



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SUSTITUCIÓN SELECTIVA DE LOS LIGANTES  
Cl EN EL COMPUESTO  $[Pd(\mu-Cl)(Cl)(PPh_3)]_2$   
POR LIGANTES FLUOROTIOFENOLATOS VÍA  
REACCIONES DE METÁTESIS**

**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 :**

**ALFONSO CRUZ RAMÍREZ**

MÉXICO, D.F.

2008



## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Profra. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

VOCAL: Profra. Graciela Edith Muller Cabrera

SECRETARIO: Prof. David Morales Morales

PRIMER SUPLENTE: Profra. Margarita Chávez Martínez

SEGUNDO SUPLENTE: Profra. Rosa Isela del Villar Morales

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

---

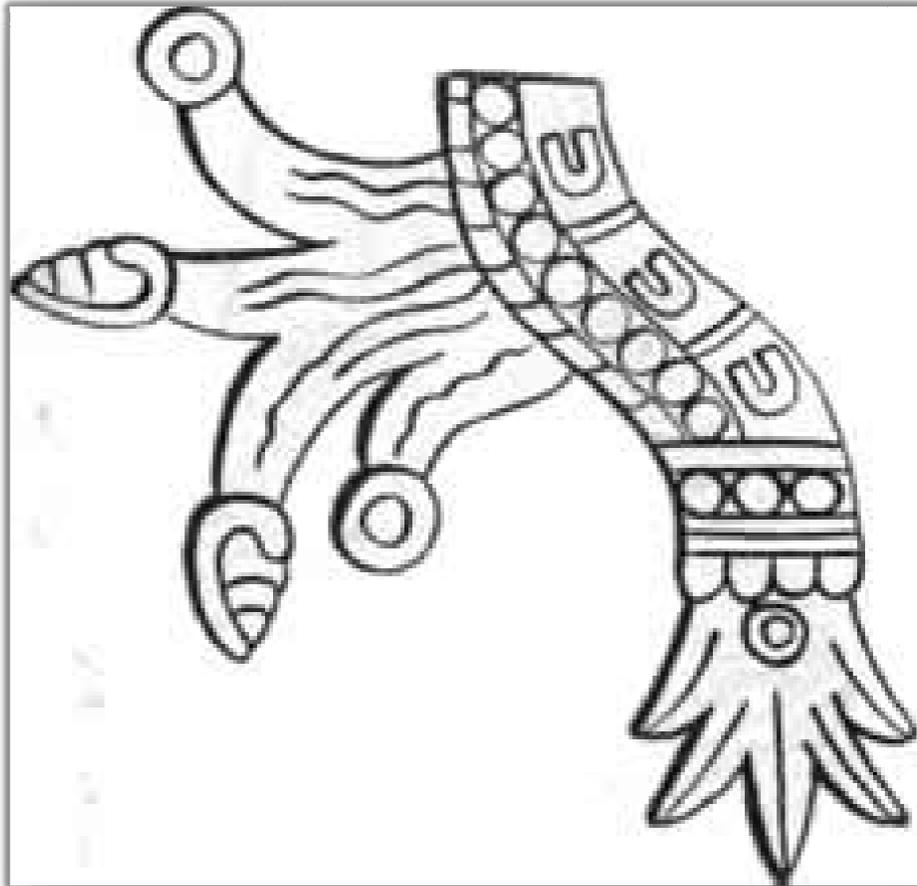
Dr. David Morales Morales

SUSTENTANTE:

---

Alfonso Cruz Ramírez

LOS RESULTADOS PRELIMINARES DEL PRESENTE  
TRABAJO FUERON PRESENTADOS EN EL *TERCER*  
*ENCUENTRO DE QUÍMICA INORGÁNICA (EQI)*  
*2007*, DESARROLLADO EN LA UNIVERSIDAD DE  
GUANAJUATO



**Sudor y lágrimas, "agua del cuerpo", símbolo de nuestra humanidad**

**Ofrenda del esfuerzo es el sudor**

**Ofrenda de emociones sublimes son las lágrimas**

**SUSTITUCIÓN SELECTIVA DE LOS LIGANTES  
C/ EN EL COMPUESTO  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]_2$   
POR LIGANTES FLUOROTIOFENOLATOS VÍA  
REACCIONES DE METÁTESIS**

---

# ÍNDICE DE CONTENIDO

---

|                         | <i>PÁGINA</i> |
|-------------------------|---------------|
| SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS | 1             |
| ÍNDICE DE ESQUEMAS      | 3             |
| ÍNDICE DE FIGURAS       | 5             |
| ÍNDICE DE TABLAS        | 8             |
| RESUMEN                 | 10            |

---

## CAPÍTULO 1

### INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1.1. Introducción           | 12 |
| 1.2. Objetivo General       | 13 |
| 1.3. Objetivos particulares | 13 |
| 1.4. Hipótesis              | 14 |

## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

|   |    |
|---|----|
| 2.1. Complejos bimetalicos de paladio                                       | 16 |
| 2.2. Tiolatos metálicos   | 17 |
| 2.3. Compuestos binucleares con ligantes $RS^-$ puente                      | 18 |
| 2.4. Métodos de síntesis de sistemas binucleares con ligantes $RS^-$ puente | 20 |
| 2.5. Fosfinas   | 23 |
| 2.6. Compuestos con ligantes $PPh_3$  | 25 |

## CAPÍTULO 3

|  |    |
|--|----|
| SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS<br>PRECURSORES <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (NCMe) <sub>2</sub> ] (1) & <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2) |    |
| 3.1. Síntesis y caracterización del compuesto <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (NCMe) <sub>2</sub> ] (1)<br>(resultados y discusión)   | 28 |

---

---

|   | <i>PÁGINA</i> |
|---|---------------|
| • 3.1.1. Introducción   | 28            |
| • 3.1.2. Espectroscopia Infrarrojo  | 29            |
| • 3.1.3. Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup> H   | 30            |
| • 3.1.4. Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup>   | 31            |
| 3.2. Síntesis y caracterización del compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (2)<br>(resultados y discusión) | 32            |
| • 3.2.1. Introducción   | 32            |
| • 3.2.2. Espectroscopia Infrarrojo  | 33            |
| • 3.2.3. Resonancia magnética nuclear   | 34            |
| • 3.2.3.1. RMN de <sup>1</sup> H  | 34            |
| • 3.2.3.2. RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}  | 35            |
| • 3.2.4. Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup>   | 36            |

## CAPÍTULO 4

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO *trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

|   |    |
|---|----|
| 4.1. Introducción   | 38 |
| 4.2. Síntesis y caracterización del sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>(3) (resultados y discusión) | 39 |
| • 4.2.1. Espectroscopia Infrarrojo  | 39 |
| • 4.2.2. Resonancia magnética nuclear   | 41 |
| • 4.2.2.1. RMN de <sup>1</sup> H  | 41 |
| • 4.2.2.2. RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}  | 42 |
| • 4.2.2.3. RMN de <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H}  | 43 |
| • 4.2.3. Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup>   | 44 |
| 4.3. Síntesis y caracterización del sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]<br>(4) (resultados y discusión) | 45 |
| • 4.3.1. Espectroscopia Infrarrojo  | 45 |
| • 4.3.2. Resonancia magnética nuclear   | 47 |
| • 4.3.2.1. RMN de <sup>1</sup> H  | 47 |

|   | <i>PÁGINA</i>  |
|---|----------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 4.3.2.2. RMN de <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math></li> <li>• 4.3.2.3. RMN de <math>^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}</math></li> </ul>  | 48<br>49       |
| • 4.3.3. Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup>   | 50             |
| • 4.3.4. Difracción de Rayos X de monocristal   | 51             |
| 4.4. Síntesis y caracterización del sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (5) (resultados y discusión)   | 53             |
| • 4.4.1. Espectroscopia Infrarrojo  | 53             |
| • 4.4.2. Resonancia magnética nuclear   | 55             |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 4.4.2.1. RMN de <math>^1\text{H}</math></li> <li>• 4.4.2.2. RMN de <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math></li> <li>• 4.4.2.3. RMN de <math>^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}</math></li> </ul> | 55<br>56<br>57 |
| • 4.4.3. Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup>   | 58             |
| • 4.4.4. Difracción de Rayos X de monocristal   | 59             |
| 4.5. Síntesis y caracterización del sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (6) (resultados y discusión)   | 61             |
| • 4.5.1. Espectroscopia Infrarrojo  | 61             |
| • 4.5.2. Resonancia magnética nuclear   | 63             |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 4.5.2.1. RMN de <math>^1\text{H}</math></li> <li>• 4.5.2.2. RMN de <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math></li> <li>• 4.5.2.3. RMN de <math>^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}</math></li> </ul> | 63<br>64<br>65 |
| • 4.5.3. Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup>   | 66             |
| • 4.5.4. Difracción de Rayos X de monocristal   | 67             |
| 4.6. Síntesis y caracterización del sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (7) (resultados y discusión)  | 69             |
| • 4.6.1. Espectroscopia Infrarrojo  | 69             |
| • 4.6.2. Resonancia magnética nuclear   | 71             |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 4.6.2.1. RMN de <math>^1\text{H}</math></li> <li>• 4.6.2.2. RMN de <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math></li> <li>• 4.6.2.3. RMN de <math>^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}</math></li> </ul> | 71<br>72<br>73 |
| • 4.6.3. Espectrometría de masas FAB <sup>+</sup>   | 74             |

- 4.6.4. Difracción de Rayos X de monocristal 75

## CAPÍTULO 5

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NOVEDOSO SISTEMA BINUCLEAR *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8)

- 5.1. Introducción 78
- 5.2. Síntesis y caracterización del sistema *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8) (resultados y discusión) 79
  - 5.2.1. Espectroscopia Infrarrojo 79
  - 5.2.2. Resonancia magnética nuclear 81
    - 5.2.2.1. RMN de <sup>1</sup>H 81
    - 5.2.2.2. RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} 82
    - 5.2.2.3. RMN de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} 83
  - 5.2.3. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> 84
  - 5.2.4. Difracción de Rayos X de monocristal 85

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

- 6.1. Conclusiones 88

## CAPÍTULO 7

### SECCIÓN EXPERIMENTAL

- 7.1. Instrumentación 91
  - 7.2. Disolventes y reactivos 91
  - 7.3. Técnicas de síntesis 92
    - 7.3.1. Síntesis del compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) 92
    - 7.3.2. Síntesis del compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2) 93
    - 7.3.3. Síntesis de los compuestos tipo *trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 93
- 
-

|  | <i><b>PÁGINA</b></i> |
|--|----------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• 7.3.4. Síntesis del compuesto <i>trans</i>-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(<math>\mu</math>-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-<i>p</i>-H)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (8)</li> </ul> | 93                   |
| <b>APÉNDICE I</b>  | 95                   |
| Nomenclatura de los compuestos sintetizados  |                      |
| <b>APÉNDICE II</b>   | 97                   |
| Estructura cristalina y principales longitudes de enlace correspondientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (2)  |                      |
| <b>APÉNDICE III</b>  | 98                   |
| Datos cristalográficos correspondientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (4)  |                      |
| <b>APÉNDICE IV</b>   | 104                  |
| Datos cristalográficos correspondientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (5)  |                      |
| <b>APÉNDICE V</b>  | 110                  |
| Datos cristalográficos correspondientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (6)  |                      |
| <b>APÉNDICE VI</b>   | 116                  |
| Datos cristalográficos correspondientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (7)   |                      |
| <b>APÉNDICE VII</b>  | 126                  |
| Datos cristalográficos correspondientes al compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> (8)                         |                      |

***A mis ángeles Camerina Ramírez Zafra, Jorge Ramírez Camacho, Cristian Adrián Gomes Briones y Katy.***

*Por el amor que me brindaron mientras estaban entre nosotros, por ser la luz que me permite ver, por ser la energía manifestada en mis manos, por cuidar mi camino y velar mi destino.*

***A mi madre lic. María Dolores Ramírez Ramírez.***

*Como homenaje a la mujer que me dio la vida, a su trabajo, esfuerzo, ejemplo y dedicación. Gracias por tus horas de desvelo, paciencia, ternura y apoyo incondicional. Gracias por darme el mas puro amor, por tu esmero, sacrificio y fortaleza. Gracias por formarme como hombre de bien.*

***A mi padre lic. José Alfonso Cruz Lara.***

*Gracias por permitirme demostrar cualidades, por impulsarme a buscar el éxito. Gracias por enseñarme a volar, a soñar y a vivir, pues se que tu huella perdurara en el camino que tome.*

***A mi hermano, el mejor amigo, confidente, compañero de la vida Enrique Cruz Ramírez.***

*Por haber crecido conmigo, por todos los momentos que hemos compartido llenos sentimientos, pensamientos, sueños, anhelos, secretos, risas, lágrimas y sobretodo por cada precioso segundo juntos atesorado eternamente en mi corazón.*

***A mis abuelos Angelina Lara Romano y Enrique del Carmen Cruz Pérez.***

*Por ser ejemplo de sabiduría, recato y rectitud. Por aprovechar al máximo cada hora, cada día y cada época de la vida.*

***A mis tíos Judith, Mary, Sonia, Jorge, José Antonio, Gerardo y Enrique.***

*Con respeto y admiración.*

***A mis primos Mitzy, Vero, Aris, Lupita, Mariana, Ale (pepina), Marlene, Alejandra, Alberto, Antonio, Lalo, Carlos y Enrique.***

*Con todo mi cariño para todos ustedes.*

***A la memoria de la Ing. María de Jesús Vázquez López†.***

*Pues aunque ya no esta entre nosotros su marca quedará en el corazón de todos los que tuvimos la oportunidad de conocerla como gran mujer de nobles sentimientos, hermosa forma de pensar y de ver la vida.*

***A mi mentor y sincero amigo Dr. David Morales Morales.***

*Gracias por su apoyo, por escucharme, motivarme, entenderme, por tener esa sensibilidad para decirme las cosas y guiarme. Pero por encima de todo, gracias por creer en mi.*

***A la gloriosa SECCIÓN ESPECIAL DE ASALTO (SEA).***

*Porque el formar parte de ese grupo ha sido el honor mas grande que se me ha concedido, pues en sus filas conocí el significado de la amistad, lealtad y valor. Porque ahí supe lo que es llorar, reír y amar. Por enseñarme a defender al amigo con el alma y corazón. Porque gracias a mi honorable sección sigo luchando afanosamente para poder decir que tengo la moral muy alta, la moral de vencedor.*

***A todos mis amigos que afortunadamente son muchos.***

*Soy un hombre que ha cometido muchos errores y se que mis verdaderos amigos nunca me dejaron en aquellos momentos difíciles. Gracias por estar conmigo compartiendo mis temores, mi vanidad, mi dolor, mi ira, por sostenerme cuando caí y ayudarme a avanzar, por ser un pilar importante para salir adelante. Gracias por contar siempre con ustedes.*

***A mis compañeros de carrera y a los integrantes del laboratorio de Inorgánica 3.***

*Por el montón de instantes compartidos, por los días de estudio y por los relajos juntos.*

***A la M en C. Fabiola Estudiante Negrete y a Georgina Hijan Jiménez Ramos.***

*Pues gracias a sus valiosos consejos, apoyo y buena disposición fue posible la culminación de este trabajo.*

***A los proyectos CONACyT F58692 y PAPIIT-UNAM IN227008.***

*Por la beca otorgada.*

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

---

| <i>Símbolo o abreviatura</i>        | <i>Significado</i>   |
|-------------------------------------|--|
| <b>Bu<sup>t</sup></b>               | Terbutilo  |
| <b>CDCl<sub>3</sub></b>             | Cloroformo deuterado   |
| <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> | Diclorometano  |
| <b>DMSO</b>                         | Dimetilsulfóxido   |
| <b>EM</b>                           | Espectrometría de masas  |
| <b>Et</b>                           | Etilo  |
| <b>FAB<sup>+</sup></b>              | De sus siglas en inglés “ <i>Fast Atomic Bombardment</i> ” (Bombardeo de átomos rápidos)                             |
| <b>g.</b>                           | Gramos   |
| <b>h.</b>                           | Horas  |
| <b>IR</b>                           | Infrarrojo   |
| <b>L</b>                            | Ligante donador de electrones  |
| <b>M</b>                            | Centro metálico de coordinación  |
| <b>m/z</b>                          | Relación carga/masa  |
| <b>Me</b>                           | Metano   |
| <b>MeCN</b>                         | Acetonitrilo   |
| <b>mL</b>                           | Mililitros   |
| <b>mmol</b>                         | Milimoles  |
| <b>ORTEP</b>                        | Del acrónimo en inglés “ <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i> ” (Programa de Elipsoides térmicas de Oak Ridge) |
| <b>P.f.</b>                         | Punto de fusión  |

---

---

---

| <i>Símbolo o abreviatura</i> | <i>Significado</i>             |
|------------------------------|--------------------------------|
| <b>PBu<sub>3</sub></b>       | Tributilfosfina                |
| <b>Ph</b>                    | Fenilo                         |
| <b>PPh<sub>3</sub></b>       | Trifenilfosfina                |
| <b>ppm</b>                   | Partes por millón              |
| <b>Pr<sup>i</sup></b>        | Isopropilo                     |
| <b>Pr<sup>n</sup></b>        | n propilo                      |
| <b>Py</b>                    | Piridina                       |
| <b>RMN</b>                   | Resonancia Magnética Nuclear   |
| <b>SiMe<sub>4</sub></b>      | Tetrametilsilano               |
| <b>SR</b>                    | Tiofenolato                    |
| <b>SR<sub>F</sub></b>        | Tiofenolato perfluorado        |
| <b>T. A.</b>                 | Temperatura ambiente           |
| <b>THF</b>                   | Tetrahidrofurano               |
| <b>X</b>                     | Ligante halogenuro             |
| <b>δ</b>                     | Desplazamiento químico         |
| <b>[M<sup>+</sup>]</b>       | Ión molecular                  |
| <b>(μ-Cl)</b>                | Cloruro puente                 |
| <b>(μ-SR<sub>F</sub>)</b>    | Tiofenolato perfluorado puente |
| <b>Å</b>                     | Amstrongs                      |
| <b>°</b>                     | Grados                         |

---

---

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

| <i>ESQUEMA</i>   | <i>PÁGINA</i> |
|--|---------------|
| Esquema 1. Estructura general de los dímeros de Pd(II) con fluorotiofenolatos puente. Donde R <sub>F</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F, C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H, C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> . | 10            |
| Esquema 1.1.1. Estructura del compuesto [PtCl( $\mu$ -Cl)(CO)] <sub>2</sub> . Sintetizado en el siglo XIX.   | 12            |
| Esquema 2.1.1. Sistemas binucleares de Pd. a) Estructura general de los dímeros metálicos. b) Estructura del compuesto [PdCl( $\mu$ -SCN)(PPh <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> .   | 16            |
| Esquema 2.1.2. Reacción de sustitución nucleofílica en donde se da el rompimiento del dímero <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -Cl)(PBU <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> .  | 16            |
| Esquema 2.2.1. Diversas estructuras adoptadas por tioles metálicos.  | 17            |
| Esquema 2.3.1. Formas isoméricas que presenta el sistema binuclear [Pd(X)( $\mu$ -SR <sub>F</sub> )(L)] <sub>2</sub> (Con X = halógeno, SR <sub>F</sub> = tiofenolato perfluorado y L = ligante).  | 19            |
| Esquema 2.3.2. Estructuras <i>anti</i> y <i>syn</i> observadas en tioatos puente vía inversión de azufre.  | 20            |
| Esquema 2.4.1. Algunas reacciones que generan sistemas binucleares de Pd(II). Donde R = Me, Ph; R' = Me, Et, Pr <sup>n</sup> , Pr <sup>i</sup> , Bu <sup>t</sup> , Ph, toli; R'' = Cl, Me, Ph, toli.   | 21            |
| Esquema 2.4.2. Esquema de síntesis de dímeros de Pd(II) haciendo uso de ditiolatos.  | 22            |
| Esquema 2.4.3. Dímeros metálicos obtenidos por la interacción de Pd(II) con ligantes bidentados.   | 22            |
| Esquema 2.4.4. Obtención de compuestos binucleares de Pd(II) mediante reacciones de metátesis. La formación [PbCl <sub>2</sub> ] es la fuerza directriz de la reacción.  | 23            |
| Esquema 2.5.1. Métodos de síntesis de fosfinas. En general el disolvente empleado es éter o THF, ambos anhidros.   | 23            |
| Esquema 2.5.2. Ángulo de cono o de Tolman ( $\theta$ ), el cual varía dependiendo del sustituyente en la fosfina.  | 24            |

| <i>ESQUEMA</i>   | <i>PÁGINA</i> |
|--|---------------|
| Esquema 2.6.1. Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el compuesto tipo $[L_nM(PR_3)]$ .   | 25            |
| Esquema 2.6.2. Fenómeno de retrodonación presente en $PPh_3$ . a) Coordinación mediante enlace $\sigma$ . b) Retrodonación.                                | 26            |
| Esquema 2.6.3. Estructura de $PPh_3$ . a) Con el par de electrones libre sobre el átomo de P. b) Con el átomo de P coordinado a un centro metálico.        | 26            |
| Esquema 3.1.1.1. Hibridación que presenta el compuesto <i>trans</i> - $[PdCl_2(NCMe)_2]$ ( <b>1</b> ).   | 28            |
| Esquema 3.1.1.2. Síntesis de la entidad <i>trans</i> - $[PdCl_2(NCMe)_2]$ ( <b>1</b> ).  | 28            |
| Esquema 3.2.1.1. Síntesis del dímero <i>trans</i> - $[PdCl(\mu-Cl)(PPh_3)]_2$ ( <b>2</b> ).  | 32            |
| Esquema 3.2.3.1. Estructuras adoptadas por parte del compuesto ( <b>2</b> ) en disolución. (a) Estructura cuadrada. (b) Estructura cuadrada distorsionada. | 35            |
| Esquema 4.1.1. Síntesis del dímero de fórmula general <i>trans</i> - $[PdCl(\mu-SR_F)(PPh_3)]_2$ .   | 38            |
| Esquema 4.2.2.1. Estructuras adoptadas por parte del compuesto ( <b>3</b> ) en disolución. (a) Estructura cuadrada. (b) Estructura cuadrada distorsionada. | 42            |
| Esquema 5.1.1. Síntesis del compuesto híbrido <i>trans</i> - $[Pd(SC_6F_5)(\mu-SC_6F_4-p-H)(PPh_3)]_2$ ( <b>8</b> ).                                       | 78            |
| Esquema 5.2.2.1. Isómeros estructurales presentes en solución para el híbrido ( <b>8</b> ). a) Estructura cuadrada. b) Estructura cuadrada distorsionada.  | 82            |
| Esquema 6.1.1. Algunas reacciones importantes de acoplamiento C-C.   | 89            |
| Esquema 7.2.1. Reacción efectuada en la síntesis de los fluorotiofenolatos de Plomo(II).   | 92            |

## ÍNDICE DE FIGURAS

| <i>FIGURA</i>  | <i>PÁGINA</i> |
|--|---------------|
| Figura 3.1.2.1. Espectro de IR del compuesto <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (NCMe) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.   | 29            |
| Figura 3.1.3.1. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (NCMe) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ), obtenido por RMN de <sup>1</sup> H en DMSO a 25°C, 300 MHz.   | 30            |
| Figura 3.1.4.1. Espectro de masas perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (NCMe) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ), obtenido mediante la técnica FAB <sup>+</sup> .  | 31            |
| Figura 3.2.2.1. Espectro de IR del compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.  | 33            |
| Figura 3.2.3.1. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ), obtenido por RMN de <sup>1</sup> H en DMSO a 25°C, 300 MHz.  | 34            |
| Figura 3.2.3.2. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ), obtenido por RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} en DMSO a 25°C, 121 MHz.  | 35            |
| Figura 3.2.4.1. Espectro de masas perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ), obtenido mediante la técnica FAB <sup>+</sup> .   | 36            |
| Figura 4.2.1.1. Espectro de IR del compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.  | 39            |
| Figura 4.2.2.1. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ), obtenido por RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 300 MHz.                   | 41            |
| Figura 4.2.2.2. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ), obtenido por RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 121 MHz. | 42            |
| Figura 4.2.2.3. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ), obtenido por RMN de <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 282 MHz. | 43            |
| Figura 4.2.3.1. Espectro de masas perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ), obtenido mediante la técnica FAB <sup>+</sup> .                                     | 44            |
| Figura 4.3.1.1. Espectro de IR del compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.  | 45            |
| Figura 4.3.2.1. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl(μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ), obtenido por RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 300 MHz.                   | 47            |

| <b>FIGURA</b>   | <b>PÁGINA</b> |
|---|---------------|
| Figura 4.3.2.2. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (4), obtenido por RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 121 MHz. | 48            |
| Figura 4.3.2.3. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (4), obtenido por RMN de <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 282 MHz. | 49            |
| Figura 4.3.3.1. Espectro de masas perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (4), obtenido mediante la técnica FAB <sup>+</sup> .                                     | 50            |
| Figura 4.3.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (4). Los átomos de H han sido omitidos.                                       | 51            |
| Figura 4.4.1.1. Espectro de IR del compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (5), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.  | 53            |
| Figura 4.4.2.1 Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (5), obtenido por RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 300 MHz.                    | 55            |
| Figura 4.4.2.2. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (5), obtenido por RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 121 MHz. | 56            |
| Figura 4.4.2.3. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (5), obtenido por RMN de <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 282 MHz. | 57            |
| Figura 4.4.3.1 Espectro de masas perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (5), obtenido mediante la técnica FAB <sup>+</sup> .                                      | 58            |
| Figura 4.4.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (5). Los átomos de H han sido omitidos.                                       | 59            |
| Figura 4.5.1.1. Espectro de IR del compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.  | 61            |
| Figura 4.5.2.1 Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6), obtenido por RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 50°C, 300 MHz.                    | 63            |
| Figura 4.5.2.2. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6), obtenido por RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 121MHz.  | 64            |
| Figura 4.5.2.3. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6), obtenido por RMN de <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 282 MHz. | 65            |
| Figura 4.5.3.1 Espectro de masas perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6), obtenido mediante la técnica FAB <sup>+</sup> .                                      | 66            |

| <b>FIGURA</b>   | <b>PÁGINA</b> |
|---|---------------|
| Figura 4.5.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6). Los átomos de H han sido omitidos.   | 67            |
| Figura 4.6.1.1. Espectro de IR del compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.   | 69            |
| Figura 4.6.2.1 Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7), obtenido por RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 300 MHz.   | 71            |
| Figura 4.6.2.2. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7), obtenido por RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 50°C, 121 MHz.                                | 72            |
| Figura 4.6.2.3. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7), obtenido por RMN de <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} en CDCl <sub>3</sub> a 25°C, 282 MHz.                                | 73            |
| Figura 4.6.3.1 Espectro de masas perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7), obtenido mediante la técnica FAB <sup>+</sup> .   | 74            |
| Figura 4.6.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7). Los átomos de H han sido omitidos.  | 75            |
| Figura 5.2.1.1. Espectro de IR del compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.                                       | 79            |
| Figura 5.2.2.1 Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8), obtenido por RMN de <sup>1</sup> H en DMSO a 25°C, 300 MHz.                    | 81            |
| Figura 5.2.2.2. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8), obtenido por RMN de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} en DMSO a 25°C, 121 MHz. | 82            |
| Figura 5.2.2.3. Espectro correspondiente al compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8), obtenido por RMN de <sup>19</sup> F{ <sup>1</sup> H} en DMSO a 25°C, 282 MHz. | 83            |
| Figura 5.2.3.1 Espectro de masas perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8), obtenido mediante la técnica FAB <sup>+</sup> .                         | 84            |
| Figura 5.2.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8). Los átomos de H han sido omitidos.                          | 85            |

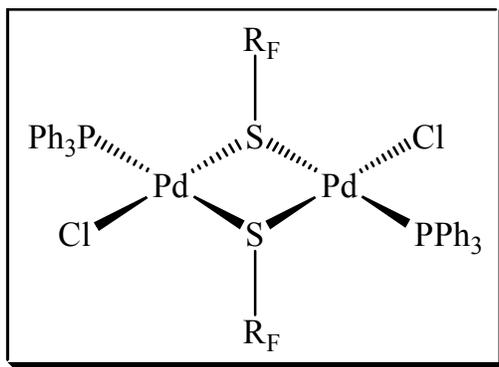
## ÍNDICE DE TABLAS

| <i>TABLA</i>   | <i>PÁGINA</i> |
|--|---------------|
| Tabla 2.5.1. Valores diversos de $\theta$ , dependiendo de los sustituyentes en $PR_3$ .   | 24            |
| Tabla 3.1.2.1. Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (NCMe) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ).  | 29            |
| Tabla 3.1.4.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl <sub>2</sub> (NCMe) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ).   | 31            |
| Tabla 3.2.2.1. Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ).   | 33            |
| Tabla 3.2.4.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ).  | 36            |
| Tabla 4.2.1.1. Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ). | 40            |
| Tabla 4.2.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>o</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3</b> ).  | 44            |
| Tabla 4.3.1.1. Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ). | 46            |
| Tabla 4.3.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ).  | 50            |
| Tabla 4.3.4.1. Datos cristalográficos referentes al sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ).                                  | 52            |
| Tabla 4.3.4.2. Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>4</b> ).                | 52            |
| Tabla 4.4.1.1. Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> ). | 54            |
| Tabla 4.4.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> ).  | 58            |
| Tabla 4.4.4.1. Datos cristalográficos referentes al sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>5</b> ).                                  | 60            |

| <b>TABLA</b>   | <b>PÁGINA</b> |
|--|---------------|
| Tabla 4.4.4.2. Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (5).   | 60            |
| Tabla 4.5.1.1. Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6).                                | 62            |
| Tabla 4.5.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6).   | 66            |
| Tabla 4.5.4.1. Datos cristalográficos referentes al sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6).   | 68            |
| Tabla 4.5.4.2. Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6).   | 68            |
| Tabla 4.6.1.1. Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7).   | 70            |
| Tabla 4.6.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7).  | 74            |
| Tabla 4.6.4.1. Datos cristalográficos referentes al sistema <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7).  | 76            |
| Tabla 4.6.4.2. Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7).  | 76            |
| Tabla 5.2.1.1. Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8). | 80            |
| Tabla 5.2.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8).  | 84            |
| Tabla 5.2.4.1. Datos cristalográficos referentes al sistema <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8).                                  | 86            |
| Tabla 5.2.4.2. Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8).                | 86            |

## RESUMEN

Trabajando con compuestos de Pd(II) se desarrolló un procedimiento de síntesis idóneo para la formación de sistemas binucleares tipo *trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> [siendo R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-F (**3**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F (**4**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F (**5**), C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H (**6**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**7**)] a través del cuidadoso control en la estequiometría de la reacción, permitiendo de esta forma la sustitución controlada de los cloruros puente en el sistema *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**2**) mediante reacciones de metátesis con sales de plomo del tipo [Pb(SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>] (véase esquema 1).



Esquema 1. Estructura general de los dímeros de Pd(II) con fluorotiofenolatos puente.  
Donde R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-F, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.

En donde el precursor *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**2**) fue obtenido a partir de la interacción entre el sólido *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (**1**) y el ligante neutro PPh<sub>3</sub> en una disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Así mismo fue posible sintetizar el compuesto híbrido *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**8**) por medio de la reacción de metátesis entre *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**6**) y [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] logrando así la sustitución de los cloruros terminales.

Todos los compuestos generados en el presente trabajo fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas de IR, EM (en el modo FAB<sup>+</sup>) y RMN <sup>1</sup>H. De los dímeros (**2**), (**3**), (**4**), (**5**), (**6**), (**7**) y (**8**) se pudo obtener espectros de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}<sup>(a)</sup>. Finalmente como producto de éstas reacciones se obtuvieron monocristales de los dímeros (**4**), (**5**), (**6**), (**7**) y (**8**) de calidad adecuada para su estudio por difracción por rayos X.

---

**Palabras clave:** Sistemas binucleares, dímeros, metátesis, paladio, fosfinas, fluorotiofenolatos.

<sup>(a)</sup> El espectro de <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} no se determinó en el compuesto (**2**) debido a que éste no presenta dicha funcionalidad en su estructura.

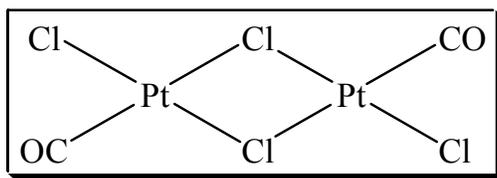
# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS E HIPÓTESIS**



## 1.1. Introducción.

La química de los compuestos binucleares con metales de transición es de considerable interés y ha sido objeto de estudio desde 1870 cuando se aisló el sistema  $[\text{PtCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})]_2$  (Esquema 1.1.1) convirtiéndose en el primer compuesto de éste tipo.<sup>(1)</sup> El progreso sobre estos compuestos ha sido enorme dada su relevancia en áreas como síntesis orgánica, catálisis, ciencia de materiales, fisicoquímica, quimioterapia, etc.<sup>(2, 3)</sup> dándole a esta rama de la ciencia un enfoque multidisciplinario.



Esquema 1.1.1. Estructura del compuesto  $[\text{PtCl}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})]_2$ . Sintetizado en el siglo XIX.

