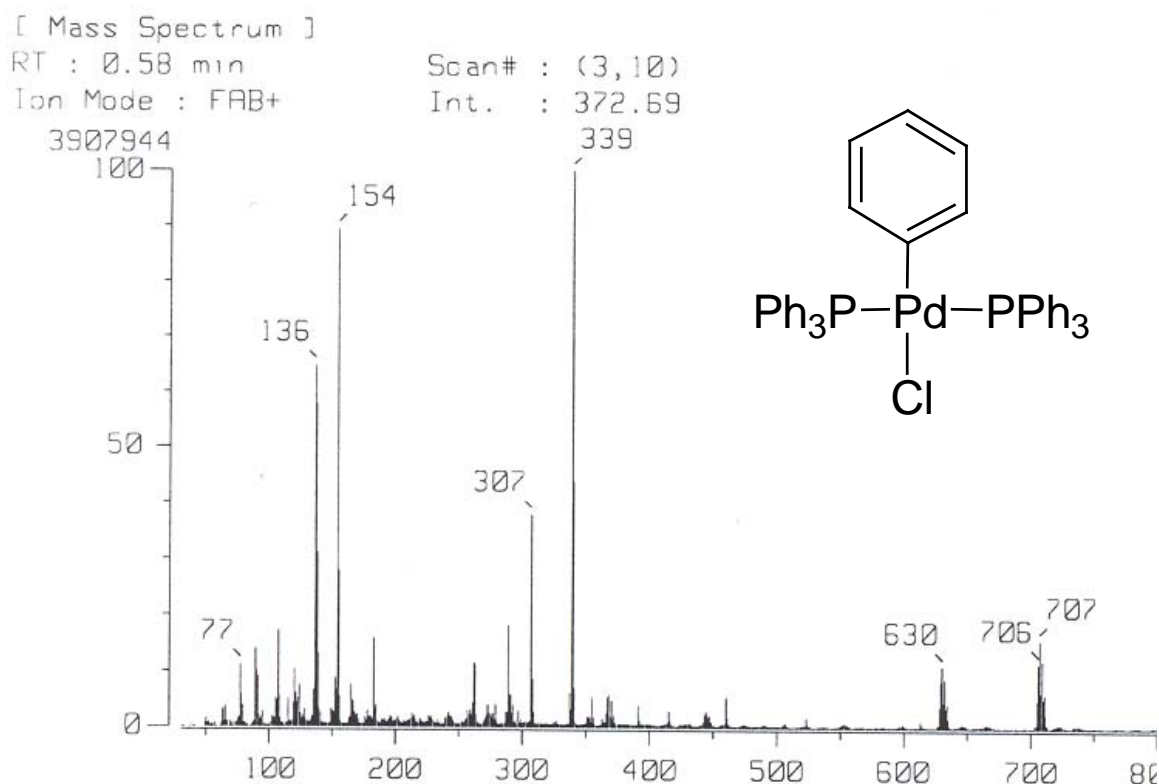


Figura 3.5.2.1 Espectro de masa FAB⁺ del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂] (4).

3.5.3 Resonancia magnética nuclear de ¹H

El espectro de RMN de ¹H del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] se muestra en la figura 3.5.3.1. En él es posible observar un multiplete entre 7.3 ppm y 7.6 ppm (*o*-H_{P-Ph} y *p*-H_{P-Ph}), que corresponde a los protones aromáticos de la trifenilfosfina en posiciones *orto* y *para*; y también se observa otro multiplete con un desplazamiento químico entre 7.7 ppm y 7.9 ppm (*m*-H_{P-Ph}), que de igual manera corresponde a los protones aromáticos de la trifenilfosfina en posición

meta. Además son visibles tres grupos de señales: multiplete entre 6.72 ppm y 6.75 ppm (*o*-H_{Ar-Pd}), triplete centrado en 6.5 (*p*-H_{Ar-Pd}) y un triplete centrado en 6.34 ppm (*m*-H_{Ar-Pd}); todas ellas correspondientes a los protones aromáticos del fenilo unido al centro metálico de paladio.

Los valores de desplazamientos químicos fueron comparados con aquellos reportados^[2] para el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] y coinciden para el compuesto sintetizado.

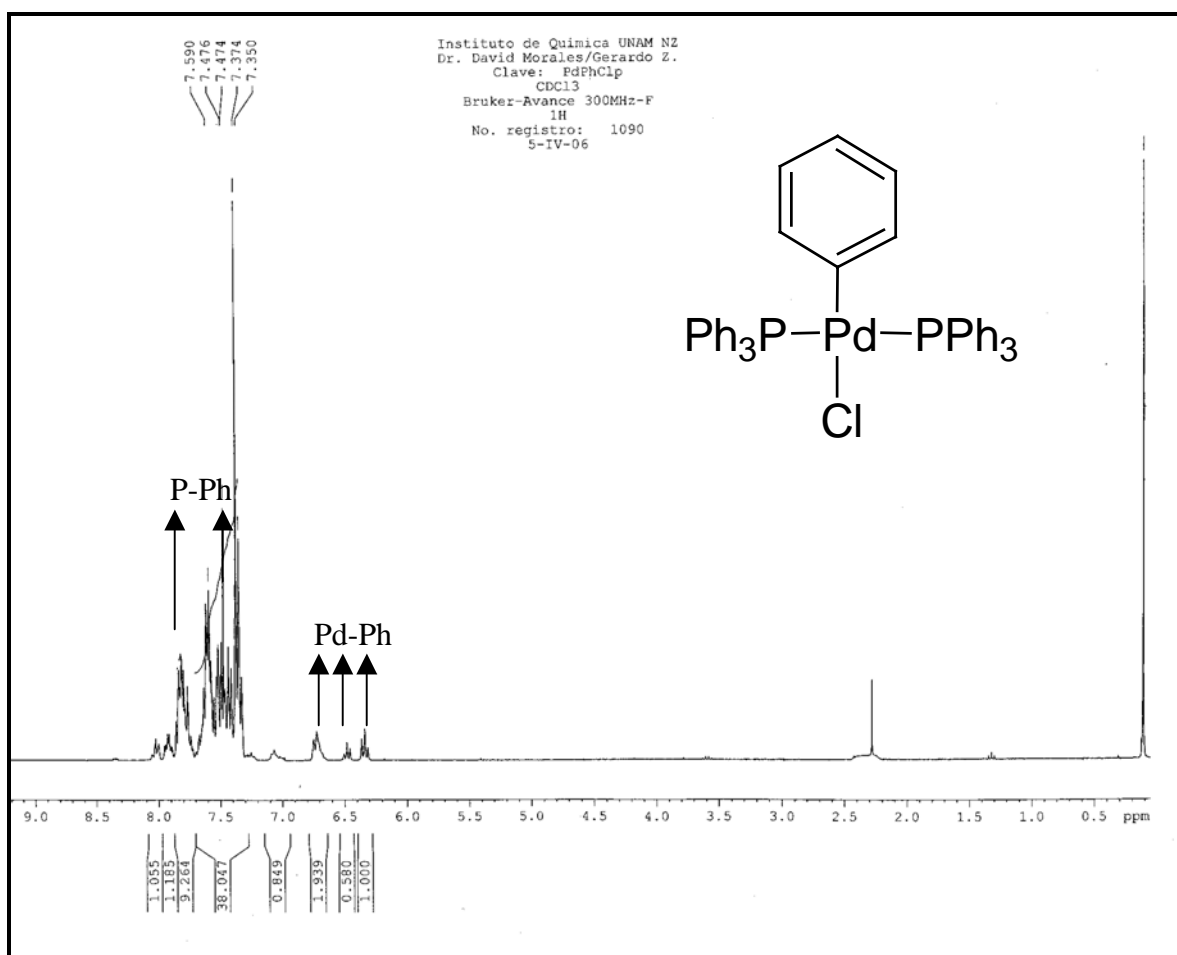


Figura 3.5.3.1 Espectro de RMN ¹H en CDCl₃, a 25 °C, 300 MHz; del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂].

3.5.4 Resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se muestra en la figura 3.5.4.1. En el espectro se observa un singulete con un desplazamiento químico de 24 ppm, lo cual demuestra que los átomos de fósforo del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] son magnéticamente equivalentes. El desplazamiento químico en RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto sintetizado concuerda con los valores reportados en la literatura [2,3] para el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂].

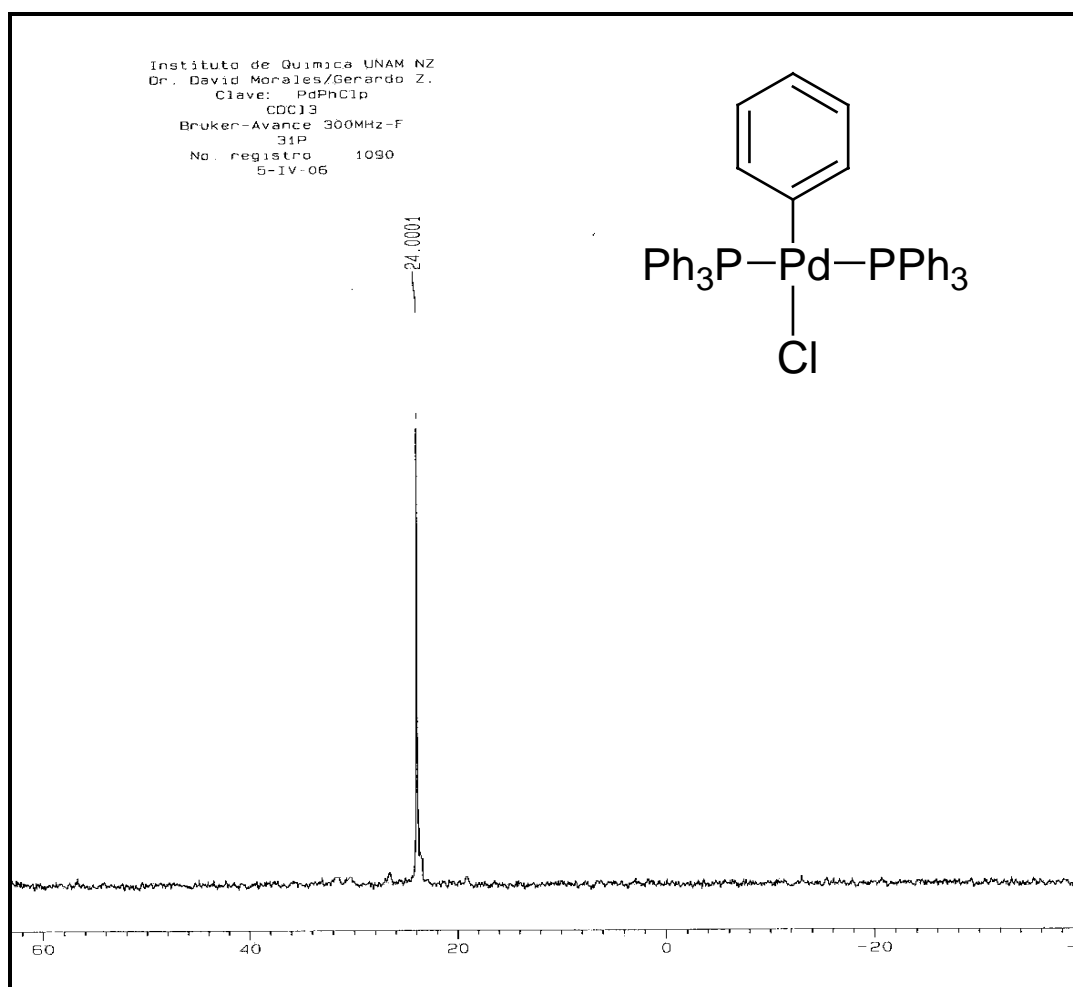
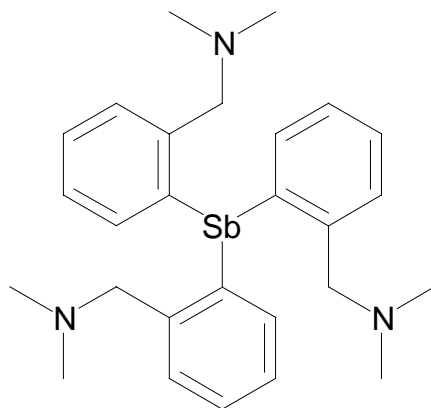


Figura 3.5.4.1 Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl₃, a 25 °C, 121 MHz; del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂].

CAPÍTULO 4

Activación del enlace Sb-C del sistema
tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina,
promovida por PdCl₂.



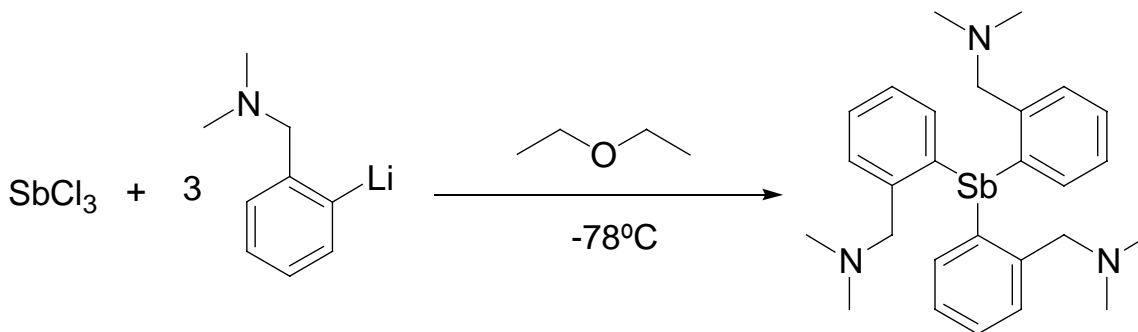
tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina

4.0 Introducción

Con la finalidad de evaluar la activación del enlace Sb-C en un sistema diferente al trifenilantimonio, se sintetizó el compuesto tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina, $\{\text{Sb}[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$, y su reactividad fue evaluada frente a PdCl_2 . De esta reacción se obtuvo el paladaciclo, $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})_2]_2$, cuya síntesis ha sido reportada previamente a través de un procedimiento experimental alternativo^[36]. Además se obtuvo como subproducto minoritario el macrociclo inorgánico, *ciclo*- $\{[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$. De este compuesto fue posible obtener cristales adecuados para su análisis de difracción de rayos-X, mostrando tres centros metálicos de paladio, soportados en un esqueleto trinuclear de antimonio.

4.1 Síntesis de la tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina, $\{\text{Sb}[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$.

El ligante $\{\text{Sb}[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$ fue preparado de acuerdo al método descrito en la literatura^[35]. El compuesto fue caracterizado por punto de fusión, RMN de ^1H y RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. El esquema 4.1.1 muestra la forma en que se sintetizó el compuesto.



Esquema 4.1.1 Reacción de formación de la tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina.

4.1.1 Espectro de RMN ^1H del compuesto $\{\text{Sb}[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina (p.f. = 135°C) se muestra en la figura 4.1.1.1. En él es posible identificar un multiplete en δ 7.16-7.22 ppm, correspondiente a los protones aromáticos en posición 3 y 6; un multiplete en δ 7.0 ppm, correspondiente a los protones en posición 4 y 5; un singlete en δ 3.5 ppm, correspondiente a los protones en posición 2; un singlete en δ 3.5 ppm, correspondiente al metileno; y un singlete en δ 1.9 ppm, correspondiente a los metilos de la amina.

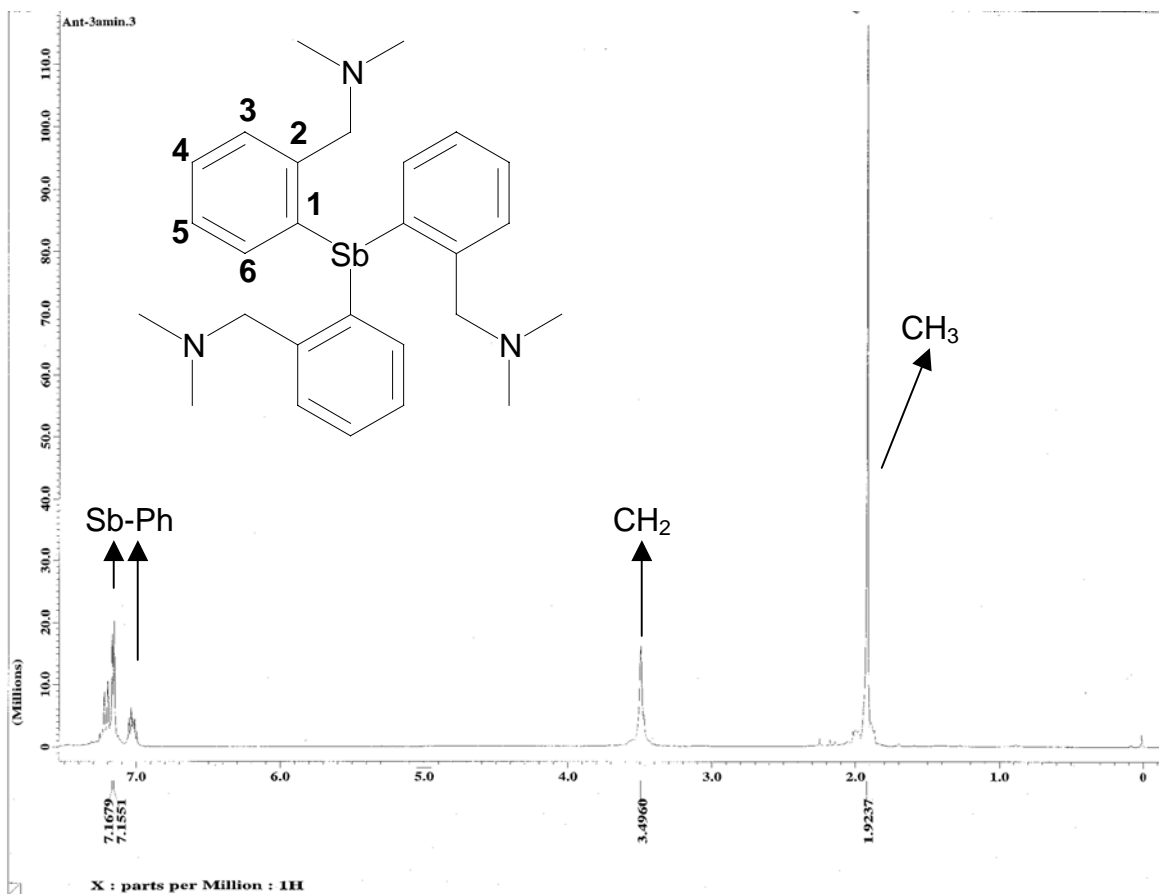
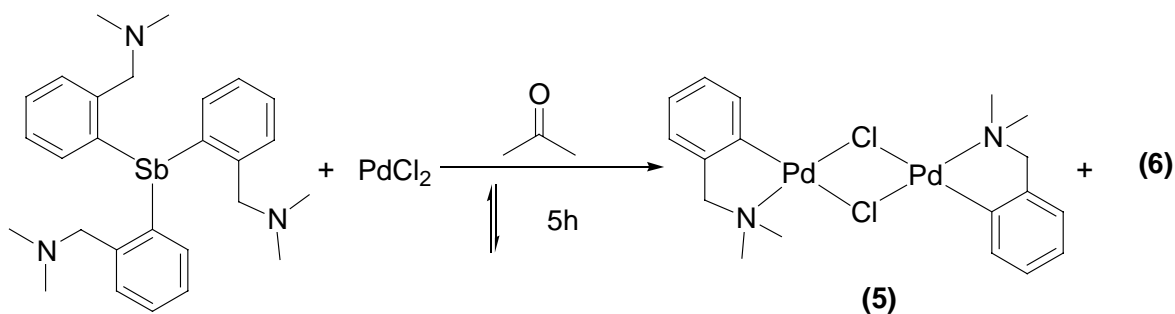


Figura 4.1.1.1 Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 300 MHz; del producto $\{\text{Sb}[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$.

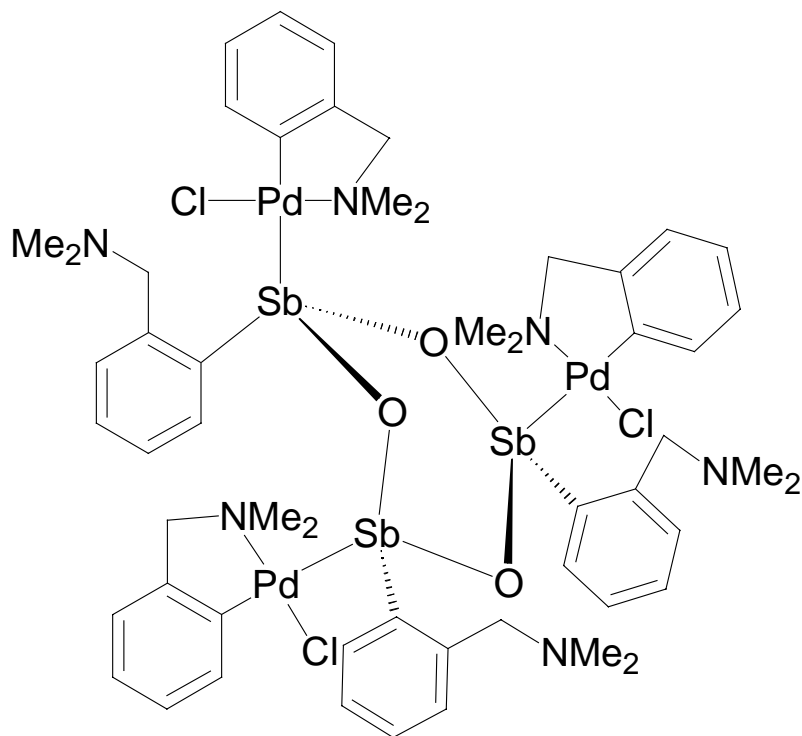
4.2 Reactividad de $\{\text{Sb}[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$ y PdCl_2 .

Se llevó a cabo la reacción entre $\{\text{Sb}[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$ y PdCl_2 , observándose la activación del enlace Sb-C, para dar lugar a un paladaciclo $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})_2]$ (**5**). Tras la escisión del enlace Sb-C, el antimonio se oxida para dar lugar a un subproducto de antimonio, *ciclo*- $\{[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})\text{SbO}]_3$ (**6**) (esquema 4.2.2) que cocrystaliza con el producto (**5**).

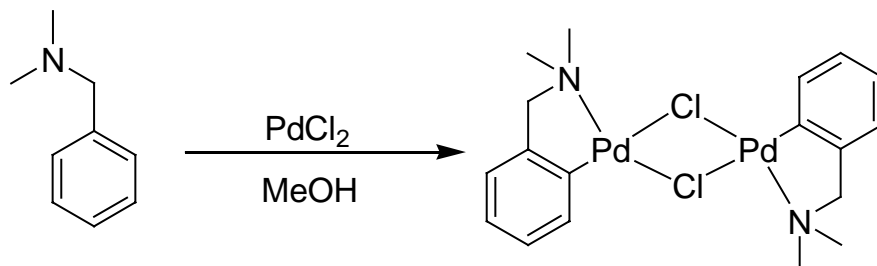
En el esquema 4.2.1 se muestra la reacción de síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})_2]$ (5). El esquema de síntesis alternativo^[36] es presentado en el esquema 4.2.3.



Esquema 4.2.1 Reacción entre PdCl_2 y $\{\text{Sb}[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\}_3$.



Esquema 4.2.2 Estructura del compuesto *ciclo*- $\{[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (6).



Esquema 4.2.3 Reacción alterna^[36] para la formación $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**).

Como puede notarse del esquema 4.2.3, la formación del paladaciclo está muy favorecida contra la simple coordinación del nitrógeno al paladio, es por ello que en la reacción entre PdCl_2 y $\{\text{Sb}[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]_3\}$, tras la escisión del enlace Sb-C se forma rápidamente el paladaciclo $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**) y como subproducto el compuesto *ciclo*- $\{[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (**6**).

4.2.1 Espectrometría de masas FAB⁺ del compuesto (**5**)

El espectro de masas del producto se presenta en la figura 4.2.1.1. En él es posible observar el fragmento equivalente al ión molecular del compuesto $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**), localizado en 552 m/z.

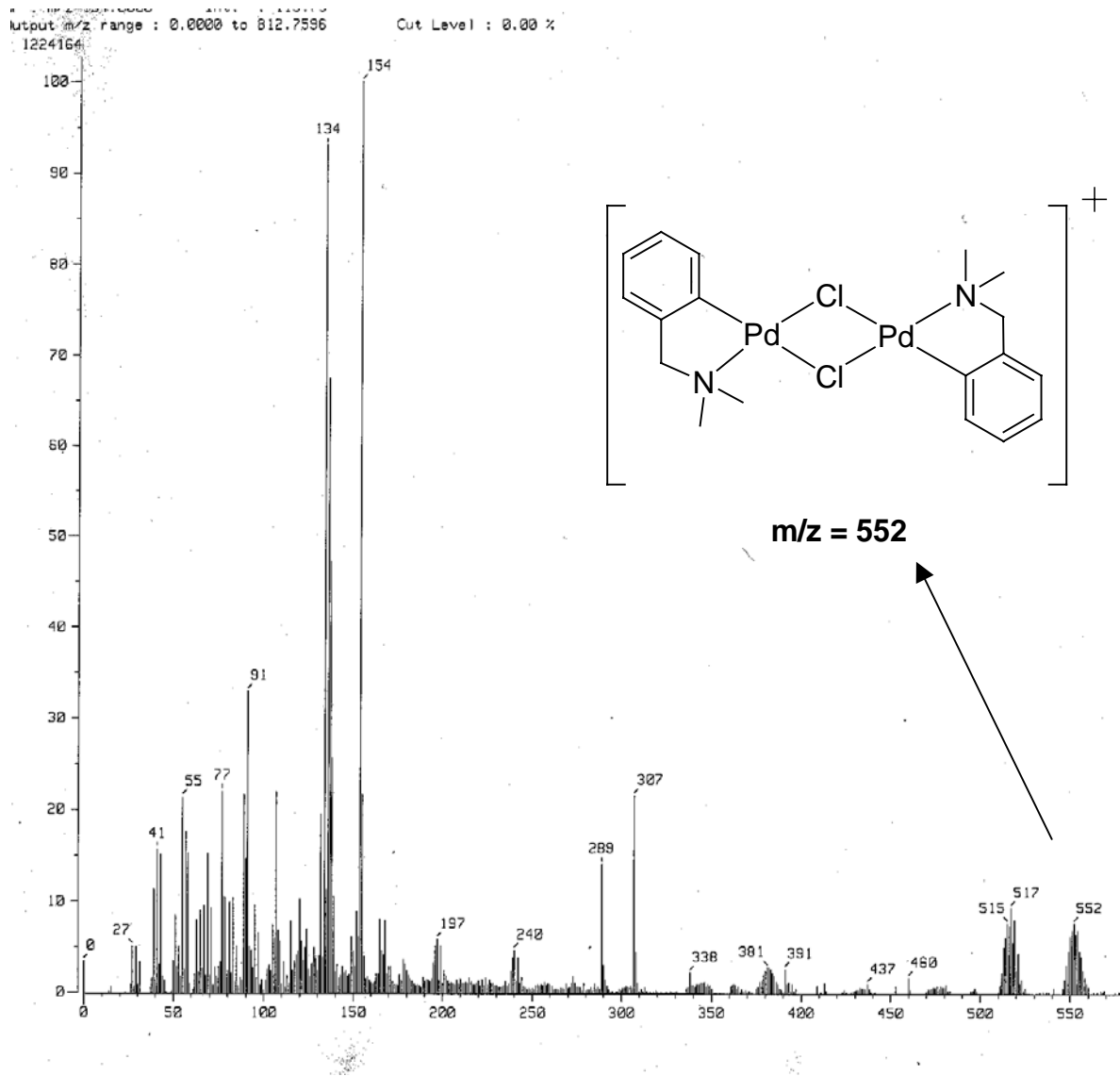


Figura 4.2.1.1 Espectro de masas FAB⁺ del compuesto $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (5).

4.2.2 Resonancia magnética nuclear de ¹H del compuesto $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})_2]_2$ (5).

El espectro de RMN de ¹H se muestra en la figura 4.2.2.1. En él es posible observar un doblete en 2.78 y 2.87 ppm, correspondiente a los metilos de la amina, su desplazamiento es mayor que los observados para los metilos del

ligante libre $\{\text{Sb}[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$, pues en este caso el nitrógeno se encuentra coordinado al metal. También se observa un singulete en δ 3.9 ppm, correspondiente al metileno. Finalmente, es posible observar un multiplete localizado en δ 6.84-6.89 ppm, correspondiente a los protones en la posición 3 y 6 del anillo aromático; un multiplete en δ 6.9-7.0 ppm, correspondiente a los protones en la posición 5; y un multiplete en δ 7.1-7.6 ppm, correspondiente a los protones en la posición 4.