Por otro lado, las fosfinas terciarias son excelentes ligantes que coordinan iones metálicos, especialmente metales de transición, en una gran variedad de estados de oxidación. La compatibilidad de ligantes fosfina con otros grupos funcionales orgánicos extendió las aplicaciones de sus compuestos metálicos no sólo a procesos catalíticos o a su empleo como agentes terapéuticos (antitumorales, antiartríticos, fungicidas, etc.), sino también al desarrollo de nuevas tecnologías dentro del área de la ciencia de los materiales.<sup>(4)</sup>

En el mismo rubro, los compuestos metálicos con tiolatos son conocidos como mediadores biológicos para la transferencia de electrones y en la fijación del nitrógeno<sup>(5)</sup> además de que su participación en sistemas catalíticos y sintéticos ha sido de gran importancia,<sup>(6)</sup> aunado al hecho de que estudios previos han mostrado una marcada tendencia de los ligantes tiolato para formar puentes entre dos centros metálicos,<sup>(7)</sup> motivo por el cual ha sido posible diseñar diversos métodos de síntesis para la obtención de complejos de metales de transición con este tipo de ligantes, uno de ellos involucra el uso de sales de plomo de tiolato del tipo  $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$ <sup>(8)</sup> [donde  $\text{SR}_F = \text{SC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-H}$  y  $\text{SC}_6\text{F}_5$ ] las cuales al reaccionar con halogenuros de metales de transición generan

(1) (a) R. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim.* **14**, (1870), 17.

(b) R. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim.* **17**, (1872), 482.

(c) R. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim.* **18**, (1872), 148.

(2) P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, London, 1971.

(3) F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers Ltd. London, 1973.

(4) R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **12**, (1983), 99.

(5) P. J. Blower and J. R. Dilworth, *Coor. Chem. Rev.* **76**, (1987), 121.

(6) L. Thomas, A. Gupta, V. Gupta, *J. Fluorine, Chem.* **122**, (2003), 207.

(7) (a) G. Balme, C. Bosshart, N. Monteiro, *Eur. J. Org. Chem.* (2003), 4101.

(b) J. M. Lutton, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, (1954), 4271.

(8) R. Usón, J. Forniés, M. Tomas I. Ara, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989), 1011.

subproductos insolubles (que son la fuerza directriz de la reacción).

Así mismo, los compuestos que combinan ligantes como fosfinas y tiolatos han sido estudiados desde hace aproximadamente 10 años, en donde los primeros trabajos realizados fueron enfocados en la obtención de compuestos simples y en el análisis de sus propiedades.<sup>(9)</sup> Dado lo anterior, resulta de considerable interés el estudio de la química de especies bimetalicas con metales de transición como Pd(II) coordinado a ligantes donadores de densidad electrónica como los fluorotiofenolatos y a ligantes donadores  $\sigma$ , aceptores  $\pi$  como la trifenilfosfina ya que permiten estabilizar sistemas poco comunes y generar especies bimetalicas. Sin embargo, sistemas como los descritos en el presente trabajo son poco comunes y a menudo son obtenidos como subproductos en reacciones que involucran tioles o disulfuros en síntesis orgánica.

## 1.2. Objetivo general.

El interés de este trabajo se centra en el estudio de la interacción de ciertos ligantes capaces de formar puentes como son los fluorotiofenolatos frente al sistema binuclear *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (**2**) el cual se extiende al análisis de la reactividad entre complejos tipo *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**) y [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].

## 1.3. Objetivos particulares.

- ❖ Sintetizar los compuestos precursores *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (**1**) y *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**).
- ❖ Sintetizar la serie de sistemas binucleares tipo *trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [con R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-F (**3**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F (**4**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F (**5**), C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H (**6**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**7**)].
- ❖ Sintetizar el compuesto híbrido *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**).
- ❖ Caracterizar todos los compuestos mencionados a través de sus propiedades físicas y métodos espectroscópicos.

---

<sup>(9)</sup> G. Ferguson, B. R. Lloyd, I. Manojlovic-Muir and K. W. Muir, *Inorg. Chem.* **25**, (1986), 4190.

## 1.4. Hipótesis.

Los cloruros puente del sistema *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**), al ser susceptibles a la fragmentación por bases de Lewis mas fuertes, pueden ser sustituidos por otro tipo de ligantes, los fluorotiofenolatos, los cuales al poseer una enorme tendencia para formar puentes evitarán la fragmentación del compuesto (**2**) y la subsecuente formación de un monómero, generando como producto el nuevo sistema dimérico tipo *trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Cabe decir que la construcción de dicho dímero metálico dependerá en gran medida de la presencia de ligantes PPh<sub>3</sub>, que evitarán la polimerización gracias al impedimento estérico que generan y de los centros metálicos de Pd(II), pues en la triada de los metales *d*<sup>8</sup> por lo general forman compuestos diméricos al coordinarlos con ligantes puente, conduciendo de esta manera a la generación del compuesto deseado.

Así mismo, basándonos en el hecho de que los cloruros terminales del compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] son muy lábiles, se pretenderá efectuar la sustitución de los mismos a través de reacciones de metátesis esperando la obtención del compuesto híbrido *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**).

---

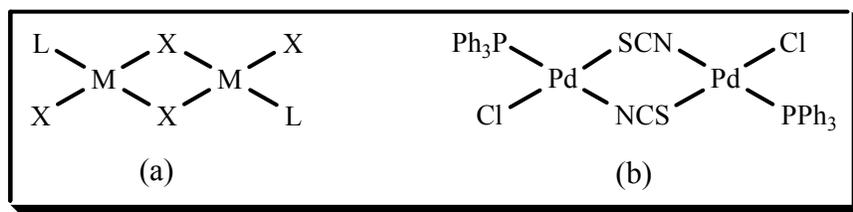
## **CAPÍTULO 2**

### **MARCO TEÓRICO**



## 2.1. Complejos bimetálicos de paladio.

Además de las especies mononucleares de paladio, existe un número considerable de complejos binucleares con puentes [esquema 2.1.1, (a)], siendo el inciso (b) del esquema de abajo un ejemplo específico.

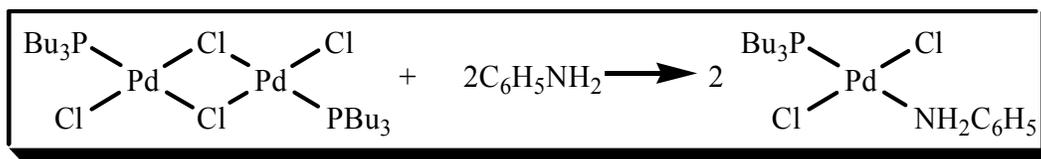


Esquema 2.1.1. Sistemas binucleares de Pd. a) Estructura general de los dímeros metálicos.  
 b) Estructura del compuesto  $[\text{PdCl}(\mu\text{-SCN})(\text{PPh}_3)]_2$ .

La fuerza con la que los ligandos forman puentes sigue el orden siguiente  $\text{SnCl}_3^- < \text{RSO}_2^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{R}_2\text{PO}^- < \text{SR}^- < \text{PR}_2^-$ . Se puede explicar la fuerte tendencia de los grupos  $\text{SR}^-$  y  $\text{PR}_2^-$  a formar anillos de cuatro miembros por los enlaces deslocalizados que originan el traslape de los orbitales metálicos llenos  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  con orbitales vacíos  $d$  en el azufre o el fósforo.

Los tiolatos puente usualmente son resistentes, motivo por el cual es difícil sustituirlos con ligandos neutros.<sup>(10)</sup> Las estructuras poliméricas con únicamente sulfuros puente han sido obtenidas mediante reacciones de  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  con tioles alifáticos o aromáticos.<sup>(11, 12)</sup>

Los complejos con puentes de halógenos son los que se encuentran con mayor frecuencia y están sujetos, por lo general, al rompimiento por medio de ligandos donadores para dar especies mononucleares. Cuando los puentes son  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$  los equilibrios se desplazan por lo general hacia los complejos mononucleares,<sup>(13)</sup> un ejemplo de ello se muestra en el esquema siguiente.



Esquema 2.1.2. Reacción de sustitución nucleofílica en donde se da el rompimiento del dímero  $\text{trans-}[\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})(\text{PBu}_3)]_2$ .

<sup>(10)</sup> L. F. Lindoy, *Coord. Chem. Rev.* **4**, (1969), 41, y referencias incluidas ahí.

<sup>(11)</sup> F. G. Mann and D. Purdie, *J. Chem. Soc.* **1549**, (1935).

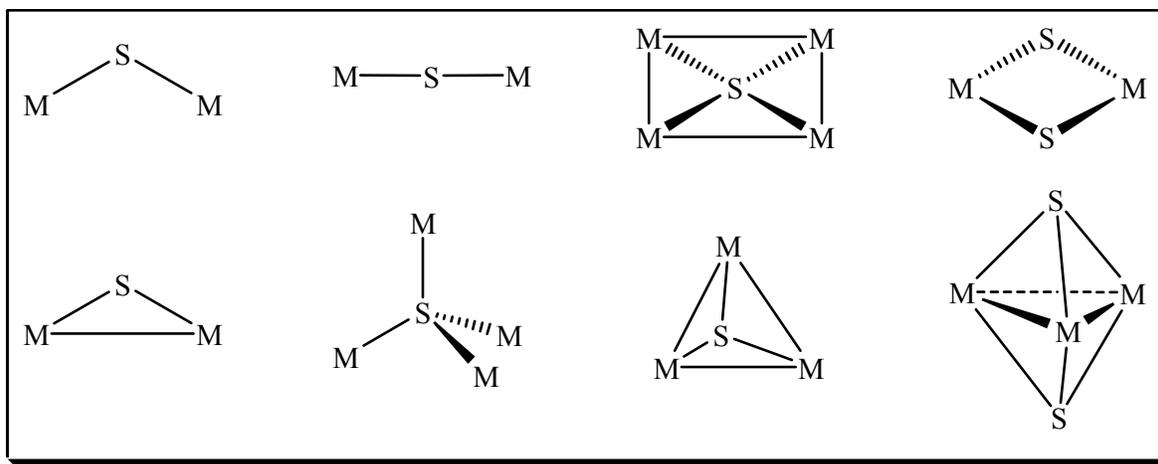
<sup>(12)</sup> R. G. Hayte and F. S. Humiec, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, (1964), 807.

<sup>(13)</sup> F. Albert Cotton, *Química Inorgánica Avanzada*, LIMUSA, México 1986, pág 1142-1145.

## 2.2. Tiolatos metálicos.

Los tiolatos han sido extensamente estudiados desde el inicio de la química de coordinación. Estos compuestos son muy importantes en áreas como la bioinorgánica pues están presentes en diversas metaloproteínas<sup>(14, 15)</sup>, en medicina por el uso de tiolatos de oro en el tratamiento de artritis,<sup>(16, 17)</sup> como precursores para deposiciones superficiales de capas delgadas de metales desde fases gaseosas,<sup>(18 - 20)</sup> en la química relacionada a las reacciones de ruptura de enlace C-S y desulfuración,<sup>(21)</sup> incluso estabilizan la formación de nanopartículas metálicas gracias a su excelente capacidad para generar monocapas autoensambladas.<sup>(22, 23)</sup>

Los compuestos con tioles metálicos son muy interesantes desde el punto de vista estructural pues adoptan geometrías variables y de diversa complejidad, tal y como se aprecia en el esquema 2.2.1.



Esquema 2.2.1. Diversas estructuras adoptadas por tioles metálicos.

<sup>(14)</sup> R. H. Holm and E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **96**, (1996), 2239.

<sup>(15)</sup> G. Henkel and B. Krebs, *Chem. Rev.* **104**, (2004), 801.

<sup>(16)</sup> S. Y. Ho and E. R. T. Tiekink, in *Metallotherapeutic Drugs and Metal-based Diagnostic Agents*, M. Gielen and E. R. T. Tiekink (eds.), John Wiley & Sons, Chichester (2005), 507.

<sup>(17)</sup> C. F. Shaw, *Chem. Rev.* **99**, (1999), 2589.

<sup>(18)</sup> Z. Li, S. H. Loh, S. W. A. Fong, Y. K. Yan, W. Henderson, K. F. Mok, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999), 3103.

<sup>(19)</sup> J. Cheon, D. S. Talaga and J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, (1997), 163.

<sup>(20)</sup> G. Barone, R. Chaplin, T. G. Hibbert, A. T. Kana, M. F. Mahon, K. C. Molloy, I. D. Worsley, I. P. Parkin and L. S. Price, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002), 1085.

<sup>(21)</sup> M. D. Curtis and S. H. Druker, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, (1997), 1027.

<sup>(22)</sup> M.C. Daniel and D. Astruc, *Chem. Rev.* **104**, (2004), 293.

<sup>(23)</sup> J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105**, (2005), 1103.

### 2.3. Compuestos binucleares con ligantes $RS^-$ puente.

Existe una enorme variedad de compuestos con ligantes azufrados, en donde la gran disposición de los tioles para formar puentes hacia un segundo centro metálico puede generar compuestos binucleares, trinucleares e incluso polímeros insolubles. La tendencia de polimerización del sistema depende del centro metálico (M), y de los ligantes (SR y X). Donde la formación de cadenas poliméricas se beneficia por la presencia de ligantes X muy lábiles, sustituyentes alquílicos con poco impedimento estérico en el mercaptano SR y por el tipo de centro metálico (La polimerización disminuye al aumentar el periodo de la siguiente forma: Ni > Pd > Pt).<sup>(24, 25)</sup>

Los compuestos diméricos tipo  $[Pd(X)(\mu-SR_F)(L)]_2$  (siendo X = halógeno,  $SR_F$  = tiofenolato perfluorado y L = ligante) pueden existir en diferentes formas isoméricas (véase esquema 2.3.1). Estos isómeros pueden ser identificados mediante datos fisicoquímicos, pero inicialmente eran caracterizados por mediciones de sus momentos dipolares.<sup>(26, 27)</sup>

Las últimas investigaciones realizadas han revelado una disposición general hacia la generación de estructuras planares en los anillos construidos por los puentes, esto es, considerando las interacciones *intra* anillo 1,3 no enlazados y la formación del ángulo de enlace Pd-L.

Así mismo se ha propuesto que los puentes  $Pd(\mu-SR_F)_2Pd$  pudieran doblarse intrínsecamente adoptando una estructura no planar tipo *mariposa*<sup>(28)</sup> en ausencia de impedimento estérico u otros efectos. De igual forma, las interacciones Pd-Pd podrían producir estructuras no planares cuando presenten distribuciones asimétricas voluminosas en el puente o en 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.

---

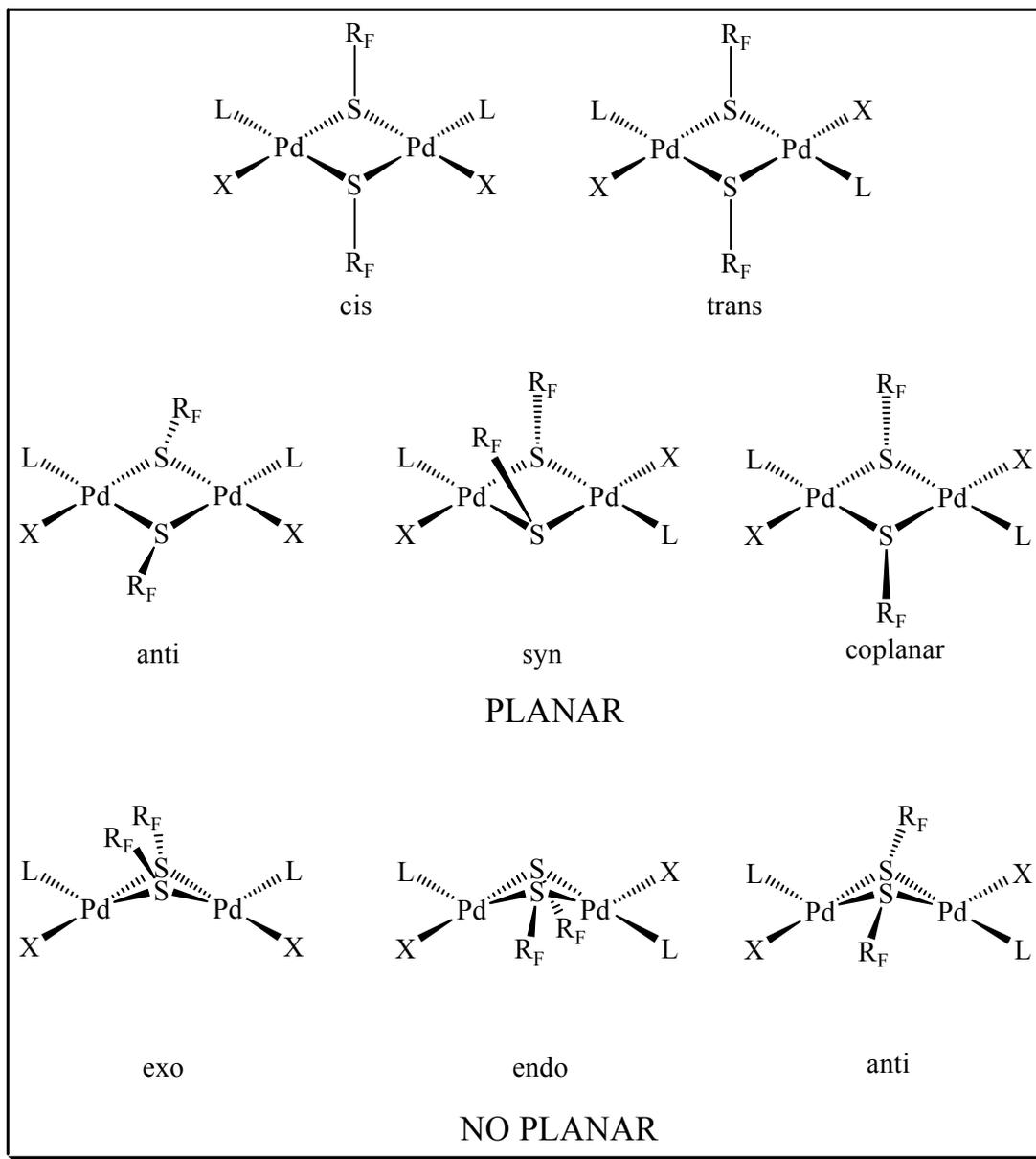
<sup>(24)</sup> M. Roundhill, *Comprehensive Coordination Chemistry*, (editor Wilkinson G.), Vol. 5, Cap. 52, Pergamon Press, Oxford, 1982, page 351.

<sup>(25)</sup> B. Rauchfuss, M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, (1995), 3386.

<sup>(26)</sup> J. Chatt, F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* (1953), 2363.

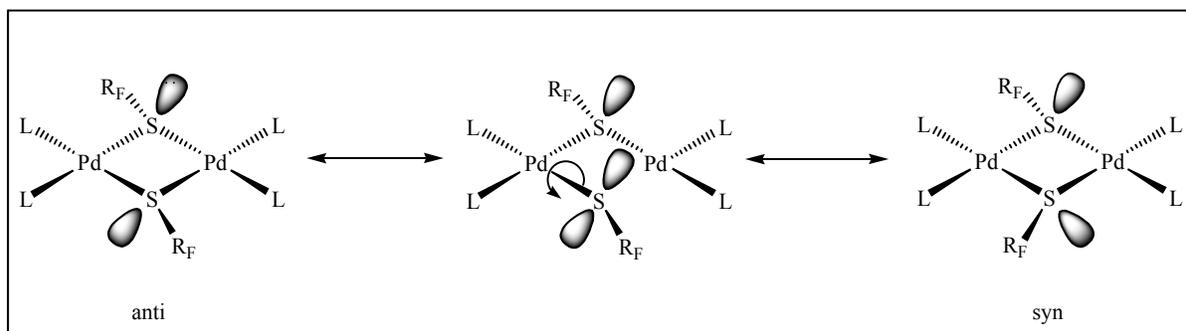
<sup>(27)</sup> J. Chatt, F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* (1960), 2807.

<sup>(28)</sup> K. Prout, S. R. Critchley and G. V. Rees, *Acta Crystallog. Sect. B*, **30**, (1974), 2305.



Esquema 2.3.1. Formas isoméricas que presenta el sistema binuclear  $[Pd(X)(\mu-SR_F)(L)]_2$   
 (Con X = halógeno, SR<sub>F</sub> = tiofenolato perfluorado y L = ligante).

Las configuraciones *anti* y *syn* se originan por un proceso denominado “Inversión de azufre”, en donde el par de electrones libres del azufre se invierte en el enlace Pd( $\mu$ -SR)Pd, esto puede ocurrir por un mecanismo disociativo, donde el enlace dativo del azufre hibridizado  $sp^3$  y el átomo metálico se rompe entonces ocurre la rotación del enlace Pd-S remanente y posteriormente la formación de un nuevo enlace Pd-S con un par diferente de electrones.<sup>(29)</sup> Esto es visible en el esquema 2.3.2.



Esquema 2.3.2. Estructuras *anti* y *syn* observadas en tiolatos puente vía inversión de azufre.

## 2.4. Métodos de síntesis de sistemas binucleares con ligantes *RS* puente.

Varios métodos han sido empleados para preparar compuestos binucleares de Pd(II) con tiolatos puente,<sup>(30 - 32)</sup> tal y como se aprecia en el esquema 2.4.1, siendo las reacciones (a)-(d) las rutas de síntesis más comunes.

En el caso de la transformación (a) se observa que los productos son dímeros metálicos obtenidos mediante una reacción de metátesis en donde los cloruros puente sumamente lábiles son sustituidos por tiolatos. Cuando el sustituyente R de la fosfina terminal es metilo y el grupo R' del mercaptano es ciclohexilo, se obtiene el producto binuclear  $[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\text{PMe}_3)]_2$  y el trinuclear  $[\text{Pd}(\text{Cl})_{2/3}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{11})_{4/3}(\text{PMe}_3)_{2/3}]_3$ , todo esto dependiendo de las condiciones de reacción.<sup>(33 - 35)</sup>

<sup>(29)</sup> S. S. Oster and W. D. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, (2004), 1836.

<sup>(30)</sup> (a) J. F. Chatt, G. Mann, *J. Chem. Soc.* (1938), 949.

(b) J. Chatt, J. M. Davison, *J. Chem. Soc.* (1964), 2433.

<sup>(31)</sup> J. C. Eaborn, K. J. Odell, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.* **170**, (1979), 105.

<sup>(32)</sup> P. H. Bird, U. Siriwardane, R. D. Lai, A. Shaver, *Can. J. Chem.* **60**, (1982), 2075.

<sup>(33)</sup> E. M. Padilla, C. M. Jensen, *Polyhedron*, **10**, (1991), 89.

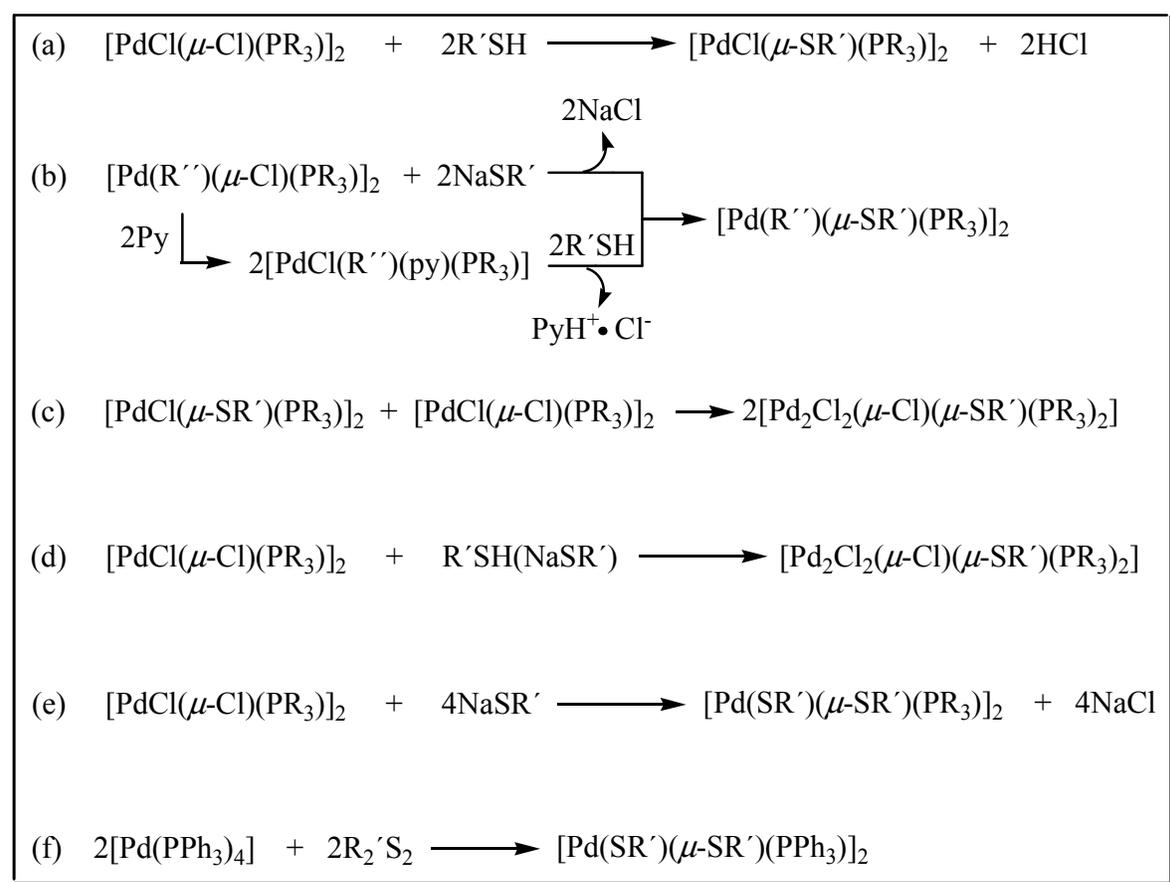
<sup>(34)</sup> E. M. Padilla, J. A. Golen, P. N. Richmann, C. M. Jensen, *Polyhedron*, **10**, (1991), 1343.

<sup>(35)</sup> J. J. Li, W. Li, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **35**, (1996), 604.

Los compuestos organometálicos de la ecuación (b) son preparados vía alquilación de  $[\text{PdCl}(\mu\text{-SR}')(\text{PR}_3)_2]$  con reactivo de Grignard o alquil litio<sup>(36)</sup>, sin embargo, es más conveniente hacerlo por tratamiento de  $[\text{Pd}(\text{R}')(\mu\text{-Cl})(\text{PR}_3)_2]$  con  $\text{NaSR}'/\text{py}\cdot\text{R}'\text{SH}$ .<sup>(37)</sup>

El compuesto híbrido  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SR}')(\text{PMe}_3)_2]$  expuesto como producto de las reacciones (c) y (d) es obtenido fácilmente pero con rendimientos pobres. Estas transformaciones proceden vía un intermediario tetracoordinado.<sup>(38)</sup>

La generación de productos como los mostrados en los incisos (e) y (f) puede realizarse vía reacciones de metátesis con intercambio de las bases de Lewis  $\text{Cl}^-$  puente por  $\text{R}'\text{S}^-$ , o bien a través de la reacción de adición oxidativa entre la especie monomérica  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  con grupos  $\text{R}_2'\text{S}_2$ , y la posterior coordinación a otro centro metálico de paladio.



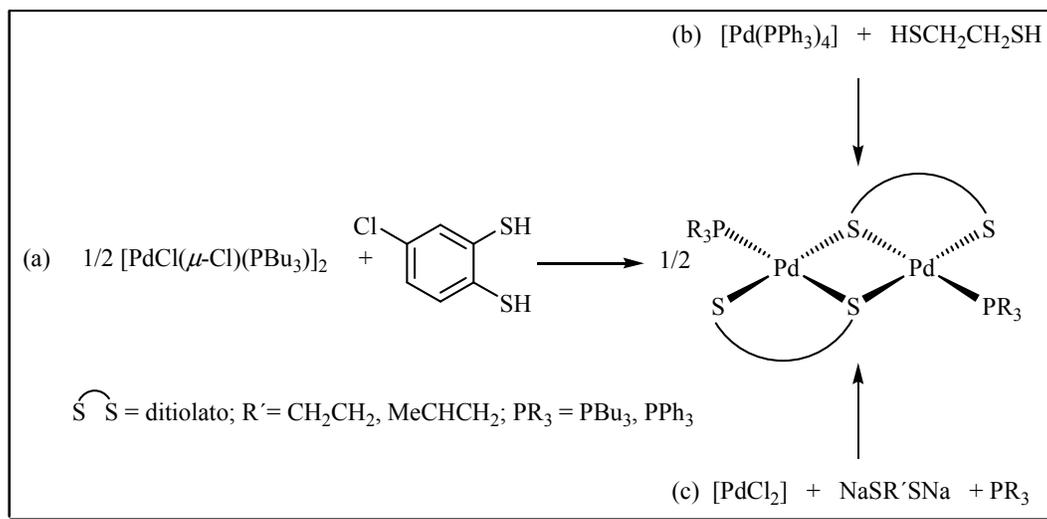
Esquema 2.4.1. Algunas reacciones que generan sistemas binucleares de Pd(II).  
 Donde  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^t, \text{Bu}^t, \text{Ph}, \text{tolil}$ ;  $\text{R}'' = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{tolil}$ .

<sup>(36)</sup> P. R. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000), 2647.

<sup>(37)</sup> V. K. Jain S. Kannan, R. J. Butcher, J. P. Jasinski, *J. Organomet. Chem.* **468**, (1994), 285.

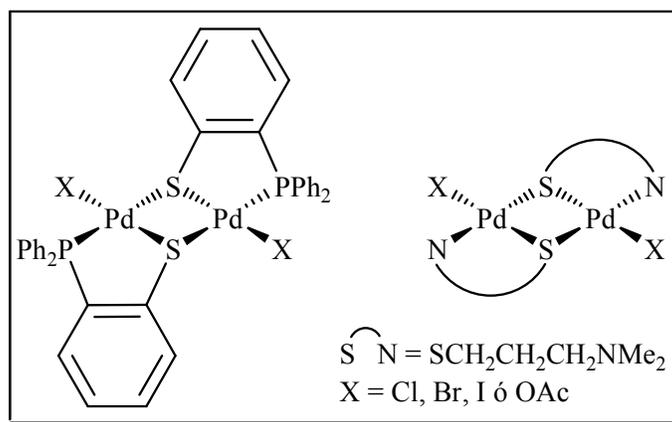
<sup>(38)</sup> H. C. Clark, V. K. Jain, G. S. Rao, *J. Organomet. Chem.* **279**, (1985), 181.

Algunos ditiolos han sido empleados para la construcción de sistemas binucleares de paladio (esquema 2.4.2). La reacción procede al sustituir los cloruros puente y terminales del compuesto  $[\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})(\text{PBu}_3)]_2$  por el correspondiente ditolato.<sup>(39)</sup>



Esquema 2.4.2. Esquema de síntesis de dímeros de Pd(II) haciendo uso de ditiolatos.

También se ha podido aislar compuestos como los mostrados en el esquema 2.4.3, partiendo de calcogenolatos funcionalizados internamente conteniendo sitios donadores de electrones en sus correspondientes átomos de P y N.<sup>(40, 41)</sup> Generando metalociclos diméricos muy estables.



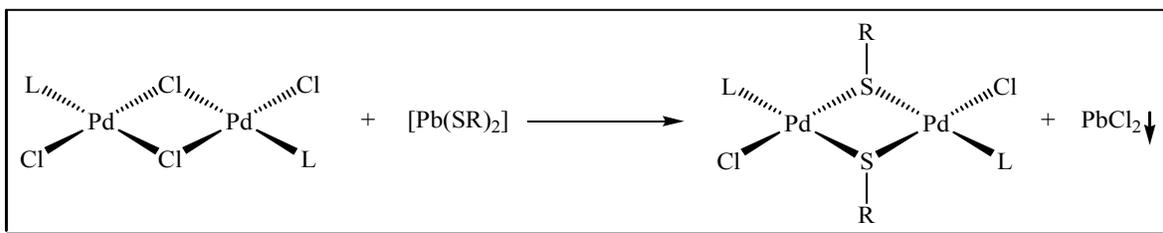
Esquema 2.4.3. Dímeros metálicos obtenidos por la interacción de Pd(II) con ligantes bidentados.

<sup>(39)</sup> R. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim.* **14**, (1870), 17.

<sup>(40)</sup> P. M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, London, 1971.

<sup>(41)</sup> F. R. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers Ltd.

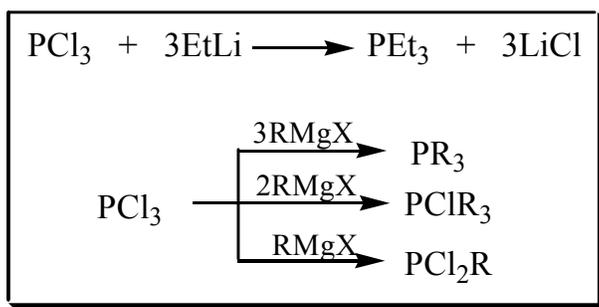
Sin embargo, algunas sales de tiolatos como  $[\text{Pb}(\text{SR})_2]$  también han sido empleadas para la formación de sistemas binucleares de Pd(II) (véase esquema 2.4.4), al reaccionar con especies de  $[\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})(\text{L})]_2$  y producir como subproductos cloruros de plomo, dirigiendo de esta forma la reacción debido a la alta energía de red cristalina que poseen y porque normalmente son insolubles en los disolventes empleados.<sup>(42)</sup>



Esquema 2.4.4. Obtención de compuestos binucleares de Pd(II) mediante reacciones de metátesis. La formación  $[\text{PbCl}_2]$  es la fuerza directriz de la reacción.