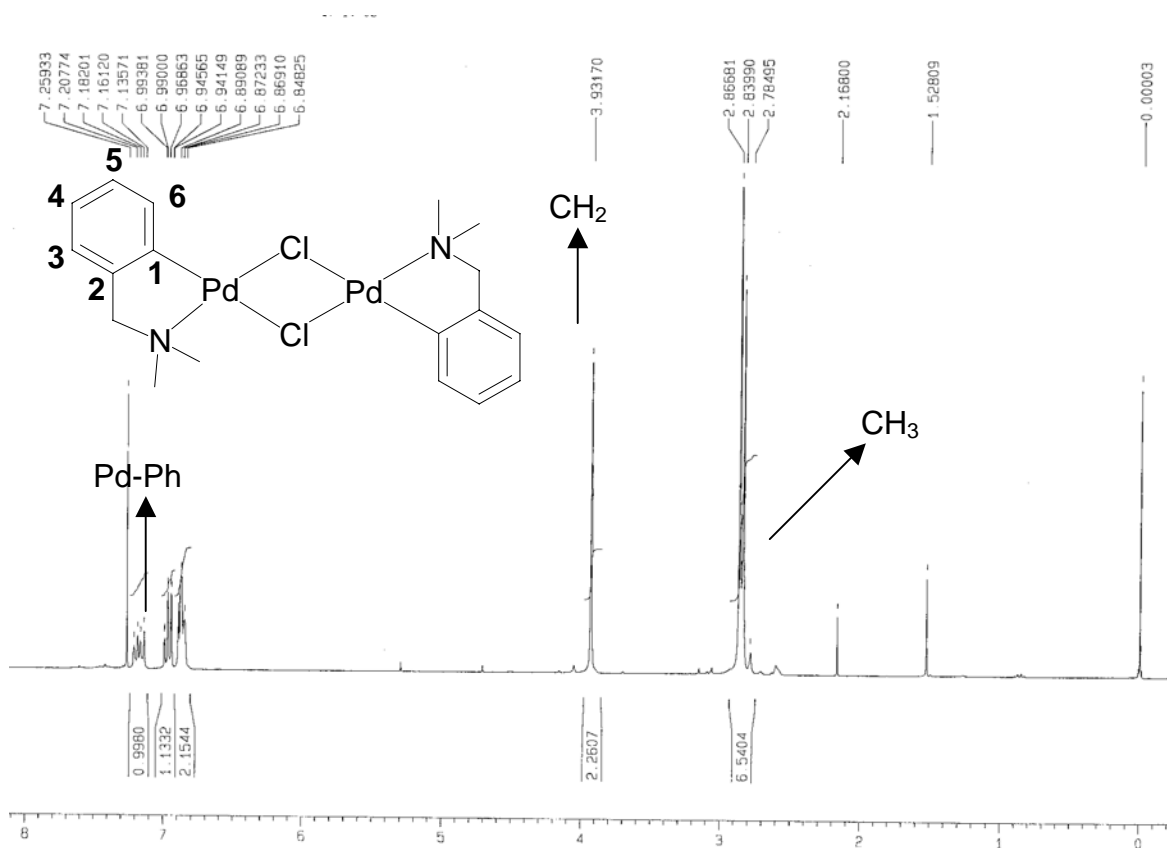


Figura 4.2.2.1 Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 , a 25°C , 300 MHz, del compuesto $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (5).

4.2.3 Difracción de Rayos-X de monocristal de los compuestos $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (5) y $\text{ciclo-}\{[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}_3\}_3$ (6).

Como se mencionó anteriormente, los compuestos $[\text{Pd}(\text{dmba})(\mu\text{-Cl})]_2$ (5) y $\text{ciclo-}\{[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}_3\}_3$ (6) cocrystalizan en la misma red. En el esquema 4.2.3.1 se presentan ambas estructuras cristalinas, que serán discutidas con más detalle en las secciones siguientes.

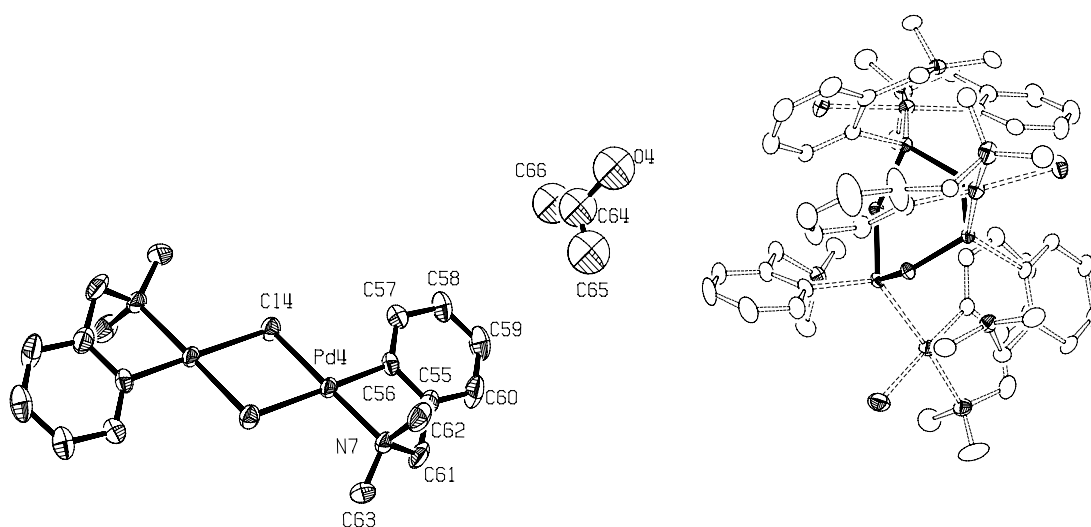


Figura 4.2.3.1 Estructuras cristalinas de los compuestos $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (5) y $\text{ciclo-}\{[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}_3\}_3$ (6).

4.2.4 Difracción de Rayos-X de monocristal del compuesto [Pd(DMBA)(μ -Cl)]₂ (**5**).

El compuesto [Pd(DMBA)(μ -Cl)]₂ (**5**) ha sido previamente reportado en la literatura, la caracterización espectroscópica se comparó con los valores reportados^[36].

La estructura cristalina del compuesto (**5**) se muestra en la figura 4.2.4.1. En ella se observa que el centro metálico de paladio posee una geometría cuadrada ligeramente distorsionada; lo cual se ve evidenciado por los ángulos de enlace C(1)-Pd(1)-N(1) de 82.61° y C(1)-Pd(1)-Cl(1) de 94.85°; N(1)-Pd(1)-Cl(1) de 177.46° y C(1)-Pd(1)-Cl(1)#1 de 177.39°. En las tablas 4.2.4.1 se muestran algunos valores selectos de ángulos y distancias de enlaces para la estructura cristalina.

Tabla 4.2.4.1 Ángulos de enlace del compuesto [Pd(DMBA)(μ -Cl)]₂ (**5**).

Enlace	Ángulo de Enlace [°]	Enlace	Distancia de Enlace [Å]
C(1)-Pd(1)-N(1)	82.61°	Pd(1)-C(1)	1.959 Å
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	94.85°	Pd(1)-N(1)	2.077 Å
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	177.46°	Pd(1)-Cl(1)	2.3306 Å
C(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	177.39°		

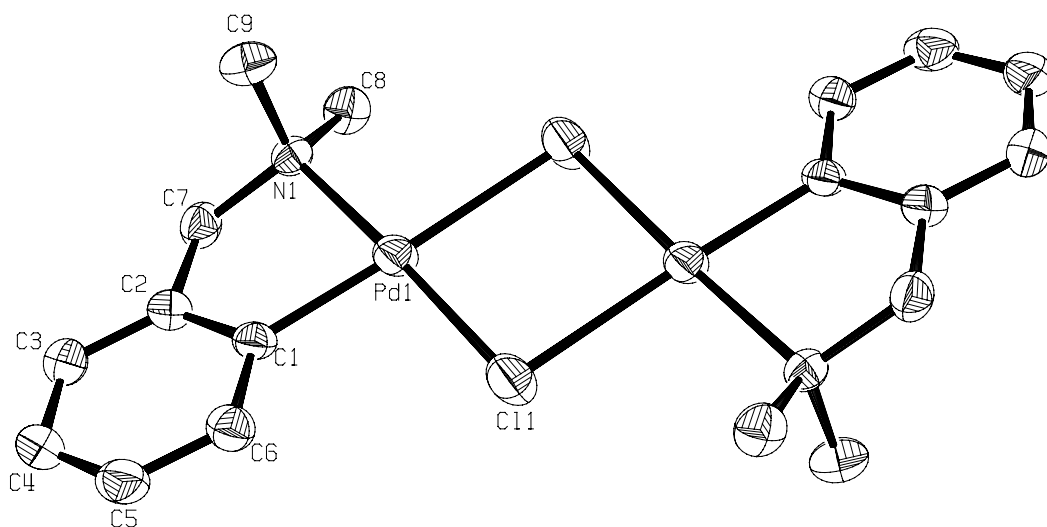
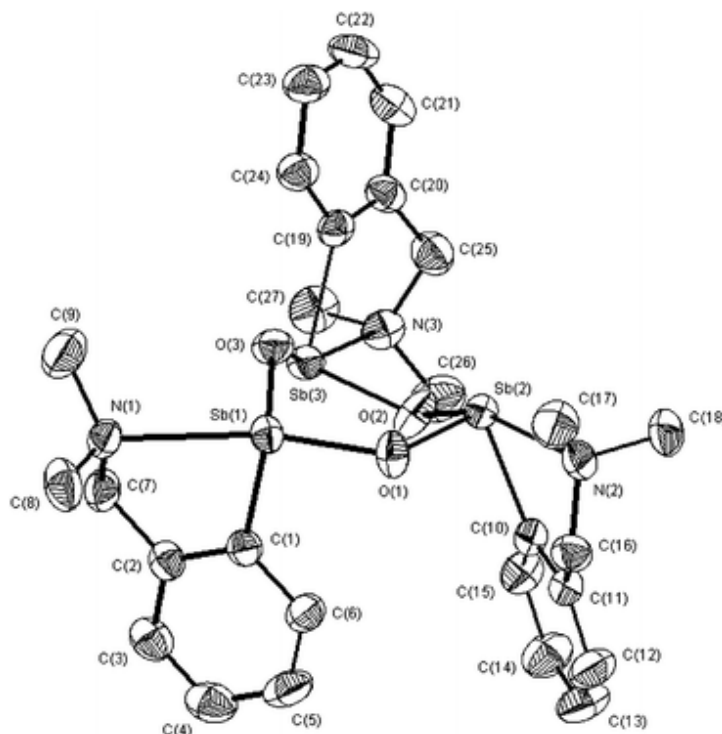


Figura 4.2.4.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**).

4.2.5 Difracción de Rayos-X de monocristal del compuesto *ciclo*- $\{[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (**6**).

El compuesto *ciclo*- $\{[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (**6**) cocrystaliza con $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**), ambos producidos por la reacción entre tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina, $\{\text{Sb}[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_3\}$, y PdCl_2 . Sin embargo, el compuesto *Ciclo*- $\{[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (**6**) se presenta como un subproducto resultante de la oxidación del compuesto de organoantimonio durante la activación del enlace Sb-C.

Un compuesto con características estructurales similares ha sido reportado recientemente^[39] (Esquema 4.2.5.1).



Esquema 4.2.5.1 Estructura del compuesto *ciclo*-[[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]SbO₃]₃

El compuesto *ciclo*-[[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄][PdCl(DMBA)]SbO₃]₃ (**6**) (figura 4.2.5.1) consiste en un anillo Sb₃O₃ con átomos de oxígeno y antimonio alternados. La conformación del ciclo Sb₃O₃ es de silla distorsionada, con Sb(1) y O(3) en los ápices. La estructura se encuentra soportada por un ciclo de 6 miembros formado a partir de enlaces angulares Sb-O-Sb, que para el enlace

Sb(3)-O(3)-Sb(2) es de 131.9°. A los átomos de paladio se encuentran coordinados los átomos de antimonio, exhibiendo el centro metálico de paladio una geometría cuadrada distorsionada; como se comprueba por el enlace Cl(3)-Pd(3)-N(6) con un ángulo de 96°. En la tabla 4.2.5.1 se muestran algunos ángulos de enlace relevantes para el compuesto *Ciclo*-{[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄][PdCl(DMBA)]SbO}₃ (**6**).

Las longitudes de enlace revelan alguna información importante, por ejemplo, el enlace de coordinación Pd(1)-Sb(1) tiene una longitud de 2.5Å, en tanto se observa una interacción dativa Sb(1)-N(1) con una longitud de 2.5Å; esto implica que el átomo de antimonio presenta una geometría de pseudo-bipirámide trigonal distorsionada, además de un estado hipervalente; ya que estado de oxidación en la especie *Ciclo*-{[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄][PdCl(DMBA)]SbO}₃ (**6**) es de 3⁺. El esqueleto trinuclear se encuentra sólidamente unido, tal como lo revelan las longitudes O(1)-Sb(1) 1.9Å y Sb(1)-O(2) 1.93. En la tabla 4.2.5.1 se muestran algunas distancias de enlace relevantes para el compuesto *Ciclo*-{[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄][PdCl(DMBA)]SbO}₃ (**6**).

Tabla 4.2.5.1 Ángulos y distancias de enlace selectos para el compuesto *ciclo*-{[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄][PdCl(DMBA)]SbO}₃ (**6**).

Enlace	Ángulo de enlace [°]	Enlace	Distancia de enlace [Å]
O(3)-Sb(3)-O(2)	96.6	Sb(1)-O(1)	1.9
O(3)-Sb(3)-Pd(3)	122.1	Sb(1)-C(2)	2.1
O(2)-Sb(3)-Pd(3)	103.8	Sb(1)-Pd(1)	2.5
C(2)-Sb(1)-Pd(1)	127.8	Sb(1)-N(1)	2.5
Sb(3)-O(3)-Sb(2)	131.9	Pd(1)-C(29)	1.9
C(47)-Pd(39)-Sb(3)	99.0	Pd(1)-Cl(1)	2.4
C(47)-Pd(3)-N(6)	82.0	Pd(1)-N(4)	2.1

Los datos cristalográficos completos son mostrados en el apéndice F.

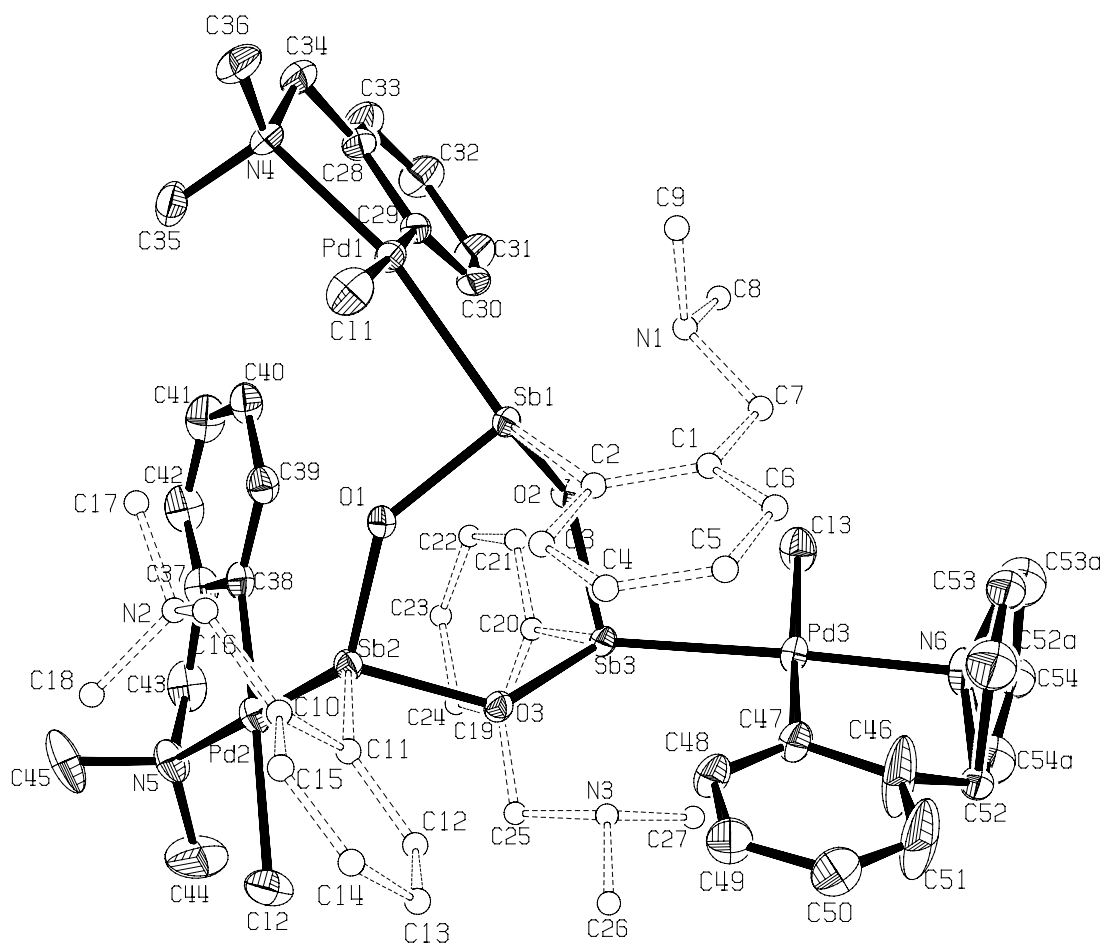


Figura 4.2.5.1 Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto *ciclo*-{[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄][PdCl(DMBA)]SbO₃}₃ (**6**).

CAPÍTULO 5

**Estudio de la reactividad del compuesto
trans-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] en reacciones de
fenilación de estireno.**

5.0 Introducción

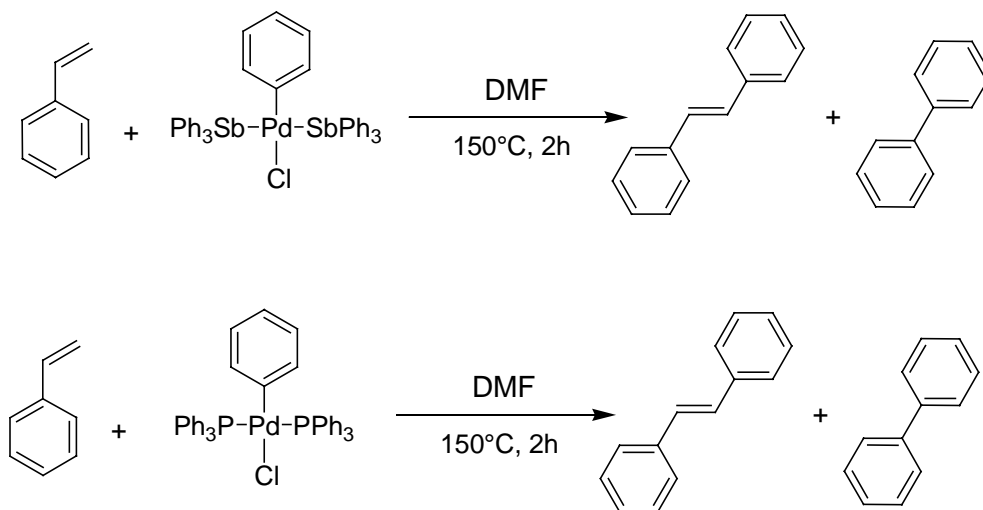
Se llevaron a cabo las reacciones entre estireno y los compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) y *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**) con la intención de determinar la capacidad de transferencia del grupo fenilo en reacciones de acoplamiento tipo Heck. Este estudio resulta interesante pues el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**) es el producto de adición oxidante en el ciclo catalítico tradicional de la reacción de Heck (ver sección 2.3.2), y el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) es el análogo con antimonio, de esta forma se determinó la influencia de los grupos estibínicos en la capacidad de fenilación de estireno, que es un punto clave en la formación del producto de acoplamiento C-C en la reacción de Heck.

5.1 Estudio de la reactividad de los sistemas *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) y *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**) frente a estireno

Con el objetivo de evaluar el posible efecto de la presencia de Sb en el sistema catalítico *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**), se llevaron a cabo reacciones de fenilación de estireno promovidas por los compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) y *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**). Los resultados obtenidos de estos experimentos se muestran a continuación.

La capacidad de transferencia del grupo fenilo de los complejos (**1**) y (**4**) fue determinada haciendo reaccionar cantidades estequiométricas de dichos

complejos con estireno, según se muestra en el esquema 5.1.1. Ambas reacciones se llevaron a cabo a 150°C por 2 horas.



Esquema 5.1.1 Reacción estequiométrica de los sistemas *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) y *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) con estireno.

En la figura 5.1.1 se muestran los productos obtenidos para la reacción de los sistemas *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) y *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) con estireno, determinados por cromatografía de gases acoplada a masas. Los experimentos explicados en la sección 5.2 demuestran que el bifenilo obtenido por la reacción del compuesto (**1**) con estireno es producido a partir de los fenilos provenientes de la trifenilestibina, mientras que la reacción del sistema (**4**) con estireno prácticamente no produce bifenilo. Por tanto, al evaluar el porcentaje de conversión de *trans*-estilbena en base a estireno, para los sistemas (**1**) y (**4**), se obtienen los resultados presentados en la tabla 5.1.1, en donde se observa que el

sistema *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) presenta mayor eficiencia de transferencia de fenilo que el sistema *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**).

Tabla 5.1.1 Porcentaje de conversión de *trans*-estilbena para los compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) y *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**), en base a estireno.

Sistema	% de conversión de <i>trans</i> -Estilbena (en base a estireno)
<p style="text-align: center;"> $\text{Ph}_3\text{Sb}-\text{Pd}-\text{SbPh}_3$ Cl </p>	95%
<p style="text-align: center;"> $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Pd}-\text{PPh}_3$ Cl </p>	36%

Los resultados anteriores muestran que el sistema (**1**) es mucho más reactivo que el (**4**) bajo las condiciones evaluadas, esto *a priori* indica que el sistema *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) podrá presentar una actividad catalítica más eficiente en la reacción de Heck que su análogo con fosfinas.

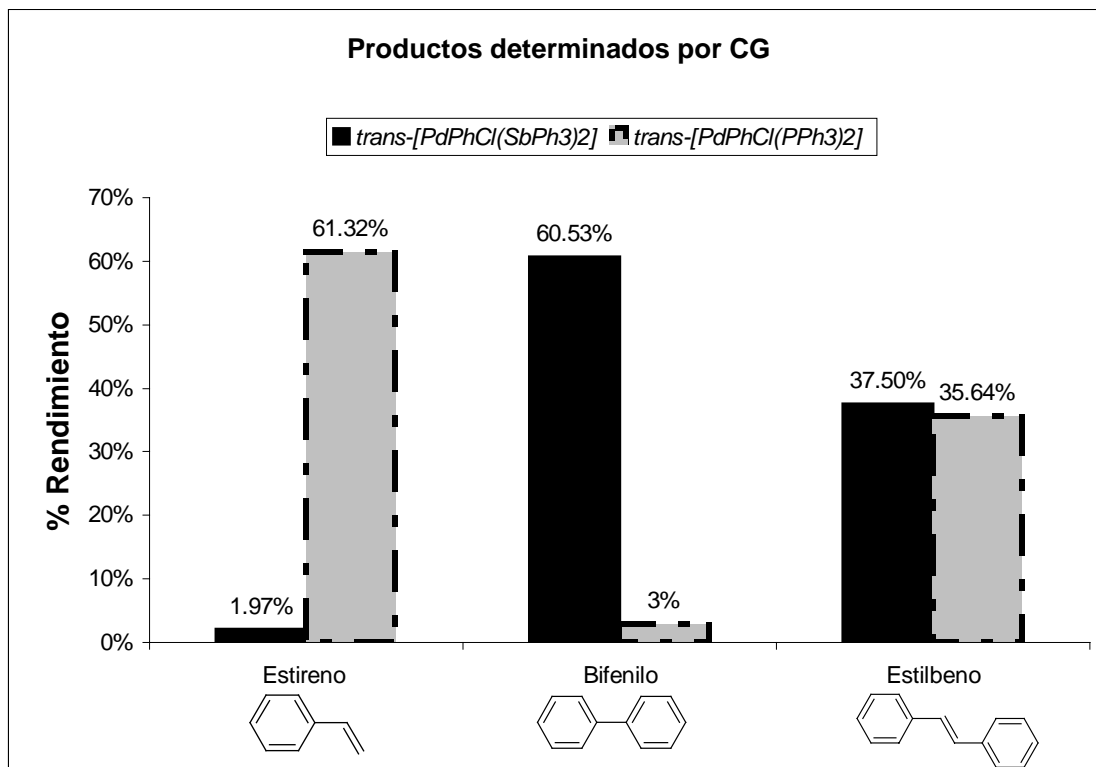
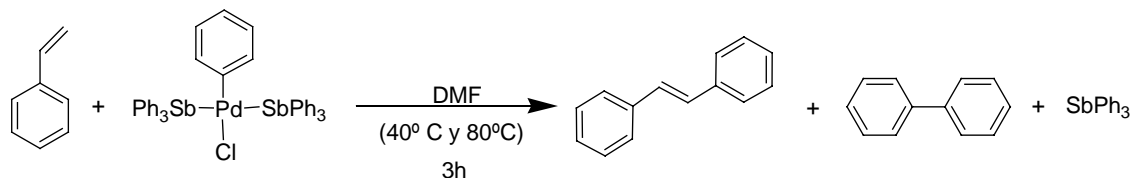


Figura 5.1.1 Relación de productos determinados por cromatografía de gases acoplada a masas para los compuestos $trans-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh_3)_2]$ (1) y $trans-[Pd(Cl)(Ph)(PPh_3)_2]$ (4).

5.2 Evaluación de la reactividad del compuesto $trans-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh_3)_2]$ (1) con estireno a 40°C y 80°C.

La reacción entre el compuesto $trans-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh_3)_2]$ (1) y estireno fue estudiada a temperaturas más bajas (40° C y 80° C por 3 horas) con el fin de explorar los límites de reactividad de este compuesto (esquema 5.2.1).



Esquema 5.2.1 Reacción estequiométrica entre el sistema *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (1) y estireno.

Los productos obtenidos en esta reacción son, como en el caso anterior, estilbena y bifenilo, y además trifenilantimonio en distintas proporciones para cada temperatura.

En la figura 5.2.1 se muestran los productos determinados por cromatografía de gases acoplada a masas para el sistema *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ a 40°C y 80°C . Lo que se observa en la figura 5.2.1 es que a 80°C la cantidad de trifenilantimonio obtenida es de 32.4%, en tanto que el bifenilo se obtiene en un 39%, y a 40°C el trifenilantimonio se encuentra en un 60.3% y el bifenilo es producido en un 19.2%. Lo anterior nos permite concluir que a mayor porcentaje de trifenilantimonio detectado, menor será el porcentaje de bifenilo, y que la temperatura favorece la producción de bifenilos. Estos experimentos muestran que los bifenilos son producidos a partir de la trifenilestibina coordinada al centro metálico de paladio, y que la temperatura favorece la ruptura del enlace Sb-Ph para la posterior formación del producto Ph-Ph. Es probable que el centro metálico de paladio favorezca la ruptura intramolecular del enlace Sb-C.

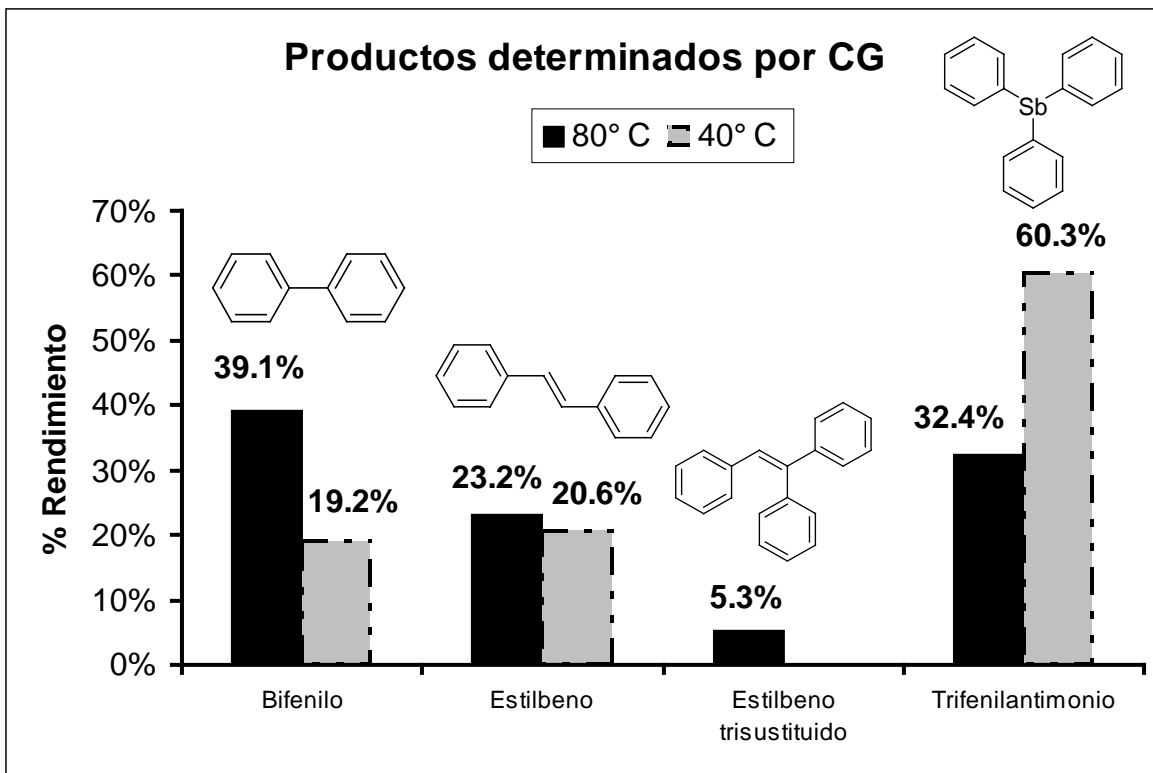
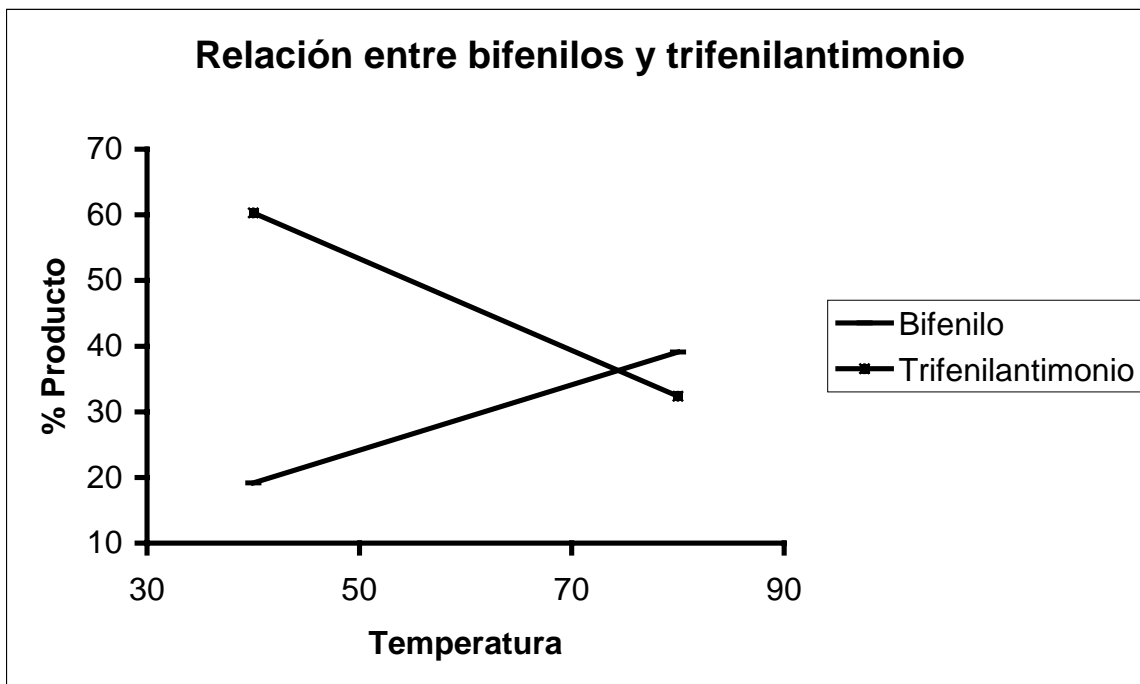


Figura 5.2.1 Relación de productos determinados por cromatografía de gases acoplada a masas para el sistema *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) a 80°C y 40°C.