## 2.5. Fosfinas.

Dentro de la química organometálica se distingue la de los elementos representativos, los cuales también poseen la capacidad para ser coordinados, tal es el caso de las fosfinas, que son generadas a través de reacciones de metátesis,<sup>(43)</sup> usando como materia prima  $\text{PCl}_3$ , reactivo de Grignard u organolitio y controlando la sustitución por medio del disolvente, estequiometría y orden de adición.



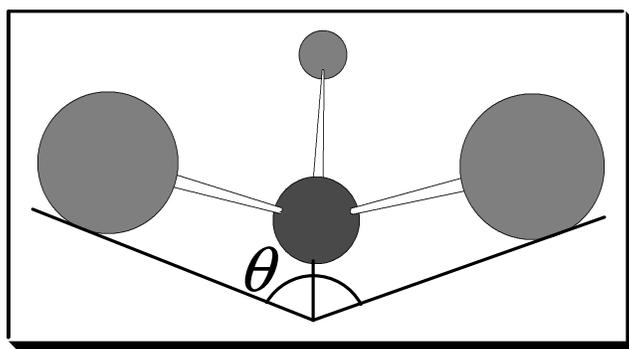
Esquema 2.5.1. Métodos de síntesis de fosfinas. En general el disolvente empleado es éter o THF, ambos anhidros.

<sup>(42)</sup> C. López, D. Morales, J. García, *Introducción a la Química Organometálica*, Fac. de Quím. UNAM, México 2006, cap. 3, pág. 16.

<sup>(43)</sup> R. H. Cabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley and Sons, N. Y. 1988, page 71-74.

Las propiedades de las fosfinas se modifican al variar los sustituyentes, por ejemplo si en  $PR_3$ , R es un grupo alquilo entonces son exclusivamente donadoras  $\sigma$ ; si es fenilo, son donadoras  $\sigma$ , aceptoras  $\pi$ ; y si es un halógeno como F o Cl, entonces son pobres donadoras  $\sigma$ , buenas aceptoras  $\pi$ .

Las fosfinas son ligantes neutros de estructura piramidal (esquema 2.5.2). Si el grupo sustituyente R es voluminoso el ángulo de cono o ángulo de Tolman ( $\theta$ ) es mayor, tal y como se puede apreciar en la tabla 2.5.1.<sup>(44)</sup>



Esquema 2.5.2. Ángulo de cono o de Tolman ( $\theta$ ), el cual varía dependiendo del sustituyente en la fosfina.

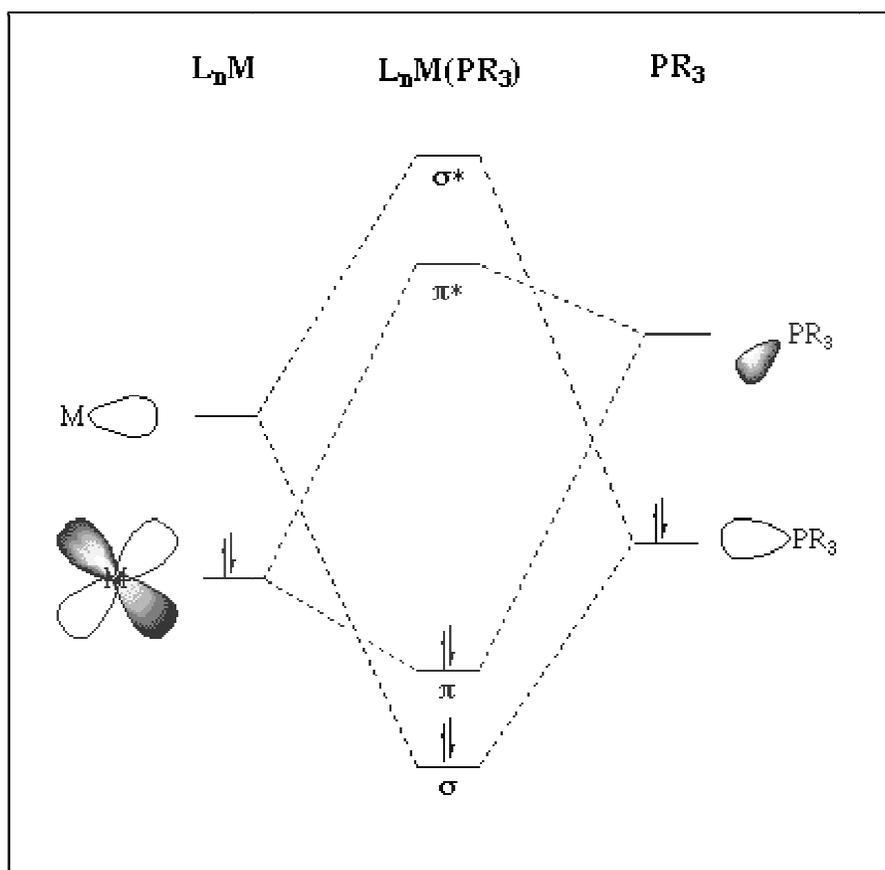
**Tabla 2.5.1.** Valores diversos de  $\theta$ , dependiendo de los sustituyentes en  $PR_3$ .

| $PR_3$     | Ángulo de Tolman ( $\theta$ ) |
|------------|-------------------------------|
| $PH_3$     | $87^\circ$                    |
| $PF_3$     | $104^\circ$                   |
| $P(OMe)_3$ | $107^\circ$                   |
| $PMe_3$    | $118^\circ$                   |
| $P(OPh)_3$ | $130^\circ$                   |
| $PPh_3$    | $145^\circ$                   |

<sup>(44)</sup> C. López, D. Morales, J. García, *Introducción a la Química Organometálica*, Fac. de Quím. UNAM, México 2006, cap. 10, pág. 57-60.

## 2.6. Compuestos con ligantes $PPh_3$ .

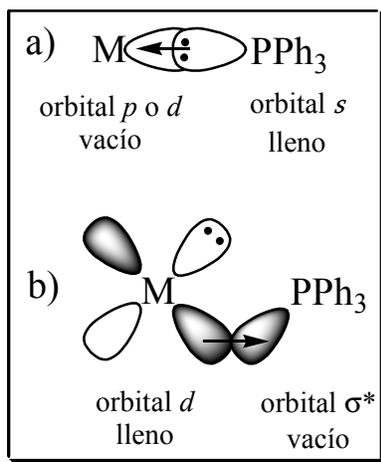
La Trifenilfosfina ( $PPh_3$ ) es un ligante de campo fuerte según la teoría de campo cristalino y está formado por tres fenilos unidos covalentemente a un átomo de fósforo, el cual tiene dos electrones libres siendo así una base de Lewis que dona dichos electrones en la coordinación a un centro metálico. Debido a su comportamiento como ligante de campo fuerte en algunos complejos con estructura de bajo espín se produce el efecto de retrodonación.<sup>(45)</sup>



Esquema 2.6.1. Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el compuesto tipo  $[L_nM(PR_3)]$ .

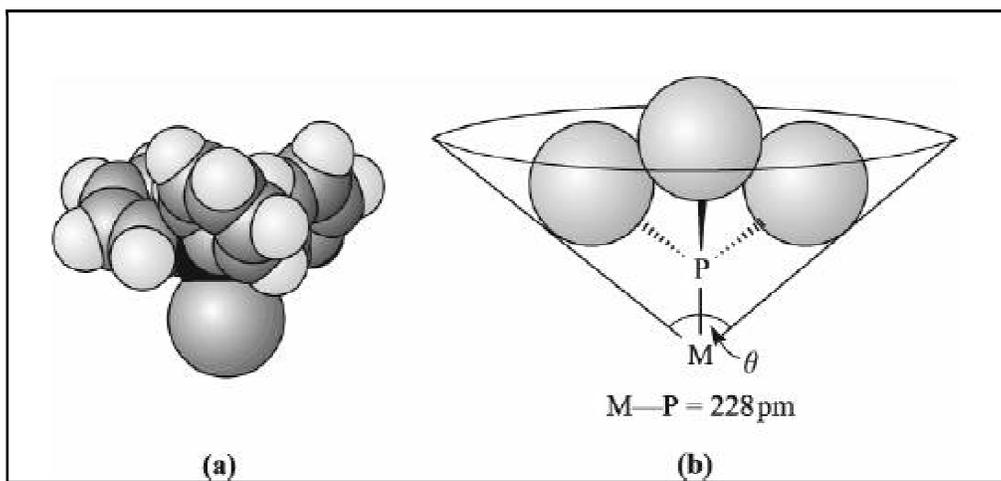
El enlace con el metal considera retrodonación  $\pi$ . Ésta probablemente ocurre mediante un orbital antienlazante  $\sigma$  de la molécula de fosfina y menos probablemente a través de un orbital  $d$  vacío del fósforo (esquema 2.6.2).

<sup>(45)</sup> <http://web.usach.cl/~rsariego/fosfinas.htm>



Esquema 2.6.2. Fenómeno de retrodonación presente en  $\text{PPh}_3$ .  
 a) Coordinación mediante enlace  $\sigma$ . b) Retrodonación.

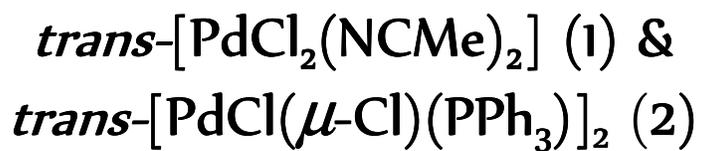
Por otro lado, la molécula de  $\text{PPh}_3$  libre o sin coordinar adopta una estructura de *paletas* o *hélices* como se puede observar en el esquema 2.6.2, inciso (a), en tanto que cuando se une al metal genera un ángulo cónico  $\theta$  menor, causado por el par de electrones libre del átomo de fósforo cedido al centro metálico, esto es visible en el inciso (b) del mismo esquema.



Esquema 2.6.3. Estructura de  $\text{PPh}_3$ . a) Con el par de electrones libre sobre el átomo de P. b) Con el átomo de P coordinado a un centro metálico.

## CAPÍTULO 3

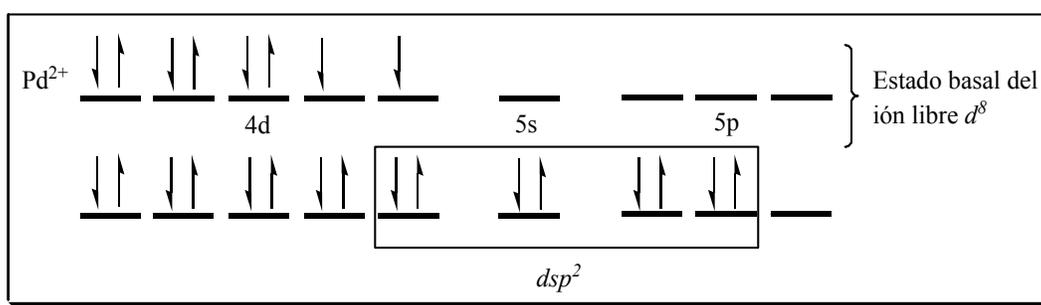
### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES



### 3.1. Síntesis y caracterización del compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) (resultados y discusión).

#### 3.1.1. Introducción.

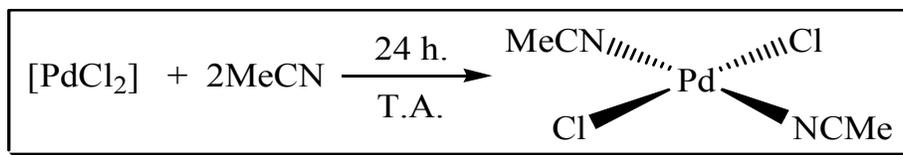
Los complejos de Pd(II) en general son tetracoordinados, cuadrados planos y diamagnéticos, tal es el caso de la molécula *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1), la cual posee una hibridación *dsp*<sup>2</sup> y una simetría efectiva D<sub>4h</sub>, en donde el estado basal del ión metálico libre es *d*<sup>8</sup>.<sup>(46)</sup>



Esquema 3.1.1.1. Hibridación que presenta el compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1).

Éste compuesto por lo general es empleado en catálisis homogénea para la síntesis de drogas, isomerización de olefinas y en la preparación de acetales y hemiacetales.<sup>(47)</sup> Sin embargo, es también usado como sustrato en la síntesis de diversos dímeros metálicos debido a que en solución el ligante CH<sub>3</sub>CN puede ser sustituido por otro más fuerte (ya sea por moléculas de disolvente como CH<sub>3</sub>Cl o bien por ligantes menos lábiles como PPh<sub>3</sub>).

La elaboración del compuesto (1) se llevó a cabo mediante una reacción de coordinación al mezclar [PdCl<sub>2</sub>] con MeCN por 24 horas, obteniéndose un sólido amarillo mostaza con una eficiencia del 91.17% (tomando como referencia al [PdCl<sub>2</sub>]) y un punto de fusión de 295-297 °C.



Esquema 3.1.1.2. Síntesis de la entidad *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1).

<sup>(46)</sup> J. Huheey, E. A. Heiter; *Química Inorgánica, principios de estructura y reactividad*, edit. Oxford University, 4<sup>o</sup> edición en español, México 1997, pág. 505-508.

<sup>(47)</sup> www.sigmaaldrich.com

**CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES**  
***trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) & *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)**

### 3.1.2. Espectroscopia Infrarrojo.

En la siguiente figura se aprecia el espectro de IR referente al compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1). La tabla 3.1.2.1 contiene los números de onda de las señales relevantes observadas.

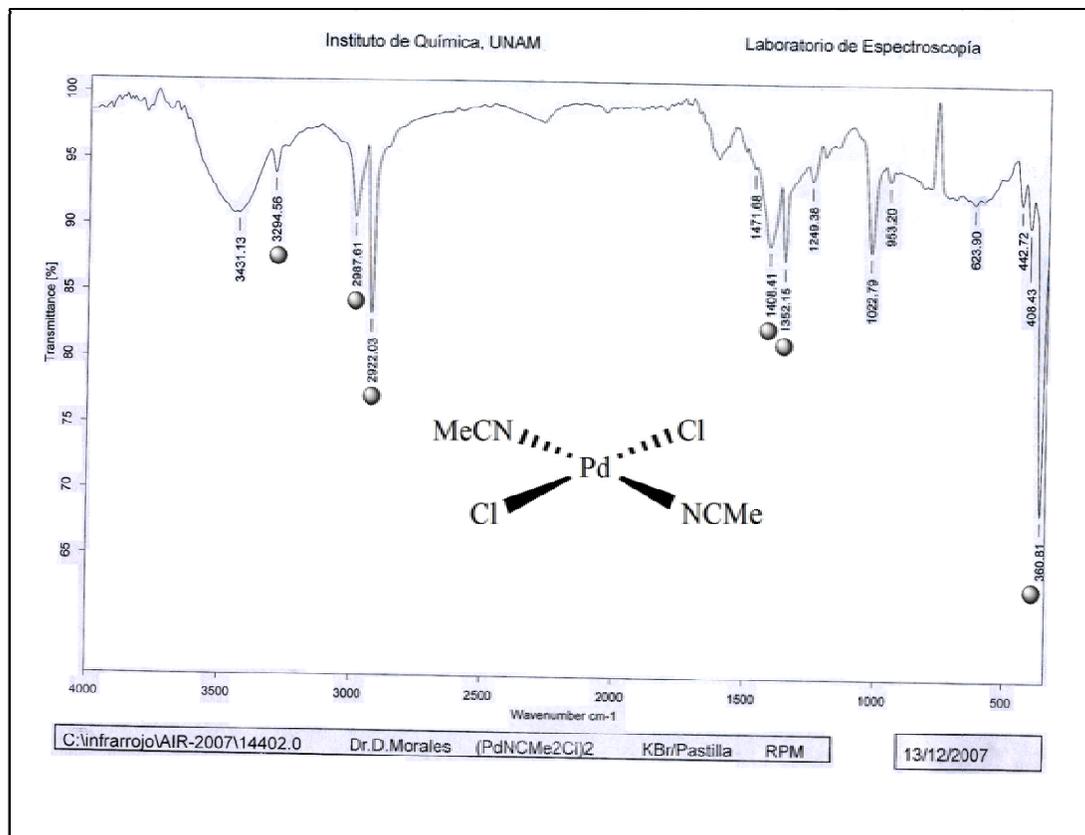


Figura 3.1.2.1. Espectro de IR del compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.

**Tabla 3.1.2.1.** Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1).

| <i>Señal (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Observación</i>  |
|--------------------------------|---|
| 2988 y 2922                    | <i>Insaturaciones alifáticas</i>  |
| 1408 y 1352                    | <i>Bandas correspondientes a -CH<sub>3</sub> (torsión asimétrica y simétrica respectivamente)</i> |
| 3295                           | <i>Bandas de torsión C≡N y C-C</i>  |
| 361                            | <i>Estiramiento Pd-Cl en posición <i>trans</i><sup>(a)</sup></i>                                  |

<sup>(a)</sup> M. Noskowska, E. Slinwinska and W. Duczmal, *Trans. Met. Chem.* **28**, (2003), 758.

CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES  
*trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) & *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)

3.1.3. Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H.

En el espectro de RMN de <sup>1</sup>H se aprecian dos singuletes:<sup>(49)</sup> Uno a 2.045 ppm correspondiente a los protones de CH<sub>3</sub>CN libre (el cual en disolución se disocia parcialmente de la esfera de coordinación) y el otro a 3.396 ppm propio de los protones alifáticos de los ligantes CH<sub>3</sub>CN coordinados (vía los electrones del nitrógeno) al centro metálico de paladio (véase figura 3.1.3.1).

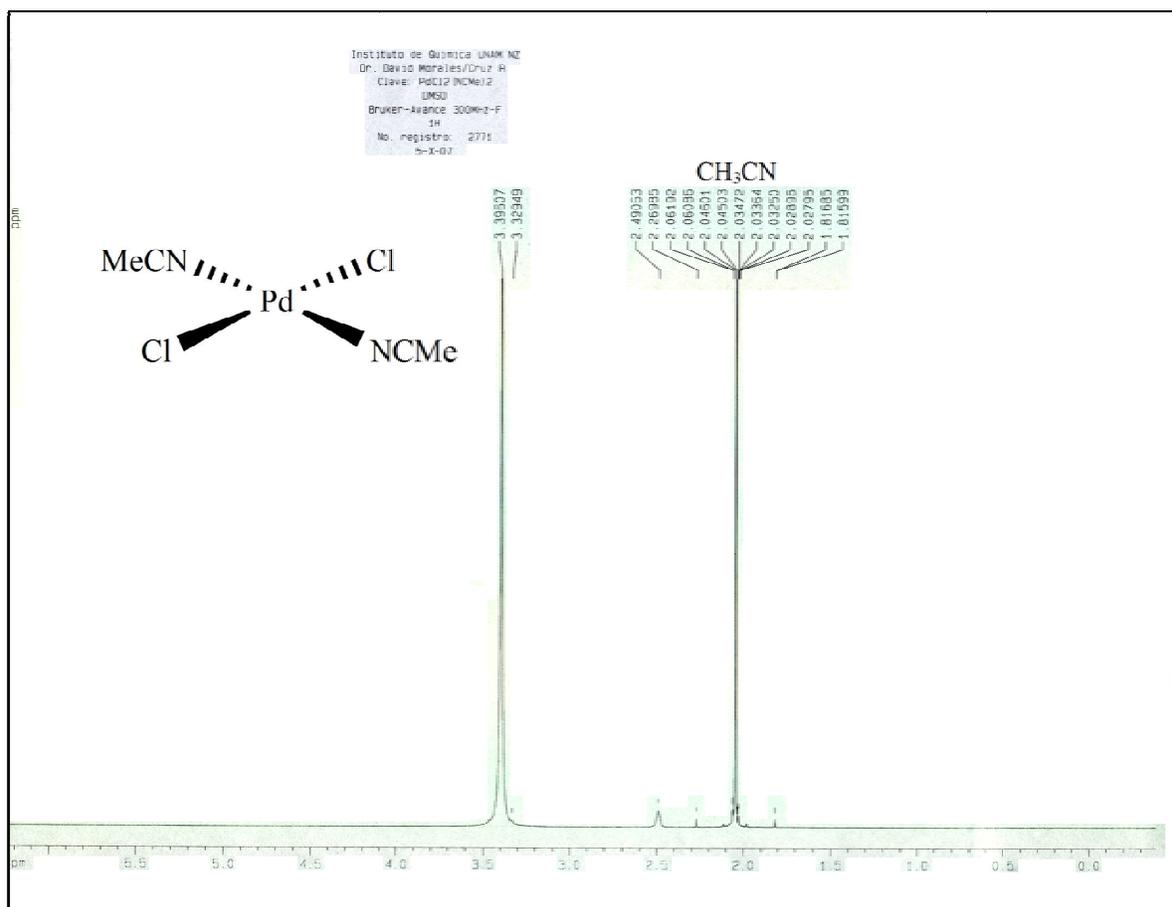


Figura 3.1.3.1. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1), obtenido por RMN de <sup>1</sup>H en DMSO a 25°C, 300 MHz.

<sup>(49)</sup> M. A. Andrews, T. C. Chang, F. Chi-Wen, T. J. Emge, K. P. Kelly and T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* (1984), 106.

**CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES**  
*trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) & *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)

### 3.1.4. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>.

En el espectro de masas expuesto en la figura 3.1.4.1 es apreciable el ión molecular [M<sup>+</sup>] correspondiente a la masa molecular del compuesto (1). Así mismo, en la tabla de abajo se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.

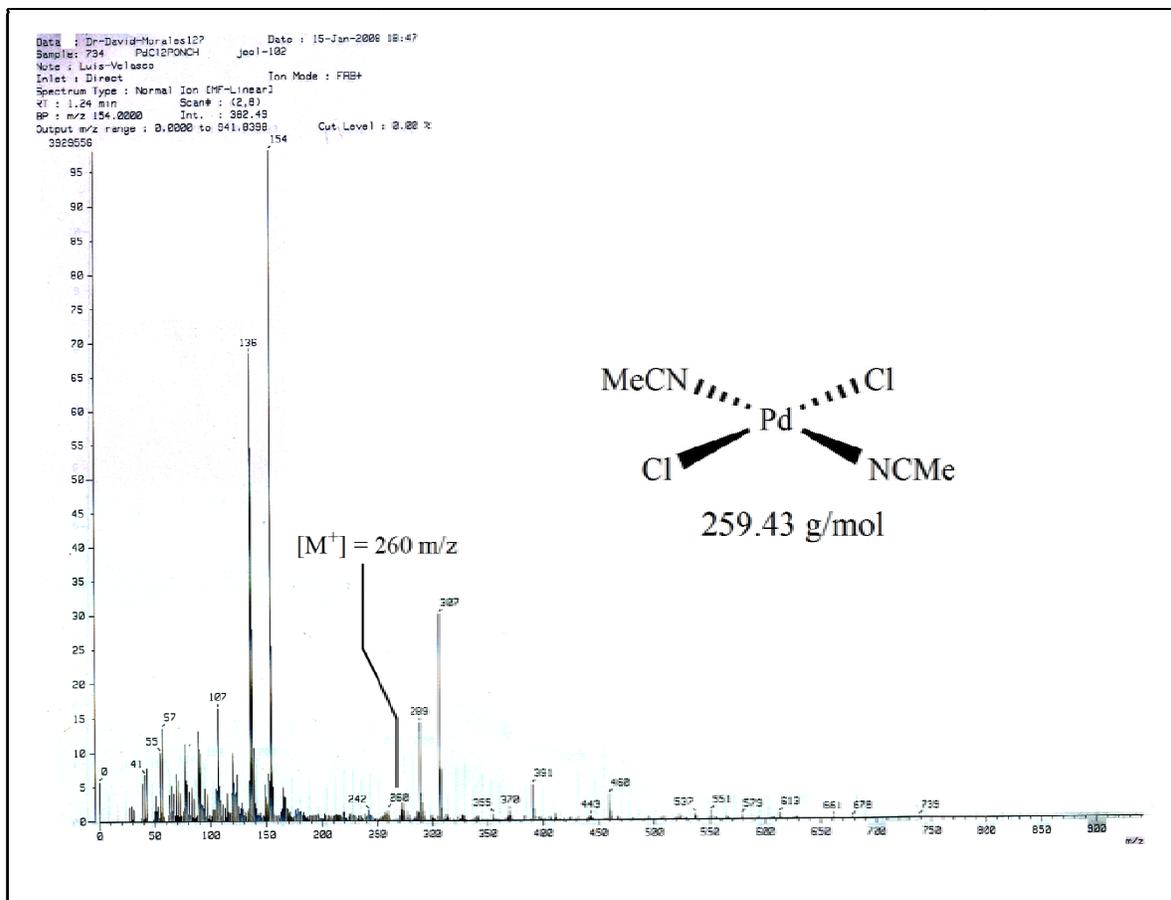


Figura 3.1.4.1. Espectro de masas perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1), obtenido mediante la técnica FAB<sup>+</sup>.

Tabla 3.1.4.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1).

| <i>Fragmento</i>        | <i>Relación m/z</i> |
|-------------------------|---------------------|
| $[Pd_2Cl_2(NCMe)]^{++}$ | 217                 |
| $[PdCl_2]^{++}$         | 178                 |
| $[Pd]^{++}$             | 106                 |
| $(CH_3CN)^{++}$         | 41                  |

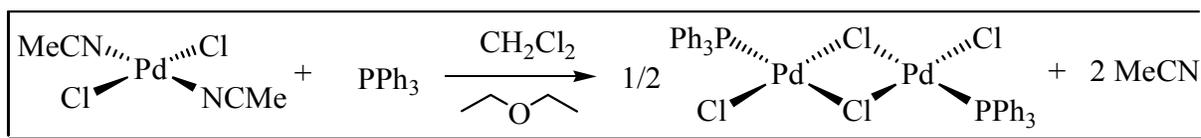
### 3.2. Síntesis y caracterización del compuesto *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2) (resultados y discusión).

#### 3.2.1. Introducción.

El dímero (2) tiene una estructura propia de los complejos tipo [Pd<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>4</sub>] (siendo L = ligante neutro y X = halogenuro), además estudios previos indican que el ligante L se encuentra en posición *trans*.<sup>(50)</sup> Las moléculas diméricas que poseen como ligante neutro fosfinas han sido conocidos desde hace tiempo,<sup>(51)</sup> en específico el *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] el cual presenta una geometría cuadrada distorsionada por la influencia de PPh<sub>3</sub>.<sup>(52)</sup>

Para el caso de la formación del sistema binuclear *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] nos basamos en el hecho de que en solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> el complejo (1) pierde parcialmente una molécula de ligante CH<sub>3</sub>CN favoreciendo el puenteo por parte de los ligantes cloruro y de que la trifenilfosfina, al ser voluminosa impide la formación de polímeros.

La preparación del compuesto (2) se efectuó a través de la reacción del compuesto (1) con PPh<sub>3</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, generándose un sólido color naranja con un rendimiento del 87.16% (basándose en [PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>]) y un punto de fusión de 290-292 °C (esquema 3.2.1.1).



Esquema 3.2.1.1. Síntesis del dímero *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

<sup>(50)</sup> F. G. Mann and A. F. Well, *J. Chem. Soc.* (1938), 702.

<sup>(51)</sup> F. G. Mann and D. Purdie, *J. Chem. Soc.* (1935), 1549.

<sup>(52)</sup> C. Sui-Seng, F. Bélanger-Gariépy and D. Zargarian, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **E59**, (2003).

### 3.2.2. Espectroscopia Infrarrojo.

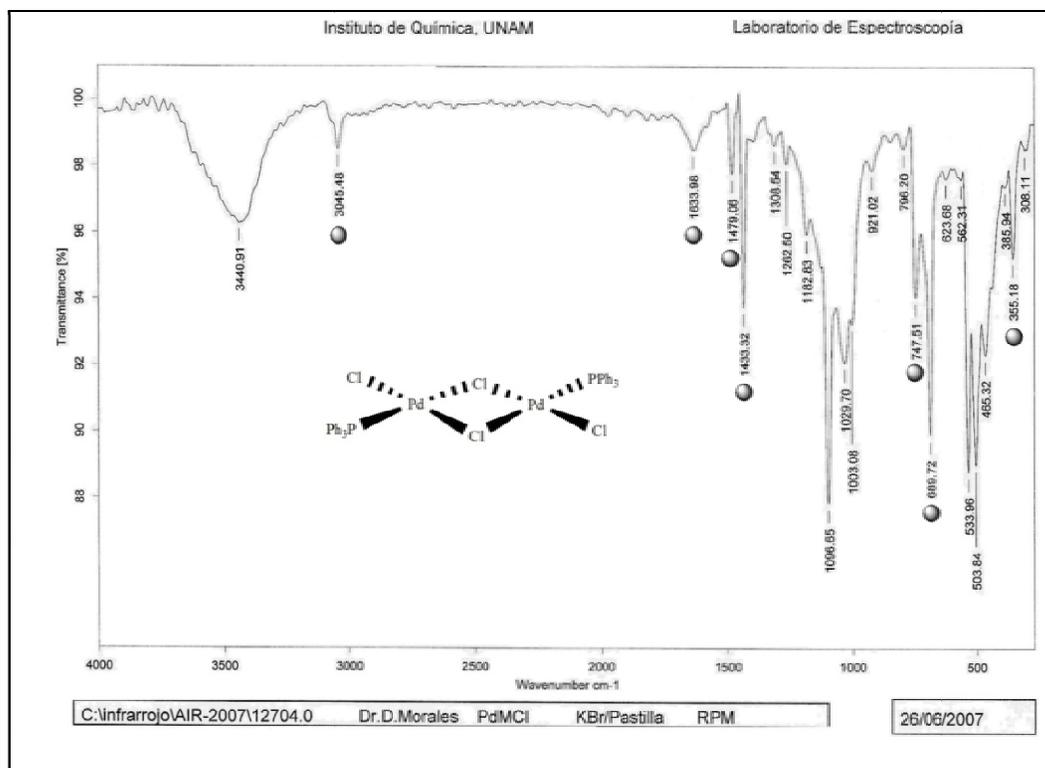


Figura 3.2.2.1. Espectro de IR del compuesto *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.

En la figura 3.2.2.1 se aprecia el espectro de IR correspondiente a la especie *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2). Así mismo, en la tabla 3.2.2.1 se proporciona la evidencia que indica la presencia de los grupos funcionales esperados.

**Tabla 3.2.2.1.** Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

| Señal (cm <sup>-1</sup> ) | Observación   |
|---------------------------|---|
| 3045                      | Vibración C-H de insaturación aromática                             |
| 1634 y 1479               | Bandas de vibración C=C aromático                                   |
| 1634-2000                 | Sobretonos aromáticos   |
| 747 y 690                 | Arilo monosustituido  |
| 1433                      | Compuestos organofosforados (PPh <sub>3</sub> ) <sup>(a)</sup>      |
| 355                       | Estiramiento Pd-Cl terminal en posición <i>trans</i> <sup>(b)</sup> |

<sup>(a)</sup> L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, Edit. Methuen and Co. LTD, N. Y. 1956, page 257.

<sup>(b)</sup> H. D. McPherson and J. L. Wardell, *Inorg. Chim. Acta*, **81**, (1984), 33.

**CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES**  
***trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) & *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)**

3.2.3. Resonancia magnética nuclear.

- RMN de <sup>1</sup>H.

En el espectro de la figura 3.2.3.1 se observa una serie de señales por arriba de 7 ppm que integran aproximadamente para 30 átomos de hidrógeno, lo cual indica la presencia de grupos aromáticos unidos al fósforo de la fosfina. Así mismo se parecía lo siguiente: Un doblete dobleteado con un δ aproximado de 7.495 ppm propio del átomo de hidrógeno en posición *orto* al fósforo (H<sub>a</sub>), otro doblete dobleteado con un δ de 7.631 ppm perteneciente al hidrógeno en posición *para* al fósforo (H<sub>b</sub>) y finalmente un doblete tripleteado cuyo δ es de 7.656 ppm correspondiente al hidrógeno en posición *meta* (H<sub>c</sub>).