La gráfica 5.2.1 muestra la relación entre la formación de bifenilos y el consumo de trifenilantimonio para 80°C y 40°C, en donde se observa que son inversamente proporcionales; esto nos sugiere que los bifenilos producidos en ambas reacciones son originados por la activación intramolecular de enlace Sb-Ph catalizada por el centro metálico de paladio en la molécula.



Gráfica 5.2.1 Producción de bifenilos y consumo de trifenilantimonio 80°C y 40° C.

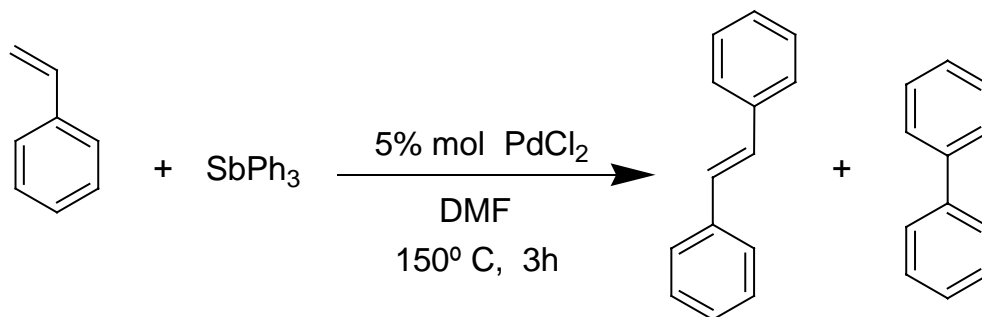
En vista de que no fue detectado estireno en el análisis cromatográfico de las mezclas de reacción a 80°C y a 40°C, y que los bifenilos obtenidos son producidos del trifenilantimonio coordinado a paladio, podremos considerar que para ambas reacciones se produce el 100% de conversión de estireno a estilbenos (tabla 5.2.1). Esto nos permite concluir que el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) posee una alta capacidad para transferir el grupo fenilo a estireno, aún a temperaturas bajas como 40°C.

Tabla 5.2.1 Porcentaje de conversión a estilbenos (en base a estireno) para el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) a 80°C y 40°C.

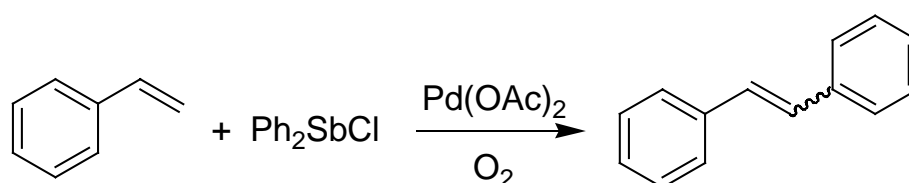
Temperatura	% Conversión a estilbenos (en base a estireno)
80°C	100 %
40°C	100 %

5.3 Fenilación de estireno utilizando trifenilantimonio como agente fenilante

La reacción de fenilación de estireno utilizando trifenilantimonio como agente fenilante, con la adición de PdCl₂ en cantidades catalíticas fue llevada a cabo por 3 horas a 150°C. En el esquema 5.3.1 se muestra la reacción general del sistema catalítico. Reacciones de fenilación de compuestos insaturados usando compuestos de organoantimonio han sido reportadas recientemente^[3,17], por ejemplo, las triarilestibinas (Ar₃Sb) reaccionan con enonas y enales en presencia de cantidades catalíticas de Pd(OAc)₂ y AgOAc como agente oxidante; para producir compuestos de adición conjugados^[3] (ver esquema 2.1.2.1). También los cloruros de fenilantimonio, en presencia de cantidades catalíticas de Pd(OAc)₂, han sido utilizados como agentes fenilantes, con excelentes resultados ^[17] (esquema 5.3.2).



Esquema 5.3.1 Reacción de fenilación de estireno catalizada por PdCl₂.



Esquema 5.3.2 Reacción de fenilación tipo Heck reportada para cloro-fenil estibinas^[17].

Los productos obtenidos de esta reacción de fenilación fueron determinados y cuantificados por cromatografía de gases acoplada a masas, los resultados de este análisis se muestran en la figura 5.3.1. En ella es posible notar que el estilbeno es producido en un rendimiento del 25.4% en base a estireno. También se produce 5.9% de bifenilo.

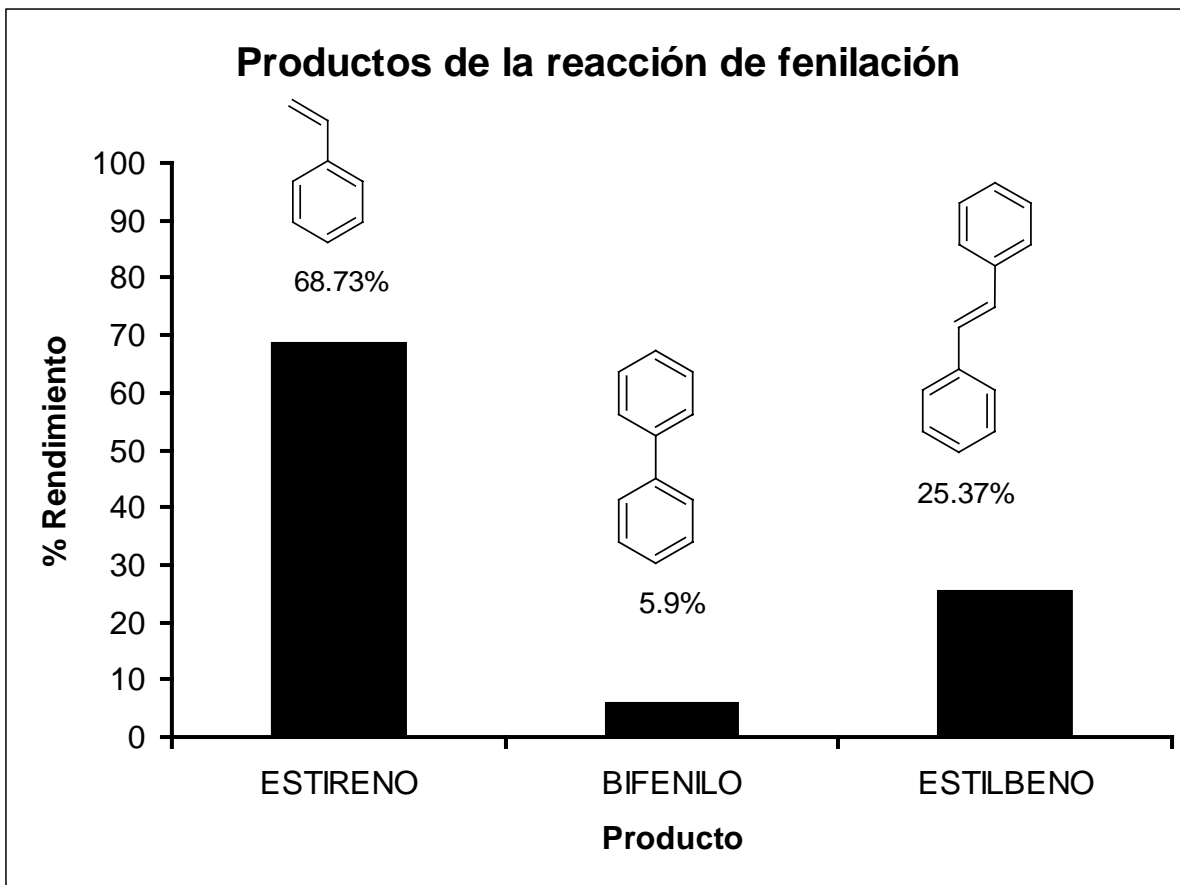


Figura 5.3.1 Productos de la reacción de fenilación determinados por cromatografía de gases acoplada a masas.

La reacción de fenilación de estireno catalizada por PdCl_2 es de particular interés para el trabajo desarrollado en este proyecto de tesis, pues al proponer un mecanismo catalítico probable para dicha reacción, observamos que es posible postular como intermediario en el ciclo catalítico al compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**), que es la base de este proyecto. Un probable ciclo catalítico para la reacción presentada se muestra en el esquema 5.3.2.

La propuesta de ciclo estaría conformada por cinco etapas. **(I)** El ciclo catalítico podría iniciar por la formación del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] que posteriormente transfiere el fenilo al estireno para producir estilbena y ácido clorhídrico y el intermediario catalítico de Pd(0); [Pd(SbPh₃)₂]. **(II)** La siguiente etapa correspondería a la adición oxidativa de la trifenilestibina al centro metálico de paladio coordinativamente insaturado, formando un complejo de paladio (II). **(III)** El siguiente paso sería la coordinación del estireno a través de la doble ligadura al centro de paladio mediante un enlace *hapto* 2, desplazando una trifenilestibina. **(IV)** Posteriormente la inserción de la doble ligadura se llevaría a cabo. **(V)** Finalmente ocurriría la liberación del estilbena, paso promovido por la oxidación del organoantimonio, para posteriormente regresar al compuesto de Pd(0) e iniciar nuevamente el ciclo catalítico.

CAPÍTULO 6

Evaluación catalítica del

compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂]

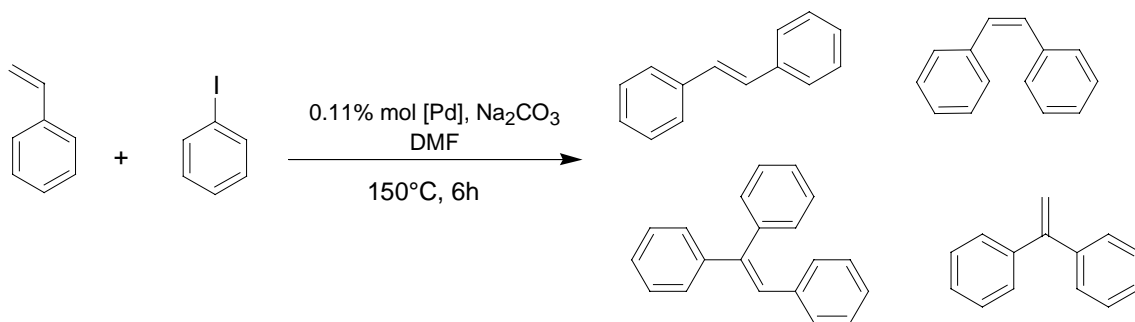
en la reacción de Heck.

6.0 Introducción.

Con la finalidad de determinar el efecto de la presencia de antimonio en la actividad catalítica de los compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**), [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ -SC₆F₅)]₂ (**2**) y [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ -SC₆F₄-4-H)]₂ (**3**), fueron evaluados en la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno. Asimismo se evaluó la actividad catalítica del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**) en la misma reacción. De esta experiencia se obtuvieron muy buenos resultados para el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**), por lo cual fue empleado como precursor catalítico en un estudio más amplio de la reacción de Heck.

6.1 Evaluación catalítica de los compuestos 1, 2, 3 y 4 en la reacción de Heck.

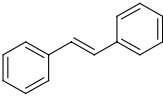
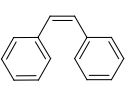
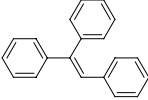
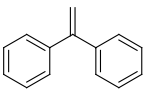
Los compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**), [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ -SC₆F₅)]₂ (**2**), [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ -SC₆F₄-4-H)]₂ (**3**) y *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (**4**) fueron evaluados en la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno (esquema 6.1.1).



Esquema 6.1.1 Reacción de Heck entre estireno y yodobenceno.

Los productos obtenidos de esta reacción, al agregarse 0.11% mol de compuesto de paladio como catalizador, son los diversos productos de acoplamiento C-C en configuraciones *cis*, *trans*, *gem* y el producto trisustituido. En la tabla 6.1.1 se muestran los rendimientos para los productos obtenidos para los diferentes precursores catalíticos de paladio examinados. Los productos fueron identificados y cuantificados por técnicas de cromatografía de gases acoplada a masas.

Tabla 6.1.1 Productos obtenidos en la reacción de Heck entre yodobenceno y estireno para los distintos compuestos de paladio probados.

					% Conversión total
<i>trans</i> - [PdClPh(SbPh ₃) ₂] (1)	72.8%	19.6%	3.8%	1.2%	97.4%
[PdPh(SbPh ₃) (μ -SC ₆ F ₅) ₂] (2)	65.7%	13.5%	3.3%	0.9%	83.4%
[PdPh(SbPh ₃) (μ -SC ₆ F ₄ -4-H) ₂] (3)	64.7%	16.2%	7.2%	1.0%	89.1%
<i>trans</i> - [PdClPh(PPh ₃) ₂] (4)	64.4%	11.1%	1.4%	0.8%	77.6%

Tras la evaluación catalítica de los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** se determinó que el compuesto que muestra mayor actividad catalítica en la reacción de Heck es el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**). Esta es la razón por la cual se seleccionó dicho compuesto para su empleo como precursor catalítico en la reacción de Heck bajo diferentes condiciones, tal como se verá en las siguientes secciones.

Los otros compuestos evaluados muestran también una reactividad interesante. El compuesto que mostró mayor actividad catalítica después del compuesto (**1**) fue el compuesto dinuclear [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ -SC₆F₄-4-H)₂] (**3**), dando lugar a una conversión total mayor que su homólogo [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ -SC₆F₅)₂] (**2**), además de que el compuesto (**3**) también presentó una selectividad

notoriamente mayor al compuesto trisustituido, generando el mayor porcentaje de conversión de dicho producto de toda la serie de complejos de paladio evaluados.

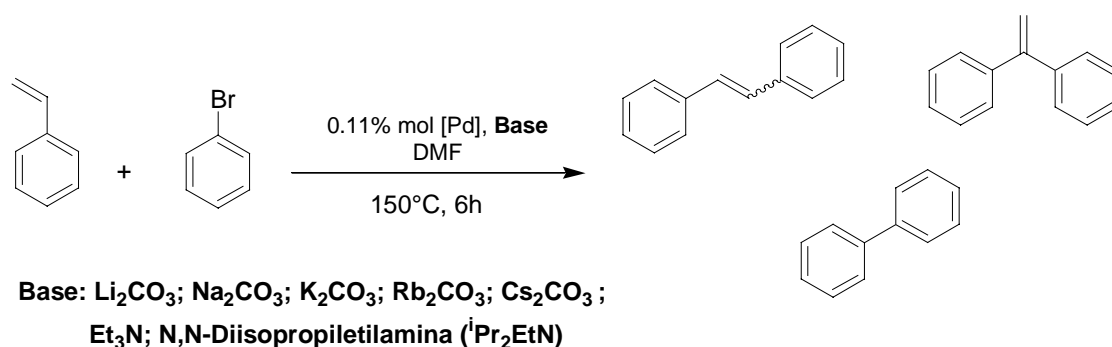
De toda la serie, el complejo (4) mostró la menor actividad catalítica en la reacción evaluada, esto podría deberse a que el complejo *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (4) es una especie sumamente estable y poco reactiva frente a los sustratos de la reacción de Heck (estireno en este caso), sin embargo, la alta estabilidad térmica del compuesto (punto de descomposición 225-227° C) sugiere que pudiese ser un precursor catalítico muy eficiente para conversiones que requieren condiciones severas de temperatura.

6.2 Evaluación catalítica del sistema *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) en la reacción de Heck.

6.2.1 Efecto de las bases en la reacción de Heck entre bromobenceno y estireno, utilizando el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) como precursor catalítico.

En el esquema 6.2.1.1 se muestra la reacción realizada entre bromobenceno y estireno, en la cual fueron variadas las bases. Las bases seleccionadas fueron los carbonatos de los distintos metales de la familia 1 o de los *metales alcalinos*, con la obvia excepción del Francio; de igual forma fueron evaluadas dos bases orgánicas; la trietilamina (NEt₃) y la N,N'- Diisopropiletilamina (iPr₂EtN). Los productos de estas reacciones fueron identificados y cuantificados por

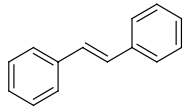
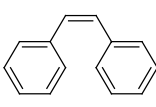
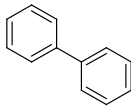
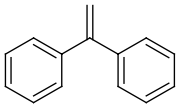
cromatografía de gases acoplada masas. Es importante mencionar que se observó la formación de una pequeña cantidad de bifenilo en la conversión promovida por algunas bases (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Net_3 y $^i\text{Pr}_2\text{EtN}$), en contraste, casi no se observa la formación del producto *gem* y tampoco se observa la formación del producto trisustituido.



Esquema 6.2.1.1 Evaluación de las bases en la reacción de Heck entre estireno y bromobenceno.

En la tabla 6.2.1.1 se muestran los rendimientos obtenidos con las diferentes bases.

Tabla 6.2.1.1 Conversiones promovidas por las distintas bases empleadas.

					% Conversión total
Li ₂ CO ₃	22.2%	0.7%	1.7%	-----	24.6%
Na ₂ CO ₃	53.3%	5.8%	-----	0.6%	59.7%
K₂CO₃	62.0%	8.7%	0.7%	1.0%	72.4%
Rb ₂ CO ₃	57.3%	5.5%	-----	0.9%	63.6%
Cs ₂ CO ₃	43.0%	2.2%	4.1%	-----	49.4%
NEt ₃	14.1%	-----	2.2%	-----	16.3%
ⁱ Pr ₂ EtN	46.6%	5.5%	1.1%	0.4%	53.6%

De todas las bases evaluadas el K₂CO₃ fue la que mejores rendimientos produjo, aun mucho mejor que las bases orgánicas, entre las cuales la ⁱPr₂EtN fue la que mostró los mejores resultados.

En el gráfico 6.2.1.1 se muestra la relación entre la conversión total y el radio iónico ^[10] de los metales alcalinos evaluados.

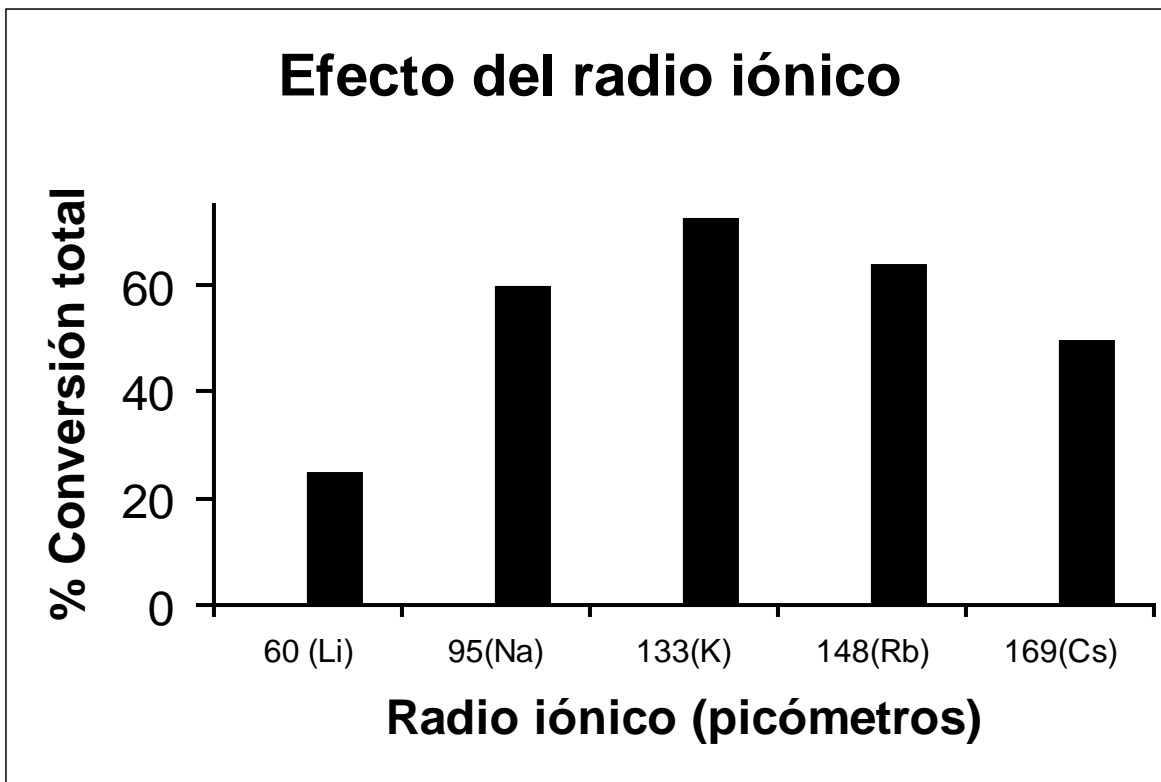


Gráfico 6.2.1.1 (%) Conversión total vs radio iónico.

La tendencia es que a mayor radio iónico del catión mayor conversión es promovida, hasta que llega a un valor máximo y entonces el rendimiento comienza a decaer (Rb y Cs). Esto está correlacionado con la solubilidad de las bases en el disolvente. Al comparar los valores de solubilidad de los carbonatos en agua se observa que la solubilidad crece conforme aumenta el radio del catión. Esto provoca que una mayor cantidad de carbonato sea disuelto en el medio, y por lo tanto pueda promover la extracción del protón de la especie $HPdL_2X$. En la tabla 6.2.1.2 se muestran los valores de solubilidad de algunos carbonatos de la familia 1 en agua^[40].

Tabla 6.2.1.2 Solubilidad de algunos carbonatos de la familia 1 en agua

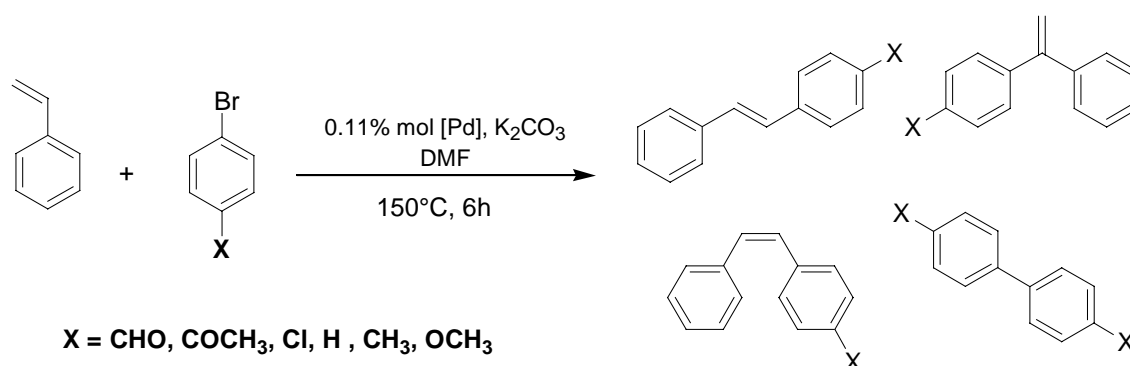
M₂CO₃	Solubilidad (25°C)
Na ₂ CO ₃	<i>Soluble en 3.5 partes de agua</i>
K ₂ CO ₃	<i>Soluble en 1 parte de agua</i>
Cs ₂ CO ₃	<i>Soluble en 0.3 partes de agua</i>

Al extrapolar estos valores a la DMF observamos que conforme crece la solubilidad de las especies mayor es la cantidad de conversión promovida. Esta tendencia se observa de Li₂CO₃ a K₂CO₃, y se abate para Rb₂CO₃ y Cs₂CO₃; esto podría deberse a que estas especies son muy sensibles al aire y pudieron descomponer durante la reacción.

Entre las bases orgánicas empleadas la ⁱPr₂EtN (pK_b = 3.02±0.28) promueve mejores rendimientos que la Et₃N (pK_b = 3.25). Como puede observarse los valores de pK_b de las bases son muy similares, sin embargo la ⁱPr₂EtN genera mucho mejores rendimientos que la Et₃N. Esto quizá a que la trietilamina se coordina fácilmente al paladio empleado como catalizador e inhibe la conversión de los reactivos, en tanto que la ⁱPr₂EtN al poseer dos grupos isopropilo muy voluminosos no se coordina tan fácilmente al átomo de paladio, y por tanto no tiene el mismo efecto que su análoga.

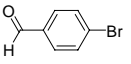
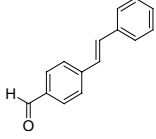
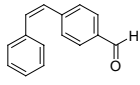
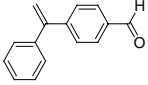
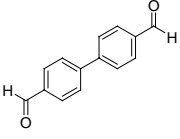
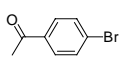
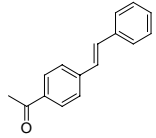
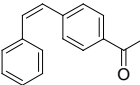
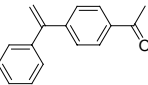
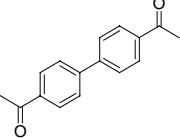
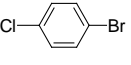
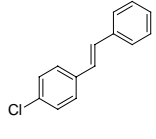
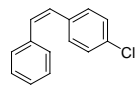
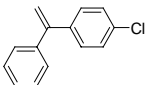
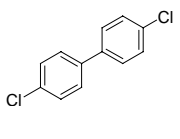
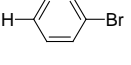
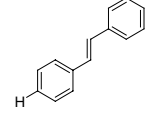
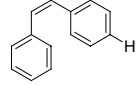
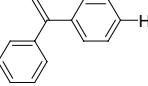
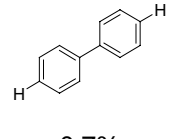
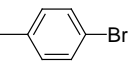
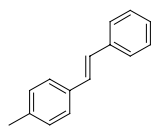
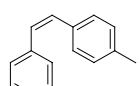
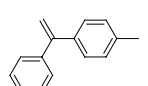
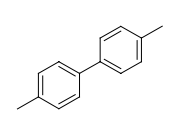
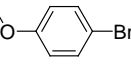
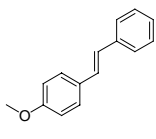
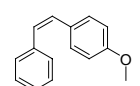
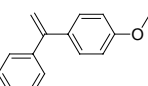
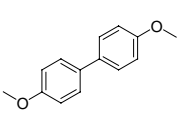
6.2.2 Reacción de Heck entre estireno y 4-X-C₆H₄-Br, utilizando el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) como precursor catalítico.

La reacción entre estireno y diversos sustratos del tipo 4-X-C₆H₄-Br se llevó a cabo de acuerdo al esquema 6.2.2.1. Las condiciones de temperatura, tiempo de reacción, base empleada (K₂CO₃) y concentración del catalizador se mantuvieron constantes respecto a los ensayos de la sección anterior. Los productos fueron identificados y cuantificados por técnicas de cromatografía de gases acoplada a masas. La tabla 6.2.2.1 muestra los resultados obtenidos en este experimento.



Esquema 6.2.2.1 Evaluación de la reacción de Heck entre estireno y 4-bromobencenos.

Tabla 6.2.2.1 Productos obtenidos para cada sustrato determinados por cromatografía de gases acoplada a masas.

Sustrato	Producto (E)	Producto (Z)	Producto GEM	Producto Bifenilo	% Conversión Total
	 91.1%	 7.5%	 1.4%	 0%	100%
	 68.2%	 7.9%	 0%	 1.6%	77.8%
	 64.9%	 10.3%	 1.0%	 0.7%	76.9%
	 62.4%	 7.8%	 0.8%	 0.7%	71.7%
	 57.9%	 7.9%	 0.6%	 0.8%	67.3%
	 48.2%	 9.3%	 0.5%	 0.7%	58.6%

El efecto que tienen los sustituyentes en la posición *para* de los diversos bromoderivados en la conversión total del sustrato es más evidente cuando se grafica el parámetro de Hammett^[31] contra la conversión total (Gráfico 6.2.2.1). En el gráfico 6.2.2.1 es posible observar la tendencia que tienen los sustituyentes más electroattractores (como el -CHO) a generar un mayor porcentaje de conversión del producto de acoplamiento C-C.