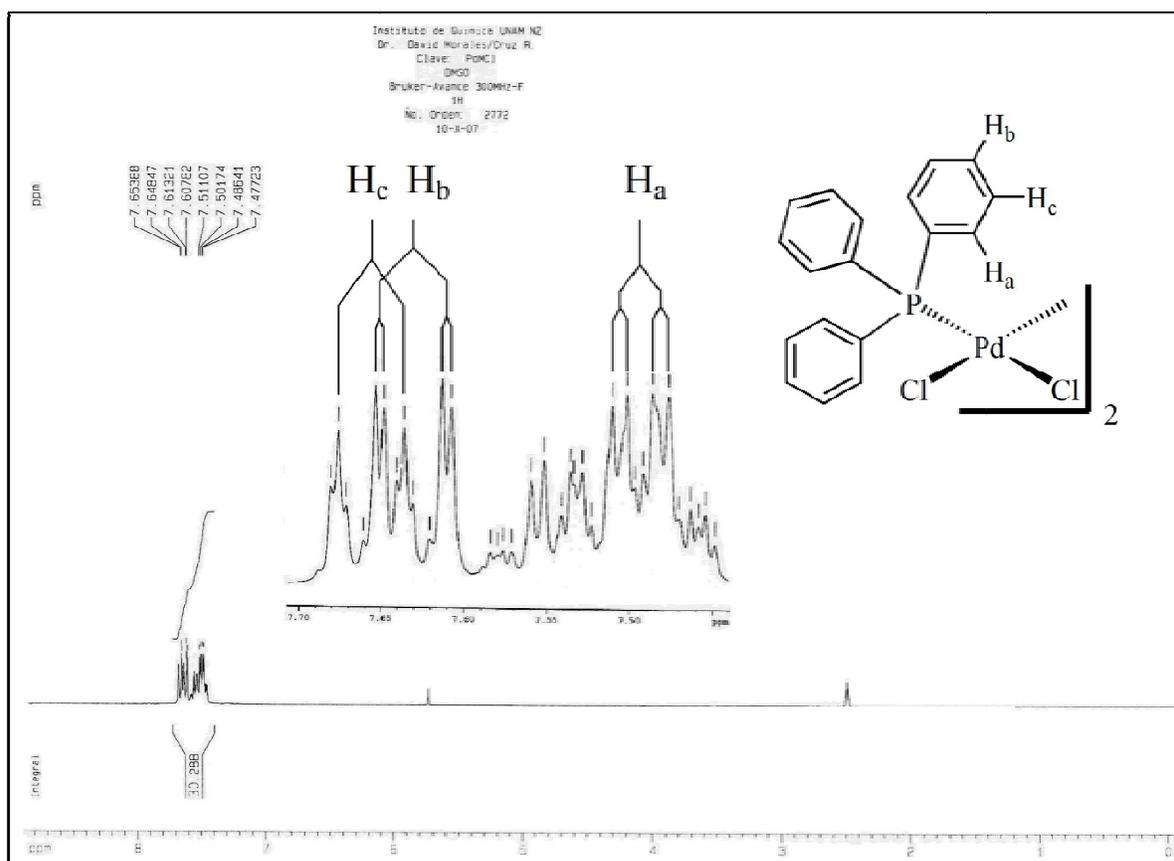
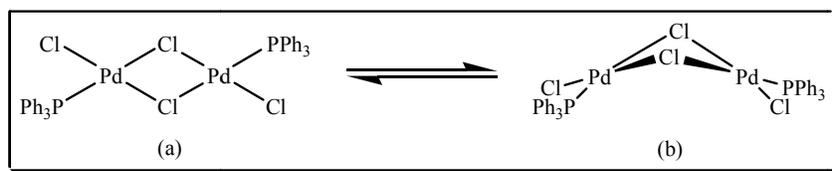


Figura 3.2.3.1. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2), obtenido por RMN de <sup>1</sup>H en DMSO a 25°C, 300 MHz.

**CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES**  
***trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) & *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)**

- RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

En cuanto al espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se pueden apreciar dos singuletes, uno de poca intensidad con un δ alrededor de 25 ppm y otro de mayor cuyo δ se encuentra en 32.7 ppm. Esto es debido a que éste compuesto adopta dos modos estructurales en disolución, los cuales se encuentran en equilibrio<sup>(53)</sup> (tal y como se muestra en el esquema 3.2.3.1).



Esquema 3.2.3.1. Estructuras adoptadas por parte del compuesto (2) en disolución.  
 (a) Estructura cuadrada. (b) Estructura cuadrada distorsionada.

Finalmente notamos que los δ de éstas señales se encuentran desplazados a campo mas bajo en comparación con el δ de la PPh<sub>3</sub> libre, la cual posee un valor de -5.6 ppm<sup>(54)</sup>, siendo esta una clara prueba de la formación del enlace P-Pd, indicando la transferencia de electrones desde el átomo de fósforo al átomo de paladio.

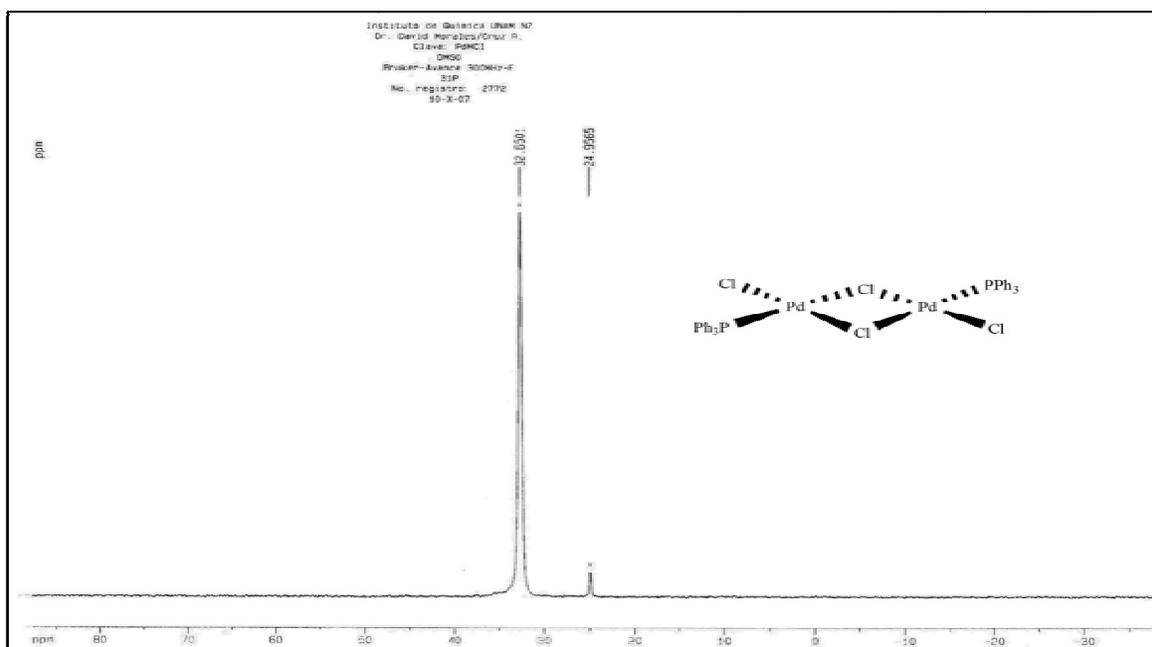


Figura 3.2.3.2. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2), obtenido por RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en DMSO a 25°C, 121 MHz..

<sup>(53)</sup> E. W. Abel, D. g. evans, J. R. Koe, M. B. Hursthouse, M. Mazid, M. F. Mahon and K. C. Moloy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990), 1697.

<sup>(54)</sup> D. G. Gorenstein and D. O. Stah, *<sup>31</sup>P NMR, Principles and Applications*, page 55. Academic Press, N. Y. (1984).

**CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES**  
*trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) & *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)

3.2.4. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

En el espectro de masas mostrado en la figura 3.2.4.1 es apreciable el ión molecular [M<sup>+</sup>] correspondiente a la masa molecular del compuesto (2), así mismo se observa un pico base en 154 m/z el cual es generado por la pérdida de 2 anillos aromáticos. En la tabla de abajo se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.

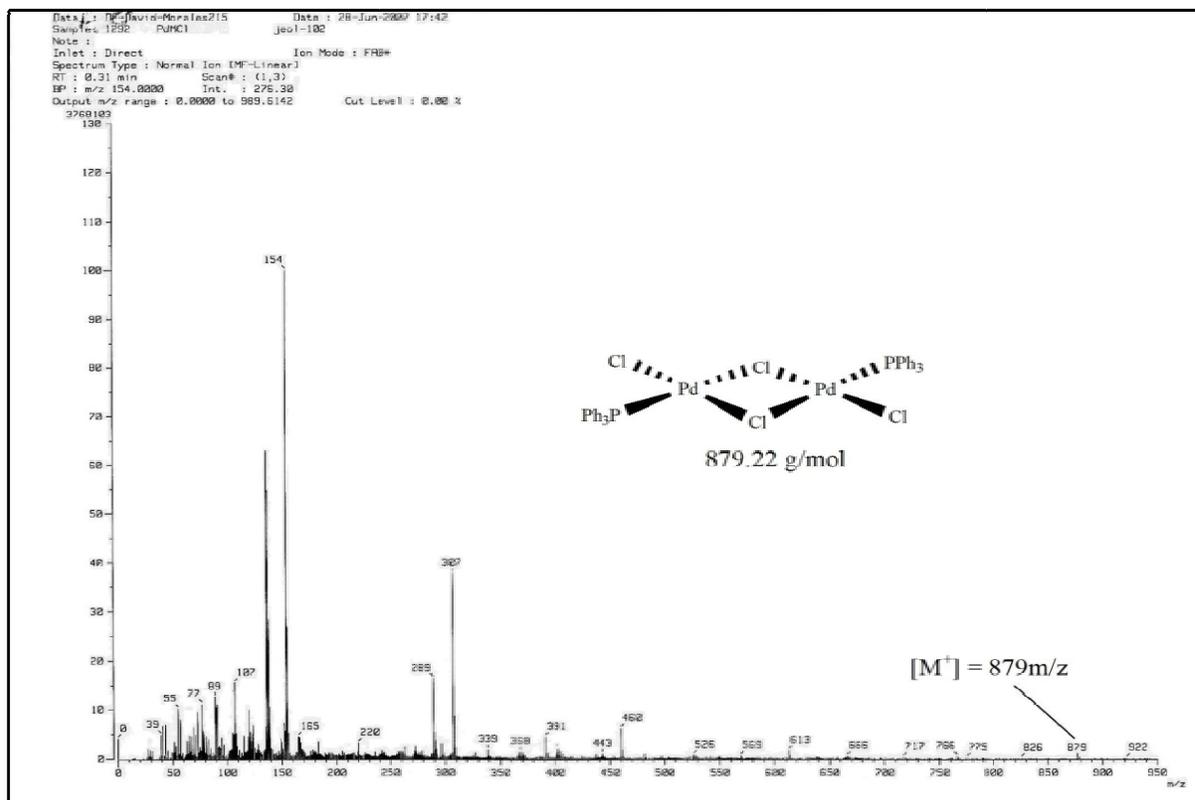


Figura 3.2.4.1. Espectro de masas perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2), obtenido mediante la técnica FAB<sup>+</sup>.

**Tabla 3.2.4.1.** Fragmentos pertenecientes al compuesto *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

| <b>Fragmento</b>                     | <b>Relación m/z</b> |
|--------------------------------------|---------------------|
| $[Pd_2Cl(\mu-Cl)_2(P_2Ph_3)]^{++}$   | 613                 |
| $[Pd_2Cl_2(\mu-Cl)_2(P_2Ph_2)]^{++}$ | 559                 |
| $[Pd_2Cl(\mu-Cl)_2(P_2Ph)]^{++}$     | 526                 |
| $[Pd_2(\mu-Cl)_2(PPh)]^{++}$         | 391                 |
| $[Pd(PPh)]^{++}$                     | 368                 |
| $[Pd]^{++}$                          | 107                 |

**CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS PRECURSORES***trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1) & *trans*-[PdCl(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2)

## CAPÍTULO 4

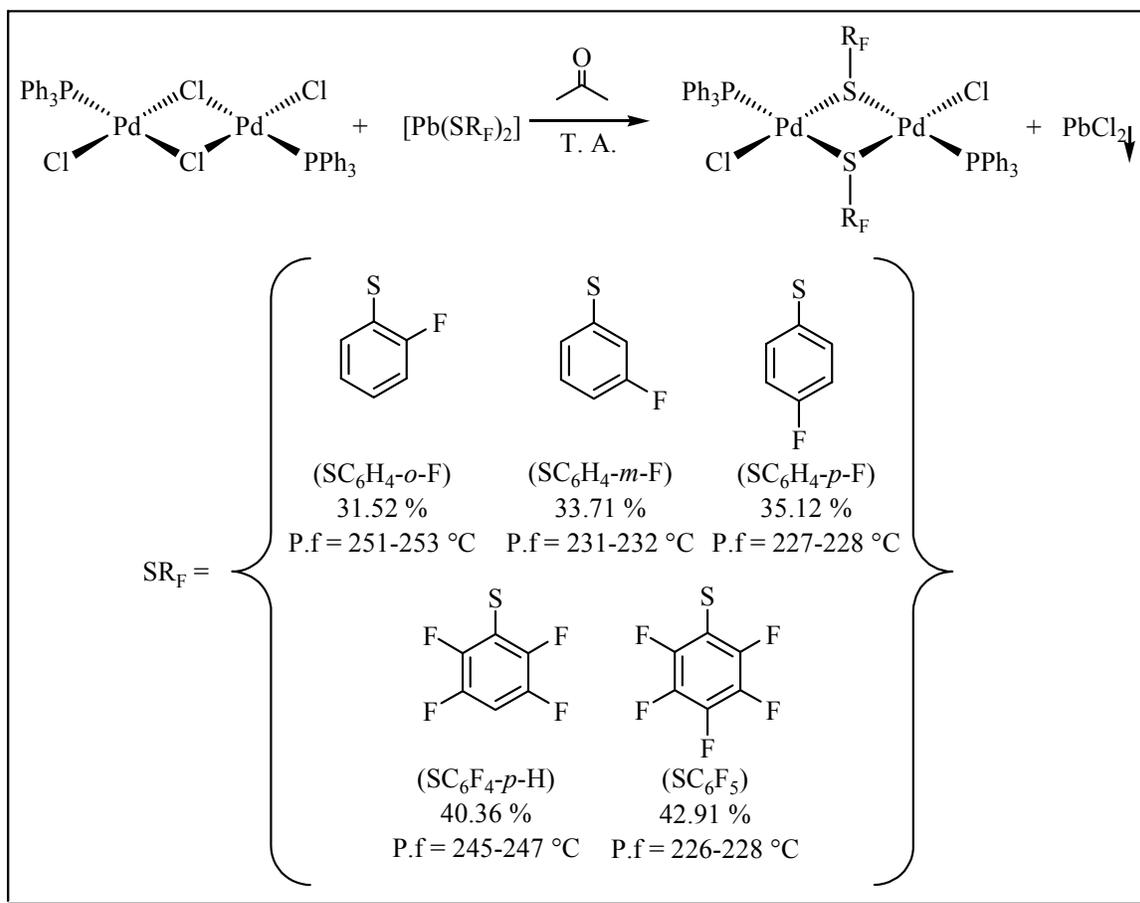
### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO



## 4.1. Introducción.

Estudios previos han demostrado que el ligante cloruro puente presente en el sistema (**2**) puede ser sustituido por otro ligante aniónico como los tiolatos para generar derivados con dichas bases de Lewis como puente.<sup>(55)</sup> Basándonos en lo anterior, el grupo de trabajo decidió efectuar la doble sustitución de los ligantes puente empleando como nucleófilo la serie de compuestos tiofenolatos perfluorados.

Los sistemas binucleares del tipo *trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [donde R<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-F (**3**) (dímero de color amarillo), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F (**4**) (dímero de color amarillo), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F (**5**) (dímero de color amarillo), C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H (**6**) (dímero de color amarillo), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**7**) (dímero de color rojo)] se obtuvieron mediante reacciones de metátesis al añadir sales de plomo del tipo [Pb(SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>] al compuesto (**2**) usando acetona como disolvente y bajo agitación constante por 12 horas (en el esquema de abajo se plasma la síntesis efectuada y los ligantes puente empleados con sus respectivas eficiencias y puntos de fusión).



Esquema 4.1.1. Síntesis del dímero de fórmula general *trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

<sup>(55)</sup> U. A. Gregory, J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, P. G. Owston, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970), 2770.

## 4.2. Síntesis y caracterización del sistema $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-F})(\text{PPh}_3)]_2$ (**3**) (resultados y discusión).

### 4.2.1. Espectroscopia Infrarrojo.

En la figura 3.2.2.1 se presenta el espectro de IR correspondiente a la especie  $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-F})(\text{PPh}_3)]_2$  (**2**). Así mismo, en la tabla 4.2.1.1 se proporciona la evidencia que indica la presencia de los grupos funcionales esperados.

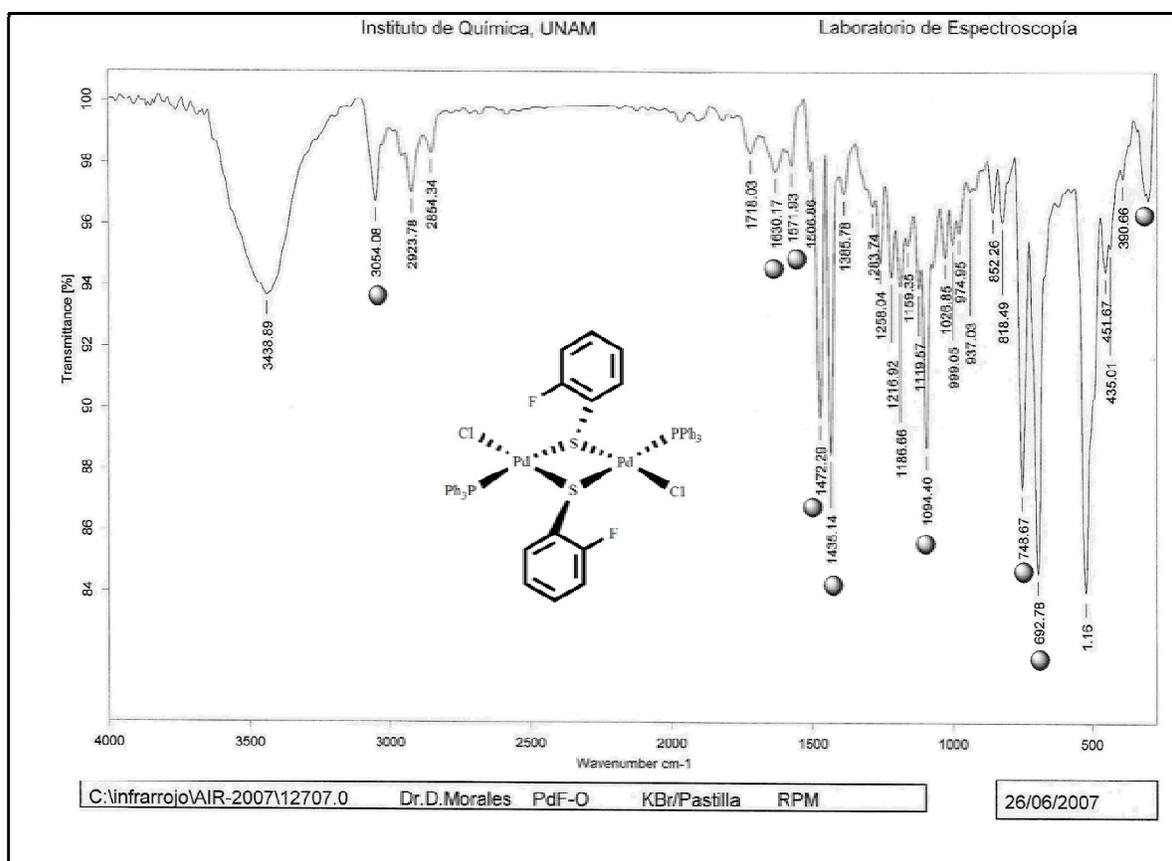


Figura 4.2.1.1. Espectro de IR del compuesto  $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-F})(\text{PPh}_3)]_2$  (**3**), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.

**Tabla 4.2.1.1.** Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**).

| <i>Señal (cm<sup>-1</sup>)</i>  | <i>Observación</i>   |
|---|--|
| 3054  | <i>Vibración C-H insaturación aromática</i>                                |
| 1630 y 1571   | <i>Bandas de vibración C=C aromático</i>                                   |
| 1571-2000   | <i>Sobretonos aromáticos</i>   |
| 749 y 693   | <i>Arilo monosustituido</i>  |
| <i>La señal característica de la 1,2 disustitución que se espera salga en el intervalo 770-735 cm<sup>-1</sup> se encuentra eclipsada con la señal que aparece en 749 cm<sup>-1</sup></i> |  |
| 1472 y 1094   | <i>Bandas de vibración C-F <sup>(a)</sup></i>                              |
| 1435  | <i>Compuestos organofosforados (PPh<sub>3</sub>) <sup>(b)</sup></i>        |
| ~310  | <i>Estiramiento Pd-Cl terminal en posición <i>trans</i> <sup>(c)</sup></i> |
| <i>Los compuestos organosulfuro aparecen de 600 a 700 y 400 a 500 cm<sup>-1</sup> <sup>(d)</sup></i>  |  |

<sup>(a)</sup> G. Zaragoza, *Reactividad y evaluación catalítica del sistema *trans*-[PdPhCl(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en reacciones de acoplamiento C-C (tesis)*, UNAM, México, 2007, pág. 58.

<sup>(b)</sup> L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, Edit. Methuen and Co. LTD, NY. 1956, page. 257.

<sup>(c)</sup> H. D. McPherson and J. L. Wardell, *Inorg. Chim. Acta*, **81**, (1984), 33.

<sup>(d)</sup> K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, USA, 1963, page. 226.

4.2.2. Resonancia magnética nuclear.

- RMN de  $^1H$ .

En el espectro siguiente se aprecia una serie de señales entre 6.6 y 7.9 ppm propias de protones aromáticos. En la región comprendida entre 6.6 y 6.9 ppm se aprecian dos tripletes ligeramente dobleteados que integran aproximadamente para 4 átomos de hidrógeno los cuales corresponden a los protones del ligante puente *orto*-fluorotiofenolato, por otro lado, en la región que abarca de 7.0 a 7.7 ppm se observa una serie de multipletes que integran para aproximadamente 30 átomos de hidrogeno correspondientes a los protones aromáticos de las trifenilfosfinas coordinadas al metal.

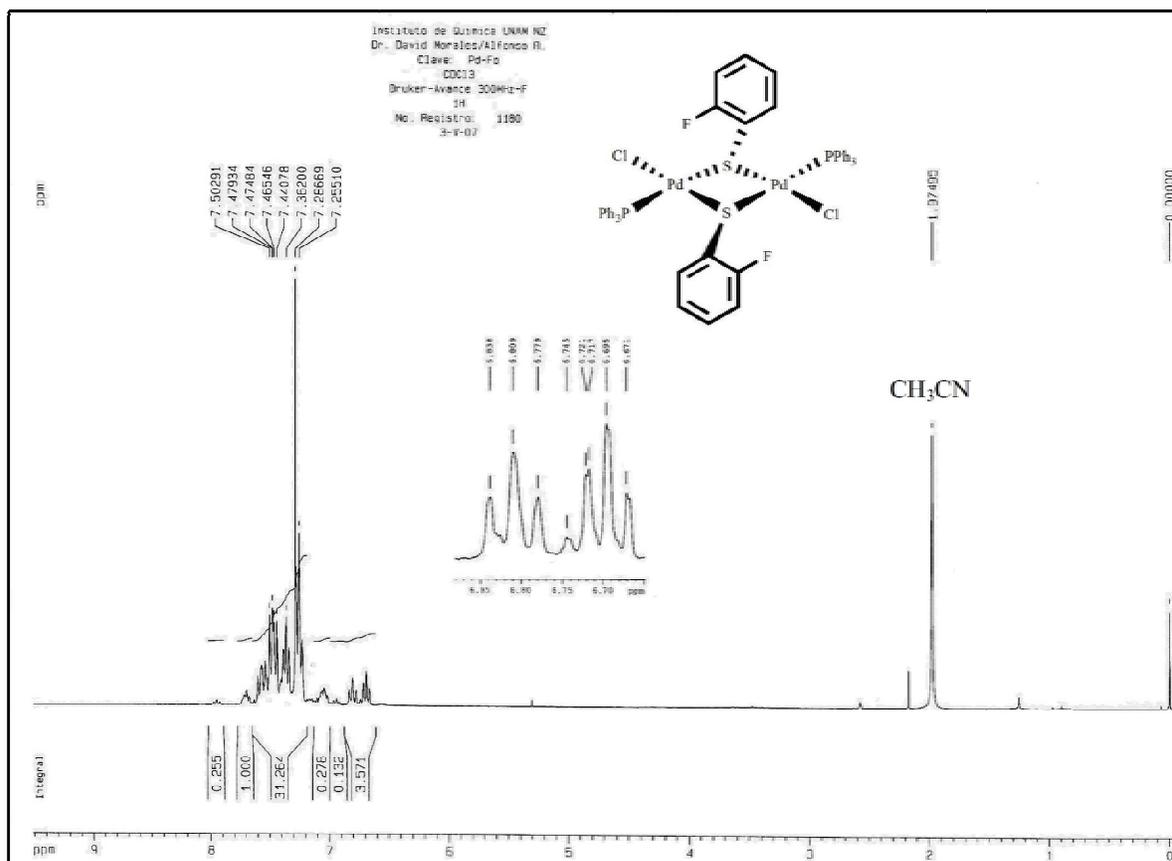
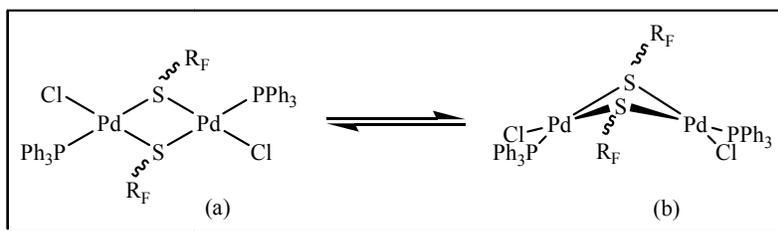


Figura 4.2.2.1. Espectro correspondiente al compuesto  $trans-[PdCl(\mu-SC_6H_4-o-F)(PPh_3)]_2$  (**3**), obtenido por RMN de  $^1H$  en  $CDCl_3$  a  $25^\circ C$ , 300 MHz.

- RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

En cuanto al espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se visualizan principalmente 4 señales entre 23.5 y 32.0 ppm, lo cual es debido a que el dímico (**3**) podría presentar en solución isomería *cis* y *trans*, exhibir configuraciones *syn* y *anti* (tal y como se percibe en el esquema 2.3.1) y poseer estructuras planas o distorsionadas (véase esquema de abajo).



Esquema 4.2.2.1. Estructuras adoptadas por parte del compuesto (**3**) en disolución.

(a) Estructura cuadrada. (b) Estructura cuadrada distorsionada.

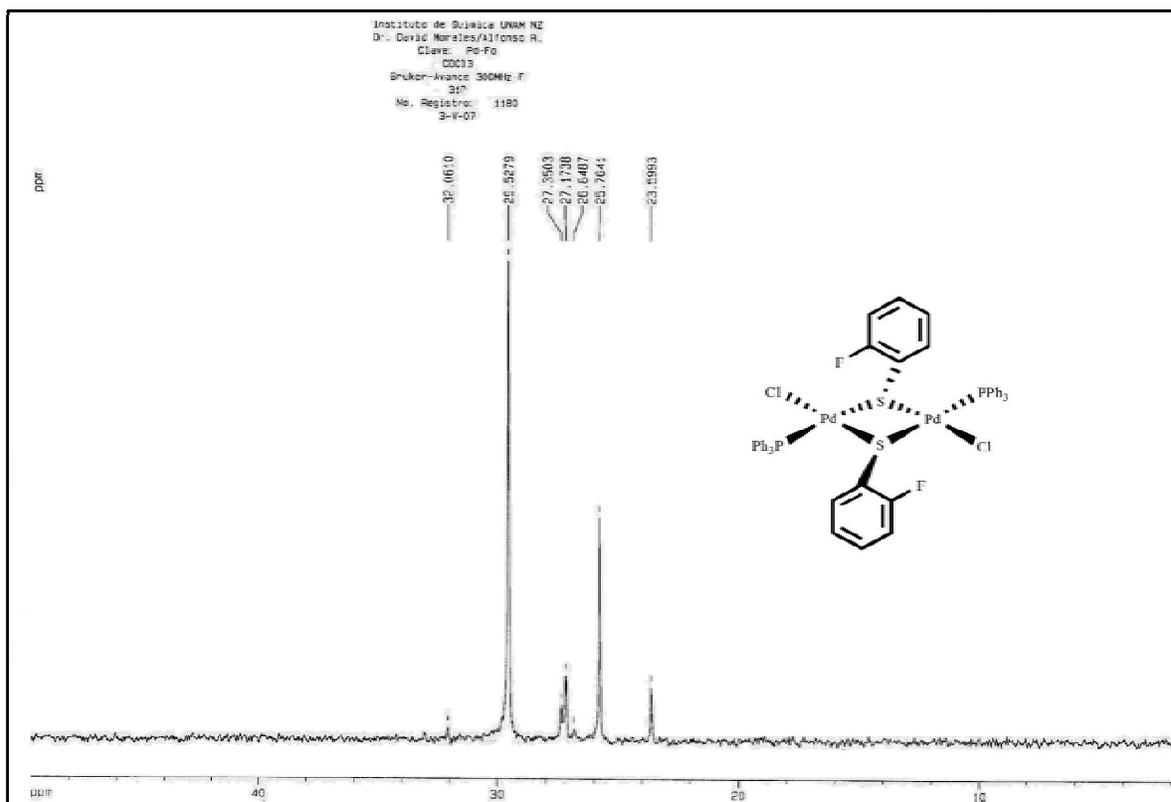


Figura 4.2.2.2. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3**), obtenido por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 25°C, 121 MHz..

CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO  
 $trans-[PdCl(\mu-SR_r)(PPh_3)_2]$

- RMN de  $^{19}F\{^1H\}$ .

En la figura 4.2.2.3 podemos contemplar un singulete intenso cuyo  $\delta$  aparece en -102.9 ppm el cual corresponde al flúor en posición *orto* al azufre del ligante fluorotiofenolato puente, así mismo se aprecian dos singuletes de baja intensidad, uno a -104.0 ppm y otro a -97.8 ppm, quizás debido a residuos de materia prima o a la presencia en solución de isómeros planares y no planares con configuraciones *anti* o *syn*.

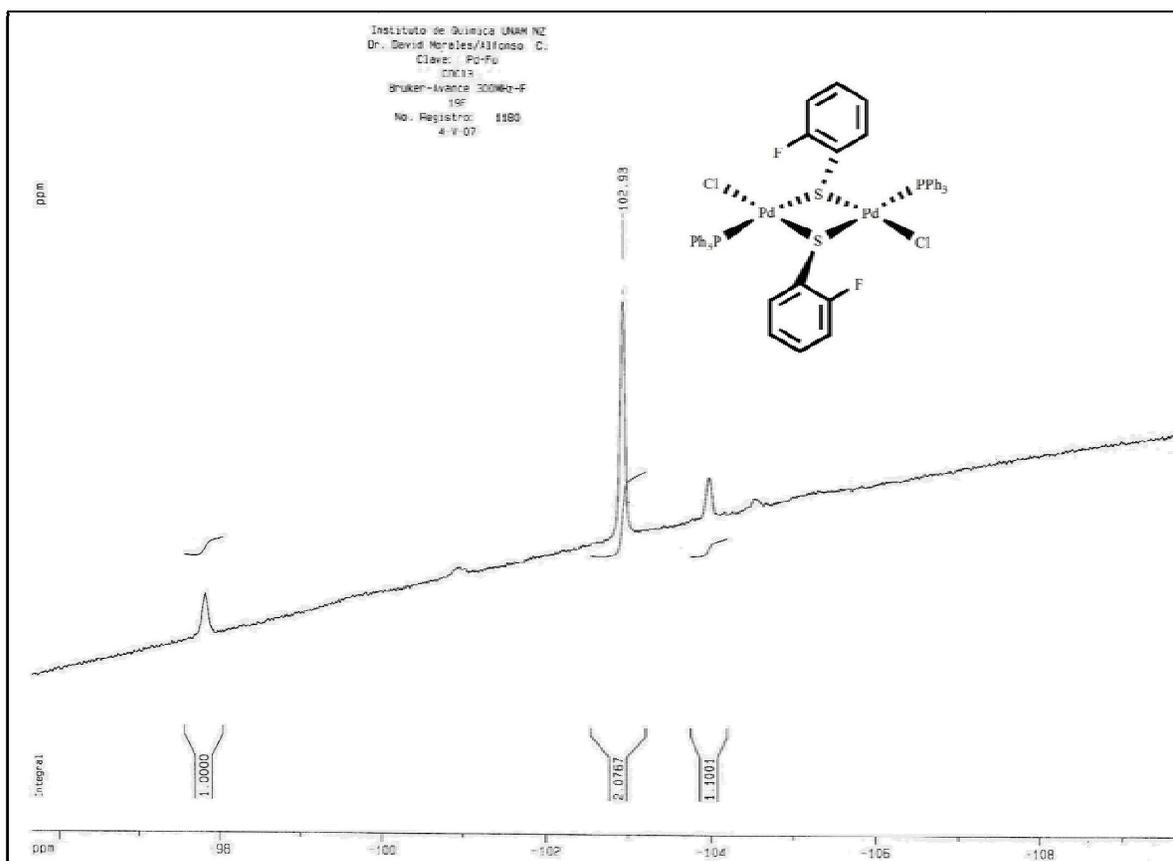


Figura 4.2.2.3. Espectro correspondiente al compuesto  $trans-[PdCl(\mu-SC_6H_4-o-F)(PPh_3)_2]$  (**3**), obtenido por RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  en  $CDCl_3$  a  $25^\circ C$ , 282 MHz.