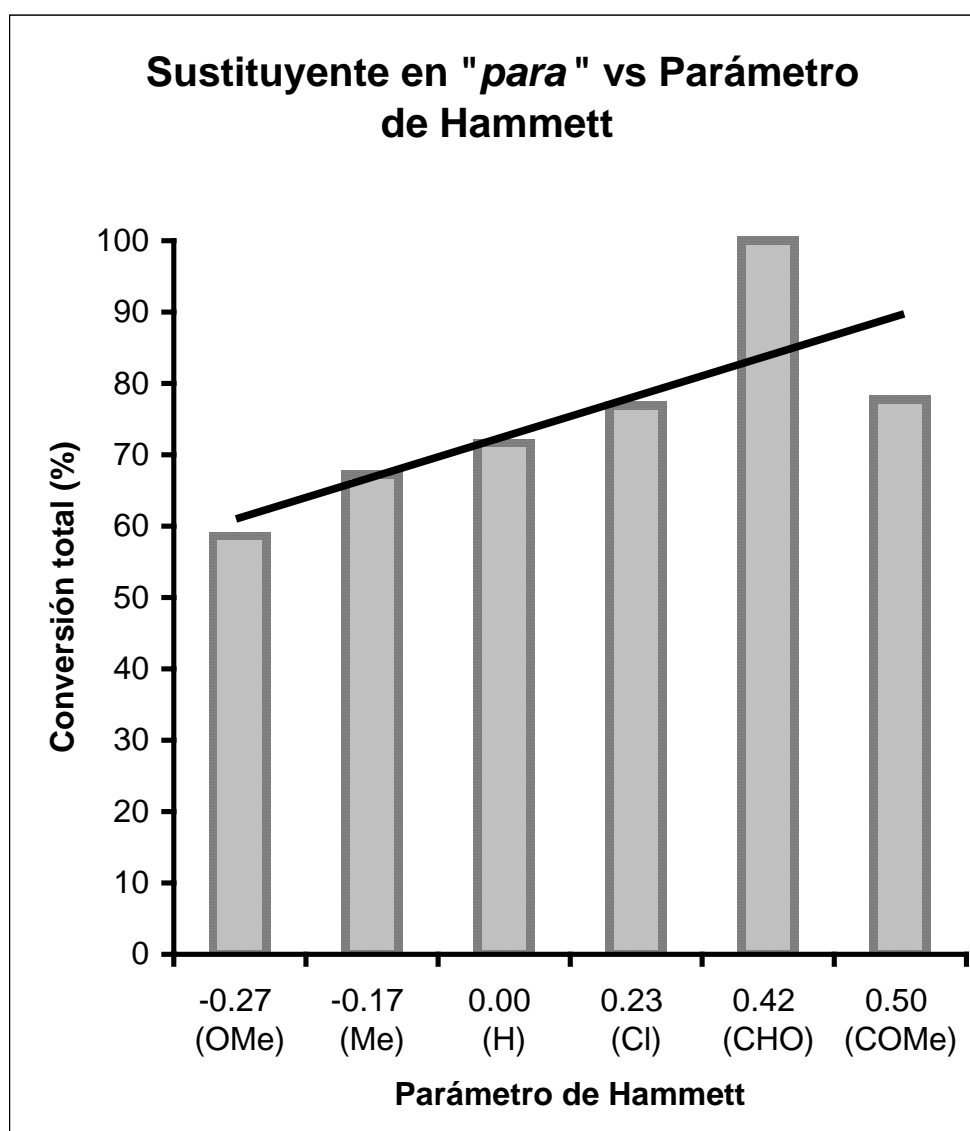
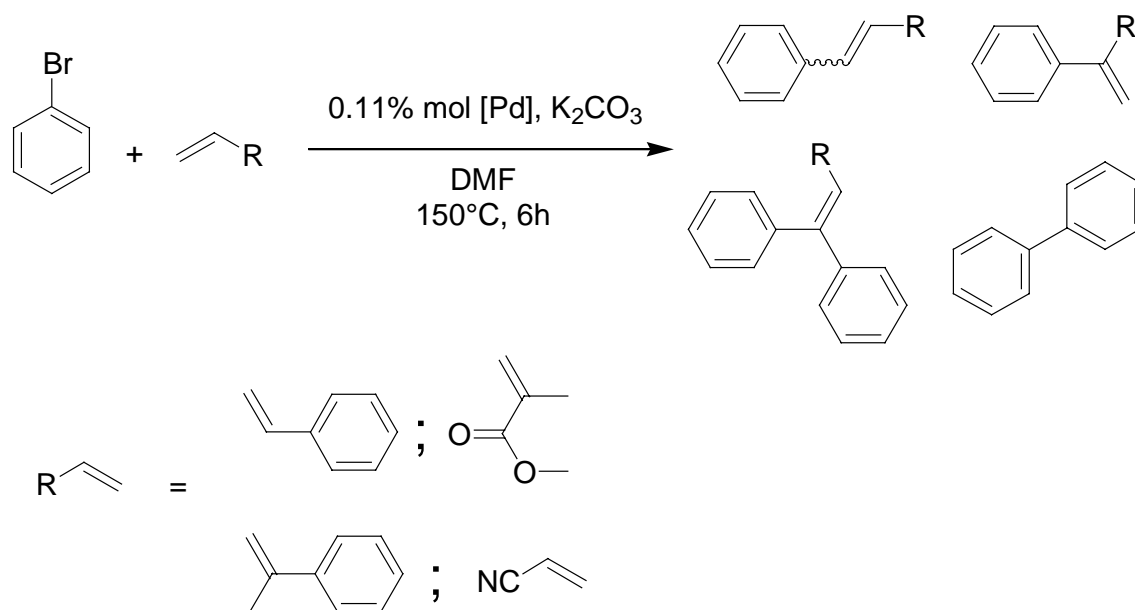


Gráfico 6.2.2.1 Efecto del sustituyente en *para* sobre la conversión total (%).

6.2.3 Reacción de fenilación de olefinas utilizando el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) como precursor catalítico.

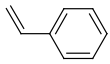
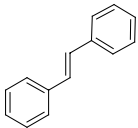

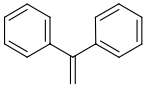
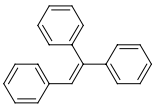
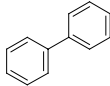
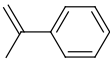
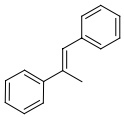
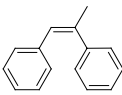
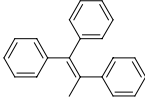
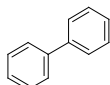
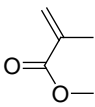
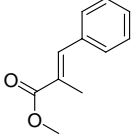
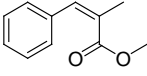
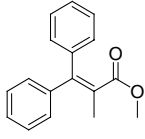
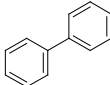

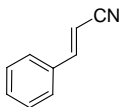
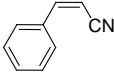
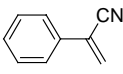
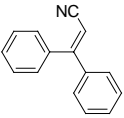
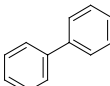
En esta reacción un átomo de hidrógeno vinílico fue reemplazado por un grupo arilo proveniente de bromobenceno de acuerdo al esquema 6.2.3.1.



Esquema 6.2.3.1 Reacción de fenilación de olefinas.

En la tabla 6.2.3.1 se muestran los productos obtenidos para cada una de las olefinas evaluadas. Los productos fueron identificados y cuantificados por técnicas de cromatografía de gases acoplada a masas y los rendimientos fueron calculados respecto a bromobenceno.

Tabla 6.2.3.1 Productos obtenidos para las diversas olefinas evaluadas. Los productos fueron identificados y cuantificados por CG acoplada a masas.

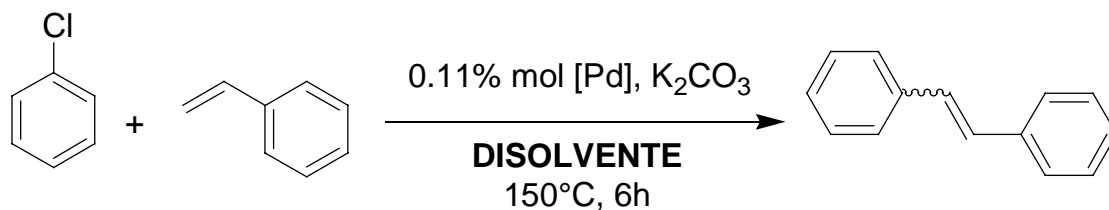
Sustrato	Producto (E)	Producto (Z)	Producto GEM	Producto de doble fenilación	Producto Bifenilo	% Conversión Total
	 62.8%	 6.9%	 0.6%	 0%	 0.6%	70.9%
	 33.7%	 20.8%	-----	 14.7%	 0%	69.2%
	 24.6%	 16.8%	-----	 27.6%	 1.2%	70.2%
	 0%	 0%	 0%	 0%	 0%	0%

Tal como se observa en la tabla 6.2.3.1, los sustratos vinílicos evaluados presentan rendimientos muy parecidos (en todos los casos alrededor del 70%), salvo para el acrilonitrilo, en donde no se observa la formación del producto de acoplamiento C-C. Un fenómeno importante de mencionar es que el producto de doble fenilación se favorece en el caso del α -metilestireno y el metacrilato de

metilo, en tanto que en el estireno no se observa la formación de este producto. Lo anterior implica que los producto de monofenilación están reingresando en el ciclo catalítico para dar lugar al producto de doble fenilación. En el caso del acrilonitrilo no se observa conversión alguna, esto puede deberse a que el grupo *ciano* se encuentra atrayendo muy fuertemente la densidad electrónica del doble enlace del acrilonitrilo, impidiendo de esta forma que ocurra la adición al centro metálico, y por tanto que se forme el producto de acoplamiento C-C.

6.2.4 Evaluación de la activación de clorobenceno en distintos disolventes utilizando el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) como precursor catalítico.

Dada la importancia comercial de promover la activación del enlace C-Cl del clorobenceno, se evaluó la reacción de Heck entre clorobenceno y estireno utilizando el compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) como precursor catalítico, de acuerdo al esquema 6.2.4.1. Los disolventes evaluados en dicha reacción fueron DMF (p.eb. = 153°C), DMA (p. eb. = 165°C), tolueno (p.eb. = 110.8°C) y dioxano (p. eb. = 102°C) (esquema 6.2.4.1).



DISOLVENTE = DMF, DMA, TOLUENO, DIOXANO

Esquema 6.2.4.1 Reacción de Heck entre clorobenceno y estireno en diversos disolventes.

En la tabla 6.2.4.1 se observan los resultados obtenidos. Como puede notarse, desafortunadamente no se observó la activación del clorobenceno con el presente sistema catalítico.

Tabla 6.2.4.1 Evaluación de la activación del clorobenceno. Los productos fueron determinados por cromatografía de gases acoplada a masas.

Disolvente	% Conversión total
DMF	Trazas
DMA	Trazas
TOLUENO	Trazas
DIOXANO	2%

Como puede notarse, el disolvente en el que se observó una pequeña conversión del clorobenceno fue en el dioxano, que es justamente el que menor punto de ebullición posee entre los disolventes evaluados.

CAPÍTULO 7
CONCLUSIONES

Conclusiones

- Se sintetizaron los compuestos $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**) y $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$ (**3**), a partir de reacciones de metátesis entre el compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) y las sales de plomo $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$ ($\text{SR}_F = \text{SC}_6\text{F}_5$ y $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$). Reacciones análogas con derivados monofluorados solo produjeron sustancias de naturaleza probablemente polimérica, insolubles, que no fue posible caracterizar.
- Se sintetizó el compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**), vía reacciones de sustitución a partir del compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**). Esta ruta de síntesis alterna requiere condiciones de reacción mucho más suaves que la reportada en la literatura^[33]. Además del inconveniente de usar compuestos de Pd(0).
- Se observó la ruptura del enlace Sb-C de la tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina promovida por PdCl₂, para dar lugar al paladaciclo $[\text{Pd}(\text{DMBA})(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**) y al producto inusual *ciclo*- $\{[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4][\text{PdCl}(\text{DMBA})]\text{SbO}\}_3$ (**6**).
- Se evaluó la capacidad de fenilación de estireno de los compuestos *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) y *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**), encontrándose que el compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) es más eficiente.
- Se llevó a cabo la evaluación de la actividad catalítica de los compuestos *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**), $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$

(2), $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2$ (3) y *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ (4) en la reacción de Heck entre estireno y yodobenceno, encontrándose que el mejor precursor catalítico es el compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (1).

- Se determinó que el compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (1) es un precursor catalítico eficiente en la reacción de Heck entre estireno y yodobenceno, y entre estireno y bromobenceno, pero es incapaz de activar clorobenceno bajo las condiciones de reacción evaluadas.

Capítulo 8

Procedimiento Experimental

8.1 Instrumentación.

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

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

Para el análisis de espectroscopía de infrarrojo se utilizó un equipo Nicolet-Magna 750 FT-IR utilizando la técnica de pastilla de KBr en un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} .

El análisis de cristalografía de rayos X fue realizada por el método de monocristal en un equipo de difracción BRUKER SMART APEX CCD.

Los análisis de mezclas de reacción obtenidos de los experimentos de catálisis se llevaron a cabo en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas AGILENT Technologies 6890N Network GC System – AGILENT Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector. Con una columna DB-1MS de 30m.

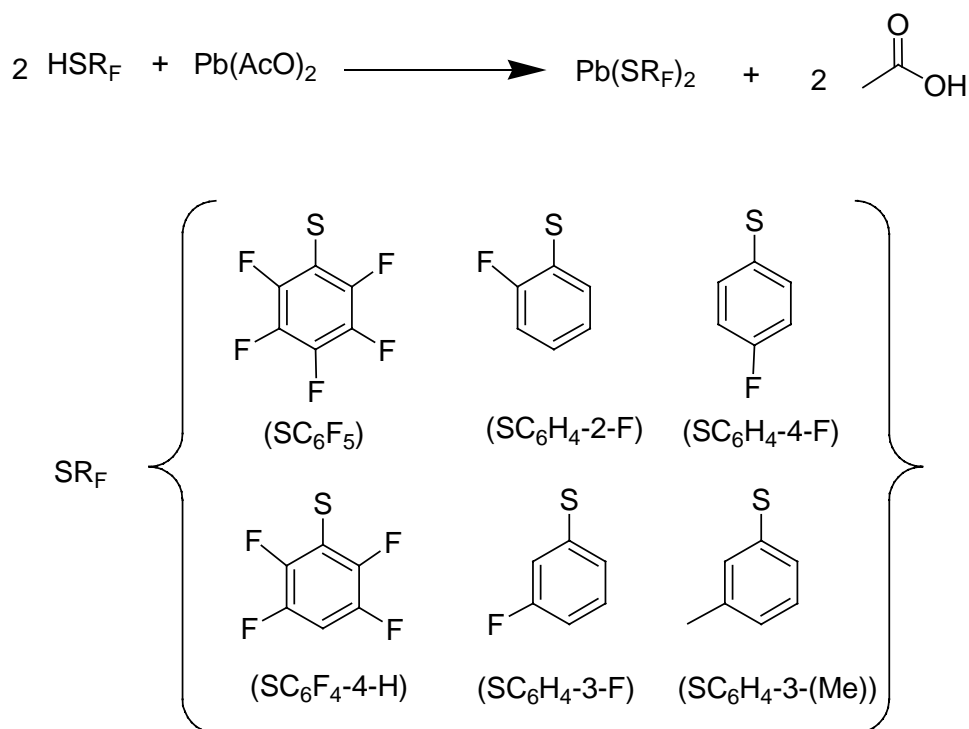
La determinación de los puntos de fusión se llevó a cabo en un equipo digital Melt-temp II Laboratory devices y éstos valores se reportan sin corrección.

8.2 Reactivos y Disolventes.

Todos los disolventes empleados: diclorometano, acetona, metanol y éter dietílico fueron secados y destilados bajo nitrógeno previamente a su uso, de acuerdo a los métodos descritos en la literatura ^[1].

Los compuestos PdCl₂, SbPh₃, SbCl₃, N,N-dimetil-bencil-amina y *n*-butil-litio fueron obtenidos de Aldrich & Chem Co y empleados tal cual se recibieron sin posterior purificación.

Las materias primas [Pb(SR_F)₂] fueron preparadas de acuerdo al esquema general:



Esquema 8.2.1 Esquema de síntesis de las materias primas tiofenolato de plomo.

Donde SR_F = (SC₆F₅, SC₆F₄-4-H, SC₆H₄-2-F, SC₆H₄-3-F, SC₆H₄-4-F, SC₆H₄-3-(Me)).

Las síntesis de estos compuestos se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento general:

En un matraz Schlenk que contenía 1 mol de acetato de plomo en agua destilada se adicionaron 2 moles del compuesto tiofenol (HSR_F). Se agitó por aproximadamente tres horas hasta la aparición de un precipitado, posteriormente se filtró y recristalizó de acetona.

8.3 Síntesis de compuestos.

8.3.1 Síntesis del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] (1).

Esta reacción fue llevada a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una línea doble de vacío (LDV). A una suspensión de PdCl₂ (746.5mg, 4.21mmol) en acetona (50 mL), se le adicionó una disolución de trifenilantimonio (3.761g, 0.0123mol) en éter dietílico (15 mL), la mezcla resultante fue agitada por aproximadamente 3 horas. Al cabo de este tiempo se obtuvo un sólido amarillo que fue filtrado al vacío y lavado con éter dietílico. El producto fue recristalizado de diclorometano y éter dietílico, obteniéndose 1.508g (38.72% de rendimiento en base a Pd) de un sólido amarillo, correspondiente al compuesto (1). El compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] (1) tiene un punto de fusión (descomposición) de 157-162 °C.

IR: ν (C-H, estiramiento) 3050.9 cm⁻¹, ν (C-C, aromático) 1559.94 cm⁻¹ y 1476.53 cm⁻¹. Espectro de masas: [M-Cl]⁺ en 889 m/z. RMN ¹H : δ (ppm) 6.57 (Ph-Pd, m, 3H), δ (ppm) 6.97 (Ph-Pd, m, 2H), δ (ppm) 7.25 – 7.41 (Ph-Sb, m,

30H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 123.026, 128.323, 128.942, 129.768, 131.268, 134.116, 136.345, 139.702.

8.3.2 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (**2**).

Esta reacción fue llevada a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una línea doble de vacío (LDV). A una disolución de *trans*- $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) (201.1mg, 0.2175 mmol) en diclorometano (25 mL), se le adicionó gota a gota una disolución de $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (67.3 mg, 0.1112 mmol) en diclorometano (25 mL) y se mantuvo por agitación 24 horas. Al cabo de este tiempo se observó la aparición de un sólido blanco (PbCl_2) suspendido en la disolución. Entonces la disolución fue filtrada a través de un colchón de celita[®]. El producto se obtuvo de la evaporación lenta del disolvente (diclorometano) de la disolución filtrada. El producto cristaliza como un sólido amarillo cristalino, obteniéndose 101.8 mg (63.6%) del correspondiente compuesto (**2**). El producto (**2**) tiene un fusión (descomposición) de 165 °C.

IR: ν (C-H, estiramiento) 3052.26 cm^{-1} , ν (C-C, aromático) 1565.66 cm^{-1} y 1482.44 cm^{-1} . Espectro de masas: $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{H}_5)(\text{SbPh}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]^+$ en m/z 922. RMN ^1H : δ (ppm) 6.3 (Ph-Pd, m, 6H), δ (ppm) 6.7 (Ph-Pd, m, 4H), δ (ppm) 7.14 – 7.33 (Ph-Sb, m, 30H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 122.11, 126.52, 126.54, 127.86, 127.96, 128.41, 128.57, 128.87, 129.70, 129.95, 130.08, 131.88, 132.07, 133.84, 133.99, 134.42, 134.59, 134.77, 136.26. RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) –126.68 (F *orto*,d, 2F), δ (ppm) –160.34 (F *para*, t, 1F), δ (ppm) –165.12 (F *meta*, t, 2F).

8.3.3 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**3**).

Esta reacción fue llevada a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una línea doble de vacío (LDV). A una suspensión $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (65.6 mg, 0.115 mmol) en diclorometano (25 mL), se le adicionó gota a gota una disolución de *trans*- $[\text{Pd}(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{SbPh}_3)_2]$ (**1**) (201.6mg, 0.218mmol) en diclorometano (25 mL) y se mantuvo con agitación por 24 horas. Al cabo de este tiempo se observó la aparición de un sólido blanco (PbCl_2) suspendido en la disolución. La disolución fue entonces filtrada a través de un colchón de celita[®]. El producto se obtuvo de la evaporación lenta del disolvente (diclorometano) de la disolución filtrada. El producto cristaliza como un sólido amarillo microcristalino, obteniéndose 93.5 mg (59.76%) del correspondiente compuesto (**3**). El compuesto (**3**) tiene un punto de fusión (descomposición) de 160 °C.

IR: ν (C-H, estiramiento) 3052.54 cm^{-1} , ν (C-C, aromático) 1565.57 cm^{-1} y 1484.65 cm^{-1} . Espectro de masas: $[\text{Pd}(\text{SbPh}_3)_3]^+$ en m/z 1165. RMN ^1H : $\delta(\text{ppm})$ 6.8 (Ph-Pd, m, 6H), $\delta(\text{ppm})$ 7.0 (Ph-Pd, m, 4H), $\delta(\text{ppm})$ 7.16 – 7.57 (Ph-Sb, m, 30H), $\delta(\text{ppm})$ 6.43-6.45 ($\text{SC}_6\text{F}_4\text{H-4}$, m, 2H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) 128.98, 129.60, 129.89, 132.0, 134.13, 135.0, 136.15. RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$: δ (ppm) – 126.9 (F *orto*, m, 2F), δ (ppm) –141.28 (F *meta*, m, 2F).

8.3.4 Reacción del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)] (1) y las sales de plomo tiofenolato [Pb(SR_F)₂]; donde SR_F = SC₆H₄-2-F, SC₆H₄-3-F, SC₆H₄-4-F, SC₆H₄-3-(Me).

Estas reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en una línea doble de vacío (LDV). A una disolución de la sal de plomo [Pb(SR_F)₂] (0.1 mmol) respectiva en diclorometano (25 mL), se le adicionó gota a gota una disolución de *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] (1) (0.2mmol) en diclorometano (25 mL) y se mantuvo por agitación 24 horas. Al cabo de este tiempo se observó la formación de un sólido café en todos los casos. Entonces la disolución fue filtrada al vacío obteniéndose un sólido café amorfo insoluble en diclorometano, cloroformo, acetona, metanol, etanol, tolueno, etc., y solo parcialmente soluble en DMSO y DMF caliente.

8.3.5 Síntesis del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂] (4).

A una disolución de *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] (I) (207.4 mg, 0.224 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂, se le adicionó gota a gota una disolución de trifenilfosfina (117.65 mg, 0.449 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂, la disolución se mantuvo en reflujo por 5 horas bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y el disolvente fue evaporado a presión reducida, observándose la formación de un sólido blanco-gris. Entonces el producto fue redisoluelto en 5 mL de diclorometano. La posterior adición de dietiléter (15 mL) da lugar a la formación de un sólido de color gris plateado, correspondiente al producto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂] (4). El producto fue filtrado al vacío y lavado con dietiléter. Rendimiento: 106 mg correspondiente al 63.6% (respecto al

compuesto **1**). El compuesto **4** tiene un punto de descomposición de 225-227°C.

Espectro de masas: $[M-Cl]^+$ en m/z 707. RMN 1H : δ (ppm) 7.3-7.59 (*o*-H_{P-Ph} y *p*-H_{P-Ph}, m), δ (ppm) 7.7-7.9 (*m*-H_{P-Ph}, m), δ (ppm) 6.72 – 6.75 (*o*-H_{Pd-Ph}, m), δ (ppm) 6.48 (*p*-H_{Pd-Ph}, t), δ (ppm) 6.34 (*m*-H_{Pd-Ph}, t). RMN ^{13}C $\{^1H\}$: δ (ppm) 122.0, 123.0, 127.9, 127.98, 128.06, 128.13, 129.71, 130.49, 134.61, 134.70, 134.78, 135.02, 135.1. RMN $^{31}P\{^1H\}$: δ (ppm) 24.0(s).

8.3.6 Síntesis del compuesto $[Pd(DMBA)(\mu-Cl)]_2$ (**5**).

A una suspensión de PdCl₂ (35 mg, 0.188 mmol) en acetona (10 mL) se le agregó una disolución de tris-(2-N,N-dimetilaminometil)fenilestibina (300mg, 0.572 mmol) en acetona (10 mL) y se mantuvo a reflujo por 5 horas bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo, la disolución se dejó enfriar y se filtró al vacío. La evaporación lenta de esta disolución dio como resultado la aparición de un sólido cristalino amarillo, correspondiente al producto $[Pd(DMBA)(\mu-Cl)]_2$ (**5**) y a pequeñas cantidades del compuesto *ciclo*- $\{[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4][PdCl(DMBA)]SbO_3\}_3$ (**6**), que cocrystaliza con el anterior. Rendimiento: 27 mg de compuesto (**5**). Punto de descomposición: 184-186°C.

Espectro de masas: $[M]^+$ en m/z 552. RMN 1H : δ (ppm) 7.14-7.56 (m, 4H), δ (ppm) 6.945-6.99 (m, 5H), δ (ppm) 6.84-6.89 (m, 3H , 6H), δ (ppm) 3.93 (s, CH₂, 2H); δ (ppm) 2.78 y 2.87 (d, N-CH₃, 6H). RMN $^{13}C\{^1H\}$: δ (ppm) 121.434, 124.728, 125.19, 132.268, 133.033, 133.541, 146.897 (aromáticos); δ (ppm) 52.611, 52.893 (d, CH₃); δ (ppm) 73.275, 73.422 (d, CH₂).

8.4 Catálisis.

8.4.1 Reacción de *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) y *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂] (4) con estireno.

8.4.1.1 Preparación de la disolución de estireno en DMF 0.056M.

En un matraz aforado de 25 mL, 1 mL de estireno ($\delta=0.906\text{g/cc}$, 8.699 mmol) fue llevado a la marca del aforo con DMF. De esta disolución (0.348M) fueron tomados 0.32 mL y aforados a 2 mL con DMF. De esta forma se obtuvo una disolución final con una concentración 0.056M de estireno en DMF.

8.4.1.2 Reacción de *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) con estireno a 150°C.

En un tubo Schlenk de 25 mL, que contenía 11.8 mg (0.11 mmol) de Na₂CO₃, fue agregada una disolución del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) (51.5 mg, 0.056 mmol) en DMF (4.5 mL), posteriormente se adicionó 1 mL de una disolución de estireno en DMF 0.056 M. El tubo es entonces sellado y sumergido en un baño de aceite a 150°C por 2 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo, el tubo se enfría a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se filtra, de la disolución resultante se toma una alícuota que fue inyectada al equipo de cromatografía de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

8.4.1.3 Reacción de *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(PPh₃)₂] (4) con estireno a 150°C.

El procedimiento para esta reacción es idéntico al empleado para el compuesto (1). Cantidades: 11.8 mg (0.11 mmol) de Na₂CO₃, *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(PPh₃)₂] (4) (40.9 mg, 0.056 mmol) en DMF (4.5 mL), 1 mL de una disolución de estireno en DMF 0.056 M.

8.4.1.4 Reacción de *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) con estireno a 80°C.

El procedimiento experimental es exactamente igual al descrito en la sección 8.4.1.2, salvo que la reacción fue llevada a cabo a 80°C por 3 horas.

8.4.1.5 Reacción de *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) con estireno a 40°C.

El procedimiento experimental es exactamente igual al descrito en la sección 7.4.1.2, salvo que la reacción fue llevada a cabo a 40°C por 3 horas.

8.4.2.1 Preparación de la disolución de estireno en DMF 0.473 M

En un matraz aforado de 25 mL, 1.36 mL de estireno ($\delta=0.906\text{g/cc}$, 0.0118 mol) fue llevado a la marca del aforo con DMF. De esta forma se obtuvo una disolución final con una concentración 0.473 M de estireno en DMF.

8.4.2 Reacción entre trifenilantimonio y estireno en presencia de PdCl₂.

En un tubo Schlenk de 25 mL, fue agregada una mezcla de trifenilestibina (384.3 mg, 1.088 mmol) y cloruro de paladio (II) (8.4 mg, 0.0474 mmol) en DMF (2 mL), posteriormente se adicionó 2 mL de una disolución de estireno en DMF 0.473 M (0.946 mmol de estireno). El tubo es entonces sellado y sumergido en

un baño de aceite a 150°C por 3 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo, el tubo se enfría a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se filtra, de esta disolución se toma entonces una alícuota que fue inyectada al equipo de cromatografía de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

8.4.3 Reacción entre yodobenceno y estireno en presencia de los compuestos 1, 2, 3 y 4.

En un tubo schlenk de 25 mL, que contenía 0.81 g (7.64 mmol) de Na₂CO₃, fue agregada una mezcla de reacción del catalizador (0.11% mol, 5.41x10⁻³mmol), yodobenceno (0.55 mL, 4.9 mmol) y estireno (0.56 mL, 4.9 mmol) en DMF (3 mL). El tubo es entonces sellado y sumergido en un baño de aceite a 150°C por 6 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo, el tubo se enfría a temperatura ambiente y la mezcla de reacción filtra para separar las partículas sólidas, de esta disolución se toma entonces una alícuota que fue inyectada al equipo de cromatografía de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

8.4.4 Evaluación del efecto de las bases en la reacción entre bromobenceno y estireno en presencia del compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) .