#### 4.2.3. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>.

En el espectro de masas siguiente no es visible el ión molecular [M<sup>+</sup>] correspondiente a la masa molecular del compuesto (3), por otro lado, se observa un pico base en 154 m/z el cual es generado por la pérdida de 2 fenilos. En la tabla de abajo se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.

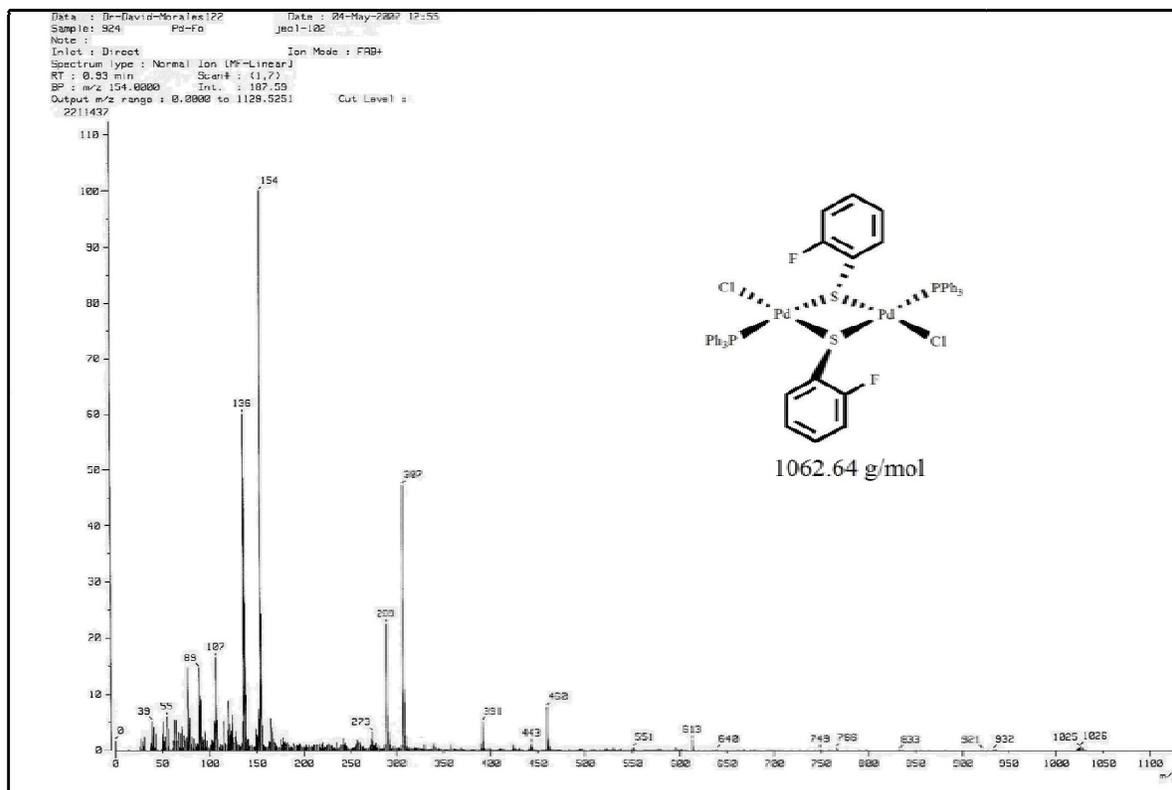


Figura 4.2.3.1. Espectro de masas perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3), obtenido mediante la técnica FAB<sup>+</sup>.

Tabla 4.2.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-o-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3).

| Fragmento   | Relación m/z |
|---|--------------|
| [Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\mu$ -SPh) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> Ph <sub>6</sub> )] <sup>++</sup>                              | 1026         |
| [Pd <sub>2</sub> Cl( $\mu$ -S) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> Ph <sub>6</sub> )] <sup>++</sup>             | 932          |
| [Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\mu$ -SC <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> Ph <sub>3</sub> )] <sup>++</sup> | 833          |
| [Pd <sub>2</sub> Cl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )] <sup>++</sup>                             | 765          |
| [Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\mu$ -SC <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> )] <sup>++</sup>                 | 600          |
| [Pd] <sup>++</sup>  | 107          |

### 4.3. Síntesis y caracterización del sistema $trans$ -[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4) (resultados y discusión).

#### 4.3.1. Espectroscopia Infrarrojo.

En la figura siguiente se muestra el espectro de IR correspondiente al sistema binuclear  $trans$ -[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4).

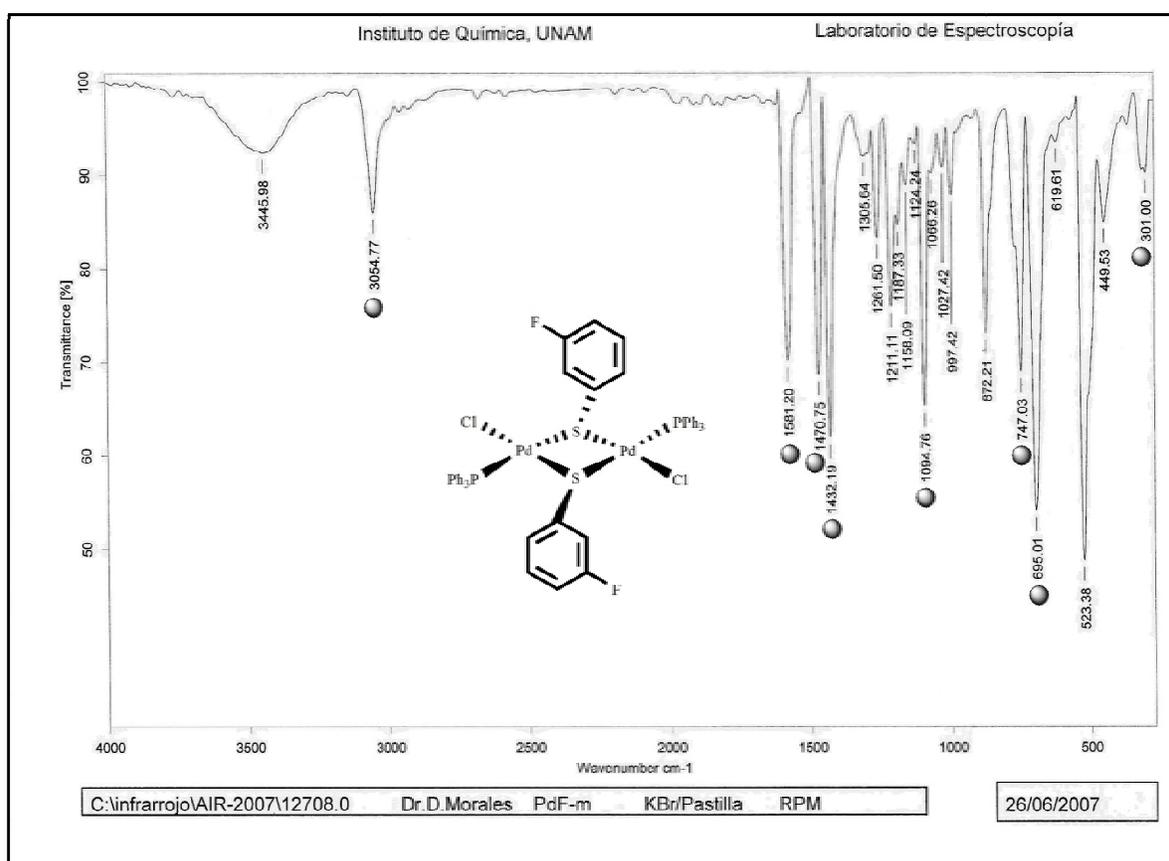


Figura 4.3.1.1. Espectro de IR del compuesto  $trans$ -[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.

Así mismo, en la tabla de abajo se proporciona la evidencia que indica la presencia de los grupos funcionales esperados.

**Tabla 4.3.1.1.** Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4).

| <b>Señal (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Observación</b>                          |
|--------------------------------|---|
| 3055                           | <i>Vibración C-H insaturación aromática</i> |
| 1581y 1471                     | <i>Bandas de vibración C=C aromático</i>    |
| 1571-2000                      | <i>Sobretonos aromáticos</i>                |
| 747 y 695                      | <i>Arilo monosustituido</i>                 |

*Las señales característica de la 1,3-disustitución que se espera salgan en el intervalo 810-750 y 710-690 cm<sup>-1</sup> se encuentran eclipsadas con las señales características de monosustitución*

|            |  |
|------------|--|
| 1471y 1095 | <i>Bandas de vibración C-F</i>                       |
| 1432       | <i>Compuestos organofosforados (PPh<sub>3</sub>)</i> |
| 301        | <i>Estiramiento Pd-Cl terminal en posición trans</i> |

*Los compuestos organosulfuro aparecen de 600 a 700 y 400 a 500 cm<sup>-1</sup>*

4.3.2. Resonancia magnética nuclear.

- RMN de  $^1H$ .

En la figura 4.3.2.1 se observa una serie de señales entre 6.7 y 7.7 ppm, zona característica de protones aromáticos, en donde básicamente se aprecia un triplete dobleteado en 6.8 ppm el cual pertenece al protón *orto* al flúor del ligante puente fluorotiofenolato y un cuadruplete dobleteado que corresponde al protón *orto* al azufre y al flúor del ligante puente, las señales alrededor de 7.2 y 7.3 ppm corresponden a los dos protones restantes del ligante puente (protones *meta* y *para* al flúor), sin embargo se ven eclipsadas por las señales pertenecientes a los ligantes terminales trifenilfosfina que se encuentran en el intervalo de 7.2 a 7.7 ppm aproximadamente.

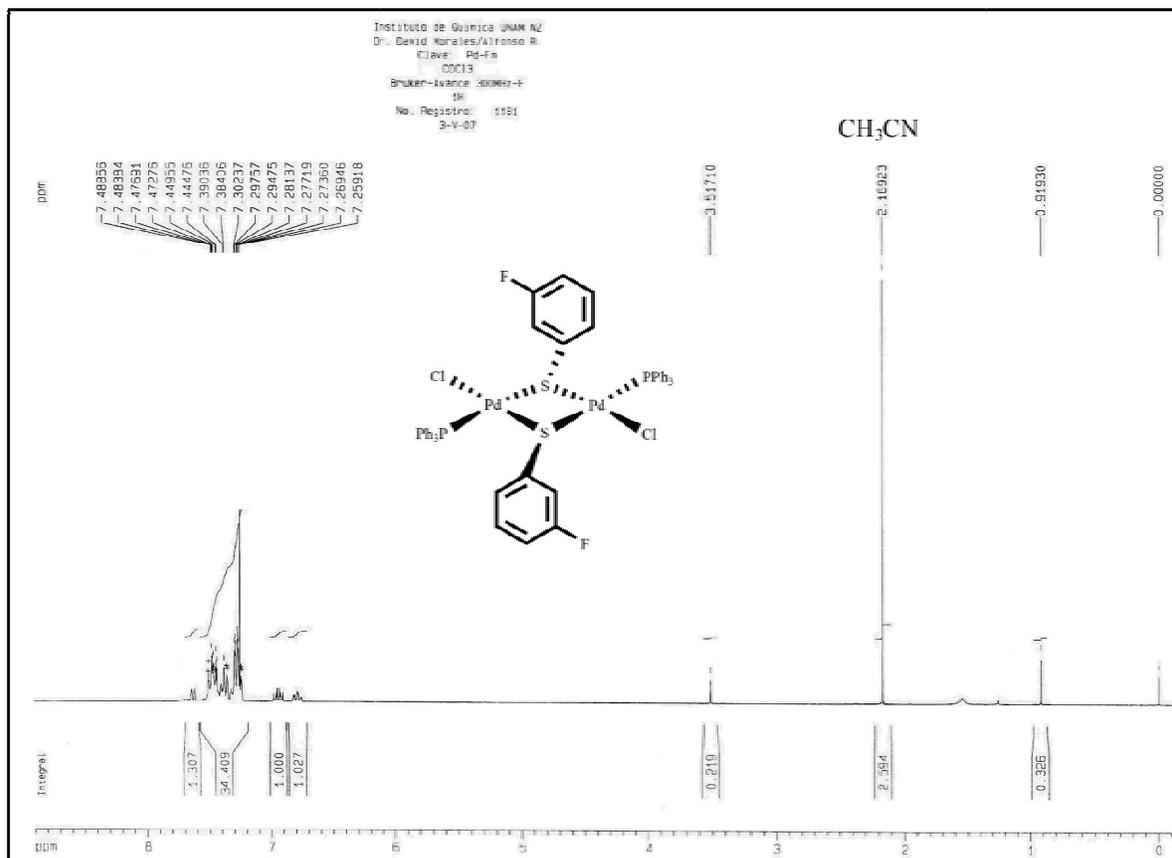


Figura 4.3.2.1. Espectro correspondiente al compuesto  $trans-[PdCl(\mu-SC_6H_4-m-F)(PPh_3)]_2$  (**4**), obtenido por RMN de  $^1H$  en  $CDCl_3$  a  $25^\circ C$ , 300 MHz.

- RMN de  $^{31}P\{^1H\}$ .

En el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  se aprecia un singulete de gran intensidad cuyo  $\delta$  es de 30.6 ppm perteneciente al fósforo coordinado al paladio, así mismo se visualizan algunas señales de baja intensidad producto de las isomerías que presenta éste dímero en solución.

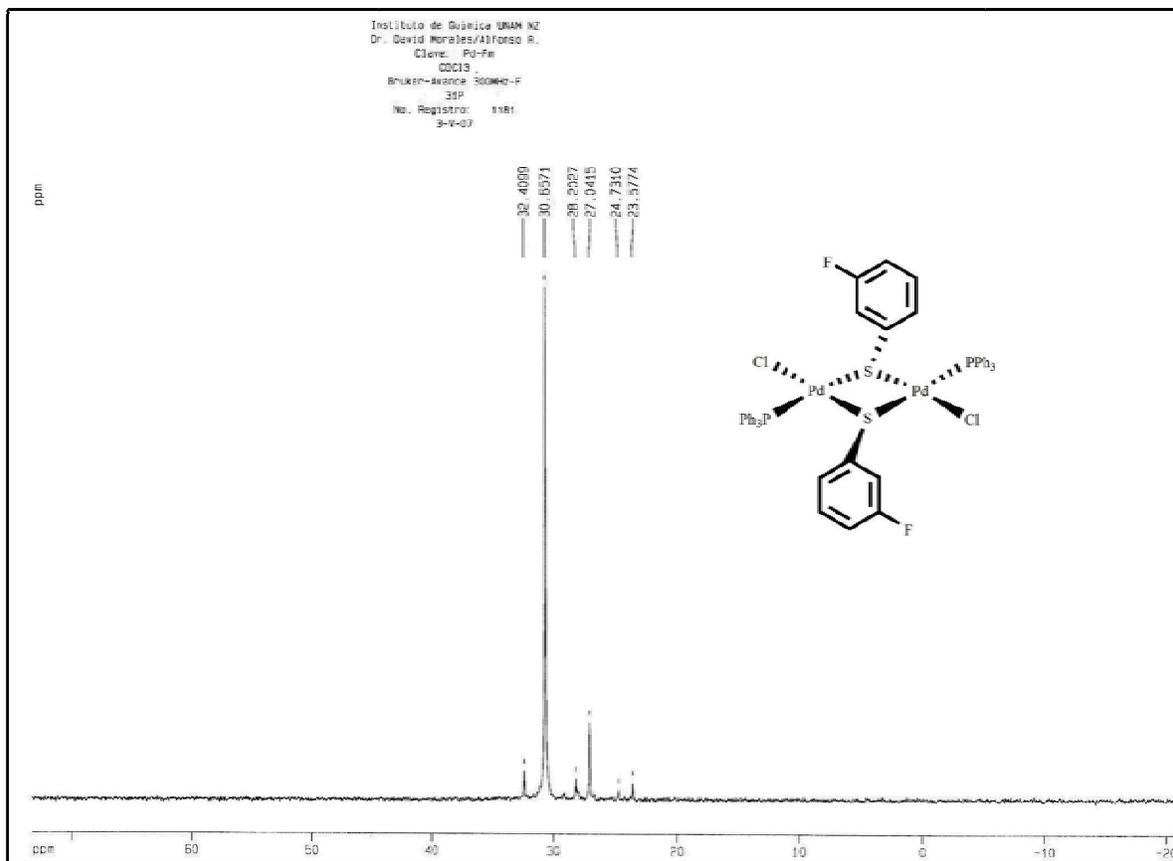


Figura 4.3.2.2. Espectro correspondiente al compuesto  $trans-[PdCl(\mu-SC_6H_4-m-F)(PPh_3)]_2$  (4), obtenido por RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en  $CDCl_3$  a 25°C, 121 MHz.

- RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

En la figura de abajo se exhibe principalmente un singulete tripleteado con un  $\delta$  centrado en -112.7 ppm el cual corresponde al flúor en posición *meta* al azufre del ligante fluorotiofenolato puente, así mismo se aprecian algunas señales de baja intensidad por la presencia en solución de isómeros planares y no planares con configuraciones *anti* o *syn*.

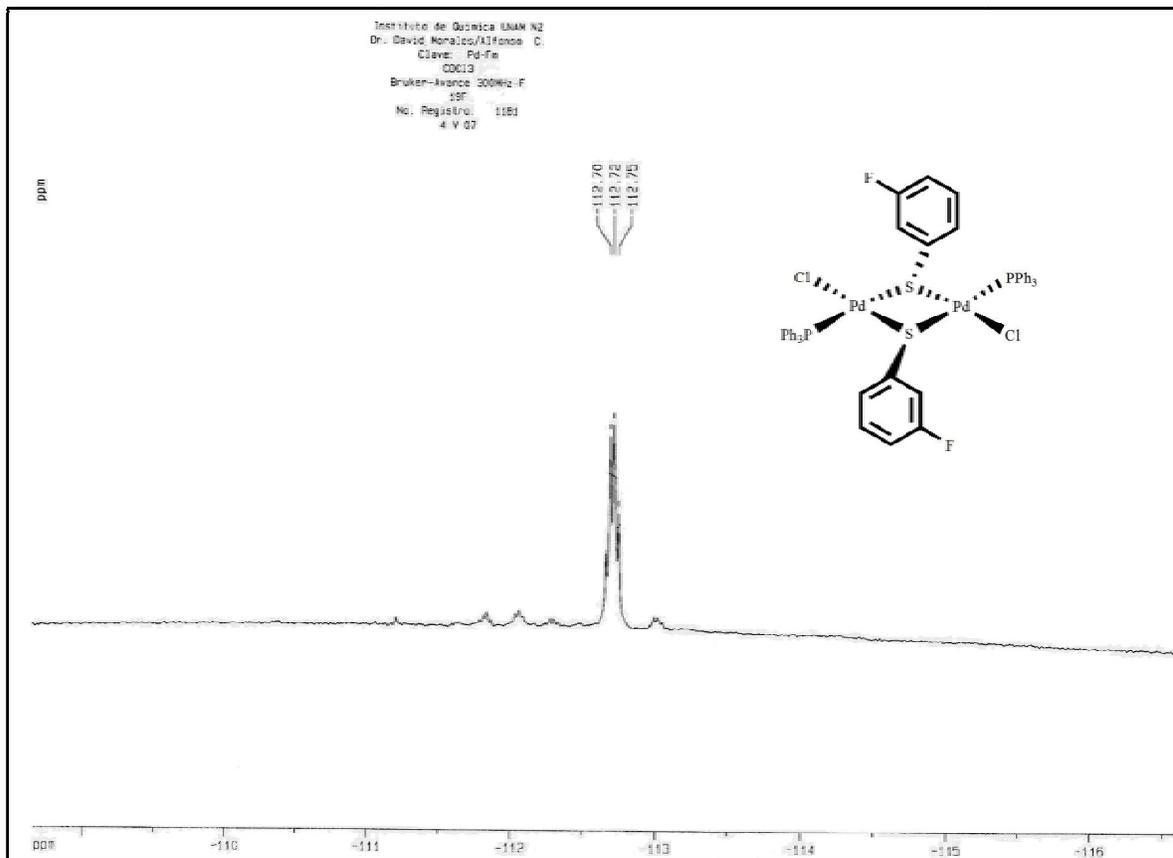


Figura 4.3.2.3. Espectro correspondiente al compuesto  $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-F})(\text{PPh}_3)]_2$  (**4**), obtenido por RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ , 282 MHz.

4.3.3. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

En el espectro de masas no se percibe el ión molecular [M<sup>+</sup>] correspondiente a la masa molecular del compuesto (**4**) pero se observa un pico base en 154 m/z el cual es generado por la pérdida de 2 fenilos. En la tabla de abajo se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.

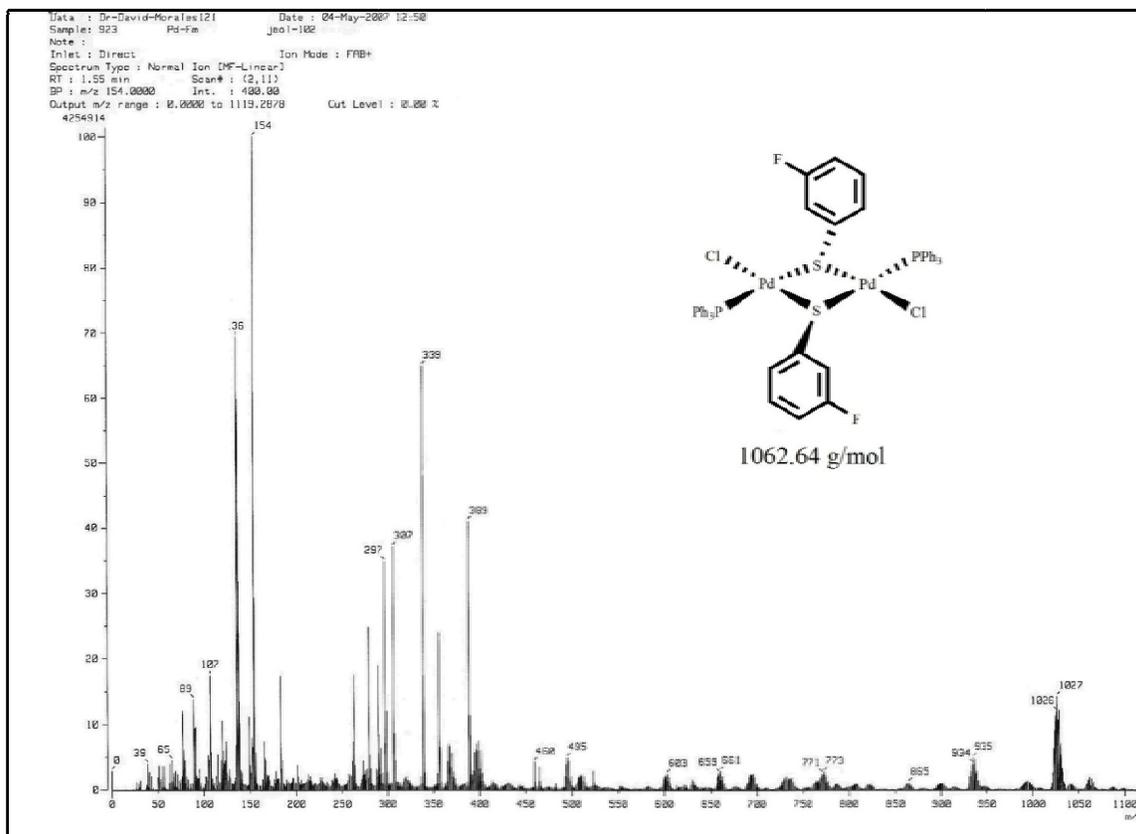


Figura 4.3.3.1. Espectro de masas perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**), obtenido mediante la técnica FAB<sup>+</sup>.

Tabla 4.3.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**).

| <i>Fragmento</i>                           | <i>Relación m/z</i> |
|--|---------------------|
| $[Pd_2Cl_2(\mu-SPh)_2(P_2Ph_6)]^{++}$      | 1026                |
| $[Pd_2Cl(\mu-S)_2(C_6FH_4)(P_2Ph_6)]^{++}$ | 932                 |
| $[PdCl(SC_6FH_4)_2(PPh_3)]^{++}$           | 659                 |
| $[Pd_2Cl_2(\mu-SC_6FH_4)_2(P)_2]^{++}$     | 603                 |
| $[Pd]^{++}$                                | 107                 |

4.3.4. Difracción de Rayos X de monocristal.

Producto de la reacción descrita en el esquema 4.1.1 se obtuvieron monocristales del dímero *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**) de calidad adecuada para su estudio por difracción de rayos X. Los cristales crecieron mediante evaporación lenta de una disolución controlada del dímero (**4**) en un sistema de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetona 1:1. La estructura cristalina obtenida se esboza en la figura siguiente.

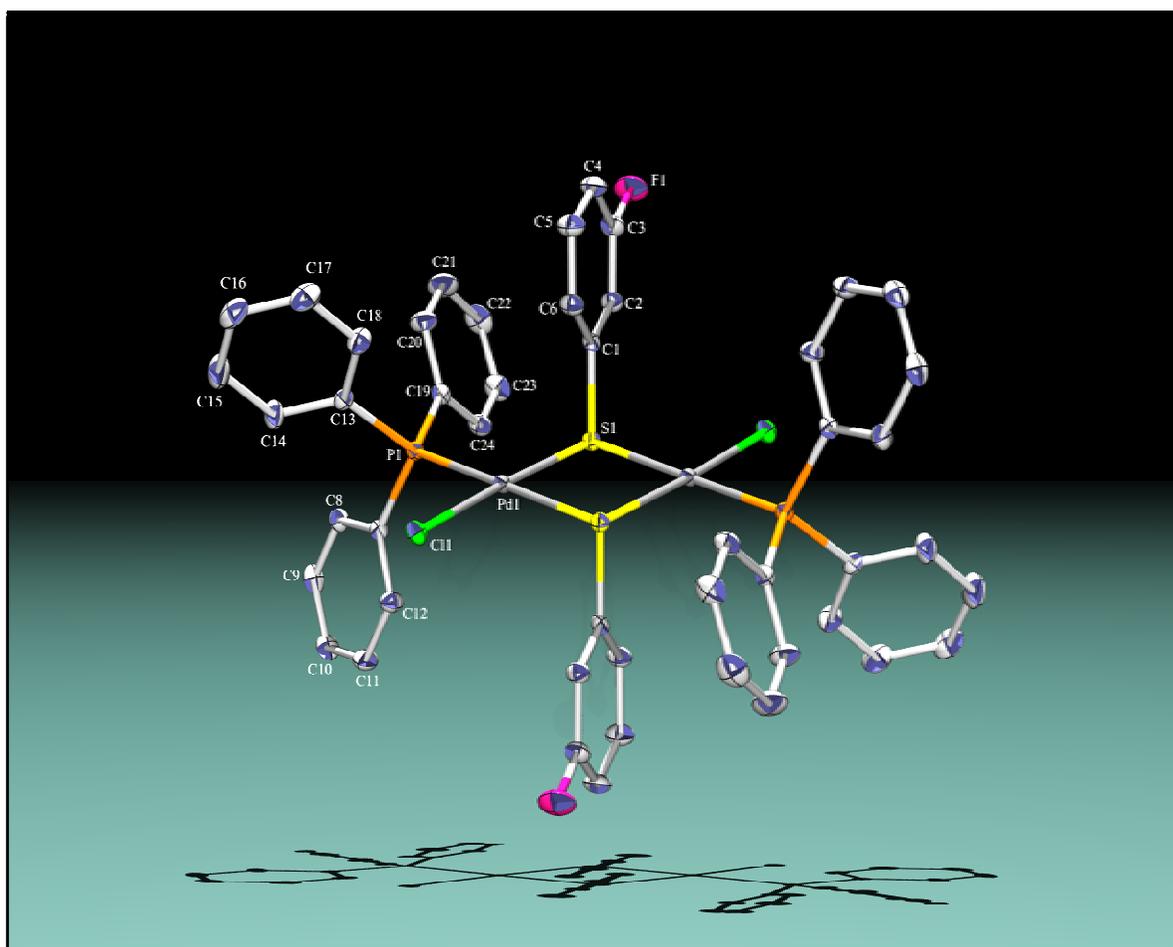


Figura 4.3.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**4**). Los átomos de H han sido omitidos.

La estructura obtenida corresponde a un sistema binuclear que tiene como centros metálicos dos átomos de paladio con una configuración *anti* con respecto a los ligantes puente *meta*-fluorotiofenolatos, así mismo se comprueba la presencia del isómero *trans*. En la misma tesitura vemos que el átomo de Pd posee un ambiente de coordinación cuadrado

## CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO

*trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

distorsionado formado por los ligantes terminales trifenilfosfina [Pd(1)-P(1) 2.2795 (10) Å] y cloruro [Pd(1)-Cl(1) 2.3267 (9) Å] además por dos *meta*-fluorotiofenolatos puente [Pd(1)-S(1) 2.2942 (9) Å y Pd(1)-S(1) #1 2.3677 (9) Å]. Dada la elevada influencia *trans* del ligante trifenilfosfina generada por la retrodonación entre el átomo de paladio y el átomo de fósforo, la longitud de enlace Pd(1)-Cl(1) es considerablemente mayor que la longitud de enlace Pd(1)-P(1), en el mismo rubro, la longitud de enlace Pd(1)-S(1) es menor que la longitud de enlace de Pd(1)-S(1) #1, dando como resultado una estructura distorsionada.

**Tabla 4.3.4.1.** Datos cristalográficos referentes al sistema *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4).

|  |   |
|--|---|
| <i>Fórmula Empírica</i> <sup>(a)</sup> | C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub>  |
| <i>Masa molecular</i> <sup>(a)</sup>   | 1062.64 g/mol   |
| <i>Temperatura</i>                     | 298 (2) K   |
| <i>Longitud de onda</i>                | 0.71073 Å   |
| <i>Sistema cristalino</i>              | Triclínico  |
| <i>Grupo espacial</i>                  | P-1   |
| <i>Dimensiones de celda unitaria</i>   | $a = 9.5108 (7) \text{ \AA}$ $\alpha = 97.5800 (10)^\circ$<br>$b = 11.1426 (8) \text{ \AA}$ $\beta = 95.4980 (10)^\circ$<br>$c = 13.6974 (10) \text{ \AA}$ $\gamma = 110.8280 (10)^\circ$ |
| <i>Volumen</i>                         | 1328.82 (17) Å <sup>3</sup>   |
| <i>Z</i>                               | 1   |
| <i>Densidad calculada</i>              | 1.400 mg/m <sup>3</sup>   |
| <i>Tamaño del Cristal</i>              | 0.30 x 0.14 x 0.12 mm   |
| <i>Corrección</i>                      | Analítica   |

**Tabla 4.3.4.2.** Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4).

| <i>Enlace</i>       | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> | <i>Enlace</i>             | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <i>Pd(1)-P(1)</i>   | 2.2795 (10)                  | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)</i>    | 94.74 (3)                    |
| <i>Pd(1)-S(1)</i>   | 2.2942 (9)                   | <i>P(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>   | 90.72 (3)                    |
| <i>Pd(1)-Cl(1)</i>  | 2.3267 (9)                   | <i>S(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>   | 174.52 (3)                   |
| <i>Pd(1)-S(1)#1</i> | 2.3677 (9)                   | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 177.73 (3)                   |
| <i>S(1)-Pd(1)#1</i> | 2.3677 (9)                   | <i>S(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 83.67 (3)                    |
| <i>C(3)-F(1)</i>    | 1.3340 (6)                   | <i>Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1</i> | 90.88 (3)                    |
| <i>C(3B)-F(1B)</i>  | 1.3360 (15)                  | <i>Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1</i> | 96.33 (3)                    |

Los datos cristalográficos completos para el compuesto (4) pueden ser consultados en el apéndice III.

<sup>(a)</sup> En la fórmula empírica y masa molecular se omitió el disolvente de cristalización (acetona).

<sup>(b)</sup> Donde Å = unidad de medida para la longitud de enlace y ° = Unidad de medida para el ángulo de enlace.

#### 4.4. Síntesis y caracterización del sistema $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-F})(\text{PPh}_3)]_2$ (**5**) (resultados y discusión).

##### 4.4.1. Espectroscopia Infrarrojo.

En la figura 4.4.1.1 se presenta el espectro de IR de la especie (**5**) obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr en donde básicamente se aprecian señales típicas de compuestos aromáticos.

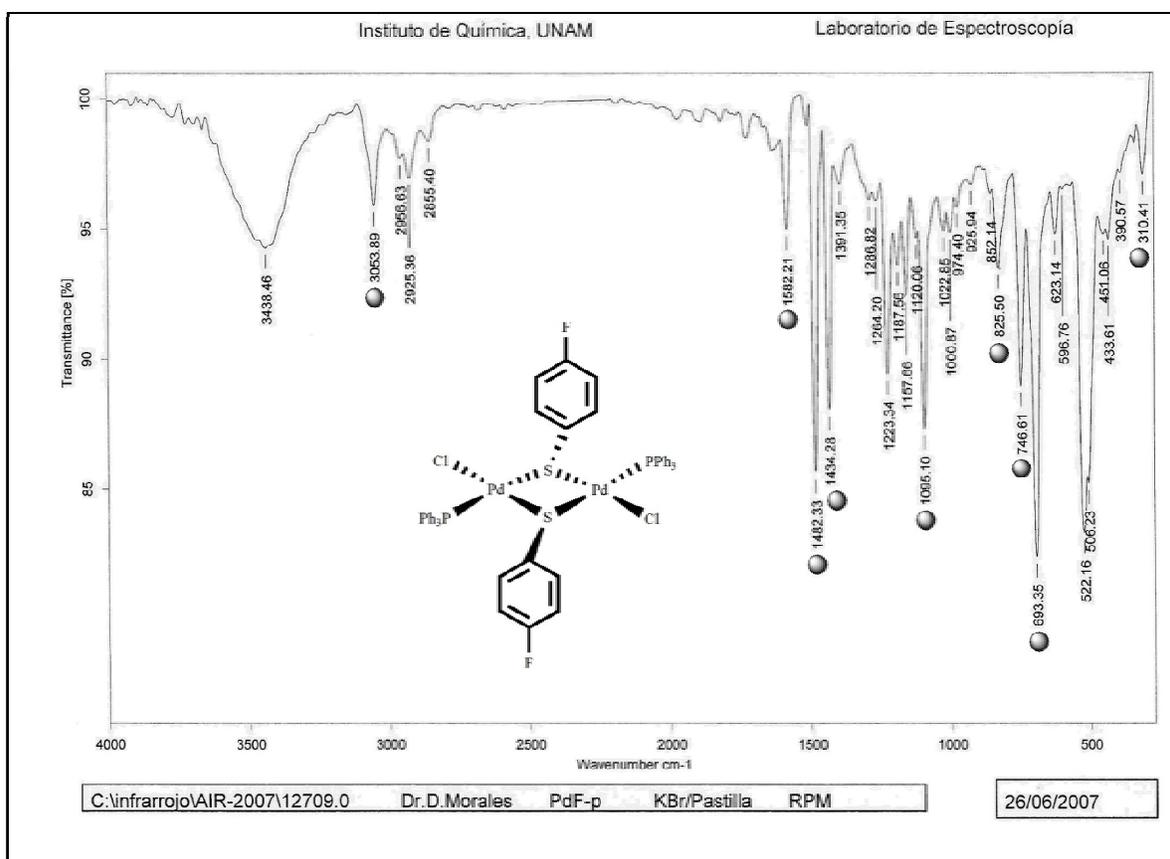


Figura 4.4.1.1. Espectro de IR del compuesto  $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-F})(\text{PPh}_3)]_2$  (**5**), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.

En la siguiente tabla se encuentra la evidencia que indica la presencia de los grupos funcionales esperados así como el número de onda que presentan.

**Tabla 4.4.1.1.** Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**).

| <i>Señal (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Observación</i>                                   |
|--------------------------------|--|
| 3054                           | <i>Vibración C-H insaturación aromática</i>          |
| 1582 y 1482                    | <i>Bandas de vibración C=C aromático</i>             |
| 1582-2000                      | <i>Sobretonos aromáticos</i>                         |
| 749 y 693                      | <i>Arilo monosustituido</i>                          |
| 826                            | <i>1,4-disustitución</i>                             |
| 1482 y 1095                    | <i>Bandas de vibración C-F</i>                       |
| 1434                           | <i>Compuestos organofosforados (PPh<sub>3</sub>)</i> |
| 310                            | <i>Estiramiento Pd-Cl terminal en posición trans</i> |

*Los compuestos organosulfuro aparecen de 600 a 700 y 400 a 500 cm<sup>-1</sup>*

4.4.2. Resonancia magnética nuclear

- RMN de  $^1H$ .

El espectro de RMN de  $^1H$  referente al compuesto (**5**) se muestra en la figura de abajo. En él es posible observar un multiplete centrado en 6.7 ppm que corresponde al protón *orto* al flúor del ligante fluorotiofenolato puente, el multiplete centrado en aproximadamente 7.3 ppm perteneciente al protón *meta* al flúor del ligante puente se encuentra eclipsado por las señales correspondientes a los protones aromáticos de los ligantes terminales trifenilfosfina las cuales aparecen el intervalo de 7.2 a 7.7 ppm.

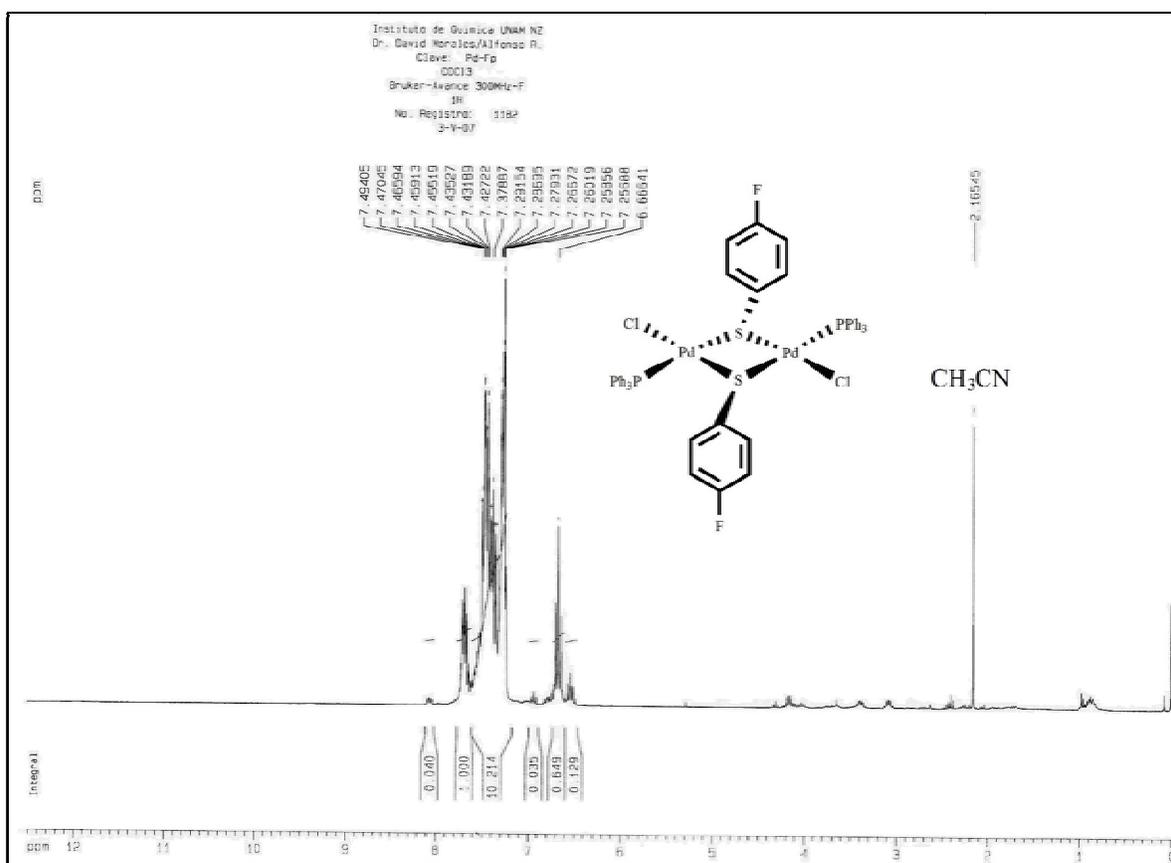


Figura 4.4.2.1 Espectro correspondiente al compuesto  $trans-[PdCl(\mu-SC_6H_4-p-F)(PPh_3)]_2$  (**5**), obtenido por RMN de  $^1H$  en  $CDCl_3$  a  $25^\circ C$ , 300 MHz.

- RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

En el espectro que se muestra abajo se visualiza un singulete a 30.4 ppm perteneciente al fósforo de la trifenilfosfina coordinado al metal, además se aprecian otras señales de baja intensidad propias de los isómeros presentes en solución.

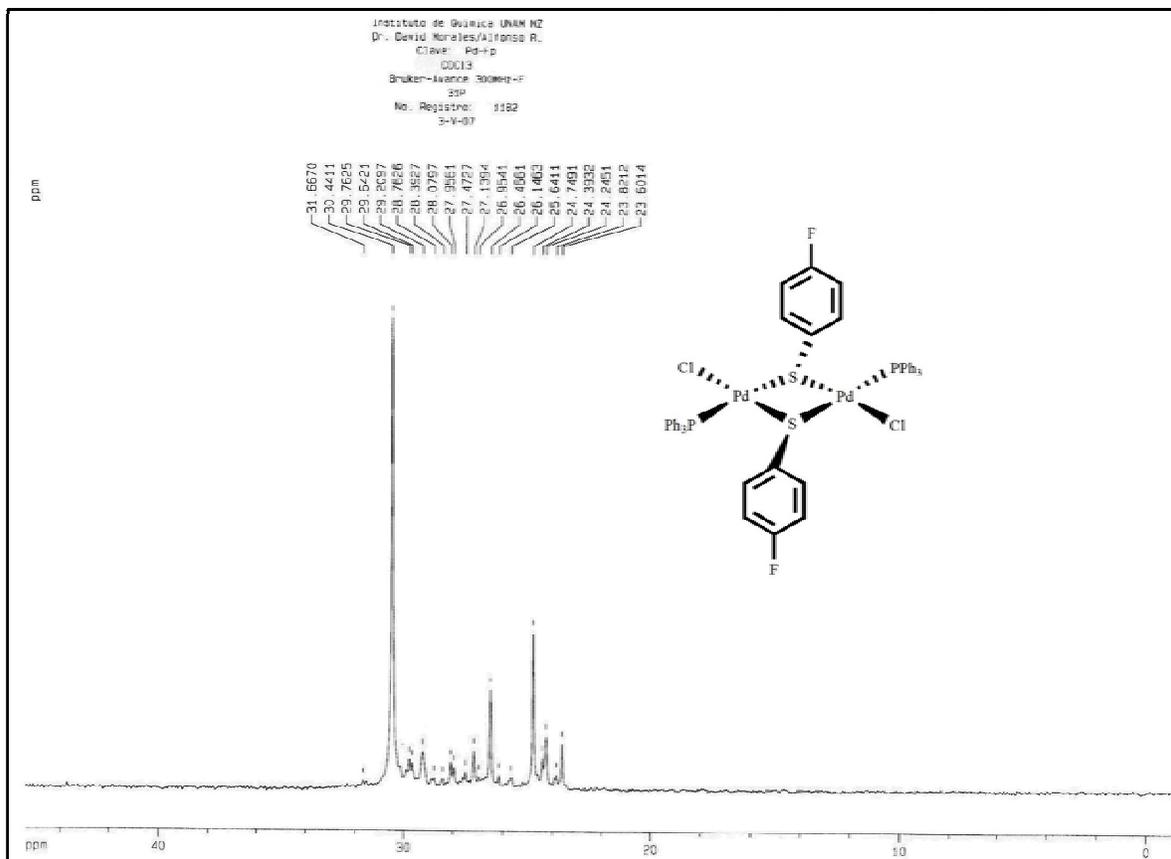


Figura 4.4.2.2. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**), obtenido por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en CDCl<sub>3</sub> a 25°C, 121 MHz.

- RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

En la figura 4.4.2.3 se observa un singulete intenso con un  $\delta$  de -118.5 ppm propio del flúor en posición *para* al azufre del ligante fluorotiofenolato puente, así mismo se ve una serie de señales como consecuencia de la presencia de isómeros planares y no planares con configuraciones *anti* o *syn* en solución.

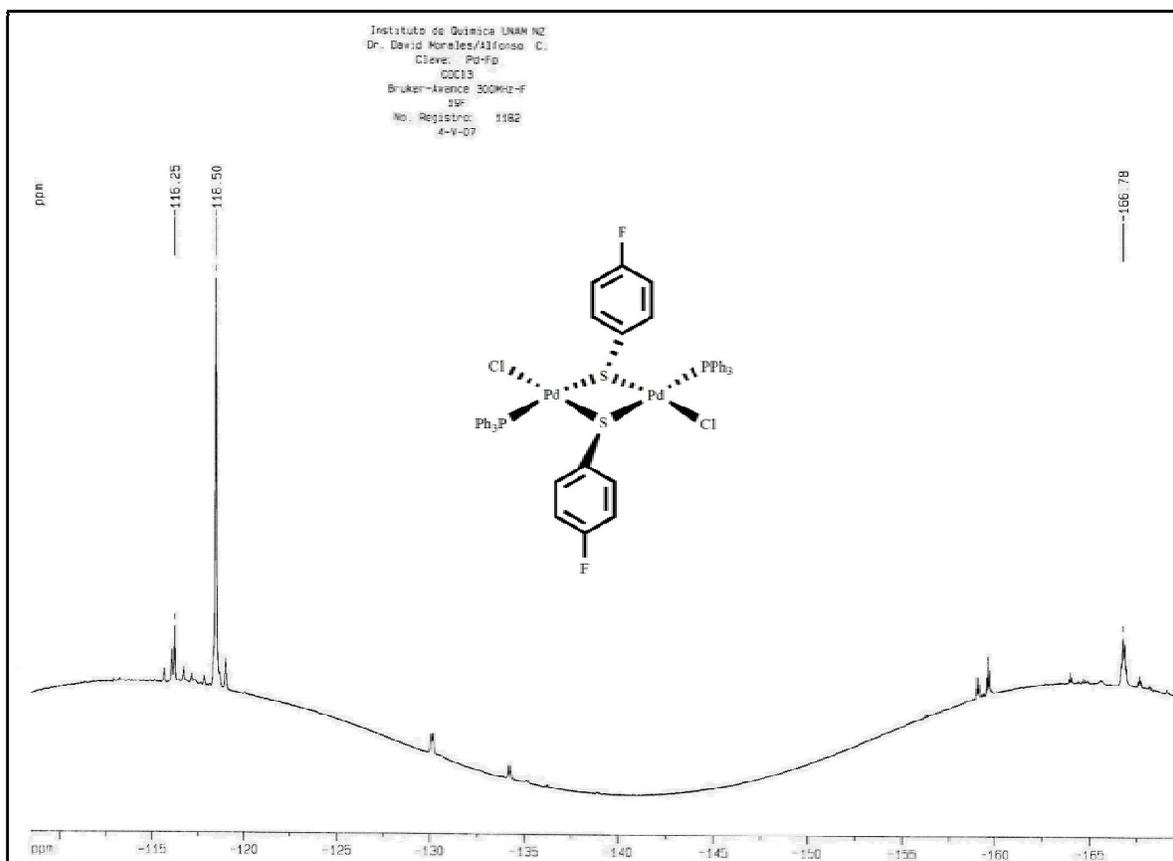


Figura 4.4.2.3. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**), obtenido por RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en CDCl<sub>3</sub> a 25°C, 282 MHz.

4.4.3. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>.

En la figura 4.4.3.1 se muestra el espectro de masas del compuesto (5) en donde no es apreciable el ión molecular [M<sup>+</sup>], sin embargo, como en los casos anteriores se percibe un pico base a 154 m/z producto de la pérdida de 2 fenilos. En la tabla de abajo se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.

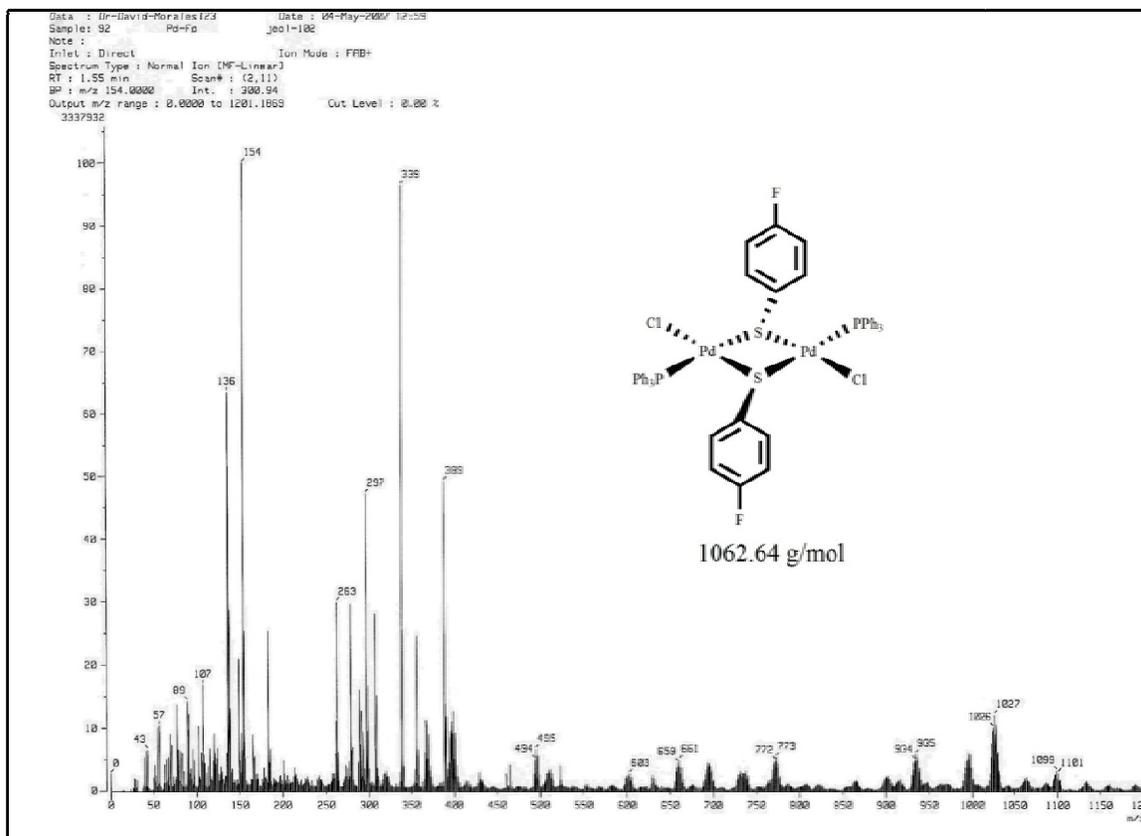


Figura 4.4.3.1 Espectro de masas perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5), obtenido mediante la técnica FAB<sup>+</sup>.

Tabla 4.4.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5).

| Fragmento   | Relación m/z |
|---|--------------|
| [Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\mu$ -SPh) <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> Ph <sub>6</sub> )] <sup>++</sup>                  | 1026         |
| [Pd <sub>2</sub> Cl( $\mu$ -S) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> )(P <sub>2</sub> Ph <sub>6</sub> )] <sup>++</sup> | 932          |
| [PdCl(SC <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>++</sup>                         | 659          |
| [Pd <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( $\mu$ -SC <sub>6</sub> FH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> ] <sup>++</sup>     | 603          |
| [Pd] <sup>++</sup>  | 107          |

4.4.4. Difracción de Rayos X de monocristal.

Del sistema binuclear *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**) se pudo obtener cristales de calidad adecuada para su estudio por difracción de rayos X. Los cristales crecieron mediante evaporación lenta de una disolución controlada del dímero (**5**) en un sistema bifásico de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetona 1:1. La estructura cristalina obtenida se presenta en la figura de abajo.

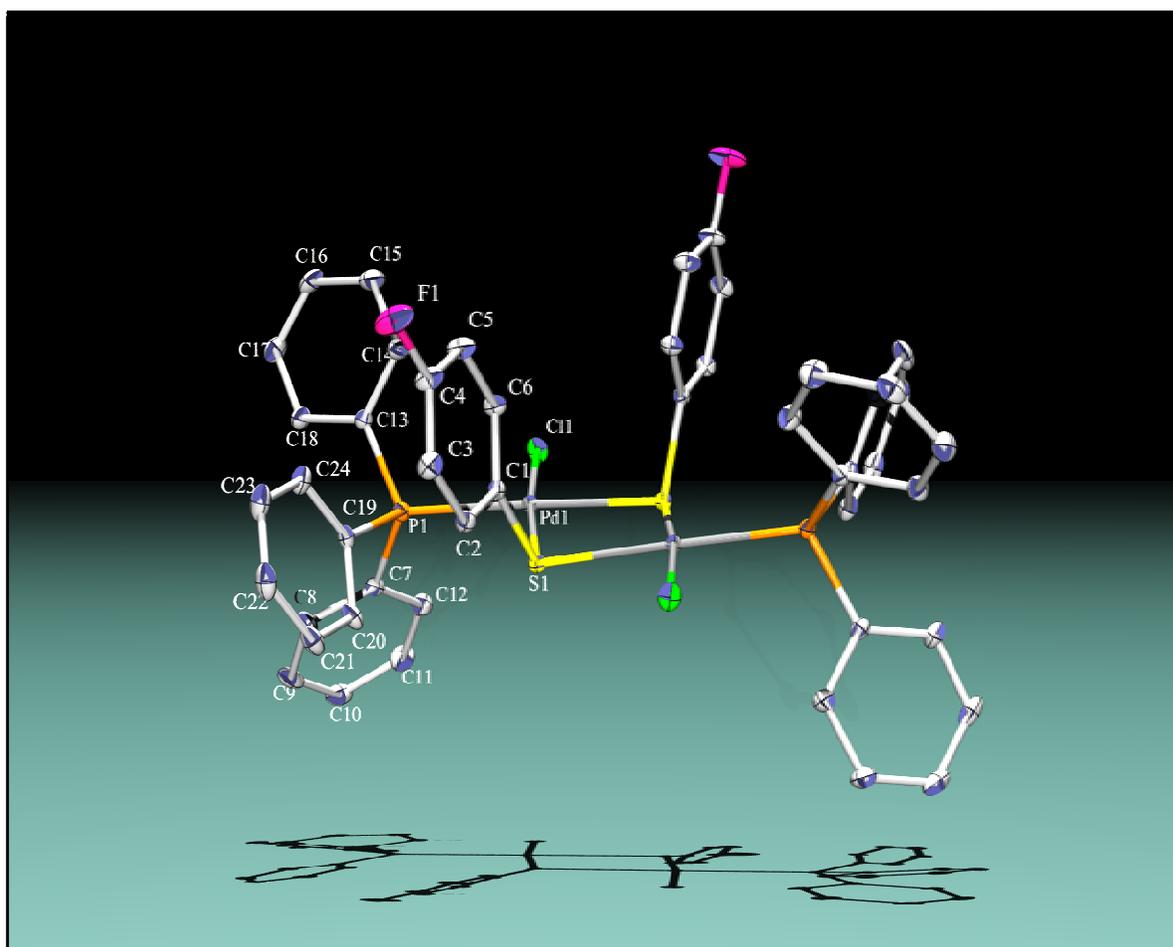


Figura 4.4.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**5**). Los átomos de H han sido omitidos.

La estructura de arriba es propia de un sistema binuclear que tiene como centros metálicos dos átomos de paladio con una configuración *syn* con respecto a los ligantes puente *para*-fluorotiofenolatos, así mismo se comprueba la presencia del isómero *trans*. En el mismo rubro observamos que el átomo de Pd posee un ambiente de coordinación cuadrado

## CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO

*trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

distorsionado formado por los ligantes terminales trifenilfosfina [Pd(1)-P(1) 2.2898 (11) Å] y cloruro [Pd(1)-Cl(1) 2.3151 (10) Å] además por dos *para*-fluorotiofenolatos puente [Pd(1)-S(1) 2.2936 (9) Å y Pd(1)-S(1) #1 2.3656 (10) Å]. Dada la elevada influencia *trans* del ligante trifenilfosfina generada por la retrodonación entre el átomo de paladio y el átomo de fósforo, la longitud de enlace Pd(1)-Cl(1) es considerablemente mayor que la longitud de enlace Pd(1)-P(1), así mismo, la longitud de enlace Pd(1)-S(1) es menor que la longitud de enlace de Pd(1)-S(1) #1, dando como resultado una estructura distorsionada.

**Tabla 4.4.4.1.** Datos cristalográficos referentes al sistema *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5).

|  |  |
|--|--|
| <i>Fórmula Empírica</i> <sup>(a)</sup> | C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub>   |
| <i>Masa molecular</i> <sup>(a)</sup>   | 1062.64 g/mol  |
| <i>Temperatura</i>                     | 298 (2) K  |
| <i>Longitud de onda</i>                | 0.71073 Å  |
| <i>Sistema cristalino</i>              | Monoclínico  |
| <i>Grupo espacial</i>                  | C 2/c  |
| <i>Dimensiones de celda unitaria</i>   | $a = 28.743 (3) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$<br>$b = 17.7909 (18) \text{ \AA} \quad \beta = 96.349 (2)^\circ$<br>$c = 9.6739 (10) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$ |
| <i>Volumen</i>                         | 4916.6 (9) Å <sup>3</sup>  |
| <i>Z</i>                               | 4  |
| <i>Densidad calculada</i>              | 1.550 mg/m <sup>3</sup>  |
| <i>Tamaño del Cristal</i>              | 0.252 x 0.122 x 0.072 mm   |
| <i>Corrección</i>                      | Semi-empírica de equivalentes  |

**Tabla 4.4.4.2.** Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (5).

| <i>Enlace</i>          | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> | <i>Enlace</i>             | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> |
|------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <i>Pd(1)-P(1)</i>      | 2.2898 (11)                  | <i>P(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>   | 90.23 (4)                    |
| <i>Pd(1)-S(1)</i>      | 2.2936 (9)                   | <i>S(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>   | 173.55 (4)                   |
| <i>Pd(1)-Cl(1)</i>     | 2.3151 (10)                  | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 178.19 (4)                   |
| <i>Pd(1)-S(1)#1</i>    | 2.3656 (10)                  | <i>S(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 83.19 (4)                    |
| <i>S(1)-Pd(1)#1</i>    | 2.3656 (10)                  | <i>Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1</i> | 90.45 (4)                    |
| <i>C(4)-F(1)</i>       | 1.3610 (5)                   | <i>Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1</i> | 96.39 (3)                    |
| <i>P(1)-Pd(1)-S(1)</i> | 96.090 (4)                   |                           |                              |

Los datos cristalográficos completos para el compuesto (5) pueden ser consultados en el apéndice IV.

<sup>(a)</sup> En la fórmula empírica y masa molecular se omitió el disolvente de cristalización (diclorometano).

<sup>(b)</sup> Donde Å = unidad de medida para la longitud de enlace y ° = Unidad de medida para el ángulo de enlace.

#### 4.5. Síntesis y caracterización del sistema $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-}p\text{-H})(\text{PPh}_3)]_2$ (**6**) (resultados y discusión).

##### 4.5.1. Espectroscopia Infrarrojo.

A continuación se muestra el espectro de IR perteneciente de la especie  $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-}p\text{-H})(\text{PPh}_3)]_2$  (**6**). En donde básicamente se aprecian las señales propias de grupos aromáticos mono y penta-sustituidos presentes en los ligantes terminales y los ligantes puente respectivamente.

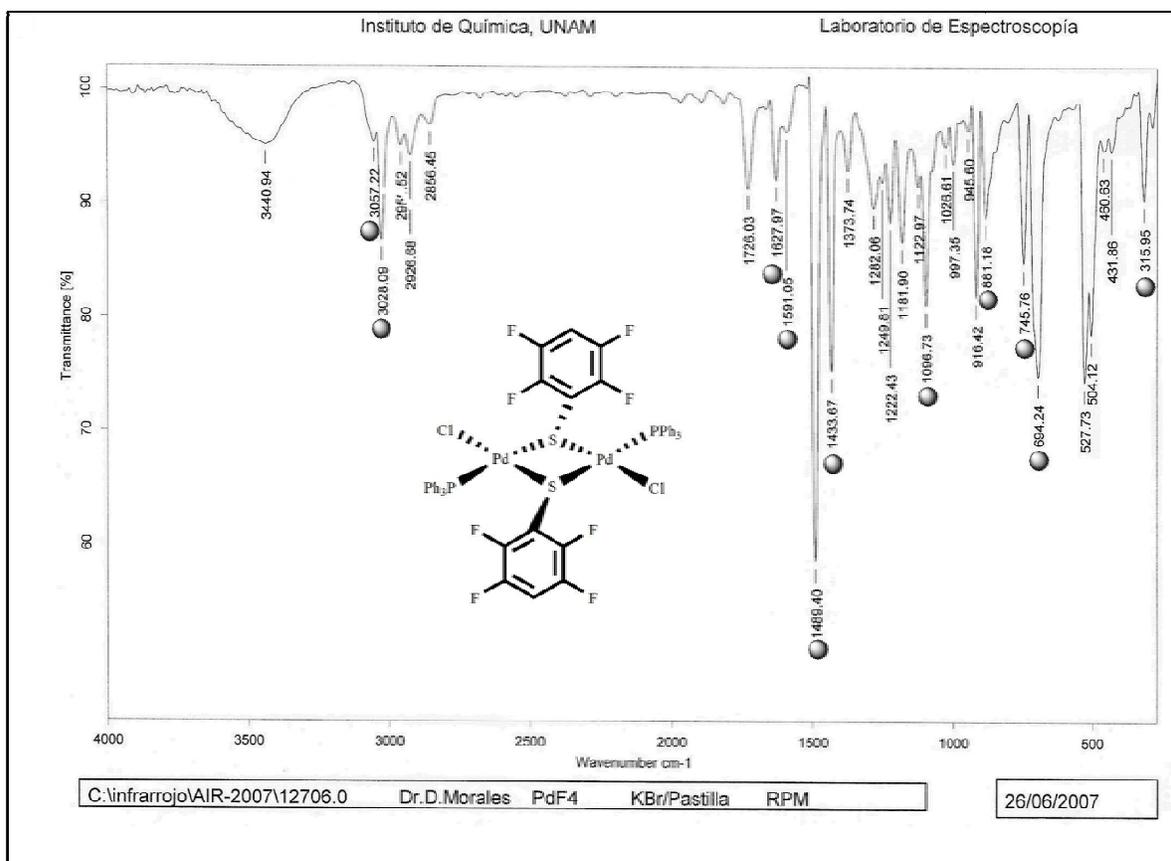


Figura 4.5.1.1. Espectro de IR del compuesto  $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-}p\text{-H})(\text{PPh}_3)]_2$  (**6**), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.

Así mismo, en la tabla siguiente se encuentra la información que indica la presencia de los grupos funcionales esperados.

**Tabla 4.5.1.1.** Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6).

| <i>Señal (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Observación</i>                                   |
|--------------------------------|--|
| 3057 y 3028                    | <i>Vibración C-H insaturación aromática</i>          |
| 1628 y 1591                    | <i>Bandas de vibración C=C aromático</i>             |
| 1591-2000                      | <i>Sobretonos aromáticos</i>                         |
| 746 y 694                      | <i>Arilo monosustituido</i>                          |
| 881                            | <i>1,2,3,4,5-pentasustitución</i>                    |
| 1489 y 1097                    | <i>Bandas de vibración C-F</i>                       |
| 1434                           | <i>Compuestos organofosforados (PPh<sub>3</sub>)</i> |
| 316                            | <i>Estiramiento Pd-Cl terminal en posición trans</i> |

*Los compuestos organosulfuro aparecen de 600 a 700 y 400 a 500 cm<sup>-1</sup>*

## 4.5.2. Resonancia magnética nuclear.

- RMN de <sup>1</sup>H.

En el espectro de abajo se observan las señales propias de anillos aromáticos, en donde a  $\delta$  de 6.3 ppm se aprecia un multiplete correspondiente al protón *para* al azufre del ligante fluorotiofenolato puente, así mismo se visualiza una serie de multipletes con  $\delta$  entre 7.3 y 7.7 ppm que integran para aproximadamente 30 átomos de hidrogeno que se asocian con los protones aromáticos de las trifenilfosfinas coordinadas al metal.

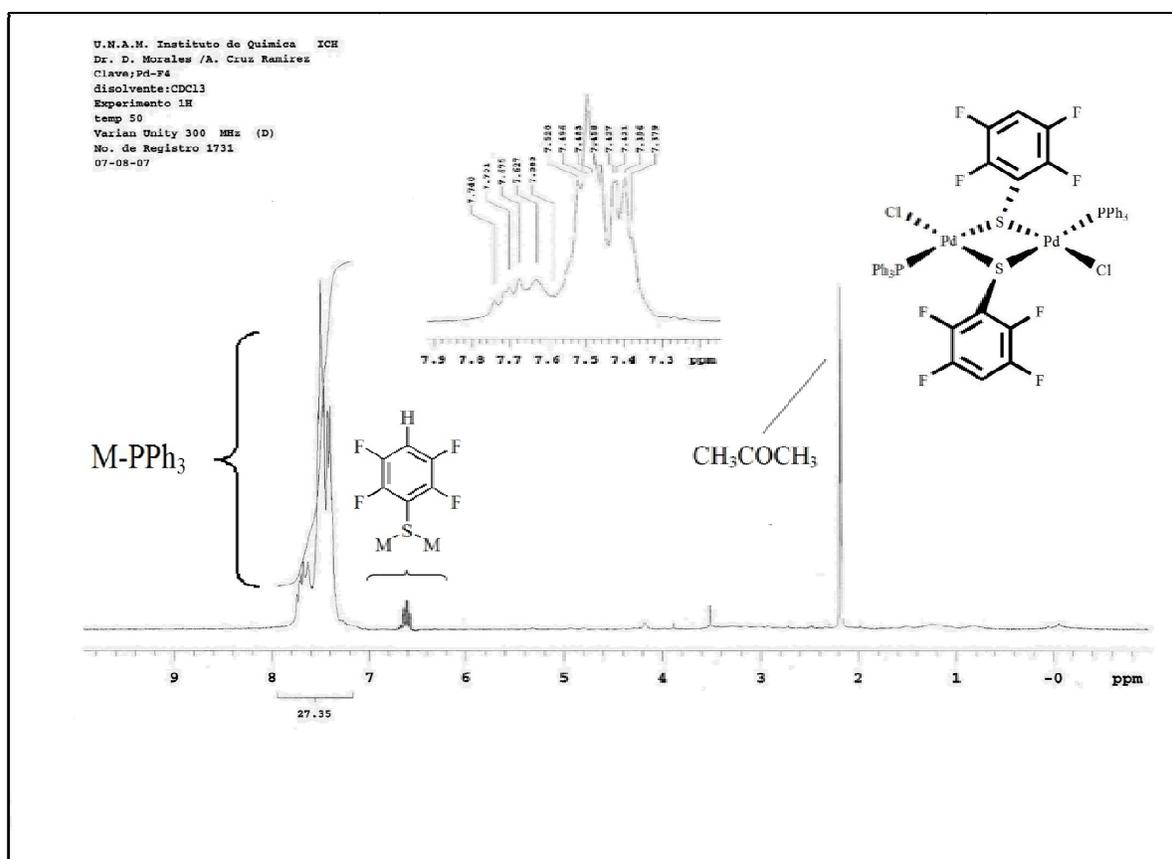


Figura 4.5.2.1 Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6), obtenido por RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> a 50°C, 300 MHz.