En un tubo schlenk de 25 mL, que contenía 156% mol (7.64 mmol) de BASE, fue agregada una mezcla de reacción del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) (5.0 mg, 5.41x10⁻³mmol), bromobenceno (0.52 mL,

4.9 mmol) y estireno (0.56 mL, 4.9 mmol) en DMF (3 mL). El tubo es entonces sellado y sumergido en un baño de aceite a 150°C por 6 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo, el tubo se enfría a temperatura ambiente y la mezcla de reacción es filtrada, entonces de esta disolución se toma una alícuota que fue inyectada al equipo de cromatografía de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

8.4.5 Reacción entre estireno y 4-Br-Arilo en presencia del compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) .

En un tubo schlenk de 25 mL, que contenía 1.06 g (7.64 mmol) de K₂CO₃, fue agregada una mezcla de reacción del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) (5.0 mg, 5.41x10⁻³mmol), 4-bromo-Arilo (4.9 mmol) y estireno (0.56 mL, 4.9 mmol) en DMF (3 mL). El tubo es entonces sellado y sumergido en un baño de aceite a 150°C 6 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo, el tubo se enfría a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se filtra, de esta disolución se toma entonces una alícuota que fue inyectada al equipo de cromatografía de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

8.4.6 Reacción entre bromobenceno y derivados vinílicos en presencia del compuestos *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (I).

En un tubo schlenk de 25 mL, que contenía 1.06 g (7.64 mmol) de K₂CO₃, fue agregada una mezcla de reacción del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1) (5.0 mg, 5.41x10⁻³mmol), bromobenceno (0.52 mL,

4.9 mmol) y sustrato vinílico (4.9 mmol) en DMF (3 mL). El tubo es entonces sellado y sumergido en un baño de aceite a 150°C por 6 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo, el tubo se enfría a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se filtra, de esta disolución se toma entonces una alícuota que fue inyectada al equipo de cromatografía de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

8.4.7 Reacción entre clorobenceno y estireno, en distintos disolvente, en presencia del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (1**).**

En un tubo schlenk de 25 mL, que contenía 1.06 g (7.64 mmol) de K₂CO₃, fue agregada una mezcla de reacción del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] (**1**) (5.0 mg, 5.41x10⁻³mmol), clorobenceno (0.50 mL, 4.9 mmol) y estireno (0.56 mL, 4.9 mmol) en 3 mL de disolvente (DMA, DMF, TOLUENO y DIOXANO). El tubo es entonces sellado y sumergido en un baño de aceite a 150°C por 6 horas, bajo agitación vigorosa. Una vez transcurrido este tiempo, el tubo se enfría a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se filtra, de esta disolución se toma entonces una alícuota que fue inyectada al equipo de cromatografía de gases acoplado a masas para la determinación y cuantificación de los productos obtenidos.

Bibliografía

1. R.S. Barbiéri, C.R. Bellato and A.C. Massabni, *Transition Metal Chemistry*, 2005, **30**, 217.
2. C. Lowig, E. Schweizer, *Liebigs Ann. Chem.*, 1850, **75**, 315.
3. K. Matoba, S. Motofusa, C. S. Cho, K. Ohe and S. Uemura, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **574**, 3.
4. D.V. Moiseev, V.A. Morugova, A.V. Gushchin, A. S. Shavirin, Y.A. Kursky and V.A. Dodonov, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 731.
5. D.V. Moiseev, A.V. Gushchin, A. S. Shavirin, Y.A. Kursky and V.A. Dodonov, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **667**, 176.
6. G.C. Wang, J. Xiao, L. Yu, J.S. Li, J.R. Cui, R.Q. Wang and F.X. Ran, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 1631.
7. A. Montes, R.D.W. Kemmitt, J. Fawcett and D.R. Russell. *J. Organomet. Chem.*, 1997, **528**, 59.
8. R. Cini, G. Giorgi and L. Pasquini, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **196**, 7.
9. J.L. Wardell, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W. Abel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 681.
10. a) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 4a edición, Editorial Limusa, México, 1988, pp 533-541; b) Chang R., *Química*, Sexta edición, Ed. McGraw Hill, México, 1999, pag. 299.
11. A. Salzer and C. Elschenbroich, *Organometallics: A Concise Introduction*, 2nd edition, VCH Publishers Inc., NY (USA), 1992, pp. 11, 410.

12. H. Kwart and K. King, *d-Orbital in the Chemistry of Silicon, phosphorous and Sulfur*, Springer-Verlag, 1977.
13. Y.H. Liu, X.L. Liu, X.Y. Lei, L. Liu and Y. P. Wang, *Yingyoung Huaxue*, 2001, **18 (2)**, 146; *Chemical Abstracts*, 2001, **134**, 341802x.
14. P. Sharma, A. Cabrera, J.L. Arias, R. Le Legadec, R.L Manzo and M. Sharma, *Main Group Met. Chem.*, 1999, **22**, 95.
15. R.M. Gómez, P. Sharma, J.L. Arias, J. F. Pérez, L. Velasco and A. Cabrera, *Molecular Catálisis (A)*, 2001, **170**, 271.
16. (a) J.W. Burton, in: I. Fleming (Ed.), *Science of Synthesis*, vol. 4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2002, pp. 53-75; (b) N.C. Norman (Ed.), *Chemistry of arsenic, antimony and bismuth*, Blackie Academic and Professional, London, 1998.
17. (a) C.S. Cho, K. Tanabe, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, 1994, **35**, 1275; (b) C.S. Cho, S. Motofusa, K. Ohe, S. Uemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1996, **69**, 2341.
18. N. Kakusawa, K. Kouichiro and J. Kurita, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 2956.
19. R. Redón, H. Torrens, Z. Wang, and D. Morales, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **654**, 1618.
20. D. Swenson, N.C. Baenzinger, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 1933.
21. S.D. Killops and S.A.R. Knox, *J.C.S. Dalton*, 1978, 1260; N.G. Connelly and G.A. Johnson, *J.C.S. Dalton*, 1978, 1375.

22. K. Prout, S.R. Critchley and G.V. Rees, *Acta Crystallog. Sect. B.*, 1974, **30**, 2305.
23. M. Roundhill, *Comprehensive Coordination Chemistry*, (Editor Wilkinso G.), Vol. 5, Cap. 52, Pergammon Press, Oxford, 1982, p. 351.
24. B. Rauchfuss, M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **97**, 3386.
25. G.W. Parshall, *Organometallics*, 1987, **6**, 687.
26. D. Morales-Morales, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 2004, **48**, 338.
27. Ei-ichi Negishi and A. de Meijere (eds.), *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Vol.1, Wiley-Interscience, 2002, p. 1211.
28. C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 314.
29. a) D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung and C.M. Jensen, *Chem. Commun.*, 2000, 1619 ; b) D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redón, R.E. Cramer and C.M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **300-302**, 958.
30. N. T. S. Phan, M.V.D. Sluys and C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 609.
31. C. Hansch, A. Leo and R.W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 165.
32. R.M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, 5^a. ed., Wiley, New York.
33. Herrmann W.A., Broßmer C., Priermeier T. and Öfele K., *Journal of Organometallic Chemistry*, 1994, **481**, 97.
34. *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*, Edited by Quin L.D. and Verkade J.G., WILEY-VCH, 1994, p. 204.

35. P. Sharma, D. Castillo, N. Rosas, A. Cabrera, E. Gómez, A. Toscano, F. Lara, S. Hernández and G. Espinosa,, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2004, **689**, 2593.
36. A. Mentés, R.D.W. Kemmitt, J. Fawcett and D.R. Russell, *Journal of Molecular Structure*, 2004, **693**, 241.
37. D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, *Purification of laboratory chemicals*, Third edition, Pergamon press, England, 1988, pp. 68, 290.
38. Oster S.S. and Jones W.D., *Inorganica Chimica Acta*, 2004,**357**,1836.
39. L. M. Opris, A. Silvestru, C. Silvestru, H.J. Breunig and E. Lork, *J.C.S. Dalton*, 2004, 3575.
40. THE MERCK INDEX OF CHEMICALS AND DRUGS. Published by Merck and Co., Inc., Seventh Edition, USA (1960).

APÉNDICE

Apéndice A. Caracterización del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] (1).

A.1 Espectroscopia de infrarrojo

El espectro de infrarrojo del compuesto *trans*-[Pd(Ph)(Cl)(SbPh₃)₂] (1) se presenta en la figura A.1.1. En él se identifican principalmente las bandas correspondientes a los grupos aromáticos del compuesto. Se observan las bandas características a la vibración C-H (estiramiento) en 3050.9 cm⁻¹. Las bandas en 1959.17cm⁻¹ y 1817.66 cm⁻¹ (sobretonos) y las bandas en 731.05 cm⁻¹ y 693.09 cm⁻¹ (torsión fuera del plano), son todas características de un grupo aromático monosustituido [32]. También pueden notarse las bandas correspondientes a la vibración C-C (insaturado) en 1559.94 cm⁻¹ y 1476.53 cm⁻¹.

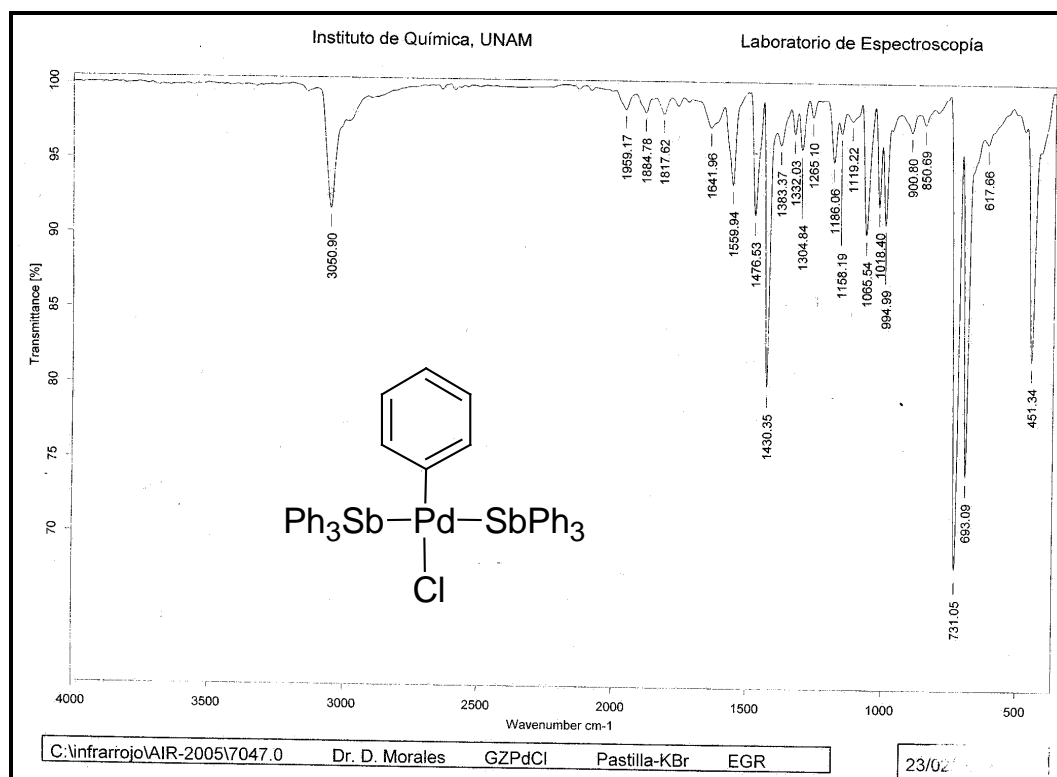


Figura A.1.1 Espectro infrarrojo del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂](1) obtenido por la técnica de pastilla en KBr.

A.2 Espectrometría de masas FAB⁺

En el espectro de masas obtenido por la técnica de FAB⁺ es posible identificar el fragmento correspondiente a la pérdida del grupo cloro del compuesto **1**, localizado en 889 m/z. El espectro de masas del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] se muestra en la figura A.2.1. En la tabla A.2.1 se muestran los fragmentos más importantes junto con su relación masa / carga (m/z).

Tabla A.2.1 Relación de fragmentos más importantes observados en el espectro de masas FAB⁺.

Relación <i>m/z</i>	Fragmento correspondiente	Grupos perdidos
889	[PdPh(SbPh ₃) ₂] ⁺	Cl
812	[PdPh(SbPh ₃)(SbPh ₂)] ⁺	Cl, Ph
535	[PdPh(SbPh ₃)] ⁺	Cl, SbPh ₃
383	[PdPh(SbPh)] ⁺	Cl, SbPh ₃ , 2 Ph
305	[PdPhSb] ⁺	Cl, SbPh ₃ , 3 Ph

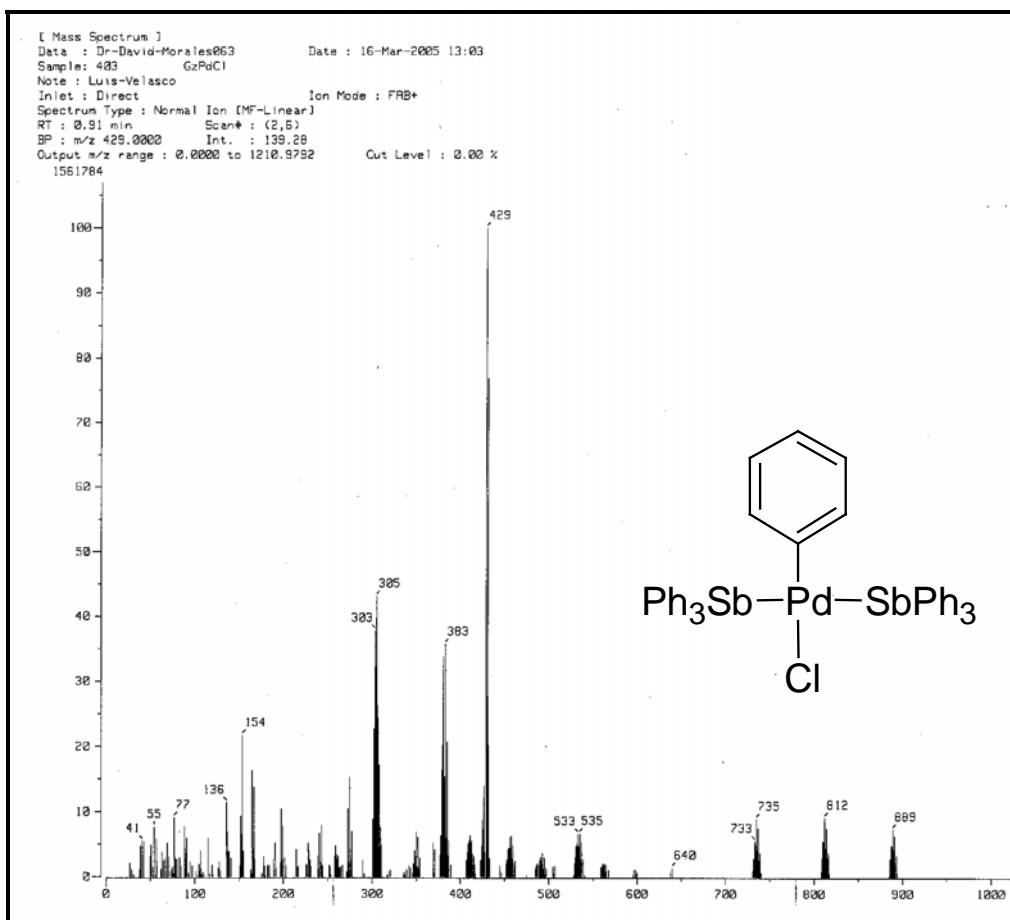


Figura A.2.1 Espectro de masas del compuesto 1 obtenido por la técnica de FAB⁺

A.3 Resonancia magnética nuclear de ¹H

El espectro de resonancia magnética nuclear de ¹H del compuesto *trans*-[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂] se muestra en la figura A.3. En él es posible observar un multiplete con un desplazamiento químico de 6.57 ppm, que corresponde a los protones aromáticos del fenilo unido al centro metálico (Ph-Pd) y que integra para 3 hidrógenos, asimismo se observa otro multiplete con un desplazamiento químico de 6.97 ppm, que de igual manera corresponde a los protones aromáticos del fenilo unido al centro metálico de paladio (Ph-Pd), este multiplete integra para 2 hidrógenos. Entre 7.25 ppm y 7.41 ppm puede observarse un multiplete que

corresponde a los protones aromáticos de la trifenilestibina (Ph-Sb), y que integra para 30 hidrógenos. También se observa el desplazamiento químico para el cloroformo deuterado en 7.27 ppm .

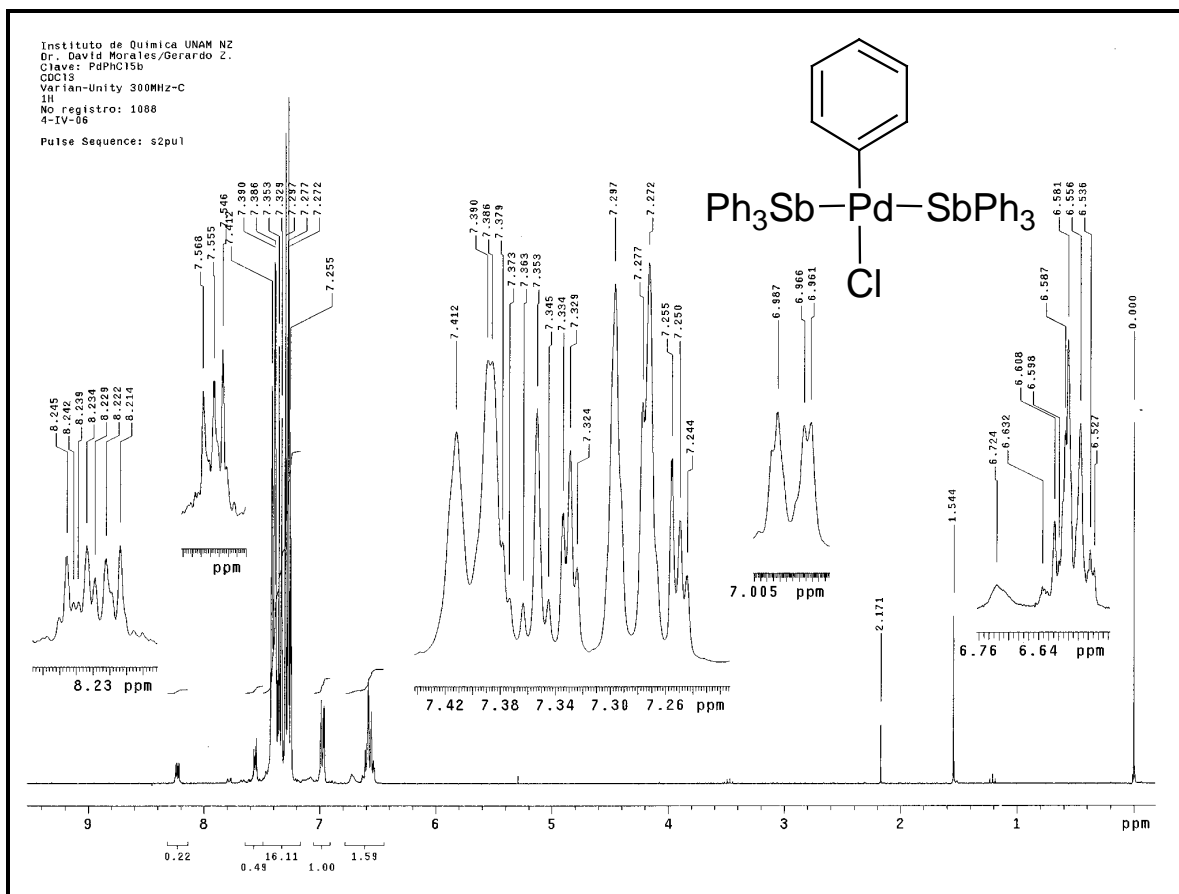


Figura A.3 Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 300 MHz; del producto *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{SbPh}_3)_2]$ (1).

**Apéndice B. Datos cristalográficos del compuesto *trans*-
[Pd(Cl)(Ph)(SbPh₃)₂](1).**

Table 1. Crystal data and structure refinement for 129mmd04.

Identification code	129mmd04
Empirical formula	C42 H35 Cl Pd Sb2
Formula weight	925.05
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions deg. 94.8150(10) deg. deg.	a = 16.5597(8) Å alpha = 90 b = 11.1743(6) Å beta = c = 19.9478(10) Å gamma = 90
Volume	3678.2(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.670 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.043 mm ⁻¹
F(000)	1808
Crystal size	0.30 x 0.28 x 0.28 mm
Theta range for data collection	2.05 to 25.00 deg.
Index ranges 23<=l<=23	-19<=h<=19, -13<=k<=13, -
Reflections collected	14686
Independent reflections	3240 [R(int) = 0.0426]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.6422 and 0.5710
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3240 / 0 / 210

Goodness-of-fit on F^2 1.003

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0327$, $wR_2 = 0.0694$

R indices (all data) $R_1 = 0.0402$, $wR_2 = 0.0727$

Largest diff. peak and hole 0.555 and $-0.470 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 129mmd04. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sb(1)	3956(1)	6974(1)	1484(1)	52(1)
Pd(1)	5000	6803(1)	2500	49(1)
Cl(1)	5000	4679(1)	2500	81(1)
C(1)	3195(2)	5503(3)	1187(2)	55(1)
C(2)	3011(2)	4670(4)	1666(2)	66(1)
C(3)	2488(3)	3754(4)	1497(2)	80(1)
C(4)	2147(3)	3627(4)	859(3)	83(1)
C(5)	2330(3)	4425(4)	381(2)	80(1)
C(6)	2847(2)	5384(4)	539(2)	68(1)
C(7)	3062(2)	8347(4)	1456(2)	58(1)
C(8)	2247(3)	8080(4)	1408(2)	76(1)
C(9)	1677(3)	8978(5)	1419(2)	91(2)
C(10)	1914(3)	10138(5)	1483(2)	89(2)
C(11)	2725(3)	10425(4)	1526(2)	85(1)
C(12)	3289(3)	9525(4)	1513(2)	71(1)
C(13)	4520(2)	7314(3)	583(2)	56(1)
C(14)	4351(4)	8306(4)	195(2)	99(2)
C(15)	4753(5)	8516(5)	-371(3)	126(2)
C(16)	5298(4)	7743(6)	-568(3)	100(2)
C(17)	5472(3)	6747(5)	-195(3)	96(2)
C(18)	5086(2)	6532(4)	389(2)	74(1)
C(19)	5000	8619(5)	2500	53(1)
C(20)	5469(3)	9247(4)	2080(2)	75(1)
C(21)	5474(4)	10481(5)	2094(3)	107(2)
C(22)	5000	11087(8)	2500	126(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 129mmd04.

Sb(1)-C(1)	2.127(4)
Sb(1)-C(13)	2.128(4)
Sb(1)-C(7)	2.130(4)
Sb(1)-Pd(1)	2.5572(2)
Pd(1)-C(19)	2.029(5)
Pd(1)-Cl(1)	2.3729(15)
Pd(1)-Sb(1)#1	2.5572(2)
C(1)-C(6)	1.375(5)
C(1)-C(2)	1.387(5)
C(2)-C(3)	1.365(6)
C(3)-C(4)	1.354(6)
C(4)-C(5)	1.358(6)
C(5)-C(6)	1.392(6)
C(7)-C(12)	1.372(5)
C(7)-C(8)	1.377(6)
C(8)-C(9)	1.379(6)
C(9)-C(10)	1.357(6)
C(10)-C(11)	1.376(6)
C(11)-C(12)	1.375(5)
C(13)-C(18)	1.361(5)
C(13)-C(14)	1.368(6)
C(14)-C(15)	1.379(7)
C(15)-C(16)	1.333(7)
C(16)-C(17)	1.356(7)
C(17)-C(18)	1.397(6)
C(19)-C(20)#1	1.382(5)
C(19)-C(20)	1.382(5)
C(20)-C(21)	1.380(6)
C(21)-C(22)	1.355(7)
C(22)-C(21)#1	1.355(7)
C(1)-Sb(1)-C(13)	101.18(14)
C(1)-Sb(1)-C(7)	98.88(15)
C(13)-Sb(1)-C(7)	101.65(15)
C(1)-Sb(1)-Pd(1)	120.61(10)
C(13)-Sb(1)-Pd(1)	111.56(10)
C(7)-Sb(1)-Pd(1)	119.84(10)
C(19)-Pd(1)-Cl(1)	180.000(1)
C(19)-Pd(1)-Sb(1)#1	85.706(10)
Cl(1)-Pd(1)-Sb(1)#1	94.294(10)
C(19)-Pd(1)-Sb(1)	85.706(10)
Cl(1)-Pd(1)-Sb(1)	94.294(10)
Sb(1)#1-Pd(1)-Sb(1)	171.412(19)
C(6)-C(1)-C(2)	119.0(4)
C(6)-C(1)-Sb(1)	121.9(3)
C(2)-C(1)-Sb(1)	119.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.2(4)
C(4)-C(3)-C(2)	121.1(5)
C(3)-C(4)-C(5)	119.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)	121.0(4)
C(1)-C(6)-C(5)	119.2(4)
C(12)-C(7)-C(8)	118.3(4)

C(12)-C(7)-Sb(1)	120.2(3)
C(8)-C(7)-Sb(1)	121.4(3)
C(7)-C(8)-C(9)	120.6(4)
C(10)-C(9)-C(8)	120.2(5)
C(9)-C(10)-C(11)	120.1(5)
C(12)-C(11)-C(10)	119.3(5)
C(7)-C(12)-C(11)	121.4(4)
C(18)-C(13)-C(14)	118.2(4)
C(18)-C(13)-Sb(1)	119.1(3)
C(14)-C(13)-Sb(1)	122.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.7(5)
C(16)-C(15)-C(14)	121.1(5)
C(15)-C(16)-C(17)	119.2(5)
C(16)-C(17)-C(18)	120.5(5)
C(13)-C(18)-C(17)	120.1(4)
C(20)#1-C(19)-C(20)	119.0(5)
C(20)#1-C(19)-Pd(1)	120.5(3)
C(20)-C(19)-Pd(1)	120.5(3)
C(21)-C(20)-C(19)	119.8(5)
C(22)-C(21)-C(20)	120.6(6)
C(21)#1-C(22)-C(21)	120.1(8)

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 129mmd04.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	48(1)	59(1)	48(1)	-2(1)	-6(1)	4(1)
Pd(1)	42(1)	56(1)	47(1)	0	-2(1)	0
Cl(1)	57(1)	60(1)	123(1)	0	-5(1)	0
C(1)	48(2)	63(2)	52(2)	-11(2)	-7(2)	5(2)
C(2)	66(3)	74(3)	58(2)	-4(2)	-4(2)	0(2)
C(3)	73(3)	76(3)	90(3)	2(3)	2(3)	-8(3)
C(4)	70(3)	76(3)	101(4)	-16(3)	-11(3)	-8(2)
C(5)	72(3)	94(3)	68(3)	-22(3)	-21(2)	2(3)
C(6)	67(3)	75(3)	60(3)	-2(2)	-9(2)	4(2)
C(7)	53(2)	73(3)	47(2)	-5(2)	-2(2)	11(2)
C(8)	57(3)	89(3)	83(3)	-13(2)	4(2)	11(2)
C(9)	53(3)	124(4)	95(4)	-16(3)	0(2)	23(3)
C(10)	81(4)	111(4)	72(3)	-2(3)	-2(3)	42(3)
C(11)	90(4)	78(3)	85(3)	-5(2)	-7(3)	28(3)
C(12)	66(3)	76(3)	70(3)	3(2)	-3(2)	14(2)
C(13)	53(2)	63(2)	52(2)	1(2)	0(2)	-2(2)
C(14)	138(5)	93(3)	69(3)	16(3)	32(3)	36(3)
C(15)	204(7)	98(4)	82(4)	17(3)	50(4)	22(5)

C(16)	104(4)	125(5)	74(4)	-8(3)	27(3)	-26(4)
C(17)	63(3)	128(5)	99(4)	-29(3)	20(3)	13(3)
C(18)	60(3)	77(3)	85(3)	0(2)	9(2)	12(2)
C(19)	46(3)	52(3)	59(3)	0	-9(2)	0
C(20)	73(3)	72(3)	78(3)	16(2)	-9(2)	-14(2)
C(21)	119(5)	90(4)	107(5)	37(3)	-26(4)	-31(4)
C(22)	155(10)	68(5)	142(9)	0	-70(7)	0

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 129mmd04.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3244	4736	2105	80
H(3)	2363	3208	1824	96
H(4)	1791	3000	750	100
H(5)	2106	4328	-59	95
H(6)	2956	5939	211	82
H(8)	2080	7287	1369	92
H(9)	1128	8788	1382	109
H(10)	1528	10739	1499	106
H(11)	2889	11220	1563	102
H(12)	3837	9720	1543	86
H(14)	3960	8846	315	118
H(15)	4642	9210	-620	151
H(16)	5556	7885	-957	120
H(17)	5852	6203	-329	115
H(18)	5215	5853	646	89
H(20)	5781	8838	1788	90
H(21)	5805	10901	1823	129
H(22)	5000	11919	2500	151

Apéndice C. Datos cristalográficos del compuesto [Pd(Ph)(SbPh₃)(μ -SC₆F₅)₂]

(2).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 156mmd04.