- RMN de  $^{31}P\{^1H\}$ .

En el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  se vislumbra una serie de señales entre 24.6 y 36.9 ppm como resultado de que el sistema binuclear (6) presenta en solución isomería *cis* y *trans*, exhibe configuraciones *syn* y *anti* y posee estructuras planas o distorsionadas.

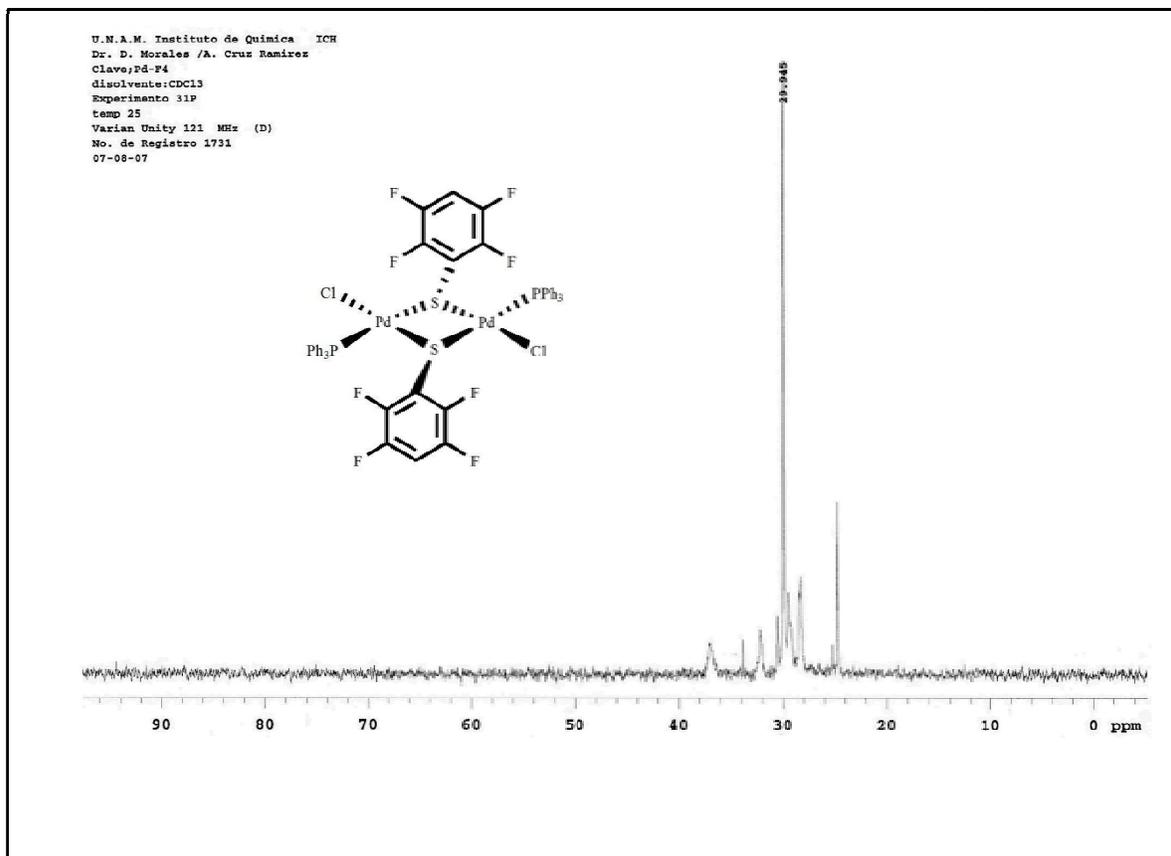


Figura 4.5.2.2. Espectro correspondiente al compuesto  $trans-[PdCl(\mu-SC_6F_4-p-H)(PPh_3)]_2$  (6), obtenido por RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en  $CDCl_3$  a  $25^\circ C$ , 121 MHz.

- RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  se muestra en la figura de abajo. En donde se observan 4 señales, dos con un  $\delta$  de -126.0 y -127.3 ppm propios de los átomos de flúor *orto* al azufre del ligante puente ( $F_a$ ), el siguiente cuyo  $\delta$  es de -139.4 ppm corresponde a los flúores *meta* al azufre del ligante puente ( $F_b$ ) los cuales están acoplados al hidrógeno vecino y el último desplazado a -237.6 ppm. Los  $\delta$  a -126.0 y -237.6 son causados por la presencia de isómeros estructurales presentes en disolución.

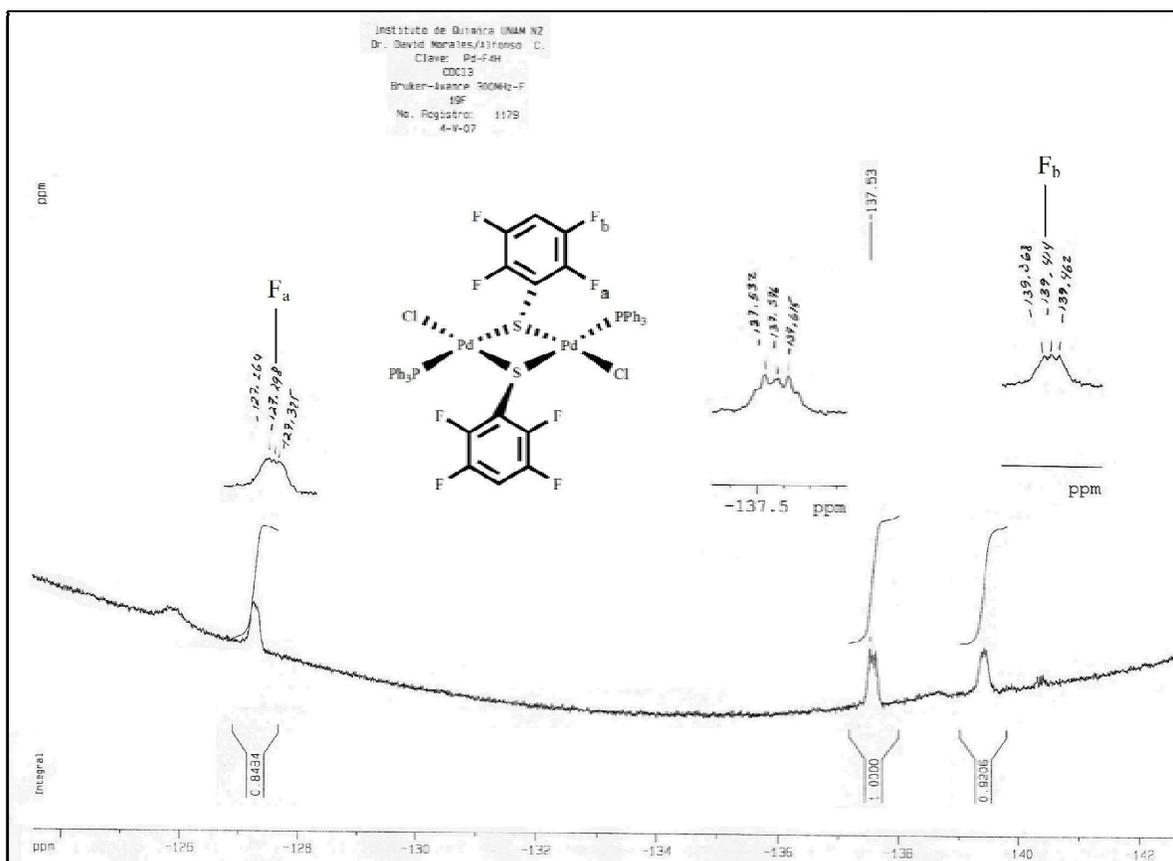


Figura 4.5.2.3. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**), obtenido por RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en CDCl<sub>3</sub> a 25°C, 282 MHz.

4.5.3. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>

En el espectro de masas de abajo se aprecia el ión molecular [M<sup>+</sup>] correspondiente a la masa molecular del compuesto (6), así mismo se observa una señal en 154 m/z y en 461 m/z las cuales son generadas por la pérdida de 2 anillos aromáticos. En la tabla 4.5.3.1 se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.

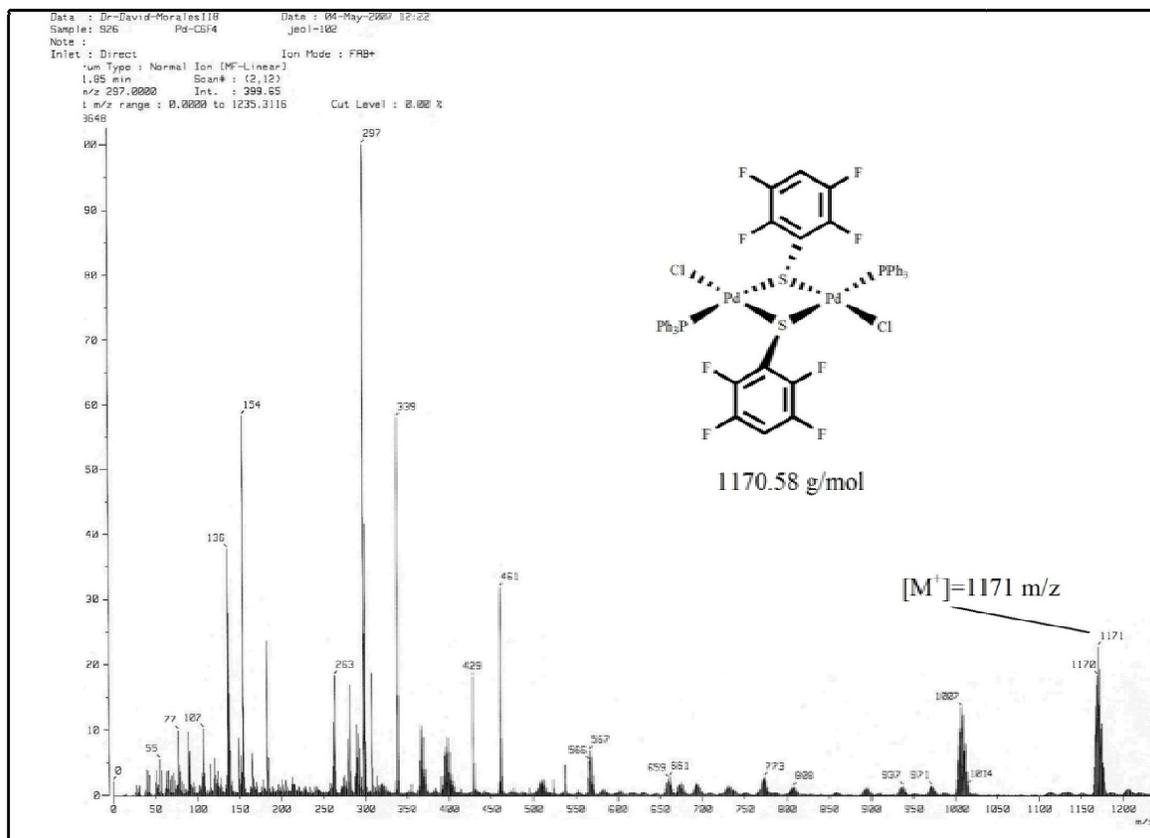


Figura 4.5.3.1 Espectro de masas perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-p-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6), obtenido mediante la técnica FAB<sup>+</sup>.

Tabla 4.5.3.1. Fragmentos pertenecientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-p-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6).

| Fragmento                                  | Relación m/z |
|--|--------------|
| $[Pd_2Cl(\mu-SC_6F_4H)_2(PPh_3)]^{++}$     | 973          |
| $[Pd_2Cl_2(\mu-SC_6F_4H)_2(P_2Ph_3)]^{++}$ | 939          |
| $[Pd(PPh_3)]^{++}$                         | 368          |
| $[PPh_3]^{++}$                             | 262          |
| $[Pd]^{++}$                                | 107          |

4.5.4. Difracción de Rayos X de monocristal.

Para el compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**) se obtuvieron cristales adecuados para realizar el análisis cristalográfico por medio de difracción de rayos X de monocristal. Los cristales crecieron gracias a la lenta evaporación de una disolución controlada del dímero (**6**) en un sistema bifásico de disolventes éter dietílico/acetona 1:1. La estructura cristalina se exhibe en la figura de abajo.

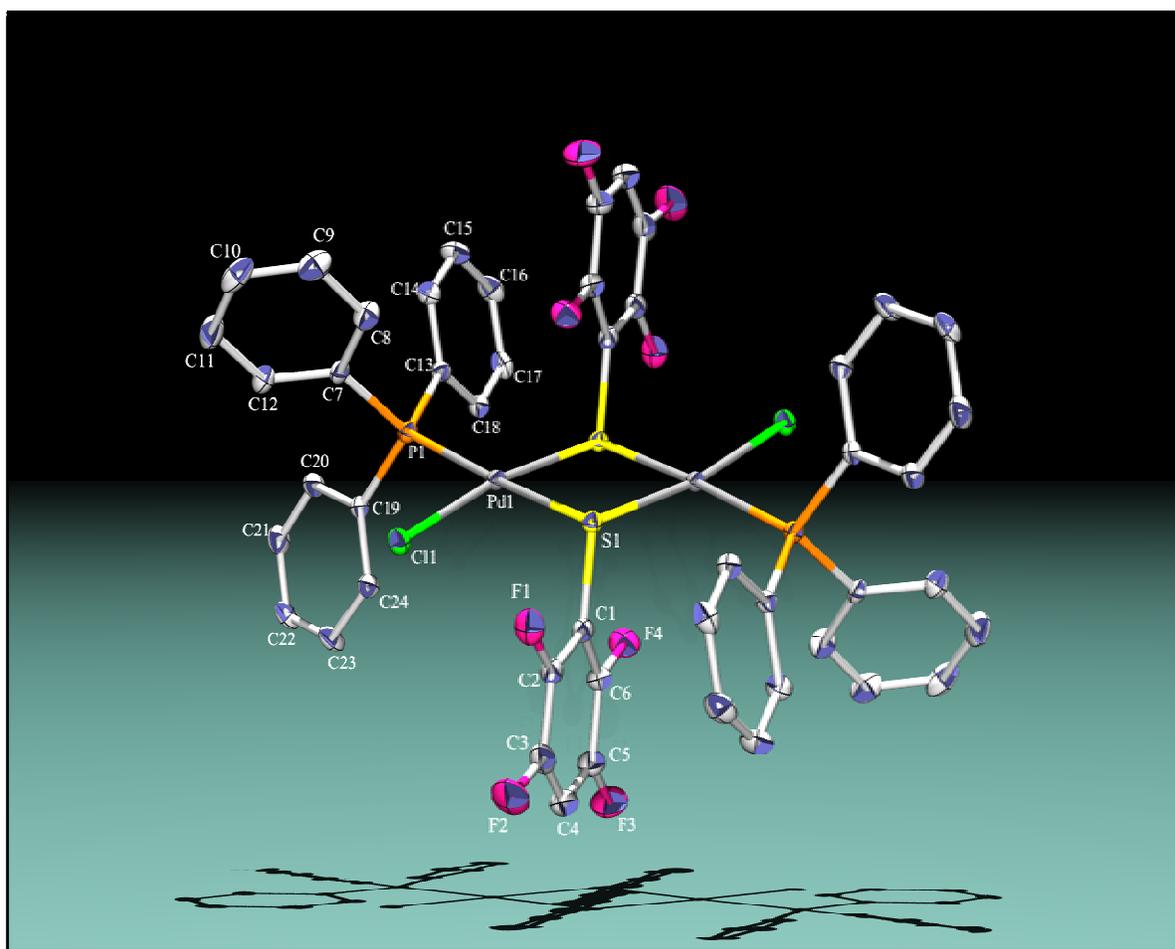


Figura 4.5.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**). Los átomos de H han sido omitidos.

La estructura obtenida corresponde a un sistema binuclear que tiene como centros metálicos dos átomos de paladio con una configuración *anti* con respecto a los ligantes puente tetrafluorotiofenolatos, así mismo se comprueba la presencia del isómero *trans*. En la misma tesitura vemos que el átomo de Pd posee un ambiente de coordinación cuadrado

## CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO

*trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

distorsionado formado por los ligantes terminales trifenilfosfina [Pd(1)-P(1) 2.2788 (16) Å] y cloruro [Pd(1)-Cl(1) 2.3132 (16) Å] además por dos tetrafluorotiofenolatos puente [Pd(1)-S(1) 2.3867 (16) Å y Pd(1)-S(1) #1 2.2997 (15) Å]. Dada la elevada influencia *trans* del ligante trifenilfosfina generada por la retrodonación entre el átomo de paladio y el átomo de fósforo, la longitud de enlace Pd(1)-Cl(1) es considerablemente mayor que la longitud de enlace Pd(1)-P(1), en el mismo rubro, la longitud de enlace Pd(1)-S(1) es mayor que la longitud de enlace de Pd(1)-S(1) #1, dando como resultado una estructura distorsionada.

**Tabla 4.5.4.1.** Datos cristalográficos referentes al sistema *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6).

|  |  |
|--|--|
| <i>Fórmula Empírica</i> <sup>(a)</sup> | C <sub>48</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub>   |
| <i>Masa molecular</i> <sup>(a)</sup>   | 1170.58 g/mol  |
| <i>Temperatura</i>                     | 298 (2) K  |
| <i>Longitud de onda</i>                | 0.71073 Å  |
| <i>Sistema cristalino</i>              | Triclínico   |
| <i>Grupo espacial</i>                  | P-1  |
| <i>Dimensiones de celda unitaria</i>   | $a = 10.6824 (9) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.177 (4)^\circ$<br>$b = 11.0676 (10) \text{ \AA}$ $\beta = 98.951 (4)^\circ$<br>$c = 11.7078 (10) \text{ \AA}$ $\gamma = 93.088 (4)^\circ$ |
| <i>Volumen</i>                         | 1364.8 (2) Å <sup>3</sup>  |
| <i>Z</i>                               | 1  |
| <i>Densidad calculada</i>              | 1.537 mg/m <sup>3</sup>  |
| <i>Tamaño del Cristal</i>              | 0.27 x 0.25 x 0.10 mm  |
| <i>Corrección</i>                      | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |

**Tabla 4.5.4.2.** Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (6).

| <i>Enlace</i>       | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> | <i>Enlace</i>             | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <i>Pd(1)-P(1)</i>   | 2.2788 (16)                  | <i>C(6)-F(4)</i>          | 2.3420 (8)                   |
| <i>Pd(1)-S(1)</i>   | 2.3867 (16)                  | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)</i>    | 175.02 (5)                   |
| <i>Pd(1)-Cl(1)</i>  | 2.3132 (16)                  | <i>P(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>   | 88.72 (6)                    |
| <i>Pd(1)-S(1)#1</i> | 2.2997 (15)                  | <i>S(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>   | 90.97 (6)                    |
| <i>S(1)-Pd(1)#1</i> | 2.2997 (15)                  | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 97.72 (6)                    |
| <i>C(2)-F(1)</i>    | 1.3220 (7)                   | <i>S(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 83.20 (5)                    |
| <i>C(3)-F(2)</i>    | 1.3590 (9)                   | <i>Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1</i> | 170.60 (6)                   |
| <i>C(5)-F(3)</i>    | 2.3080 (9)                   | <i>Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1</i> | 96.80 (5)                    |

Los datos cristalográficos completos para el compuesto (6) pueden ser consultados en el apéndice V.

<sup>(a)</sup> En la fórmula empírica y masa molecular se omitió el disolvente de cristalización (éter dietílico).

<sup>(b)</sup> Donde Å = unidad de medida para la longitud de enlace y ° = Unidad de medida para el ángulo de enlace.

#### 4.6. Síntesis y caracterización del sistema $trans-[PdCl(\mu-SC_6F_5)(PPh_3)]_2$ (7) (resultados y discusión).

##### 4.6.1. Espectroscopia Infrarrojo.

A continuación se muestra el espectro del sistema binuclear (7), en donde es posible observar las bandas correspondientes a los grupos aromáticos monosustituidos presentes en los ligantes terminales trifenilfosfina,

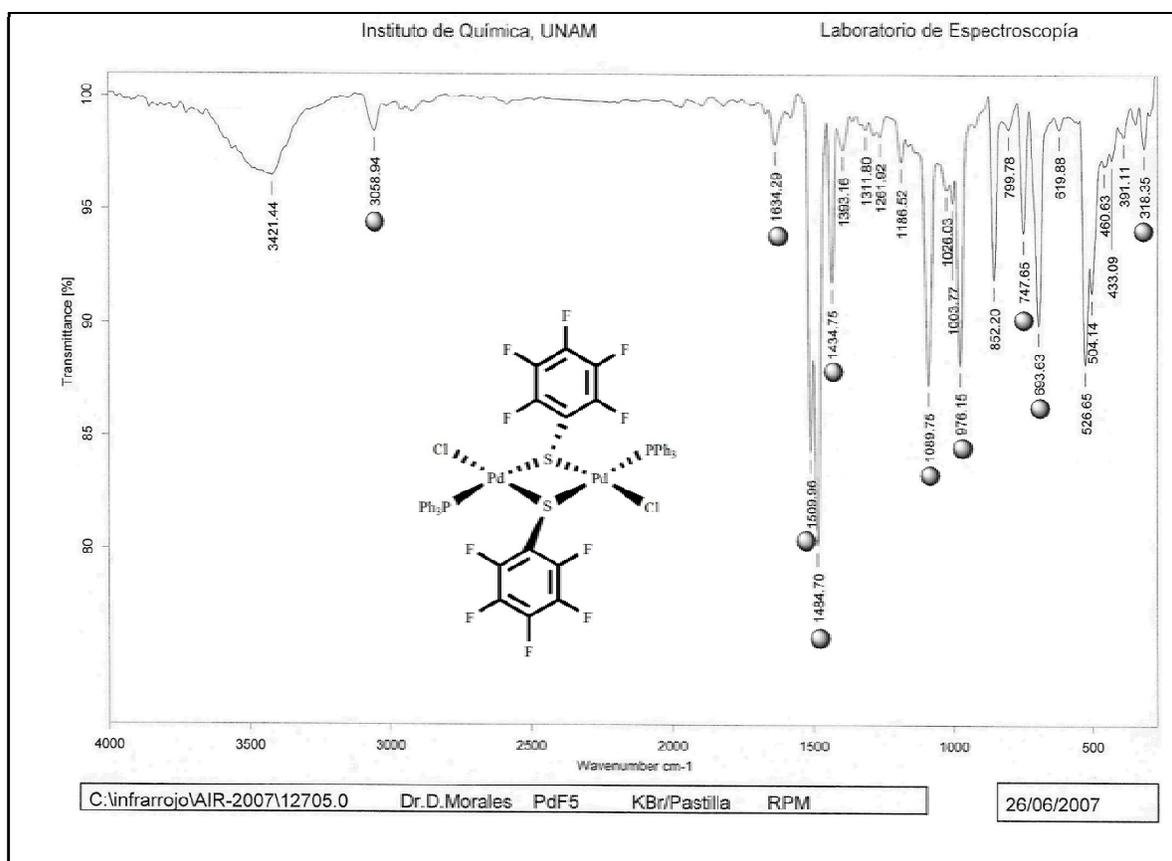


Figura 4.6.1.1. Espectro de IR del compuesto  $trans-[PdCl(\mu-SC_6F_5)(PPh_3)]_2$  (7), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.

La tabla que a continuación se muestra exhibe las señales mas relevantes observadas en la figura 4.6.1.1 con su respectivo número de onda, en donde básicamente nos percatamos de que el sistema presenta una isomería *trans*.

**Tabla 4.6.1.1.** Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7).

| <b>Señal (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Observación</b>                                   |
|--------------------------------|--|
| 3059                           | <i>Vibración C-H insaturación aromática</i>          |
| 1634 y 1510                    | <i>Bandas de vibración C=C aromático</i>             |
| 1634-2000                      | <i>Sobretonos aromáticos</i>                         |
| 748 y 694                      | <i>Arilo monosustituido</i>                          |
| 1484, 1090 y 976               | <i>Bandas de vibración C-F</i>                       |
| 1435                           | <i>Compuestos organofosforados (PPh<sub>3</sub>)</i> |
| 318                            | <i>Estiramiento Pd-Cl terminal en posición trans</i> |

*Los compuestos organosulfuro aparecen de 600 a 700 y 400 a 500 cm<sup>-1</sup>*

## 4.6.2. Resonancia magnética nuclear.

- RMN de <sup>1</sup>H.

Como en los espectros anteriores se observa una serie de señales alrededor de  $\delta$  7.2 ppm que integran para aproximadamente 30 átomos de hidrógeno, y que corresponden a los protones de anillos aromáticos de la trifenilfosfina. Así mismo se aprecia un doblete dobleteado con un  $\delta$  aproximado de 7.34 ppm propio del átomo de hidrógeno en posición *orto* al fósforo, otro doblete dobleteado con un  $\delta$  de 7.47 ppm perteneciente al hidrógeno en posición *para* al fósforo y finalmente un doblete cuyo  $\delta$  es de 7.52 ppm correspondiente al hidrógeno en posición *meta*.

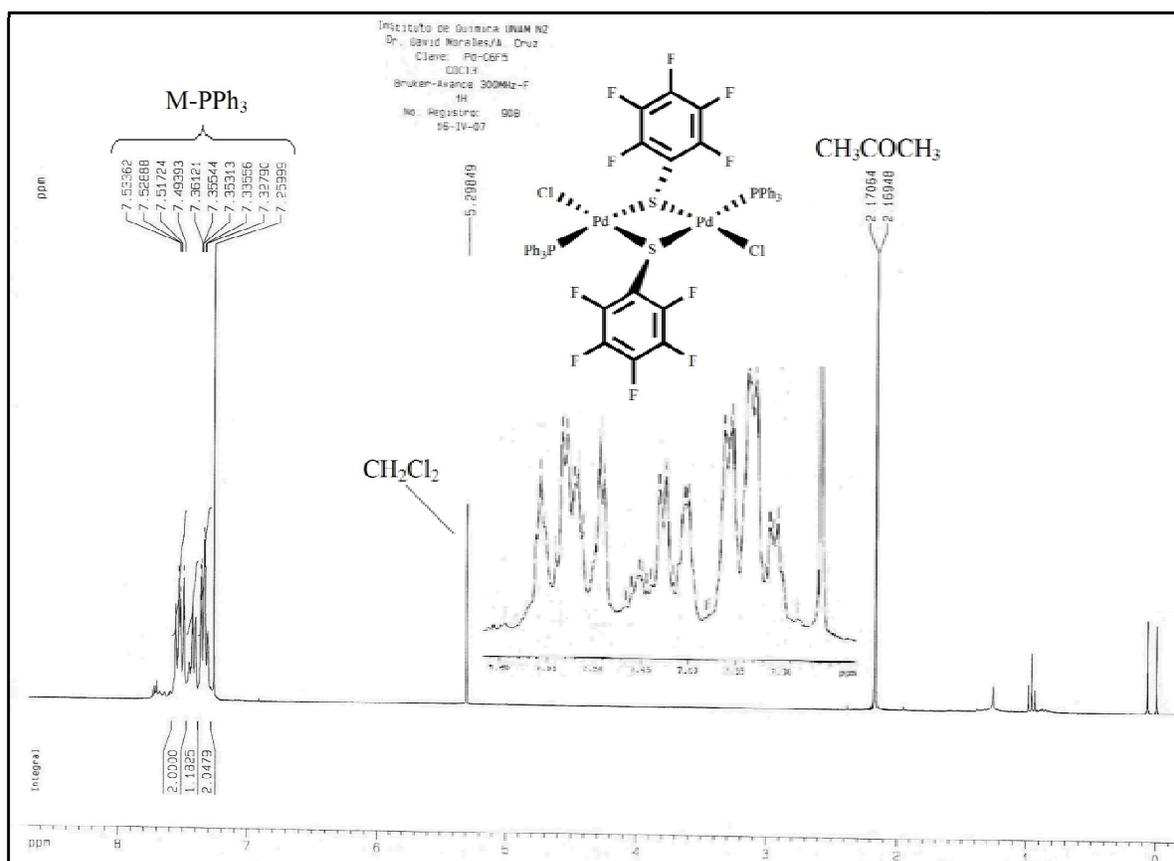


Figura 4.6.2.1 Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7), obtenido por RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> a 25°C, 300 MHz.

- RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del compuesto (7) a 25°C el desplazamiento químico característico de la señal relacionada con el fósforo del ligante terminal trifenilfosfina era poco visible como consecuencia de la presencia de un gran número de isómeros en solución, motivo por el cual se efectuó el experimento a 50°C esperando que a esta temperatura predominara la señal característica del isómero *trans*, sin embargo se obtuvo un espectro relativamente sucio en el que básicamente se perciben 3 señales, dos singuletes con  $\delta$  de 30.9 y 30.4 ppm, generadas por el fósforo coordinado al centro metálico y una señal desplazada a campo mas alto (26.4 ppm) debida a la presencia de estructuras ya descritas en secciones anteriores.<sup>(a)</sup>

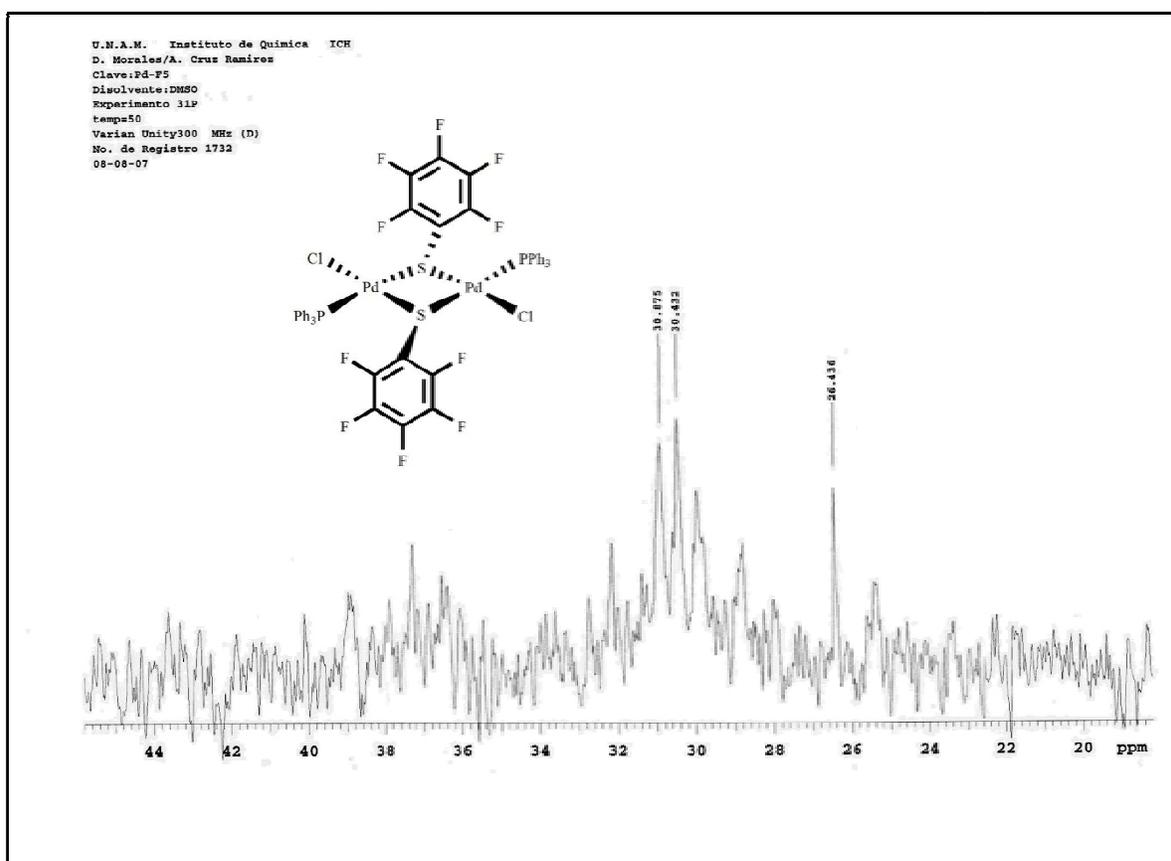


Figura 4.6.2.2. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7), obtenido por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en CDCl<sub>3</sub> a 50°C, 121 MHz.