Identification code	156MMD04
Empirical formula	C60 H40 F10 Pd2 S2 Sb2
Formula weight	1471.34
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 13.7530(8) Å alpha =
72.087(1) deg.	b = 13.9324(8) Å beta =
71.440(1) deg.	c = 16.783(1) Å gamma =
67.580(1) deg.	
Volume	2753.9(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.774 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.761 mm ⁻¹
F(000)	1432
Crystal size	0.188 x 0.132 x 0.092 mm
Theta range for data collection	1.31 to 30.11 deg.
Index ranges	-19<=h<=19, -19<=k<=14, -
23<=l<=23	
Reflections collected	24022
Independent reflections	15840 [R(int) = 0.0401]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.8611 and 0.7293
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters 15840 / 0 / 685

Goodness-of-fit on F² 1.006

Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0471, wR2 = 0.0791

R indices (all data) R1 = 0.1030, wR2 = 0.1112

Largest diff. peak and hole 0.849 and -0.503 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for 156mmd04. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	4561(1)	6011(1)	3091(1)	46(1)
Pd(2)	6109(1)	3642(1)	2568(1)	46(1)
Sb(1)	2702(1)	6830(1)	3939(1)	50(1)
Sb(2)	7655(1)	2833(1)	1434(1)	51(1)
S(1)	6323(1)	5369(1)	2240(1)	50(1)
S(2)	5024(1)	4181(1)	3865(1)	52(1)
F(1)	4885(3)	5595(4)	1090(2)	88(1)
F(2)	4843(5)	6781(5)	-478(3)	129(2)
F(3)	6250(5)	7896(4)	-1255(3)	140(2)
F(4)	7644(5)	7855(5)	-425(3)	154(3)
F(5)	7699(4)	6678(4)	1146(3)	108(2)
F(6)	4374(5)	2852(4)	5562(3)	125(2)
F(7)	2729(5)	2066(4)	6127(4)	203(4)
F(8)	1470(5)	2381(5)	5026(5)	216(4)
F(9)	1887(4)	3497(5)	3353(5)	170(3)
F(10)	3460(3)	4366(4)	2842(3)	88(1)
C(1)	6301(5)	6090(5)	1174(4)	53(2)
C(2)	5588(6)	6149(6)	725(4)	59(2)
C(3)	5543(7)	6764(7)	-74(5)	80(2)
C(4)	6247(9)	7326(7)	-450(5)	92(3)
C(5)	6968(8)	7312(7)	-61(5)	93(3)
C(6)	6980(6)	6695(6)	744(5)	70(2)
C(7)	3946(6)	3650(5)	4181(4)	61(2)
C(8)	3751(7)	3031(6)	5027(5)	83(3)
C(9)	2906(10)	2598(8)	5304(8)	121(5)
C(10)	2289(9)	2791(9)	4738(12)	141(7)
C(11)	2476(7)	3376(8)	3905(8)	106(4)
C(12)	3286(6)	3827(6)	3616(6)	71(2)
C(13)	2302(5)	8178(5)	4458(4)	51(2)
C(14)	1562(6)	8280(6)	5221(4)	71(2)
C(15)	1207(6)	9180(6)	5548(4)	75(2)
C(16)	1610(6)	9985(6)	5099(5)	72(2)
C(17)	2340(6)	9933(6)	4319(5)	76(2)
C(18)	2702(5)	9008(5)	4001(4)	66(2)
C(19)	2015(5)	5852(5)	5037(4)	50(2)
C(20)	2548(6)	5264(6)	5711(5)	69(2)

C(21)	2095(7)	4638(6)	6442(4)	80(2)
C(22)	1131(7)	4556(7)	6516(5)	78(2)
C(23)	595(6)	5097(7)	5877(5)	83(2)
C(24)	1015(5)	5735(6)	5140(4)	64(2)
C(25)	1482(5)	7404(5)	3210(4)	53(2)
C(26)	620(6)	8336(6)	3274(4)	74(2)
C(27)	-165(6)	8689(7)	2812(5)	88(3)
C(28)	-75(7)	8088(7)	2273(5)	83(2)
C(29)	741(7)	7171(7)	2191(5)	80(2)
C(30)	1515(6)	6842(6)	2643(4)	69(2)
C(31)	7873(5)	1495(5)	967(4)	55(2)
C(32)	8341(7)	1464(6)	127(5)	92(3)
C(33)	8538(8)	565(8)	-172(5)	115(4)
C(34)	8219(7)	-255(7)	324(6)	96(3)
C(35)	7727(6)	-229(6)	1154(6)	85(3)
C(36)	7549(5)	647(6)	1478(5)	72(2)
C(37)	8091(6)	3839(5)	230(4)	57(2)
C(38)	7393(6)	4301(6)	-291(4)	72(2)
C(39)	7657(8)	4975(7)	-1064(5)	87(3)
C(40)	8621(10)	5170(7)	-1276(5)	101(3)
C(41)	9319(8)	4703(8)	-769(6)	108(3)
C(42)	9069(7)	4043(7)	-3(5)	84(3)
C(43)	9068(5)	2354(5)	1886(4)	56(2)
C(44)	9151(5)	2960(6)	2350(4)	64(2)
C(45)	10073(7)	2667(8)	2643(4)	82(3)
C(46)	10902(6)	1751(8)	2469(5)	96(3)
C(47)	10800(7)	1145(7)	2006(5)	93(3)
C(48)	9887(6)	1445(6)	1736(5)	71(2)
C(49)	4416(5)	7518(5)	2351(4)	55(2)
C(50)	3826(6)	7972(6)	1740(4)	71(2)
C(51)	3846(8)	8943(8)	1186(6)	108(3)
C(52)	4478(10)	9472(9)	1207(7)	132(5)
C(53)	5054(8)	9060(7)	1801(6)	100(3)
C(54)	5059(5)	8093(7)	2383(5)	76(2)
C(55)	5825(5)	2250(5)	2967(4)	52(2)
C(56)	6256(6)	1476(6)	3630(4)	68(2)
C(57)	5959(7)	543(6)	3958(4)	89(3)
C(58)	5253(7)	400(7)	3606(6)	85(3)
C(59)	4843(6)	1161(7)	2954(5)	77(2)
C(60)	5134(5)	2067(5)	2626(4)	61(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 156mmd04.

Pd(1)-C(49)	2.056(6)
Pd(1)-S(1)	2.3756(16)
Pd(1)-S(2)	2.4173(18)
Pd(1)-Sb(1)	2.5137(6)
Pd(2)-C(55)	1.993(6)
Pd(2)-S(2)	2.3686(15)
Pd(2)-S(1)	2.4098(16)
Pd(2)-Sb(2)	2.5161(6)
Sb(1)-C(19)	2.117(6)
Sb(1)-C(13)	2.121(6)
Sb(1)-C(25)	2.153(6)
Sb(2)-C(43)	2.106(7)
Sb(2)-C(31)	2.121(6)
Sb(2)-C(37)	2.128(6)
S(1)-C(1)	1.765(6)
S(2)-C(7)	1.766(7)
F(1)-C(2)	1.345(7)
F(2)-C(3)	1.334(8)
F(3)-C(4)	1.341(8)
F(4)-C(5)	1.304(8)
F(5)-C(6)	1.353(7)
F(6)-C(8)	1.339(9)
F(7)-C(9)	1.346(12)
F(8)-C(10)	1.344(10)
F(9)-C(11)	1.348(12)
F(10)-C(12)	1.284(9)
C(1)-C(2)	1.381(8)
C(1)-C(6)	1.378(8)
C(2)-C(3)	1.357(9)
C(3)-C(4)	1.354(10)
C(4)-C(5)	1.341(11)
C(5)-C(6)	1.361(10)
C(7)-C(8)	1.418(9)
C(7)-C(12)	1.421(10)
C(8)-C(9)	1.397(12)
C(9)-C(10)	1.370(16)
C(10)-C(11)	1.383(16)
C(11)-C(12)	1.369(10)
C(13)-C(14)	1.367(7)
C(13)-C(18)	1.377(8)
C(14)-C(15)	1.377(8)
C(15)-C(16)	1.350(8)
C(16)-C(17)	1.377(8)
C(17)-C(18)	1.399(8)
C(19)-C(20)	1.409(9)
C(19)-C(24)	1.396(8)
C(20)-C(21)	1.388(8)
C(21)-C(22)	1.338(9)
C(22)-C(23)	1.357(10)
C(23)-C(24)	1.384(9)
C(25)-C(30)	1.387(8)
C(25)-C(26)	1.391(9)
C(26)-C(27)	1.379(9)

C(27)-C(28)	1.359(9)
C(28)-C(29)	1.352(10)
C(29)-C(30)	1.358(9)
C(31)-C(32)	1.358(8)
C(31)-C(36)	1.364(8)
C(32)-C(33)	1.390(9)
C(33)-C(34)	1.325(10)
C(34)-C(35)	1.346(10)
C(35)-C(36)	1.393(9)
C(37)-C(38)	1.348(9)
C(37)-C(42)	1.390(9)
C(38)-C(39)	1.381(9)
C(39)-C(40)	1.368(11)
C(40)-C(41)	1.331(12)
C(41)-C(42)	1.360(10)
C(43)-C(44)	1.366(8)
C(43)-C(48)	1.365(9)
C(44)-C(45)	1.377(9)
C(45)-C(46)	1.386(11)
C(46)-C(47)	1.378(10)
C(47)-C(48)	1.343(10)
C(49)-C(50)	1.360(9)
C(49)-C(54)	1.422(8)
C(50)-C(51)	1.391(10)
C(51)-C(52)	1.349(12)
C(52)-C(53)	1.325(12)
C(53)-C(54)	1.399(10)
C(55)-C(60)	1.385(8)
C(55)-C(56)	1.395(9)
C(56)-C(57)	1.408(9)
C(57)-C(58)	1.384(10)
C(58)-C(59)	1.365(10)
C(59)-C(60)	1.369(9)
C(49)-Pd(1)-S(1)	90.30(17)
C(49)-Pd(1)-S(2)	171.21(18)
S(1)-Pd(1)-S(2)	81.28(6)
C(49)-Pd(1)-Sb(1)	85.45(16)
S(1)-Pd(1)-Sb(1)	175.63(5)
S(2)-Pd(1)-Sb(1)	102.92(4)
C(55)-Pd(2)-S(2)	91.88(16)
C(55)-Pd(2)-S(1)	173.46(16)
S(2)-Pd(2)-S(1)	81.58(5)
C(55)-Pd(2)-Sb(2)	86.95(16)
S(2)-Pd(2)-Sb(2)	163.98(5)
S(1)-Pd(2)-Sb(2)	99.32(4)
C(19)-Sb(1)-C(13)	99.1(2)
C(19)-Sb(1)-C(25)	100.4(2)
C(13)-Sb(1)-C(25)	99.5(2)
C(19)-Sb(1)-Pd(1)	118.29(17)
C(13)-Sb(1)-Pd(1)	122.82(16)
C(25)-Sb(1)-Pd(1)	112.90(16)
C(43)-Sb(2)-C(31)	101.8(3)
C(43)-Sb(2)-C(37)	100.1(3)
C(31)-Sb(2)-C(37)	98.1(2)
C(43)-Sb(2)-Pd(2)	106.73(16)
C(31)-Sb(2)-Pd(2)	127.34(17)

C(37)-Sb(2)-Pd(2)	118.65(18)
C(1)-S(1)-Pd(1)	106.7(2)
C(1)-S(1)-Pd(2)	115.3(2)
Pd(1)-S(1)-Pd(2)	89.89(5)
C(7)-S(2)-Pd(2)	106.1(2)
C(7)-S(2)-Pd(1)	113.1(3)
Pd(2)-S(2)-Pd(1)	89.88(5)
C(2)-C(1)-C(6)	114.8(6)
C(2)-C(1)-S(1)	124.2(5)
C(6)-C(1)-S(1)	120.8(6)
F(1)-C(2)-C(3)	117.4(7)
F(1)-C(2)-C(1)	119.6(6)
C(3)-C(2)-C(1)	123.0(7)
F(2)-C(3)-C(4)	121.7(8)
F(2)-C(3)-C(2)	120.2(8)
C(4)-C(3)-C(2)	118.1(8)
C(5)-C(4)-F(3)	118.3(9)
C(5)-C(4)-C(3)	122.8(8)
F(3)-C(4)-C(3)	118.8(9)
F(4)-C(5)-C(4)	122.6(9)
F(4)-C(5)-C(6)	120.1(9)
C(4)-C(5)-C(6)	117.3(8)
F(5)-C(6)-C(5)	118.0(7)
F(5)-C(6)-C(1)	118.1(7)
C(5)-C(6)-C(1)	124.0(8)
C(8)-C(7)-C(12)	120.1(7)
C(8)-C(7)-S(2)	118.0(7)
C(12)-C(7)-S(2)	121.9(5)
F(6)-C(8)-C(9)	119.5(9)
F(6)-C(8)-C(7)	120.6(8)
C(9)-C(8)-C(7)	119.9(10)
F(7)-C(9)-C(10)	125.1(12)
F(7)-C(9)-C(8)	116.8(13)
C(10)-C(9)-C(8)	117.9(11)
F(8)-C(10)-C(11)	120.0(15)
F(8)-C(10)-C(9)	116.7(15)
C(11)-C(10)-C(9)	123.3(10)
C(10)-C(11)-C(12)	120.4(11)
C(10)-C(11)-F(9)	121.3(10)
C(12)-C(11)-F(9)	118.3(11)
F(10)-C(12)-C(11)	120.2(9)
F(10)-C(12)-C(7)	121.3(6)
C(11)-C(12)-C(7)	118.4(9)
C(14)-C(13)-C(18)	118.6(6)
C(14)-C(13)-Sb(1)	120.1(5)
C(18)-C(13)-Sb(1)	121.0(4)
C(13)-C(14)-C(15)	122.3(6)
C(16)-C(15)-C(14)	118.7(6)
C(15)-C(16)-C(17)	121.4(6)
C(16)-C(17)-C(18)	119.1(6)
C(13)-C(18)-C(17)	119.9(6)
C(20)-C(19)-C(24)	115.6(6)
C(20)-C(19)-Sb(1)	121.8(5)
C(24)-C(19)-Sb(1)	122.6(5)
C(21)-C(20)-C(19)	122.4(7)
C(22)-C(21)-C(20)	119.9(8)
C(23)-C(22)-C(21)	119.8(8)

C(22)-C(23)-C(24)	122.1(7)
C(23)-C(24)-C(19)	120.3(7)
C(30)-C(25)-C(26)	115.8(6)
C(30)-C(25)-Sb(1)	120.8(5)
C(26)-C(25)-Sb(1)	123.4(5)
C(27)-C(26)-C(25)	122.8(7)
C(28)-C(27)-C(26)	117.6(8)
C(27)-C(28)-C(29)	122.1(8)
C(28)-C(29)-C(30)	119.6(7)
C(29)-C(30)-C(25)	122.0(7)
C(32)-C(31)-C(36)	117.3(6)
C(32)-C(31)-Sb(2)	120.0(5)
C(36)-C(31)-Sb(2)	122.7(5)
C(31)-C(32)-C(33)	120.2(8)
C(34)-C(33)-C(32)	122.3(8)
C(33)-C(34)-C(35)	118.4(8)
C(34)-C(35)-C(36)	120.5(8)
C(31)-C(36)-C(35)	121.1(7)
C(38)-C(37)-C(42)	120.3(7)
C(38)-C(37)-Sb(2)	119.3(5)
C(42)-C(37)-Sb(2)	120.3(6)
C(37)-C(38)-C(39)	119.8(7)
C(40)-C(39)-C(38)	118.8(9)
C(41)-C(40)-C(39)	121.7(9)
C(40)-C(41)-C(42)	120.3(9)
C(41)-C(42)-C(37)	119.2(8)
C(44)-C(43)-C(48)	119.8(7)
C(44)-C(43)-Sb(2)	119.0(5)
C(48)-C(43)-Sb(2)	121.2(5)
C(43)-C(44)-C(45)	119.8(7)
C(44)-C(45)-C(46)	119.3(7)
C(45)-C(46)-C(47)	120.1(8)
C(48)-C(47)-C(46)	119.3(9)
C(47)-C(48)-C(43)	121.6(7)
C(50)-C(49)-C(54)	115.9(7)
C(50)-C(49)-Pd(1)	123.6(5)
C(54)-C(49)-Pd(1)	120.0(6)
C(49)-C(50)-C(51)	121.8(8)
C(52)-C(51)-C(50)	121.9(11)
C(53)-C(52)-C(51)	117.9(12)
C(52)-C(53)-C(54)	122.9(10)
C(53)-C(54)-C(49)	119.5(8)
C(60)-C(55)-C(56)	118.9(6)
C(60)-C(55)-Pd(2)	120.0(5)
C(56)-C(55)-Pd(2)	121.0(5)
C(55)-C(56)-C(57)	119.9(7)
C(58)-C(57)-C(56)	119.3(7)
C(59)-C(58)-C(57)	120.2(8)
C(58)-C(59)-C(60)	120.9(8)
C(59)-C(60)-C(55)	120.7(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 156mmd04.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	44(1)	46(1)	46(1)	-16(1)	-4(1)	-13(1)
Pd(2)	45(1)	45(1)	43(1)	-12(1)	-5(1)	-9(1)
Sb(1)	46(1)	49(1)	53(1)	-22(1)	-1(1)	-14(1)
Sb(2)	51(1)	49(1)	47(1)	-17(1)	0(1)	-15(1)
S(1)	44(1)	51(1)	51(1)	-14(1)	-6(1)	-14(1)
S(2)	53(1)	54(1)	44(1)	-15(1)	-6(1)	-14(1)
F(1)	91(3)	116(4)	76(3)	-2(3)	-29(2)	-58(3)
F(2)	154(5)	163(5)	81(3)	-2(3)	-62(3)	-52(4)
F(3)	237(7)	109(4)	75(3)	19(3)	-41(4)	-79(5)
F(4)	226(7)	172(6)	98(4)	15(4)	-8(4)	-156(6)
F(5)	103(4)	150(5)	93(3)	-15(3)	-10(3)	-83(4)
F(6)	143(5)	106(4)	61(3)	18(3)	-11(3)	-7(4)
F(7)	189(7)	78(4)	187(6)	23(4)	96(5)	-31(4)
F(8)	118(5)	102(5)	389(10)	-89(6)	69(6)	-68(4)
F(9)	76(4)	182(7)	307(9)	-134(7)	-40(5)	-39(4)
F(10)	85(3)	92(4)	91(3)	-23(3)	-33(3)	-19(3)
C(1)	54(4)	49(4)	47(4)	-13(3)	0(3)	-14(4)
C(2)	69(5)	61(5)	49(4)	-8(4)	-12(4)	-26(4)
C(3)	104(7)	81(6)	55(5)	-10(5)	-26(5)	-25(6)
C(4)	158(10)	62(6)	47(5)	2(4)	-17(6)	-40(6)
C(5)	136(9)	94(7)	58(5)	-11(5)	4(5)	-69(7)
C(6)	74(6)	80(6)	65(5)	-22(5)	-7(4)	-36(5)
C(7)	69(5)	36(4)	54(4)	-15(3)	17(4)	-11(4)
C(8)	84(7)	46(5)	81(6)	-15(5)	11(5)	-1(5)
C(9)	101(9)	50(6)	150(11)	-21(7)	63(8)	-32(7)
C(10)	64(8)	62(8)	270(20)	-74(11)	48(10)	-38(7)
C(11)	62(6)	74(7)	181(11)	-69(8)	10(7)	-20(6)
C(12)	43(4)	63(6)	115(7)	-49(5)	-7(5)	-14(4)
C(13)	50(4)	49(4)	62(4)	-23(4)	-9(3)	-17(3)
C(14)	81(5)	69(5)	64(4)	-30(4)	8(4)	-33(5)
C(15)	87(6)	67(5)	71(5)	-37(4)	17(4)	-34(5)
C(16)	77(5)	56(5)	91(5)	-41(5)	-8(4)	-20(4)
C(17)	80(6)	62(5)	87(5)	-21(5)	7(5)	-41(5)
C(18)	60(5)	59(5)	78(5)	-29(4)	7(4)	-23(4)
C(19)	52(4)	43(4)	56(4)	-23(3)	-4(3)	-12(3)
C(20)	64(5)	75(6)	83(5)	-30(5)	-21(4)	-24(5)
C(21)	114(7)	83(6)	58(5)	0(4)	-26(5)	-52(6)
C(22)	88(7)	84(6)	72(5)	-25(5)	-9(5)	-39(6)
C(23)	67(6)	85(7)	100(6)	-23(5)	7(5)	-46(5)
C(24)	54(5)	69(5)	74(5)	-15(4)	-16(4)	-23(4)
C(25)	45(4)	49(4)	56(4)	-10(3)	-8(3)	-10(3)
C(26)	86(6)	57(5)	68(5)	-26(4)	3(4)	-16(5)
C(27)	56(5)	94(7)	97(6)	-14(5)	-34(5)	4(5)
C(28)	76(6)	98(7)	81(6)	-21(5)	-39(5)	-15(6)

C(29)	87(7)	80(6)	84(6)	-22(5)	-36(5)	-21(5)
C(30)	73(5)	57(5)	80(5)	-31(4)	-23(4)	-8(4)
C(31)	54(4)	53(4)	63(4)	-26(4)	-10(3)	-14(4)
C(32)	140(8)	73(6)	66(5)	-32(5)	-4(5)	-38(6)
C(33)	179(11)	86(7)	85(6)	-42(6)	-6(6)	-48(8)
C(34)	111(8)	84(7)	116(7)	-48(6)	-43(6)	-21(6)
C(35)	61(5)	57(5)	143(8)	-26(6)	-24(5)	-22(4)
C(36)	55(5)	68(5)	87(5)	-37(5)	3(4)	-11(4)
C(37)	75(5)	49(4)	44(4)	-14(3)	1(4)	-26(4)
C(38)	91(6)	65(5)	47(4)	-3(4)	-10(4)	-23(5)
C(39)	112(8)	78(6)	60(5)	-29(5)	-18(5)	-9(6)
C(40)	165(11)	74(7)	54(5)	-7(5)	6(6)	-59(8)
C(41)	125(9)	134(10)	82(6)	-12(7)	-8(6)	-80(8)
C(42)	102(7)	98(7)	58(5)	-13(5)	1(5)	-58(6)
C(43)	52(4)	59(5)	50(4)	-20(4)	3(3)	-16(4)
C(44)	54(5)	74(5)	63(4)	-20(4)	-8(4)	-20(4)
C(45)	99(7)	115(8)	53(4)	-16(5)	-11(5)	-62(7)
C(46)	48(5)	124(9)	87(6)	10(6)	-18(5)	-21(6)
C(47)	92(7)	86(7)	92(6)	-39(5)	-3(5)	-16(6)
C(48)	51(5)	79(6)	82(5)	-26(5)	-12(4)	-15(5)
C(49)	60(5)	46(4)	51(4)	-15(3)	11(3)	-23(4)
C(50)	70(5)	68(5)	64(5)	-8(4)	-16(4)	-15(5)
C(51)	103(8)	79(8)	101(7)	16(6)	-26(6)	-10(6)
C(52)	143(12)	91(9)	112(9)	8(7)	-26(8)	-10(8)
C(53)	116(8)	52(6)	118(8)	-33(5)	43(6)	-57(6)
C(54)	53(5)	98(7)	84(5)	-52(5)	2(4)	-17(5)
C(55)	55(4)	47(4)	45(4)	-13(3)	-3(3)	-9(4)
C(56)	79(6)	56(5)	69(5)	-18(4)	-18(4)	-18(4)
C(57)	127(8)	49(5)	61(5)	6(4)	-17(5)	-13(5)
C(58)	88(7)	86(7)	99(6)	-33(6)	-1(5)	-52(6)
C(59)	72(6)	87(7)	73(5)	-19(5)	-12(4)	-26(5)
C(60)	67(5)	51(5)	64(4)	-13(4)	-12(4)	-21(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 156mmd04.

	x	y	z	U(eq)
H(14)	1288	7722	5530	85
H(15)	700	9231	6067	90
H(16)	1389	10588	5322	86
H(17)	2590	10505	4007	91
H(18)	3211	8953	3483	80
H(20)	3227	5297	5663	83
H(21)	2462	4275	6881	96
H(22)	829	4130	7002	93
H(23)	-77	5037	5937	99
H(24)	630	6088	4712	77
H(26)	570	8738	3645	89
H(27)	-735	9314	2866	106
H(28)	-591	8316	1950	100
H(29)	772	6768	1828	96
H(30)	2085	6221	2569	82
H(32)	8531	2045	-250	111
H(33)	8906	539	-739	138
H(34)	8333	-835	104	115
H(35)	7504	-800	1514	102
H(36)	7205	654	2052	87
H(38)	6737	4167	-131	86
H(39)	7188	5291	-1433	104
H(40)	8793	5640	-1788	121
H(41)	9980	4830	-939	130
H(42)	9546	3731	359	101
H(44)	8586	3569	2467	76
H(45)	10139	3079	2954	98
H(46)	11528	1544	2666	115
H(47)	11358	535	1882	112
H(48)	9812	1024	1438	85
H(50)	3396	7623	1691	85
H(51)	3412	9237	789	130
H(52)	4508	10105	816	158
H(53)	5473	9430	1833	120
H(54)	5479	7828	2788	92
H(56)	6738	1577	3856	81
H(57)	6234	28	4406	107
H(58)	5058	-217	3815	102
H(59)	4359	1062	2729	93
H(60)	4865	2564	2168	73

Apéndice D. Datos cristalográficos del compuesto [PdPh(SbPh₃)(μ -SC₆F₄-4-H)]₂ (3).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 159mmd04.

Identification code	159MMD04
Empirical formula	C60 H42 F8 Pd2 S2 Sb2
Formula weight	1435.36
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 13.664(1) Å alpha =
71.704(2) deg.	b = 13.834(1) Å beta =
71.075(2) deg.	c = 16.782(1) Å gamma =
67.870(2) deg.	
Volume	2712.4(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.757 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.781 mm ⁻¹
F(000)	1400
Crystal size	0.412 x 0.064 x 0.036 mm
Theta range for data collection	1.31 to 31.64 deg.
Index ranges	-16<=h<=20, -9<=k<=20, -24<=l<=24
Reflections collected	24258
Independent reflections	16285 [R(int) = 0.0522]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.9394 and 0.6554
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16285 / 0 / 667

Goodness-of-fit on F² 0.980
 Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0675, wR2 = 0.0784
 R indices (all data) R1 = 0.1658, wR2 = 0.0907
 Largest diff. peak and hole 1.415 and -0.917 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (A² x 10³) for 159mmd04. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	4531(1)	6031(1)	3065(1)	42(1)
Pd(2)	6055(1)	3659(1)	2530(1)	43(1)
Sb(1)	2681(1)	6858(1)	3936(1)	47(1)
Sb(2)	7620(1)	2853(1)	1395(1)	47(1)
S(1)	6289(1)	5399(1)	2184(1)	46(1)
S(2)	4990(1)	4193(1)	3838(1)	47(1)
F(1)	4784(3)	5594(4)	1108(3)	86(2)
F(2)	4643(5)	6814(5)	-444(3)	132(2)
F(3)	7483(5)	7972(5)	-517(4)	159(3)
F(4)	7641(4)	6755(4)	1039(3)	108(2)
F(5)	4413(4)	2901(4)	5569(3)	108(2)
F(6)	2807(5)	2042(4)	6242(4)	182(3)
F(7)	1833(4)	3288(6)	3580(5)	182(3)
F(8)	3361(4)	4253(4)	2951(3)	89(2)
C(1)	6237(6)	6132(5)	1130(4)	49(2)
C(2)	5458(6)	6171(6)	731(5)	59(2)
C(3)	5396(8)	6821(8)	-79(6)	78(3)
C(4)	6036(9)	7418(7)	-510(6)	96(3)
C(5)	6808(8)	7408(7)	-148(7)	86(3)
C(6)	6893(7)	6767(7)	677(6)	73(2)
C(7)	3930(5)	3619(5)	4245(5)	51(2)
C(8)	3761(7)	3016(7)	5084(6)	74(3)
C(9)	2928(10)	2573(8)	5407(8)	114(5)
C(10)	2272(9)	2661(10)	4900(10)	127(6)
C(11)	2434(8)	3216(9)	4087(9)	99(4)
C(12)	3240(7)	3694(7)	3753(6)	65(2)
C(13)	2289(5)	8219(5)	4439(4)	43(2)
C(14)	1588(6)	8318(7)	5183(5)	73(2)
C(15)	1254(6)	9198(6)	5524(5)	73(2)
C(16)	1649(6)	10024(6)	5065(5)	66(2)
C(17)	2383(6)	9957(6)	4299(5)	69(2)
C(18)	2691(6)	9045(6)	3984(5)	67(2)
C(19)	2010(5)	5871(5)	5054(4)	47(2)
C(20)	2549(6)	5320(6)	5704(5)	62(2)
C(21)	2117(7)	4676(6)	6451(5)	68(2)
C(22)	1125(7)	4579(7)	6532(5)	71(2)
C(23)	574(6)	5111(7)	5902(5)	76(3)

C(24)	1005(6)	5753(6)	5162(5)	60(2)
C(25)	1457(6)	7396(6)	3252(4)	51(2)
C(26)	548(6)	8335(6)	3343(5)	69(2)
C(27)	-224(6)	8653(7)	2903(5)	76(3)
C(28)	-163(7)	8073(8)	2358(6)	79(3)
C(29)	701(7)	7175(7)	2246(5)	71(2)
C(30)	1489(6)	6835(6)	2696(5)	67(2)
C(31)	7869(5)	1494(6)	937(5)	52(2)
C(32)	8356(7)	1435(7)	103(5)	78(3)
C(33)	8540(8)	586(8)	-212(6)	103(3)
C(34)	8224(7)	-271(8)	337(7)	91(3)
C(35)	7733(6)	-269(7)	1167(6)	72(3)
C(36)	7547(6)	616(7)	1478(5)	69(2)
C(37)	8103(6)	3867(6)	207(4)	54(2)
C(38)	7416(6)	4370(6)	-344(5)	62(2)
C(39)	7682(8)	5046(7)	-1134(6)	82(3)
C(40)	8671(10)	5211(7)	-1347(6)	96(3)
C(41)	9378(8)	4720(8)	-829(6)	105(4)
C(42)	9102(7)	4044(7)	-41(5)	76(3)
C(43)	9039(6)	2352(6)	1883(5)	57(2)
C(44)	9101(6)	2965(6)	2365(5)	60(2)
C(45)	10001(7)	2647(7)	2687(5)	67(2)
C(46)	10825(7)	1765(8)	2528(6)	80(3)
C(47)	10771(6)	1126(7)	2057(5)	79(3)
C(48)	9874(6)	1437(6)	1751(4)	59(2)
C(49)	4416(5)	7512(5)	2367(4)	47(2)
C(50)	3786(6)	8026(6)	1748(5)	64(2)
C(51)	3852(7)	8978(7)	1204(5)	84(3)
C(52)	4515(8)	9475(7)	1264(6)	96(3)
C(53)	5130(7)	9026(7)	1875(6)	81(3)
C(54)	5087(5)	8047(6)	2408(5)	61(2)
C(55)	5776(5)	2236(6)	2969(4)	51(2)
C(56)	6193(6)	1469(6)	3628(4)	58(2)
C(57)	5900(7)	539(6)	3947(5)	79(3)
C(58)	5190(7)	362(7)	3611(6)	82(3)
C(59)	4797(6)	1108(7)	2965(5)	72(2)
C(60)	5078(6)	2043(6)	2633(4)	56(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 159mmd04.

Pd(1)-C(49)	1.992(7)
Pd(1)-S(1)	2.3767(19)
Pd(1)-S(2)	2.4075(18)
Pd(1)-Sb(1)	2.5115(7)
Pd(2)-C(55)	2.009(7)
Pd(2)-S(2)	2.3695(18)
Pd(2)-S(1)	2.4111(18)
Pd(2)-Sb(2)	2.5173(7)
Sb(1)-C(25)	2.106(7)
Sb(1)-C(19)	2.108(6)
Sb(1)-C(13)	2.120(7)
Sb(2)-C(37)	2.114(7)
Sb(2)-C(31)	2.121(7)

Sb(2)-C(43)	2.139(7)
S(1)-C(1)	1.750(7)
S(2)-C(7)	1.754(7)
F(1)-C(2)	1.321(8)
F(2)-C(3)	1.361(9)
F(3)-C(5)	1.308(9)
F(4)-C(6)	1.341(8)
F(5)-C(8)	1.328(9)
F(6)-C(9)	1.351(12)
F(7)-C(11)	1.321(12)
F(8)-C(12)	1.317(8)
C(1)-C(6)	1.374(9)
C(1)-C(2)	1.407(9)
C(2)-C(3)	1.384(10)
C(3)-C(4)	1.315(10)
C(4)-C(5)	1.370(11)
C(5)-C(6)	1.405(11)
C(7)-C(8)	1.390(9)
C(7)-C(12)	1.399(9)
C(8)-C(9)	1.371(12)
C(9)-C(10)	1.375(14)
C(10)-C(11)	1.332(14)
C(11)-C(12)	1.372(11)
C(13)-C(14)	1.315(9)
C(13)-C(18)	1.358(8)
C(14)-C(15)	1.367(10)
C(15)-C(16)	1.354(9)
C(16)-C(17)	1.355(9)
C(17)-C(18)	1.387(10)
C(19)-C(20)	1.374(8)
C(19)-C(24)	1.391(8)
C(20)-C(21)	1.389(8)
C(21)-C(22)	1.371(9)
C(22)-C(23)	1.355(9)
C(23)-C(24)	1.380(9)
C(25)-C(30)	1.371(9)
C(25)-C(26)	1.428(9)
C(26)-C(27)	1.343(8)
C(27)-C(28)	1.360(11)
C(28)-C(29)	1.367(11)
C(29)-C(30)	1.369(8)
C(31)-C(32)	1.355(9)
C(31)-C(36)	1.394(9)
C(32)-C(33)	1.342(10)
C(33)-C(34)	1.373(10)
C(34)-C(35)	1.336(10)
C(35)-C(36)	1.384(10)
C(37)-C(38)	1.373(8)
C(37)-C(42)	1.385(9)
C(38)-C(39)	1.389(9)
C(39)-C(40)	1.368(11)
C(40)-C(41)	1.353(11)
C(41)-C(42)	1.389(10)
C(43)-C(48)	1.370(9)
C(43)-C(44)	1.382(9)
C(44)-C(45)	1.368(8)
C(45)-C(46)	1.343(11)

C(46)-C(47)	1.392(11)
C(47)-C(48)	1.350(9)
C(49)-C(50)	1.406(8)
C(49)-C(54)	1.407(8)
C(50)-C(51)	1.362(9)
C(51)-C(52)	1.371(10)
C(52)-C(53)	1.382(10)
C(53)-C(54)	1.380(9)
C(55)-C(56)	1.375(8)
C(55)-C(60)	1.392(8)
C(56)-C(57)	1.385(9)
C(57)-C(58)	1.392(9)
C(58)-C(59)	1.337(9)
C(59)-C(60)	1.383(9)
C(49)-Pd(1)-S(1)	89.96(19)
C(49)-Pd(1)-S(2)	170.5(2)
S(1)-Pd(1)-S(2)	81.57(6)
C(49)-Pd(1)-Sb(1)	85.23(18)
S(1)-Pd(1)-Sb(1)	175.10(5)
S(2)-Pd(1)-Sb(1)	103.14(5)
C(55)-Pd(2)-S(2)	91.34(19)
C(55)-Pd(2)-S(1)	172.87(19)
S(2)-Pd(2)-S(1)	81.64(6)
C(55)-Pd(2)-Sb(2)	87.53(19)
S(2)-Pd(2)-Sb(2)	162.78(5)
S(1)-Pd(2)-Sb(2)	98.79(5)
C(25)-Sb(1)-C(19)	100.1(2)
C(25)-Sb(1)-C(13)	99.6(3)
C(19)-Sb(1)-C(13)	99.0(3)
C(25)-Sb(1)-Pd(1)	112.8(2)
C(19)-Sb(1)-Pd(1)	117.90(18)
C(13)-Sb(1)-Pd(1)	123.50(18)
C(37)-Sb(2)-C(31)	99.2(3)
C(37)-Sb(2)-C(43)	99.7(3)
C(31)-Sb(2)-C(43)	100.6(3)
C(37)-Sb(2)-Pd(2)	118.83(19)
C(31)-Sb(2)-Pd(2)	127.95(19)
C(43)-Sb(2)-Pd(2)	106.0(2)
C(1)-S(1)-Pd(1)	106.3(2)
C(1)-S(1)-Pd(2)	115.4(3)
Pd(1)-S(1)-Pd(2)	89.66(6)
C(7)-S(2)-Pd(2)	108.4(2)
C(7)-S(2)-Pd(1)	116.1(2)
Pd(2)-S(2)-Pd(1)	89.91(6)
C(6)-C(1)-C(2)	116.5(7)
C(6)-C(1)-S(1)	121.7(6)
C(2)-C(1)-S(1)	121.6(6)
F(1)-C(2)-C(3)	118.7(8)
F(1)-C(2)-C(1)	121.6(7)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(8)
C(4)-C(3)-F(2)	119.4(9)
C(4)-C(3)-C(2)	123.3(9)
F(2)-C(3)-C(2)	117.4(9)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(9)
F(3)-C(5)-C(4)	124.4(10)
F(3)-C(5)-C(6)	116.2(10)

C(4)-C(5)-C(6)	119.4(9)
F(4)-C(6)-C(1)	118.1(8)
F(4)-C(6)-C(5)	119.9(8)
C(1)-C(6)-C(5)	121.9(8)
C(8)-C(7)-C(12)	115.9(7)
C(8)-C(7)-S(2)	120.6(6)
C(12)-C(7)-S(2)	123.4(6)
F(5)-C(8)-C(9)	121.1(10)
F(5)-C(8)-C(7)	118.1(8)
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(9)
F(6)-C(9)-C(8)	115.9(13)
F(6)-C(9)-C(10)	122.7(12)
C(8)-C(9)-C(10)	121.4(12)
C(11)-C(10)-C(9)	118.9(12)
F(7)-C(11)-C(10)	120.0(11)
F(7)-C(11)-C(12)	118.8(12)
C(10)-C(11)-C(12)	121.1(12)
F(8)-C(12)-C(11)	119.3(9)
F(8)-C(12)-C(7)	118.8(8)
C(11)-C(12)-C(7)	121.8(9)
C(14)-C(13)-C(18)	117.8(7)
C(14)-C(13)-Sb(1)	120.5(6)
C(18)-C(13)-Sb(1)	121.5(5)
C(13)-C(14)-C(15)	123.6(8)
C(16)-C(15)-C(14)	118.4(8)
C(15)-C(16)-C(17)	120.3(8)
C(16)-C(17)-C(18)	118.7(7)
C(13)-C(18)-C(17)	121.1(7)
C(20)-C(19)-C(24)	117.5(7)
C(20)-C(19)-Sb(1)	121.3(5)
C(24)-C(19)-Sb(1)	121.2(5)
C(19)-C(20)-C(21)	122.3(7)
C(22)-C(21)-C(20)	118.4(7)
C(23)-C(22)-C(21)	120.7(7)
C(22)-C(23)-C(24)	120.7(7)
C(23)-C(24)-C(19)	120.4(7)
C(30)-C(25)-C(26)	116.1(7)
C(30)-C(25)-Sb(1)	120.6(6)
C(26)-C(25)-Sb(1)	123.3(6)
C(27)-C(26)-C(25)	121.9(8)
C(26)-C(27)-C(28)	120.3(9)
C(27)-C(28)-C(29)	119.6(8)
C(28)-C(29)-C(30)	120.8(8)
C(29)-C(30)-C(25)	121.3(8)
C(32)-C(31)-C(36)	116.7(7)
C(32)-C(31)-Sb(2)	121.5(6)
C(36)-C(31)-Sb(2)	121.8(6)
C(33)-C(32)-C(31)	123.5(8)
C(32)-C(33)-C(34)	118.6(9)
C(35)-C(34)-C(33)	121.4(9)
C(34)-C(35)-C(36)	119.1(9)
C(35)-C(36)-C(31)	120.8(8)
C(38)-C(37)-C(42)	118.2(7)
C(38)-C(37)-Sb(2)	119.8(6)
C(42)-C(37)-Sb(2)	121.9(6)
C(37)-C(38)-C(39)	122.8(7)

C(40)-C(39)-C(38)	117.0(9)
C(41)-C(40)-C(39)	122.1(9)
C(40)-C(41)-C(42)	120.2(9)
C(37)-C(42)-C(41)	119.6(8)
C(48)-C(43)-C(44)	119.1(7)
C(48)-C(43)-Sb(2)	122.5(6)
C(44)-C(43)-Sb(2)	118.4(6)
C(45)-C(44)-C(43)	118.9(8)
C(46)-C(45)-C(44)	121.1(8)
C(45)-C(46)-C(47)	120.9(8)
C(48)-C(47)-C(46)	117.8(8)
C(47)-C(48)-C(43)	122.3(8)
C(50)-C(49)-C(54)	116.5(7)
C(50)-C(49)-Pd(1)	123.7(6)
C(54)-C(49)-Pd(1)	119.4(6)
C(51)-C(50)-C(49)	121.3(7)
C(50)-C(51)-C(52)	120.5(8)
C(51)-C(52)-C(53)	121.0(9)
C(54)-C(53)-C(52)	118.5(9)
C(53)-C(54)-C(49)	122.2(8)
C(56)-C(55)-C(60)	118.4(7)
C(56)-C(55)-Pd(2)	122.6(6)
C(60)-C(55)-Pd(2)	118.9(5)
C(55)-C(56)-C(57)	119.7(7)
C(56)-C(57)-C(58)	121.2(7)
C(59)-C(58)-C(57)	118.6(8)
C(58)-C(59)-C(60)	121.3(8)
C(59)-C(60)-C(55)	120.7(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 159mmd04.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	42(1)	42(1)	43(1)	-14(1)	-4(1)	-13(1)
Pd(2)	44(1)	39(1)	40(1)	-9(1)	-5(1)	-9(1)
Sb(1)	43(1)	46(1)	51(1)	-21(1)	-1(1)	-14(1)
Sb(2)	48(1)	45(1)	43(1)	-15(1)	0(1)	-14(1)
S(1)	41(1)	44(1)	49(1)	-11(1)	-7(1)	-11(1)
S(2)	49(1)	47(1)	42(1)	-11(1)	-6(1)	-14(1)
F(1)	87(3)	114(4)	77(3)	-5(3)	-28(3)	-59(3)
F(2)	170(5)	145(6)	80(4)	6(4)	-71(4)	-37(5)
F(3)	222(7)	143(6)	117(5)	-2(4)	23(5)	-137(6)
F(4)	94(4)	128(5)	121(4)	-23(4)	-10(3)	-73(4)
F(5)	135(5)	96(4)	57(3)	6(3)	-18(3)	-21(4)
F(6)	184(6)	74(4)	170(6)	20(4)	78(5)	-51(4)

F(7)	76(4)	212(8)	334(10)	-174(7)	-39(5)	-42(5)
F(8)	79(3)	88(4)	111(4)	-42(3)	-45(3)	1(3)
C(1)	50(4)	35(4)	53(5)	-20(4)	4(4)	-9(4)
C(2)	68(6)	57(6)	46(5)	-19(4)	-9(5)	-9(5)
C(3)	102(8)	73(7)	64(7)	-18(6)	-31(6)	-19(6)
C(4)	157(11)	64(7)	45(6)	-10(5)	0(7)	-31(7)
C(5)	123(9)	49(6)	74(7)	-6(6)	4(6)	-43(6)
C(6)	71(6)	65(6)	77(7)	-31(6)	10(5)	-25(6)
C(7)	42(4)	39(5)	62(5)	-23(4)	-2(4)	-2(4)
C(8)	91(7)	52(6)	61(6)	-13(5)	6(5)	-22(6)
C(9)	125(10)	35(6)	121(10)	-11(7)	58(8)	-36(7)
C(10)	80(9)	76(9)	215(18)	-85(11)	55(10)	-45(8)
C(11)	59(7)	79(8)	167(12)	-71(8)	7(8)	-25(6)
C(12)	53(5)	52(6)	80(7)	-27(5)	-7(5)	-1(5)
C(13)	44(4)	41(4)	45(4)	-10(4)	-3(4)	-19(4)
C(14)	90(6)	67(6)	65(6)	-29(5)	18(5)	-46(6)
C(15)	90(6)	53(6)	59(6)	-19(5)	23(5)	-30(5)
C(16)	58(5)	55(6)	90(7)	-42(5)	-7(5)	-12(5)
C(17)	69(6)	57(6)	85(6)	-24(5)	6(5)	-35(5)
C(18)	58(5)	74(6)	72(6)	-40(5)	14(4)	-28(5)
C(19)	46(4)	48(5)	48(5)	-22(4)	-7(4)	-9(4)
C(20)	51(5)	77(6)	71(6)	-22(5)	-15(5)	-29(5)
C(21)	93(7)	68(6)	54(5)	-11(5)	-25(5)	-33(6)
C(22)	97(7)	74(6)	50(5)	-19(5)	8(5)	-51(6)
C(23)	59(5)	86(7)	72(6)	-13(6)	1(5)	-26(5)
C(24)	48(5)	64(6)	67(6)	-18(5)	-9(4)	-17(4)
C(25)	77(6)	42(5)	36(4)	-11(4)	1(4)	-30(5)
C(26)	73(6)	58(6)	75(6)	-26(5)	-10(5)	-18(5)
C(27)	55(5)	89(7)	83(7)	-21(6)	-28(5)	-9(5)
C(28)	82(7)	84(7)	79(7)	4(6)	-45(6)	-29(6)
C(29)	82(6)	75(7)	70(6)	-17(5)	-25(5)	-32(6)
C(30)	54(5)	58(6)	81(6)	-24(5)	-18(5)	-1(5)
C(31)	34(4)	56(5)	61(5)	-28(4)	0(4)	-8(4)
C(32)	115(8)	53(6)	57(6)	-12(5)	6(5)	-39(6)
C(33)	154(10)	84(8)	67(7)	-47(6)	12(6)	-39(8)
C(34)	101(8)	74(7)	122(9)	-55(7)	-44(7)	-11(6)
C(35)	60(6)	58(6)	101(8)	-34(6)	-7(6)	-16(5)
C(36)	53(5)	76(7)	77(6)	-28(6)	0(4)	-22(5)
C(37)	57(5)	56(5)	52(5)	-29(4)	-8(4)	-11(4)
C(38)	70(6)	62(6)	53(5)	-20(5)	-6(5)	-20(5)
C(39)	108(8)	69(7)	59(6)	-27(5)	-8(6)	-16(6)
C(40)	166(11)	58(7)	49(6)	-9(5)	1(7)	-42(8)
C(41)	131(9)	127(10)	73(7)	-12(7)	5(7)	-88(9)
C(42)	86(6)	84(7)	56(6)	-11(5)	2(5)	-43(6)
C(43)	54(5)	60(5)	54(5)	-19(4)	4(4)	-23(5)
C(44)	56(5)	58(5)	71(6)	-29(5)	-13(4)	-13(5)
C(45)	74(6)	81(7)	53(5)	-14(5)	-11(5)	-35(6)
C(46)	50(6)	109(9)	82(7)	-7(6)	-24(5)	-29(6)
C(47)	51(6)	79(7)	88(7)	-19(6)	-12(5)	-3(5)
C(48)	54(5)	62(6)	62(5)	-28(4)	-14(4)	-7(5)
C(49)	46(4)	46(5)	44(4)	-18(4)	2(4)	-12(4)
C(50)	52(5)	54(6)	77(6)	-19(5)	-9(5)	-7(5)
C(51)	89(7)	55(6)	80(7)	9(6)	-30(6)	-3(6)
C(52)	110(8)	46(6)	91(8)	-2(6)	24(6)	-28(6)
C(53)	79(7)	65(7)	90(7)	-31(6)	20(6)	-36(6)
C(54)	52(5)	64(6)	68(6)	-29(5)	8(4)	-25(5)
C(55)	54(5)	53(5)	41(4)	-16(4)	-3(4)	-13(4)

C(56)	72(5)	47(5)	51(5)	-3(4)	-19(4)	-18(5)
C(57)	108(7)	46(6)	60(6)	12(5)	-22(5)	-16(6)
C(58)	103(8)	60(6)	77(7)	-13(6)	9(6)	-44(6)
C(59)	74(6)	67(6)	79(7)	-13(5)	-13(5)	-32(5)
C(60)	61(5)	55(5)	47(5)	-14(4)	-10(4)	-11(5)

Table 5. Hydrogen coordinates (x 10⁴) and isotropic displacement parameters (A² x 10³) for 159mmd04.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	5966	7843	-1054	115
H(10)	1725	2338	5121	153
H(14)	1303	7758	5495	88
H(15)	767	9229	6058	88
H(16)	1416	10640	5276	79
H(17)	2675	10512	3990	83
H(18)	3180	8998	3452	81
H(20)	3226	5380	5641	74
H(21)	2491	4319	6886	82
H(22)	827	4144	7024	85
H(23)	-101	5042	5968	91
H(24)	620	6110	4733	72
H(26)	489	8737	3718	82
H(27)	-802	9272	2971	91
H(28)	-706	8286	2063	95
H(29)	754	6791	1860	85
H(30)	2058	6209	2623	80
H(32)	8573	2013	-271	93
H(33)	8875	580	-790	124
H(34)	8356	-867	127	109
H(35)	7518	-853	1531	87
H(36)	7203	625	2054	83
H(38)	6744	4253	-182	74
H(39)	7210	5372	-1502	98
H(40)	8863	5674	-1865	115
H(41)	10051	4837	-1000	126
H(42)	9586	3713	317	91
H(44)	8539	3584	2469	72
H(45)	10043	3047	3021	80
H(46)	11441	1578	2736	96
H(47)	11334	506	1956	95
H(48)	9821	1016	1440	71
H(50)	3316	7710	1710	77
H(51)	3444	9292	788	101
H(52)	4550	10125	889	116
H(53)	5564	9375	1925	97
H(54)	5516	7729	2809	73
H(56)	6670	1573	3859	69
H(57)	6182	23	4394	95
H(58)	4992	-262	3832	99

H(59)	4326	996	2733	87
H(60)	4797	2547	2181	68

Apéndice E. Datos cristalográficos del compuesto [Pd(DMBA)(μ -Cl)]₂ (5).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 263mmd04.

Identification code	263MMD04		
Empirical formula	C18 H24 Cl2 N2 Pd2		
Formula weight	552.09		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P 21/c		
Unit cell dimensions	a = 7.8824(6) Å	alpha = 90 deg.	
108.982(2) deg.	b = 15.734(1) Å	beta =	
	c = 8.4108(6) Å	gamma = 90 deg.	
Volume	986.4(1) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.859 Mg/m ³		
Absorption coefficient	2.096 mm ⁻¹		
F(000)	544		
Crystal size	0.144 x 0.082 x 0.056 mm		
Theta range for data collection	2.59 to 25.01 deg.		
Index ranges	-9<=h<=9, -18<=k<=18, -10<=l<=10		
Reflections collected	7977		
Independent reflections	1737 [R(int) = 0.0504]		
Absorption correction	Analytical: face-indexed		
Max. and min. transmission	0.8952 and 0.6965		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	1737 / 0 / 111		

Goodness-of-fit on F^2 0.999

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0311$, $wR_2 = 0.0483$

R indices (all data) $R_1 = 0.0457$, $wR_2 = 0.0506$

Largest diff. peak and hole 0.630 and -0.319 e. \AA^{-3}

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 263mmd04. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	6841(1)	9413(1)	4866(1)	49(1)
Cl(1)	6139(2)	10126(1)	7000(1)	82(1)
N(1)	7574(4)	8762(2)	3042(4)	41(1)
C(1)	9163(5)	8994(2)	6332(5)	43(1)
C(2)	10271(6)	8671(3)	5486(5)	48(1)
C(3)	11941(6)	8345(3)	6374(6)	68(1)
C(4)	12515(6)	8331(3)	8102(7)	73(2)
C(5)	11430(7)	8640(3)	8955(6)	64(1)
C(6)	9782(6)	8969(3)	8085(5)	53(1)
C(7)	9564(5)	8733(3)	3607(5)	53(1)
C(8)	6910(5)	9159(3)	1367(5)	56(1)
C(9)	6852(6)	7894(3)	2929(5)	61(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for 263mmd04.

Pd(1)-C(1)	1.959(4)
Pd(1)-N(1)	2.077(3)
Pd(1)-Cl(1)	2.3306(11)
Pd(1)-Cl(1)#1	2.4710(12)
Cl(1)-Pd(1)#1	2.4710(12)
N(1)-C(9)	1.471(4)
N(1)-C(8)	1.472(4)
N(1)-C(7)	1.485(4)
C(1)-C(2)	1.389(5)
C(1)-C(6)	1.396(5)
C(2)-C(3)	1.383(5)
C(2)-C(7)	1.498(5)
C(3)-C(4)	1.375(6)
C(4)-C(5)	1.372(6)
C(5)-C(6)	1.368(5)
C(1)-Pd(1)-N(1)	82.61(15)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)	94.85(13)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	177.46(9)
C(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	177.39(12)
N(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	96.38(9)

Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	86.16(4)
Pd(1)-Cl(1)-Pd(1)#1	93.84(4)
C(9)-N(1)-C(8)	108.8(3)
C(9)-N(1)-C(7)	109.7(3)
C(8)-N(1)-C(7)	109.3(3)
C(9)-N(1)-Pd(1)	108.1(2)
C(8)-N(1)-Pd(1)	113.6(2)
C(7)-N(1)-Pd(1)	107.3(2)
C(2)-C(1)-C(6)	117.9(4)
C(2)-C(1)-Pd(1)	114.5(3)
C(6)-C(1)-Pd(1)	127.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	120.4(4)
C(3)-C(2)-C(7)	123.7(4)
C(1)-C(2)-C(7)	115.9(4)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.0(5)
C(5)-C(6)-C(1)	121.4(4)
N(1)-C(7)-C(2)	109.4(3)

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 263mmd04.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	41(1)	66(1)	41(1)	-11(1)	14(1)	-1(1)
Cl(1)	51(1)	142(1)	47(1)	-33(1)	8(1)	24(1)
N(1)	46(2)	39(2)	42(2)	-3(2)	19(2)	-2(2)
C(1)	39(3)	45(3)	43(3)	-6(2)	10(2)	-7(2)
C(2)	46(3)	47(3)	49(3)	-4(2)	12(2)	-4(2)
C(3)	54(3)	69(4)	74(4)	-21(3)	13(3)	12(3)
C(4)	60(3)	69(4)	71(4)	-15(3)	-8(3)	9(3)
C(5)	73(4)	55(3)	49(3)	-1(2)	0(3)	-2(3)
C(6)	51(3)	52(3)	53(3)	1(2)	13(2)	-3(2)
C(7)	51(3)	52(3)	61(3)	-5(2)	25(2)	5(2)
C(8)	66(3)	64(3)	43(3)	1(2)	26(2)	3(3)
C(9)	77(3)	52(3)	53(3)	-5(2)	21(3)	-15(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 263mmd04.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	12679	8135	5798	81
H(4)	13639	8111	8693	88
H(5)	11815	8627	10124	77
H(6)	9059	9179	8675	63
H(7A)	10026	9241	3241	63
H(7B)	9957	8244	3115	63
H(8A)	7318	8838	591	67
H(8B)	7356	9730	1432	67
H(8C)	5622	9169	987	67
H(9A)	5572	7918	2657	73
H(9B)	7367	7611	3989	73
H(9C)	7147	7587	2069	73

Apéndice F. Datos cristalográficos del compuesto *ciclo*-{[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄][PdCl(DMBA)]SbO₃}₃ (6).

Table 1. Crystal data and structure refinement for 277mmd04.	
Identification code	277mmd04
Empirical formula	C66 H90 Cl4 N7 O4 Pd4 Sb3
Formula weight	1978.10
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.2411(8) Å alpha =
96.217(2) deg.	b = 14.3309(10) Å beta =
103.556(2) deg.	c = 22.3182(15) Å gamma =
95.950(2) deg.	
Volume	3749.9(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.752 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.192 mm ⁻¹
F(000)	1944
Crystal size	0.26 x 0.14 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.75 to 25.00 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -17<=k<=17, -
26<=l<=26	
Reflections collected	30858
Independent reflections	13192 [R(int) = 0.0484]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.8797 and 0.5996
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13192 / 1 / 788

Goodness-of-fit on F^2 0.839

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0444$, $wR_2 = 0.0769$

R indices (all data) $R_1 = 0.0738$, $wR_2 = 0.0832$

Largest diff. peak and hole 1.230 and $-0.970 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 277mmd04. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	2202(1)	1997(1)	2102(1)	32(1)
Sb(2)	4378(1)	1541(1)	3420(1)	36(1)
Sb(3)	4882(1)	3504(1)	2619(1)	33(1)
Pd(1)	1181(1)	484(1)	1445(1)	40(1)
Pd(2)	6150(1)	811(1)	3405(1)	49(1)
Pd(3)	4412(1)	5143(1)	2526(1)	43(1)
Pd(4)	954(1)	4830(1)	9536(1)	59(1)
Cl(1)	150(2)	483(1)	2233(1)	67(1)
Cl(2)	6730(2)	1618(2)	4455(1)	79(1)
Cl(3)	4851(2)	4826(1)	1540(1)	68(1)
Cl(4)	-877(2)	4169(2)	9505(1)	72(1)
O(1)	2982(3)	1345(3)	2788(2)	39(1)
O(2)	3583(3)	2685(3)	2015(2)	35(1)
O(3)	4774(3)	2894(3)	3329(2)	38(1)
N(1)	1316(4)	3107(4)	1405(3)	45(2)
N(2)	3359(5)	57(4)	3659(3)	51(2)
N(3)	6826(5)	4165(4)	3301(3)	49(2)
N(4)	520(5)	-929(4)	1026(3)	49(2)
N(5)	7638(5)	137(5)	3464(3)	66(2)
N(6)	4136(6)	6583(4)	2449(3)	60(2)
N(7)	2614(5)	5279(6)	9540(3)	75(2)
C(1)	1259(5)	3795(5)	2443(3)	45(2)
C(2)	1555(5)	2968(4)	2674(3)	39(2)
C(3)	1395(5)	2795(5)	3242(3)	48(2)
C(4)	965(7)	3444(6)	3595(4)	68(2)
C(5)	676(7)	4264(6)	3375(4)	70(3)
C(6)	812(6)	4440(5)	2810(4)	63(2)
C(7)	1468(6)	3997(4)	1834(3)	50(2)
C(8)	1825(6)	3245(5)	874(3)	62(2)
C(9)	110(5)	2727(5)	1169(3)	57(2)
C(10)	2903(6)	1346(5)	4328(3)	53(2)
C(11)	3768(6)	1943(5)	4211(3)	49(2)
C(12)	4192(7)	2787(5)	4606(3)	61(2)
C(13)	3727(8)	3029(6)	5093(4)	80(3)
C(14)	2844(8)	2451(7)	5192(4)	84(3)
C(15)	2450(7)	1618(6)	4818(4)	66(2)

C(16)	2452(6)	426(5)	3904(3)	58(2)
C(17)	2893(7)	-651(5)	3114(3)	68(2)
C(18)	4141(7)	-325(5)	4146(4)	73(3)
C(19)	7144(6)	2828(4)	2619(3)	40(2)
C(20)	6073(5)	2804(4)	2251(3)	36(2)
C(21)	5778(6)	2303(4)	1669(3)	44(2)
C(22)	6548(7)	1821(5)	1449(4)	56(2)
C(23)	7604(7)	1844(5)	1804(4)	60(2)
C(24)	7923(6)	2353(5)	2388(4)	53(2)
C(25)	7452(6)	3355(5)	3270(3)	51(2)
C(26)	6826(6)	4501(6)	3940(3)	72(3)
C(27)	7313(6)	4925(5)	3010(4)	67(2)
C(28)	1685(6)	-381(5)	348(3)	51(2)
C(29)	2031(6)	436(5)	793(3)	41(2)
C(30)	2935(6)	1045(5)	724(3)	48(2)
C(31)	3463(7)	862(6)	257(4)	66(2)
C(32)	3132(8)	72(6)	-170(4)	76(3)
C(33)	2244(8)	-553(6)	-115(4)	75(3)
C(34)	663(7)	-1013(5)	384(4)	67(2)
C(35)	1292(6)	-1517(5)	1387(4)	65(2)
C(36)	-654(6)	-1260(5)	1026(4)	77(3)
C(37)	6615(7)	-308(6)	2378(4)	58(2)
C(38)	5730(6)	115(5)	2544(3)	47(2)
C(39)	4731(6)	-12(5)	2093(3)	51(2)
C(40)	4599(7)	-531(5)	1517(4)	61(2)
C(41)	5499(9)	-958(6)	1384(4)	79(3)
C(42)	6491(8)	-843(6)	1814(5)	75(3)
C(43)	7753(7)	-108(6)	2824(4)	81(3)
C(44)	8685(7)	682(7)	3847(5)	124(4)
C(45)	7396(8)	-734(7)	3730(4)	114(4)
C(46)	3779(12)	6349(6)	3450(5)	136(5)
C(47)	3963(6)	5422(5)	3322(4)	53(2)
C(48)	3791(6)	4864(5)	3759(4)	58(2)
C(49)	3437(7)	5195(6)	4281(4)	71(2)
C(50)	3237(8)	6091(7)	4371(4)	80(3)
C(51)	3423(11)	6655(7)	3961(6)	142(5)
C(55)	2101(9)	3945(7)	8725(5)	85(3)
C(56)	1004(8)	4034(6)	8755(4)	64(2)
C(57)	129(8)	3634(6)	8279(4)	76(3)
C(58)	312(11)	3148(7)	7760(5)	100(3)
C(59)	1370(13)	3022(8)	7712(6)	119(4)
C(60)	2283(11)	3443(9)	8199(6)	123(4)
C(61)	3029(8)	4411(8)	9267(5)	106(4)
C(62)	2680(7)	5997(6)	9131(5)	104(3)
C(63)	3344(7)	5659(8)	10136(4)	125(4)
C(52)	4439(11)	7052(9)	3146(6)	43(4)
C(53)	2935(12)	6603(10)	2192(8)	58(4)
C(54)	4874(14)	7108(11)	2135(8)	70(5)
C(52A)	3143(16)	6718(14)	2706(9)	94(6)
C(53A)	3761(17)	6779(13)	1789(9)	100(6)
C(54A)	5120(16)	7163(13)	2722(10)	102(7)
C(64)	-108(19)	2836(15)	5725(10)	240(8)
C(66)	-681(12)	2007(11)	5790(8)	266(9)
C(65)	895(13)	3062(11)	6030(8)	299(10)
O(4)	-320(11)	3354(9)	5169(7)	290(6)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 277mmd04.

Sb(1)-O(2)	1.929(4)
Sb(1)-O(1)	1.983(4)
Sb(1)-C(2)	2.124(6)
Sb(1)-N(1)	2.497(5)
Sb(1)-Pd(1)	2.5103(7)
Sb(2)-O(1)	1.917(4)
Sb(2)-O(3)	1.994(4)
Sb(2)-C(11)	2.121(7)
Sb(2)-Pd(2)	2.5088(7)
Sb(2)-N(2)	2.523(5)
Sb(3)-O(3)	1.916(4)
Sb(3)-O(2)	1.997(4)
Sb(3)-C(20)	2.120(6)
Sb(3)-Pd(3)	2.4933(7)
Sb(3)-N(3)	2.530(5)
Pd(1)-C(29)	1.979(7)
Pd(1)-N(4)	2.127(5)
Pd(1)-Cl(1)	2.3922(19)
Pd(2)-C(38)	1.992(7)
Pd(2)-N(5)	2.132(6)
Pd(2)-Cl(2)	2.407(2)
Pd(3)-C(47)	1.993(7)
Pd(3)-N(6)	2.143(5)
Pd(3)-Cl(3)	2.392(2)
Pd(4)-C(56)	1.996(8)
Pd(4)-N(7)	2.065(6)
Pd(4)-Cl(4)	2.323(2)
Pd(4)-Cl(4)#1	2.470(2)
Cl(4)-Pd(4)#1	2.470(2)
N(1)-C(7)	1.478(8)
N(1)-C(9)	1.469(7)
N(1)-C(8)	1.483(8)
N(2)-C(17)	1.457(8)
N(2)-C(16)	1.469(8)
N(2)-C(18)	1.465(8)
N(3)-C(25)	1.460(8)
N(3)-C(26)	1.454(8)
N(3)-C(27)	1.472(8)
N(4)-C(36)	1.466(8)
N(4)-C(34)	1.479(9)
N(4)-C(35)	1.486(8)
N(5)-C(44)	1.456(9)
N(5)-C(45)	1.472(9)
N(5)-C(43)	1.477(9)
N(6)-C(54A)	1.361(18)
N(6)-C(53)	1.452(14)
N(6)-C(54)	1.464(15)
N(6)-C(52A)	1.482(19)
N(6)-C(53A)	1.504(18)
N(6)-C(52)	1.569(14)
N(7)-C(63)	1.432(10)
N(7)-C(62)	1.455(9)
N(7)-C(61)	1.514(11)

C(1)-C(2)	1.390(9)
C(1)-C(6)	1.406(9)
C(1)-C(7)	1.492(9)
C(2)-C(3)	1.373(8)
C(3)-C(4)	1.378(9)
C(4)-C(5)	1.370(10)
C(5)-C(6)	1.356(10)
C(10)-C(15)	1.375(9)
C(10)-C(11)	1.382(9)
C(10)-C(16)	1.507(9)
C(11)-C(12)	1.392(9)
C(12)-C(13)	1.369(10)
C(13)-C(14)	1.367(11)
C(14)-C(15)	1.354(10)
C(19)-C(20)	1.368(8)
C(19)-C(24)	1.388(8)
C(19)-C(25)	1.508(9)
C(20)-C(21)	1.364(8)
C(21)-C(22)	1.371(9)
C(22)-C(23)	1.344(9)
C(23)-C(24)	1.372(10)
C(28)-C(33)	1.381(10)
C(28)-C(29)	1.408(9)
C(28)-C(34)	1.490(9)
C(29)-C(30)	1.385(8)
C(30)-C(31)	1.367(9)
C(31)-C(32)	1.357(9)
C(32)-C(33)	1.373(10)
C(37)-C(42)	1.368(10)
C(37)-C(38)	1.397(9)
C(37)-C(43)	1.489(10)
C(38)-C(39)	1.370(9)
C(39)-C(40)	1.380(9)
C(40)-C(41)	1.389(10)
C(41)-C(42)	1.342(11)
C(46)-C(51)	1.360(12)
C(46)-C(47)	1.382(10)
C(46)-C(52)	1.537(15)
C(46)-C(52A)	1.82(2)
C(47)-C(48)	1.365(9)
C(48)-C(49)	1.389(9)
C(49)-C(50)	1.335(10)
C(50)-C(51)	1.326(11)
C(55)-C(56)	1.379(11)
C(55)-C(60)	1.385(12)
C(55)-C(61)	1.491(12)
C(56)-C(57)	1.345(10)
C(57)-C(58)	1.363(11)
C(58)-C(59)	1.354(13)
C(59)-C(60)	1.393(14)
C(64)-C(65)	1.25(2)
C(64)-O(4)	1.50(2)
C(64)-C(66)	1.36(2)
O(2)-Sb(1)-O(1)	94.30(16)
O(2)-Sb(1)-C(2)	104.5(2)
O(1)-Sb(1)-C(2)	95.7(2)

O(2)-Sb(1)-N(1)	82.35(17)
O(1)-Sb(1)-N(1)	168.28(17)
C(2)-Sb(1)-N(1)	74.4(2)
O(2)-Sb(1)-Pd(1)	125.68(12)
O(1)-Sb(1)-Pd(1)	93.82(11)
C(2)-Sb(1)-Pd(1)	127.88(17)
N(1)-Sb(1)-Pd(1)	97.25(13)
O(1)-Sb(2)-O(3)	95.40(16)
O(1)-Sb(2)-C(11)	99.8(2)
O(3)-Sb(2)-C(11)	91.0(2)
O(1)-Sb(2)-Pd(2)	127.81(12)
O(3)-Sb(2)-Pd(2)	104.61(12)
C(11)-Sb(2)-Pd(2)	126.91(19)
O(1)-Sb(2)-N(2)	77.39(18)
O(3)-Sb(2)-N(2)	161.00(18)
C(11)-Sb(2)-N(2)	73.2(2)
Pd(2)-Sb(2)-N(2)	93.52(14)
O(3)-Sb(3)-O(2)	96.60(16)
O(3)-Sb(3)-C(20)	103.8(2)
O(2)-Sb(3)-C(20)	91.6(2)
O(3)-Sb(3)-Pd(3)	122.13(12)
O(2)-Sb(3)-Pd(3)	103.81(11)
C(20)-Sb(3)-Pd(3)	128.56(17)
O(3)-Sb(3)-N(3)	82.30(18)
O(2)-Sb(3)-N(3)	163.76(17)
C(20)-Sb(3)-N(3)	73.1(2)
Pd(3)-Sb(3)-N(3)	90.26(13)
C(29)-Pd(1)-N(4)	83.2(3)
C(29)-Pd(1)-Cl(1)	178.0(2)
N(4)-Pd(1)-Cl(1)	95.01(17)
C(29)-Pd(1)-Sb(1)	99.1(2)
N(4)-Pd(1)-Sb(1)	168.61(16)
Cl(1)-Pd(1)-Sb(1)	82.48(5)
C(38)-Pd(2)-N(5)	82.4(3)
C(38)-Pd(2)-Cl(2)	177.5(2)
N(5)-Pd(2)-Cl(2)	95.1(2)
C(38)-Pd(2)-Sb(2)	100.5(2)
N(5)-Pd(2)-Sb(2)	174.86(19)
Cl(2)-Pd(2)-Sb(2)	81.93(6)
C(47)-Pd(3)-N(6)	82.4(3)
C(47)-Pd(3)-Cl(3)	176.9(2)
N(6)-Pd(3)-Cl(3)	96.05(18)
C(47)-Pd(3)-Sb(3)	99.4(2)
N(6)-Pd(3)-Sb(3)	175.81(17)
Cl(3)-Pd(3)-Sb(3)	82.30(5)
C(56)-Pd(4)-N(7)	82.1(3)
C(56)-Pd(4)-Cl(4)	93.7(3)
N(7)-Pd(4)-Cl(4)	174.2(2)
C(56)-Pd(4)-Cl(4)#1	179.2(3)
N(7)-Pd(4)-Cl(4)#1	98.1(2)
Cl(4)-Pd(4)-Cl(4)#1	86.22(8)
Pd(4)-Cl(4)-Pd(4)#1	93.78(7)
Sb(2)-O(1)-Sb(1)	138.2(2)
Sb(1)-O(2)-Sb(3)	133.1(2)
Sb(3)-O(3)-Sb(2)	131.9(2)
C(7)-N(1)-C(9)	111.2(5)
C(7)-N(1)-C(8)	111.4(5)

C(9)-N(1)-C(8)	109.6(5)
C(7)-N(1)-Sb(1)	102.7(4)
C(9)-N(1)-Sb(1)	106.8(4)
C(8)-N(1)-Sb(1)	115.0(4)
C(17)-N(2)-C(16)	111.0(6)
C(17)-N(2)-C(18)	111.4(6)
C(16)-N(2)-C(18)	110.2(6)
C(17)-N(2)-Sb(2)	113.3(4)
C(16)-N(2)-Sb(2)	102.0(4)
C(18)-N(2)-Sb(2)	108.5(4)
C(25)-N(3)-C(26)	111.2(6)
C(25)-N(3)-C(27)	109.7(6)
C(26)-N(3)-C(27)	111.0(6)
C(25)-N(3)-Sb(3)	102.4(4)
C(26)-N(3)-Sb(3)	113.9(4)
C(27)-N(3)-Sb(3)	108.3(4)
C(36)-N(4)-C(34)	110.5(6)
C(36)-N(4)-C(35)	109.4(6)
C(34)-N(4)-C(35)	108.5(6)
C(36)-N(4)-Pd(1)	117.1(5)
C(34)-N(4)-Pd(1)	106.9(4)
C(35)-N(4)-Pd(1)	104.0(4)
C(44)-N(5)-C(45)	109.4(7)
C(44)-N(5)-C(43)	109.8(7)
C(45)-N(5)-C(43)	109.7(7)
C(44)-N(5)-Pd(2)	115.7(5)
C(45)-N(5)-Pd(2)	104.5(5)
C(43)-N(5)-Pd(2)	107.5(5)
C(54A)-N(6)-C(53)	141.7(11)
C(54A)-N(6)-C(54)	53.0(9)
C(53)-N(6)-C(54)	113.9(10)
C(54A)-N(6)-C(52A)	117.3(12)
C(53)-N(6)-C(52A)	44.3(8)
C(54)-N(6)-C(52A)	138.7(11)
C(54A)-N(6)-C(53A)	107.5(12)
C(53)-N(6)-C(53A)	62.0(9)
C(54)-N(6)-C(53A)	56.4(9)
C(52A)-N(6)-C(53A)	103.8(11)
C(54A)-N(6)-C(52)	57.1(9)
C(53)-N(6)-C(52)	107.8(9)
C(54)-N(6)-C(52)	107.4(9)
C(52A)-N(6)-C(52)	65.4(9)
C(53A)-N(6)-C(52)	143.6(10)
C(54A)-N(6)-Pd(3)	109.1(9)
C(53)-N(6)-Pd(3)	108.6(7)
C(54)-N(6)-Pd(3)	115.5(7)
C(52A)-N(6)-Pd(3)	105.5(8)
C(53A)-N(6)-Pd(3)	113.7(8)
C(52)-N(6)-Pd(3)	102.7(6)
C(63)-N(7)-C(62)	107.1(8)
C(63)-N(7)-C(61)	110.6(8)
C(62)-N(7)-C(61)	107.5(7)
C(63)-N(7)-Pd(4)	115.5(6)
C(62)-N(7)-Pd(4)	111.4(5)
C(61)-N(7)-Pd(4)	104.6(6)
C(2)-C(1)-C(6)	118.2(7)
C(2)-C(1)-C(7)	120.0(6)

C(6)-C(1)-C(7)	121.8(7)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(6)
C(3)-C(2)-Sb(1)	122.6(5)
C(1)-C(2)-Sb(1)	117.3(5)
C(2)-C(3)-C(4)	120.6(7)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(8)
C(6)-C(5)-C(4)	120.2(8)
C(5)-C(6)-C(1)	121.0(8)
N(1)-C(7)-C(1)	110.3(5)
C(15)-C(10)-C(11)	119.3(7)
C(15)-C(10)-C(16)	121.4(7)
C(11)-C(10)-C(16)	119.3(7)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(7)
C(10)-C(11)-Sb(2)	118.3(5)
C(12)-C(11)-Sb(2)	122.4(6)
C(13)-C(12)-C(11)	119.7(8)
C(14)-C(13)-C(12)	120.6(8)
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(8)
C(14)-C(15)-C(10)	121.3(8)
N(2)-C(16)-C(10)	110.2(6)
C(20)-C(19)-C(24)	119.4(7)
C(20)-C(19)-C(25)	119.5(6)
C(24)-C(19)-C(25)	121.1(6)
C(21)-C(20)-C(19)	119.8(6)
C(21)-C(20)-Sb(3)	121.3(5)
C(19)-C(20)-Sb(3)	118.9(5)
C(20)-C(21)-C(22)	120.4(7)
C(23)-C(22)-C(21)	120.4(7)
C(22)-C(23)-C(24)	120.2(7)
C(23)-C(24)-C(19)	119.8(7)
N(3)-C(25)-C(19)	110.5(6)
C(33)-C(28)-C(29)	120.8(7)
C(33)-C(28)-C(34)	122.2(7)
C(29)-C(28)-C(34)	116.9(7)
C(30)-C(29)-C(28)	115.9(6)
C(30)-C(29)-Pd(1)	130.5(5)
C(28)-C(29)-Pd(1)	113.6(5)
C(31)-C(30)-C(29)	122.0(7)
C(32)-C(31)-C(30)	122.0(8)
C(31)-C(32)-C(33)	117.6(8)
C(28)-C(33)-C(32)	121.6(8)
N(4)-C(34)-C(28)	110.9(6)
C(42)-C(37)-C(38)	122.8(8)
C(42)-C(37)-C(43)	119.4(8)
C(38)-C(37)-C(43)	117.7(8)
C(39)-C(38)-C(37)	115.5(7)
C(39)-C(38)-Pd(2)	130.9(6)
C(37)-C(38)-Pd(2)	113.6(6)
C(38)-C(39)-C(40)	122.5(7)
C(39)-C(40)-C(41)	119.6(8)
C(42)-C(41)-C(40)	119.4(9)
C(41)-C(42)-C(37)	120.2(9)
N(5)-C(43)-C(37)	110.3(7)
C(51)-C(46)-C(47)	121.6(9)
C(51)-C(46)-C(52)	120.3(10)
C(47)-C(46)-C(52)	113.7(9)
C(51)-C(46)-C(52A)	119.4(11)

C(47)-C(46)-C(52A)	106.5(10)
C(52)-C(46)-C(52A)	58.2(8)
C(48)-C(47)-C(46)	114.4(7)
C(48)-C(47)-Pd(3)	131.9(6)
C(46)-C(47)-Pd(3)	113.7(6)
C(47)-C(48)-C(49)	122.8(7)
C(50)-C(49)-C(48)	120.3(8)
C(51)-C(50)-C(49)	118.1(8)
C(50)-C(51)-C(46)	122.7(9)
C(56)-C(55)-C(60)	118.9(10)
C(56)-C(55)-C(61)	117.2(9)
C(60)-C(55)-C(61)	123.9(10)
C(57)-C(56)-C(55)	120.1(9)
C(57)-C(56)-Pd(4)	128.0(7)
C(55)-C(56)-Pd(4)	111.8(7)
C(56)-C(57)-C(58)	120.8(10)
C(59)-C(58)-C(57)	121.5(12)
C(58)-C(59)-C(60)	118.1(11)
C(59)-C(60)-C(55)	120.5(11)
C(55)-C(61)-N(7)	106.8(8)
C(46)-C(52)-N(6)	102.7(9)
N(6)-C(52A)-C(46)	94.0(11)
C(65)-C(64)-O(4)	109(2)
C(65)-C(64)-C(66)	119(2)
O(4)-C(64)-C(66)	127(2)

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 277mmd04.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sb(1)	34(1)	29(1)	35(1)	3(1)	10(1)	5(1)
Sb(2)	43(1)	35(1)	33(1)	7(1)	10(1)	8(1)
Sb(3)	36(1)	29(1)	36(1)	3(1)	13(1)	5(1)
Pd(1)	40(1)	33(1)	46(1)	2(1)	8(1)	2(1)
Pd(2)	47(1)	50(1)	53(1)	16(1)	12(1)	16(1)
Pd(3)	48(1)	31(1)	54(1)	8(1)	18(1)	8(1)
Pd(4)	54(1)	71(1)	66(1)	29(1)	27(1)	18(1)
Cl(1)	55(1)	69(1)	81(2)	5(1)	34(1)	0(1)
Cl(2)	73(2)	98(2)	57(1)	4(1)	-2(1)	14(1)
Cl(3)	88(2)	65(1)	64(1)	21(1)	37(1)	16(1)
Cl(4)	65(1)	75(2)	78(2)	5(1)	28(1)	-2(1)
O(1)	42(3)	33(3)	40(3)	10(2)	8(2)	3(2)
O(2)	29(2)	44(3)	34(3)	6(2)	11(2)	1(2)
O(3)	49(3)	32(3)	33(3)	3(2)	12(2)	4(2)

N(1)	39(4)	41(4)	51(4)	9(3)	4(3)	9(3)
N(2)	70(4)	36(4)	49(4)	12(3)	19(3)	8(3)
N(3)	45(4)	47(4)	51(4)	-3(3)	11(3)	2(3)
N(4)	52(4)	33(3)	54(4)	-2(3)	2(3)	-5(3)
N(5)	54(4)	75(5)	78(5)	31(4)	19(4)	29(4)
N(6)	70(5)	37(4)	84(5)	23(3)	33(4)	15(3)
N(7)	51(4)	107(6)	80(6)	38(5)	28(4)	10(4)
C(1)	30(4)	38(4)	62(5)	-4(4)	8(4)	2(3)
C(2)	39(4)	33(4)	46(5)	0(3)	12(3)	8(3)
C(3)	46(5)	57(5)	46(5)	3(4)	18(4)	16(4)
C(4)	67(6)	86(7)	51(6)	-12(5)	25(5)	10(5)
C(5)	67(6)	64(6)	82(7)	-17(5)	31(5)	20(5)
C(6)	52(5)	40(5)	93(7)	-4(5)	17(5)	14(4)
C(7)	50(5)	32(4)	63(5)	9(4)	3(4)	7(4)
C(8)	69(6)	73(6)	49(5)	29(4)	12(4)	22(5)
C(9)	39(5)	66(5)	60(5)	6(4)	0(4)	10(4)
C(10)	67(5)	53(5)	47(5)	12(4)	25(4)	11(4)
C(11)	67(5)	51(5)	31(4)	10(4)	15(4)	11(4)
C(12)	74(6)	58(5)	52(5)	1(4)	25(5)	-3(5)
C(13)	119(8)	74(7)	49(6)	-8(5)	30(6)	7(6)
C(14)	124(9)	93(8)	53(6)	5(5)	58(6)	17(7)
C(15)	69(6)	81(7)	58(6)	15(5)	33(5)	4(5)
C(16)	67(6)	55(5)	60(6)	19(4)	29(4)	3(4)
C(17)	98(7)	40(5)	64(6)	14(4)	18(5)	0(5)
C(18)	90(7)	59(6)	75(6)	38(5)	17(5)	15(5)
C(19)	37(4)	42(4)	42(5)	8(3)	11(4)	2(3)
C(20)	35(4)	33(4)	45(5)	1(3)	20(3)	3(3)
C(21)	41(4)	40(4)	53(5)	0(4)	15(4)	6(4)
C(22)	64(6)	50(5)	63(6)	-2(4)	37(5)	7(4)
C(23)	50(5)	54(5)	93(7)	17(5)	42(5)	17(4)
C(24)	35(4)	53(5)	80(6)	14(4)	23(4)	15(4)
C(25)	44(5)	56(5)	52(5)	14(4)	4(4)	8(4)
C(26)	58(5)	91(7)	57(6)	-5(5)	0(4)	7(5)
C(27)	48(5)	55(5)	90(7)	7(5)	7(5)	-4(4)
C(28)	62(5)	44(5)	41(5)	-1(4)	7(4)	5(4)
C(29)	42(4)	38(4)	42(4)	2(3)	4(3)	10(4)
C(30)	55(5)	45(5)	38(5)	-3(4)	3(4)	7(4)
C(31)	73(6)	65(6)	64(6)	-3(5)	34(5)	-3(5)
C(32)	99(7)	77(7)	53(6)	-15(5)	36(5)	7(6)
C(33)	106(8)	58(6)	57(6)	-10(5)	25(5)	4(5)
C(34)	87(7)	42(5)	55(6)	-5(4)	-2(5)	-8(5)
C(35)	82(6)	37(5)	78(6)	12(4)	21(5)	7(4)
C(36)	60(6)	58(6)	97(7)	0(5)	3(5)	-21(5)
C(37)	55(6)	60(6)	71(6)	18(5)	29(5)	14(4)
C(38)	49(5)	42(4)	57(5)	18(4)	21(4)	9(4)
C(39)	60(5)	48(5)	52(5)	10(4)	22(4)	16(4)
C(40)	77(6)	53(5)	63(6)	16(4)	24(5)	19(5)
C(41)	124(9)	68(6)	62(7)	4(5)	54(6)	24(6)
C(42)	79(7)	81(7)	85(8)	21(6)	43(6)	30(6)
C(43)	76(7)	85(7)	104(8)	32(6)	51(6)	29(5)
C(44)	55(6)	157(11)	135(10)	-25(8)	-16(6)	41(7)
C(45)	113(8)	131(9)	135(9)	90(8)	45(7)	81(7)
C(46)	284(16)	59(7)	133(10)	37(6)	150(11)	85(8)
C(47)	62(5)	41(5)	60(5)	3(4)	21(4)	11(4)
C(48)	72(6)	41(5)	65(6)	-5(4)	27(5)	14(4)
C(49)	98(7)	73(6)	50(6)	4(5)	32(5)	19(5)
C(50)	106(8)	80(7)	62(7)	-13(5)	38(6)	33(6)

C(51)	278(17)	59(7)	143(11)	20(7)	133(12)	76(9)
C(55)	79(8)	96(8)	96(9)	25(6)	44(7)	21(6)
C(56)	84(7)	62(6)	57(6)	18(5)	33(5)	14(5)
C(57)	97(8)	70(6)	66(7)	11(5)	25(6)	16(6)
C(58)	143(11)	85(8)	84(8)	5(6)	56(8)	17(7)
C(59)	180(14)	96(9)	98(10)	-8(7)	77(10)	24(9)
C(60)	117(10)	139(11)	135(12)	-11(9)	83(9)	20(9)
C(61)	76(7)	146(10)	141(11)	80(9)	66(8)	64(8)
C(62)	82(7)	107(8)	150(10)	63(8)	59(7)	16(6)
C(63)	54(6)	221(14)	85(8)	13(8)	1(6)	-6(7)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 277mmd04.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1578	2235	3391	58
H(4)	871	3325	3982	81
H(5)	386	4701	3613	84
H(6)	607	4996	2663	75
H(7A)	944	4413	1652	60
H(7B)	2233	4317	1900	60
H(8A)	1746	2650	615	74
H(8B)	2615	3486	1029	74
H(8C)	1445	3688	636	74
H(9A)	-242	2720	1510	68
H(9B)	42	2093	960	68
H(9C)	-256	3118	882	68
H(12)	4789	3186	4540	74
H(13)	4014	3591	5359	96
H(14)	2516	2629	5516	101
H(15)	1860	1221	4893	80
H(16A)	2148	-33	4132	70
H(16B)	1842	528	3562	70
H(17A)	3492	-818	2929	82
H(17B)	2341	-397	2817	82
H(17C)	2540	-1204	3236	82
H(18A)	3722	-786	4317	87
H(18B)	4526	180	4468	87
H(18C)	4686	-619	3971	87
H(21)	5051	2287	1419	53
H(22)	6337	1478	1053	68
H(23)	8121	1513	1653	72
H(24)	8660	2381	2629	64
H(25A)	7276	2933	3556	62
H(25B)	8259	3573	3395	62
H(26A)	6475	4002	4114	87
H(26B)	6410	5033	3947	87
H(26C)	7592	4690	4181	87
H(27A)	8073	5153	3247	81
H(27B)	6861	5434	2999	81

H(27C)	7323	4682	2593	81
H(30)	3191	1596	1006	58
H(31)	4068	1291	230	79
H(32)	3494	-41	-488	91
H(33)	2012	-1106	-396	90
H(34A)	-4	-846	107	80
H(34B)	738	-1664	247	80
H(35A)	1127	-1549	1785	78
H(35B)	2064	-1237	1447	78
H(35C)	1185	-2144	1163	78
H(36A)	-1150	-860	812	93
H(36B)	-721	-1239	1447	93
H(36C)	-860	-1899	819	93
H(39)	4119	263	2179	61
H(40)	3913	-595	1220	74
H(41)	5415	-1320	1000	95
H(42)	7097	-1128	1729	91
H(43A)	8145	-660	2802	97
H(43B)	8200	413	2711	97
H(44A)	8643	771	4273	149
H(44B)	8791	1288	3708	149
H(44C)	9313	347	3813	149
H(45A)	7840	-1200	3607	136
H(45B)	6605	-974	3581	136
H(45C)	7585	-597	4175	136
H(48)	3918	4235	3705	70
H(49)	3338	4790	4568	85
H(50)	2976	6314	4712	96
H(51)	3304	7284	4027	170
H(57)	-609	3689	8305	91
H(58)	-305	2897	7431	119
H(59)	1485	2664	7364	143
H(60)	3019	3386	8170	148
H(61A)	3712	4590	9134	127
H(61B)	3199	3982	9574	127
H(62A)	2372	6542	9275	125
H(62B)	2255	5745	8716	125
H(62C)	3458	6176	9131	125
H(63A)	4108	5792	10098	150
H(63B)	3316	5207	10421	150
H(63C)	3099	6233	10289	150
H(52A)	5248	7112	3330	52
H(52B)	4191	7672	3184	52
H(53A)	2795	7247	2171	70
H(53B)	2509	6324	2453	70
H(53C)	2706	6251	1781	70
H(54A)	4768	7764	2178	84
H(54B)	4686	6856	1702	84
H(54C)	5650	7048	2319	84
H(52C)	2462	6303	2477	113
H(52D)	2995	7371	2744	113
H(53D)	3747	7447	1785	120
H(53E)	3015	6447	1602	120
H(53F)	4281	6568	1558	120
H(54D)	5706	6986	2529	122
H(54E)	5336	7106	3157	122
H(54F)	5012	7807	2671	122

H(66A)	-474	1902	6218	320
H(66B)	-493	1497	5533	320
H(66C)	-1482	2035	5667	320
H(65A)	1343	2588	5923	358
H(65B)	928	3111	6466	358
H(65C)	1186	3661	5934	358