<sup>(a)</sup> Véanse esquemas 3.2.3.1 y 4.2.2.1 donde se describen los isómeros estructurales presentes en disolución.

CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO  
*trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>r</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

- RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ .

En la figura de abajo se muestra el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en donde se observan tres grupos de señales correspondientes a los átomos de flúor presentes en diferentes posiciones en el anillo aromático del ligante puente. Los flúores en posición *orto* se identifican como un singlete ligeramente tripleteado localizado a -125.30 ppm, los átomos de flúor en posición *para* se reconocen a través del triplete desplazado a -154.17 ppm, finalmente el singlete ligeramente tripleteado cuyo  $\delta$  es de -162.26 ppm es el correspondiente a los flúores en posición *meta*.

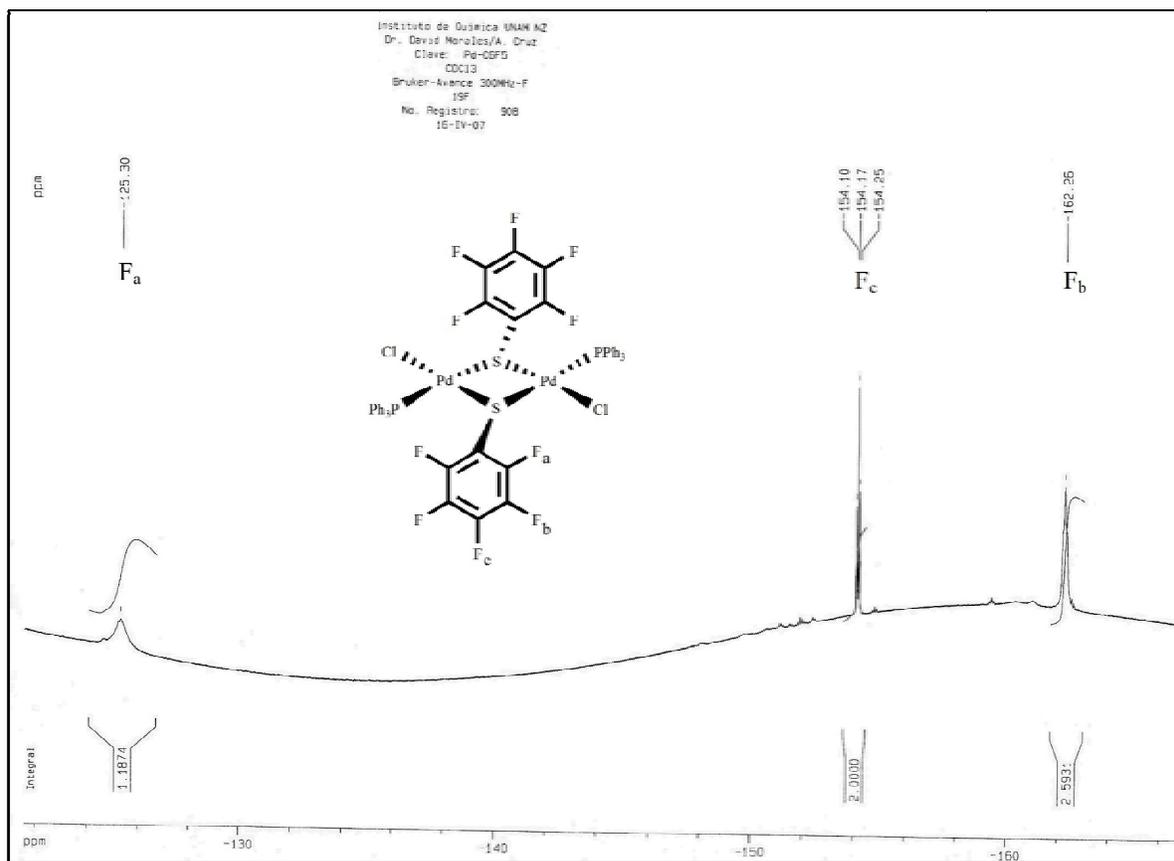


Figura 4.6.2.3. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7), obtenido por RMN de  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  en CDCl<sub>3</sub> a 25°C, 282 MHz.

**CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO**  
***trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]**

#### 4.6.3. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>.

En el espectro de masas siguiente se aprecia el ión molecular [M<sup>+</sup>] que indica la masa molecular del compuesto (7), así mismo se observa el pico base en 154 m/z el cual es generado por la pérdida de 2 fenilos. En la tabla de abajo se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.

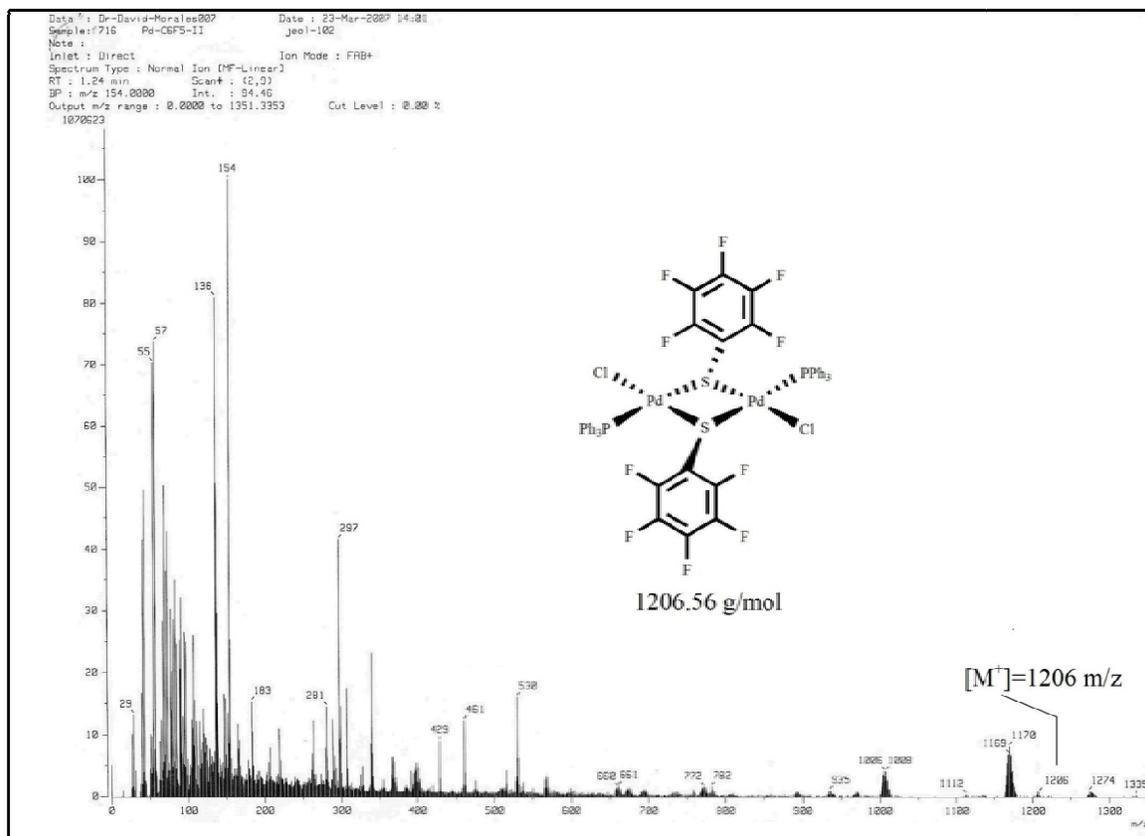


Figura 4.6.3.1 Espectro de masas perteneciente al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7), obtenido mediante la técnica FAB<sup>+</sup>.

**Tabla 4.6.3.1.** Fragmentos pertenecientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7).

| <b>Fragmento</b>                        | <b>Relación m/z</b> |
|---|---------------------|
| $[Pd_2Cl(\mu-SC_6F_5)_2(PPh_3)_2]^{++}$ | 1171                |
| $[PdCl(SC_6F_5)_2(PPh_3)]^{++}$         | 803                 |
| $[PdCl(SC_6F_5)(PPh_3)]^{++}$           | 601                 |
| $6[C_6H_5]^{++}$                        | 461                 |

#### 4.6.4. Difracción de Rayos X de monocristal.

Como producto de la reacción de sustitución de los ligantes puente se obtuvieron monocristales del dímero *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7) de calidad adecuada para su estudio por difracción de rayos X. Los cristales crecieron mediante evaporación lenta de una disolución controlada del dímero (7) en un sistema bifásico de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetona 1:1. La estructura cristalina obtenida se esboza en la figura de abajo.

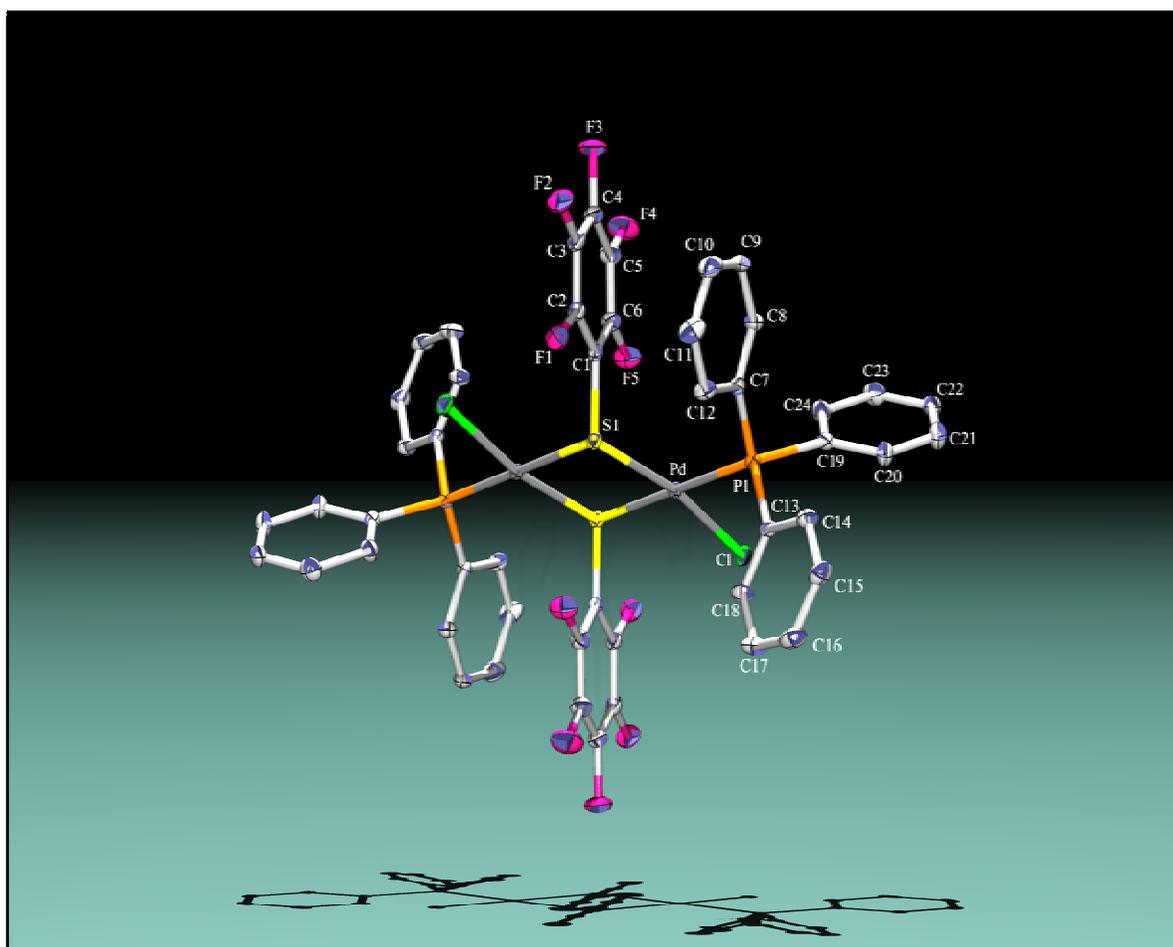


Figura 4.6.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7). Los átomos de H han sido omitidos.

La estructura obtenida corresponde a un sistema binuclear que tiene como centros metálicos dos átomos de paladio con una configuración *anti* con respecto a los ligantes puente pentafluorotiofenolatos, así mismo se comprueba la presencia del isómero *trans*. En la misma vertiente vemos que el átomo de Pd posee un ambiente de coordinación cuadrado

## CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BINUCLEARES TIPO

*trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>r</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

distorsionado formado por los ligantes terminales trifenilfosfina [Pd(1)-P(1) 2.2744 (11) Å] y cloruro [Pd(1)-Cl(1) 2.3043 (11) Å] además por dos pentafluorotiofenolatos puente [Pd(1)-S(1) 2.3047 (10) Å y Pd(1)-S(1) #1 2.3911 (11) Å]. Dada la elevada influencia *trans* del ligante trifenilfosfina generada por la retrodonación entre el átomo de paladio y el átomo de fósforo, la longitud de enlace Pd(1)-Cl(1) es considerablemente mayor que la longitud de enlace Pd(1)-P(1), en el mismo rubro, la longitud de enlace Pd(1)-S(1) es menor que la longitud de enlace de Pd(1)-S(1) #1, dando como resultado una estructura distorsionada.

**Tabla 4.6.4.1.** Datos cristalográficos referentes al sistema *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7).

|  |  |
|--|--|
| <i>Fórmula Empírica</i> <sup>(a)</sup> | <i>C</i> <sub>48</sub> <i>H</i> <sub>30</sub> <i>Cl</i> <sub>2</sub> <i>F</i> <sub>10</sub> <i>P</i> <sub>2</sub> <i>Pd</i> <sub>2</sub> <i>S</i> <sub>2</sub> |
| <i>Masa molecular</i> <sup>(a)</sup>   | 1206.56 g/mol  |
| <i>Temperatura</i>                     | 298 (2) K  |
| <i>Longitud de onda</i>                | 0.71073 Å  |
| <i>Sistema cristalino</i>              | Monoclínico  |
| <i>Grupo espacial</i>                  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>   |
| <i>Dimensiones de celda unitaria</i>   | <i>a</i> = 12.6764 (7) Å $\alpha$ = 90°<br><i>b</i> = 11.4990 (6) Å $\beta$ = 91.0960 (10)°<br><i>c</i> = 18.6112 (10) Å $\gamma$ = 90°                        |
| <i>Volumen</i>                         | 2712.4 (3) Å <sup>3</sup>  |
| <i>Z</i>                               | 2  |
| <i>Densidad calculada</i>              | 1.619 mg/m <sup>3</sup>  |
| <i>Tamaño del Cristal</i>              | 0.25 x 0.18 x 0.12 mm  |
| <i>Corrección</i>                      | Analítica  |

**Tabla 4.6.4.2.** Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (7).

| <i>Enlace</i>       | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> | <i>Enlace</i>             | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <i>Pd(1)-P(1)</i>   | 2.2744 (11)                  | <i>C(7)-F(5)</i>          | 1.350 (6)                    |
| <i>Pd(1)-S(1)</i>   | 2.3047 (10)                  | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)</i>    | 95.69 (4)                    |
| <i>Pd(1)-Cl(1)</i>  | 2.3043 (11)                  | <i>P(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>   | 89.82 (4)                    |
| <i>Pd(1)-S(1)#1</i> | 2.3911 (11)                  | <i>S(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>   | 169.26 (4)                   |
| <i>S(1)-Pd(1)#1</i> | 2.3911 (11)                  | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 179.84 (4)                   |
| <i>C(2)-F(1)</i>    | 1.3360 (5)                   | <i>S(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 84.43 (4)                    |
| <i>C(3)-F(2)</i>    | 1.3420 (6)                   | <i>Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1</i> | 90.05 (4)                    |
| <i>C(5)-F(3)</i>    | 2.3480 (6)                   | <i>Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1</i> | 95.57 (4)                    |
| <i>C(6)-F(4)</i>    | 2.3350 (6)                   |                           |                              |

Los datos cristalográficos completos para el compuesto (7) pueden ser consultados en el apéndice VI.

<sup>(a)</sup> En la fórmula empírica y masa molecular se omitió el disolvente de cristalización (acetona).

<sup>(b)</sup> Donde Å = unidad de medida para la longitud de enlace y ° = Unidad de medida para el ángulo de enlace.



## CAPÍTULO 5

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NOVEDOSO SISTEMA BINUCLEAR

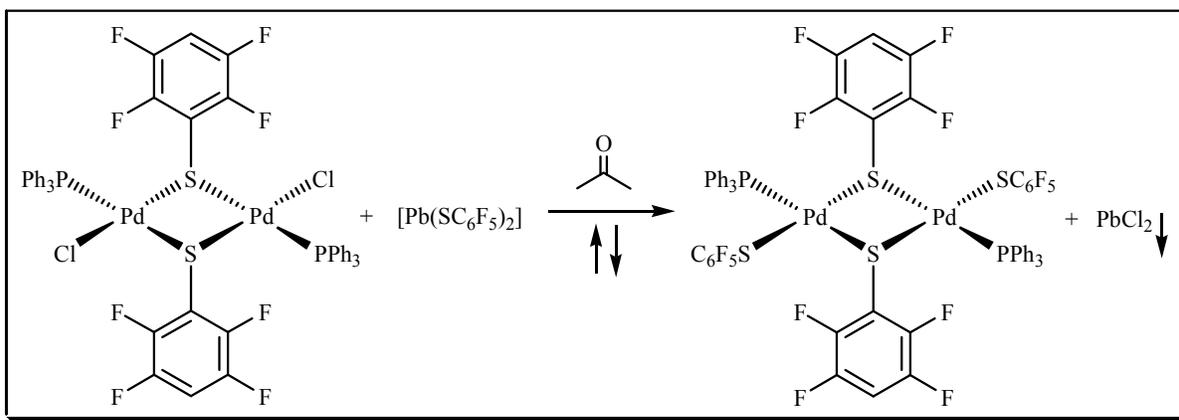


## 5.1. Introducción.

Los compuestos binucleares tipo [M(SR)(μ-SR)L]<sub>2</sub> donde M es frecuentemente Pd o Pt, L es un ligante neutro (por lo general una fosfina trisustituida alifática o aromática) y R puede ser un grupo alquilo o arilo<sup>(56)</sup> se caracterizan por poseer ligantes tiolatos en posiciones puente y terminales, tal es el caso del híbrido *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**).

En la sección 4.5.4, donde se plasman los resultados de rayos X, se muestra que los ligantes terminales cloruro en el dímero (**6**) se encuentran débilmente enlazados, es decir, son potencialmente lábiles, pues la longitud de enlace Pd-Cl (2.3132 Å) es mayor a la de las demás longitudes de otros ligantes coordinados al centro metálico (tanto terminales como puente), motivo por el cual dedujimos que al hacer interactuar al dímero (**6**) con la sal [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] podríamos efectuar la doble sustitución de éstos ligantes. Sin embargo, como ya se había mencionado en el capítulo 1, los tioles poseen una gran tendencia a formar puentes entre dos centros metálicos y al tener el pentafluorotiofenolato coordinado al paladio en posición terminal podría interactuar con otros átomos de paladio y formar polímeros, pero al emplear un ligante auxiliar voluminoso que proporcionó impedimento estérico como fue la trifenilfosfina evitamos la polimerización.

La preparación del compuesto (**8**) se llevo a cabo a través de la reacción de metátesis entre el dímero (**6**) y la sal [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], obteniendo como producto un sólido color rojo con una eficiencia del 47.08 % [basándose en el sistema (**6**)] y un punto de fusión de 193-194 °C (la síntesis efectuada se presenta en el esquema de abajo).



Esquema 5.1.1. Síntesis del compuesto híbrido *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**).

<sup>(56)</sup> L. Villanueva, M. Arroyo, S. Bernés and H. Torrens, *Chem. Commun.* (2004), 1492.

5.2. Síntesis y caracterización del sistema *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) (resultados y discusión).

## 5.2.1. Espectroscopia Infrarrojo.

En el espectro de IR del compuesto (**8**) se presentan las bandas características de grupos aromáticos mono y penta sustituidos (véase figura de abajo).

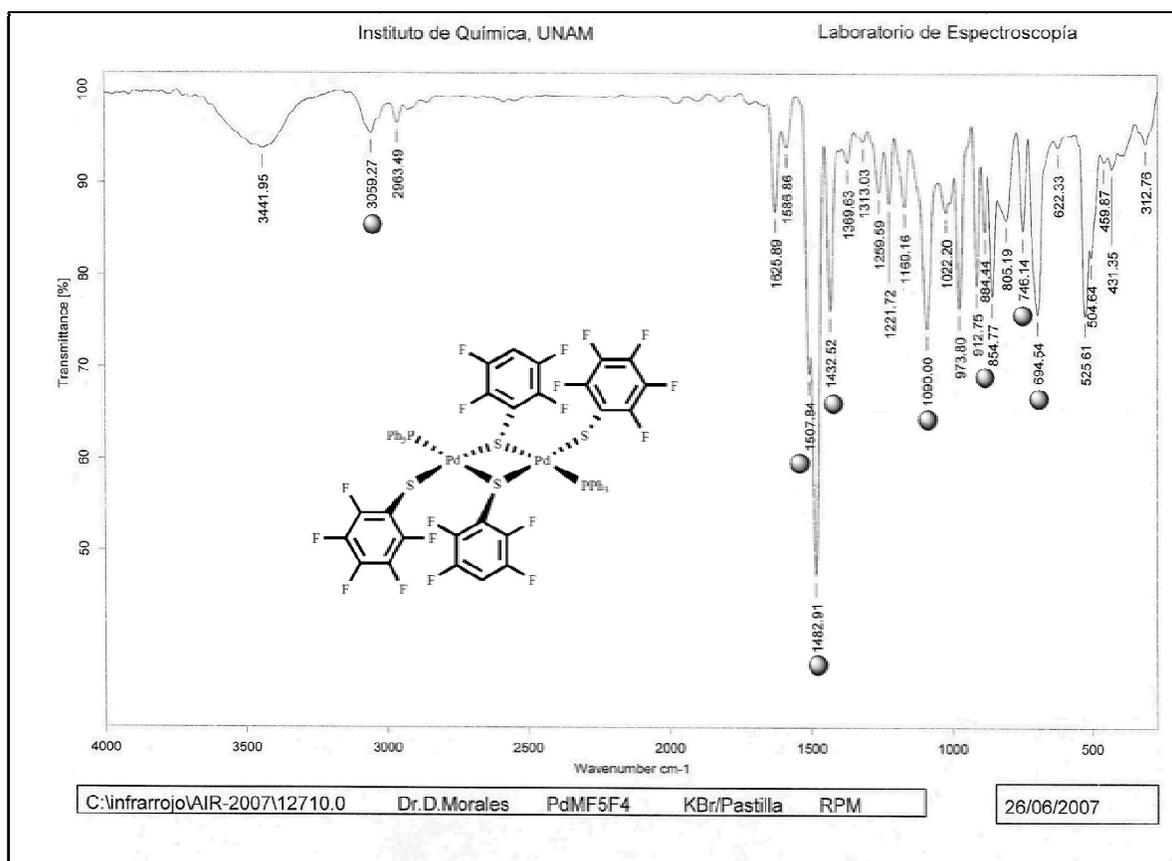


Figura 5.2.1.1. Espectro de IR del compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**), obtenido mediante la técnica de pastilla de KBr.

Para hacer mas visibles las señales mas importantes, a continuación se muestra una tabla con toda la información recaudada en el espectro anterior.

**Tabla 5.2.1.1.** Señales relevantes observadas en el espectro de IR perteneciente al compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**).

| <i>Señal (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Observación</i>                                   |
|--------------------------------|--|
| 3059                           | <i>Vibración C-H insaturación aromática</i>          |
| 1587 y 1483                    | <i>Bandas de vibración C=C aromático</i>             |
| 1587-2000                      | <i>Sobretonos aromáticos</i>                         |
| 746 y 695                      | <i>Arilo monosustituido</i>                          |
| 885                            | <i>1,2,3,4,5-pentasustitución</i>                    |
| 1483 y 1090                    | <i>Bandas de vibración C-F</i>                       |
| 1433                           | <i>Compuestos organofosforados (PPh<sub>3</sub>)</i> |

*Los compuestos organosulfuro aparecen de 600 a 700 y 400 a 500 cm<sup>-1</sup>*

5.2.2. Resonancia magnética nuclear.

- RMN de <sup>1</sup>H.

En el espectro siguiente se aprecia una serie de señales con δ entre 7.0 y 7.7 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos mono y penta sustituidos presentes en los ligantes puente y terminales. En donde el multiplete centrado en 7.04 ppm indica la presencia del protón en posición *para* al azufre del ligante tetrafluorotiofenolato puente, en la misma tesitura se perciben dos singuletes ligeramente tripleteados a 7.40 y 7.49 ppm que comprueban la presencia de protones en posiciones *orto* y *para* al fósforo de la trifenilfosfina, finalmente a 7.69 ppm se tiene un multiplete que corrobora la presencia del protón en posición *meta* al fósforo del ligante terminal.

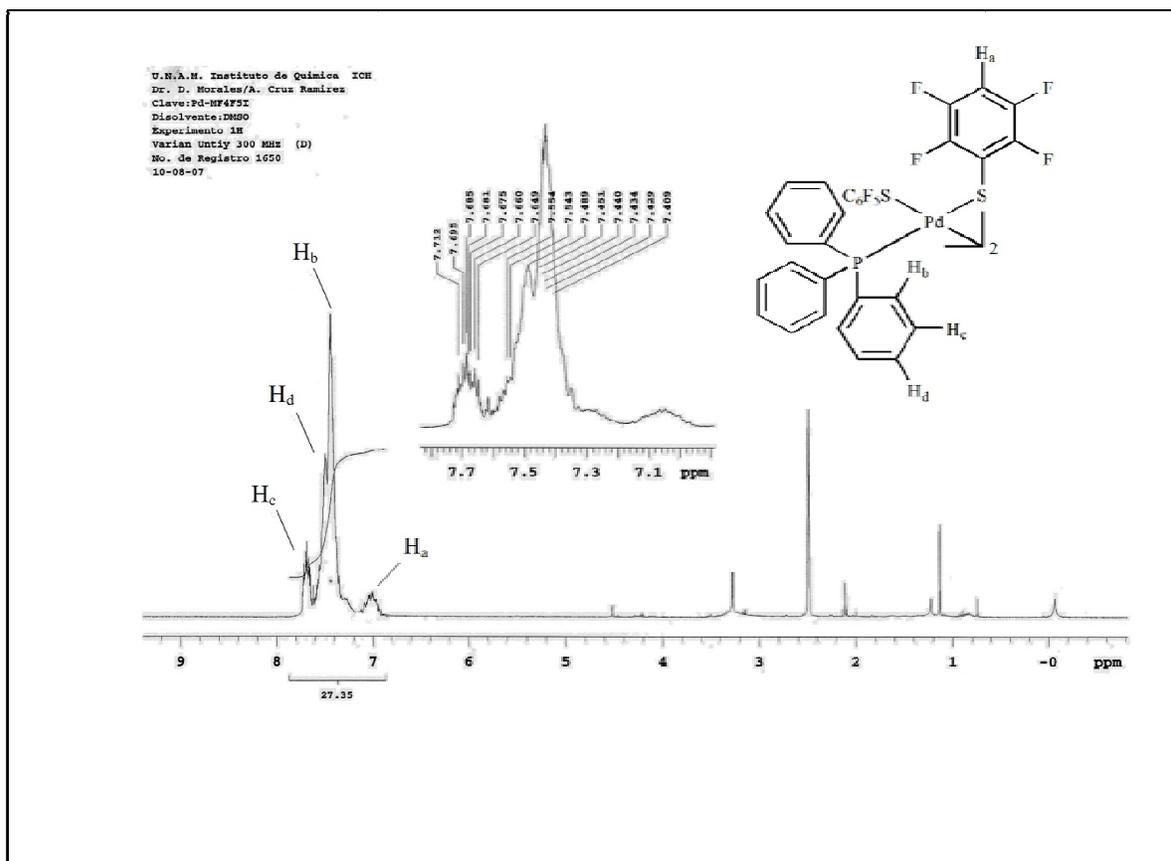
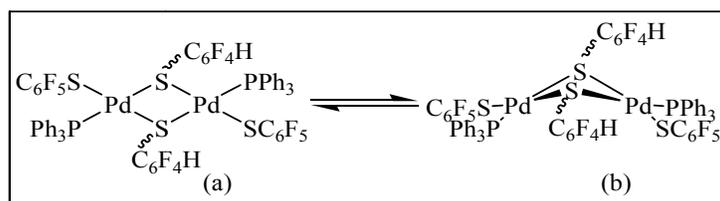


Figura 5.2.2.1 Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**), obtenido por RMN de <sup>1</sup>H en DMSO a 25°C, 300 MHz.

CAPÍTULO 5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NOVEDOSO SISTEMA BINUCLEAR  
*trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

- RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

En el espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} es visible una serie de señales traslapadas al rededor de 30 ppm lo que indica la presencia del átomo de fósforo coordinado al metal, sin embargo el traslape de dichas señales es consecuencia de las variaciones estructurales que presenta éste sistema en disolución (véase esquema de abajo). Así mismo, las señales presentes a campo mas alto podrían ser causa de la presencia de isomería *cis* y *trans* y de configuraciones *syn* y *anti*.



Esquema 5.2.2.1. Isómeros estructurales presentes en solución para el híbrido (8).  
 a) Estructura cuadrada. b) Estructura cuadrada distorsionada.

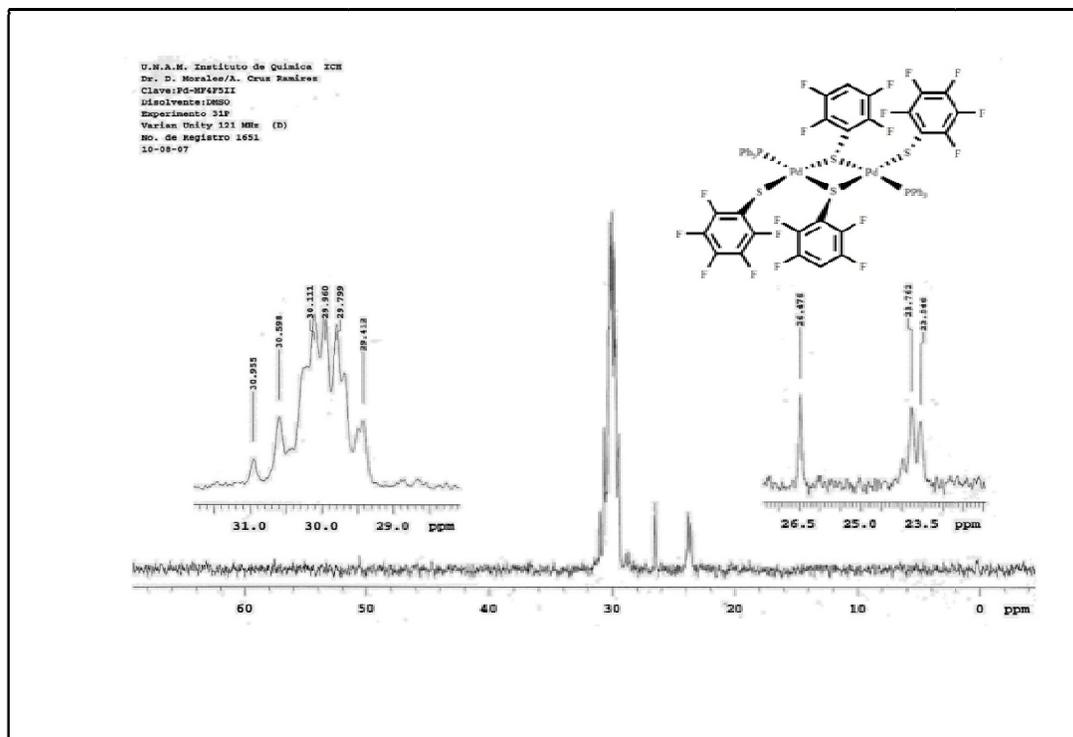


Figura 5.2.2.2. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8), obtenido por RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} en DMSO a 25°C, 121 MHz.

- RMN de <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H}.

El espectro que corresponde al híbrido (8) presenta diferentes tipos de señales.

Para el caso del ligante tetrafluorotiofenolato puente se aprecian dos multipletes, uno desplazado a -129.43 ppm que comprueba la presencia de átomos de flúor *orto* al azufre (F<sub>a</sub>), y el desplazado a -139.47 ppm corrobora los flúores *meta* al azufre (F<sub>b</sub>). Para el ligante terminal pentafluorotiofenolato se exhiben tres multipletes, el primero con un δ de -127.96 ppm es propio del flúor *orto* al azufre (F<sub>c</sub>), el desplazado a -161.52 representa al flúor en posición *para* (F<sub>d</sub>) y finalmente el que se encuentra a -163.25 ppm indica la presencia del átomo de flúor *meta* (F<sub>e</sub>). Las demás señales observadas de menor intensidad se asocian a la presencia de isómeros en solución.

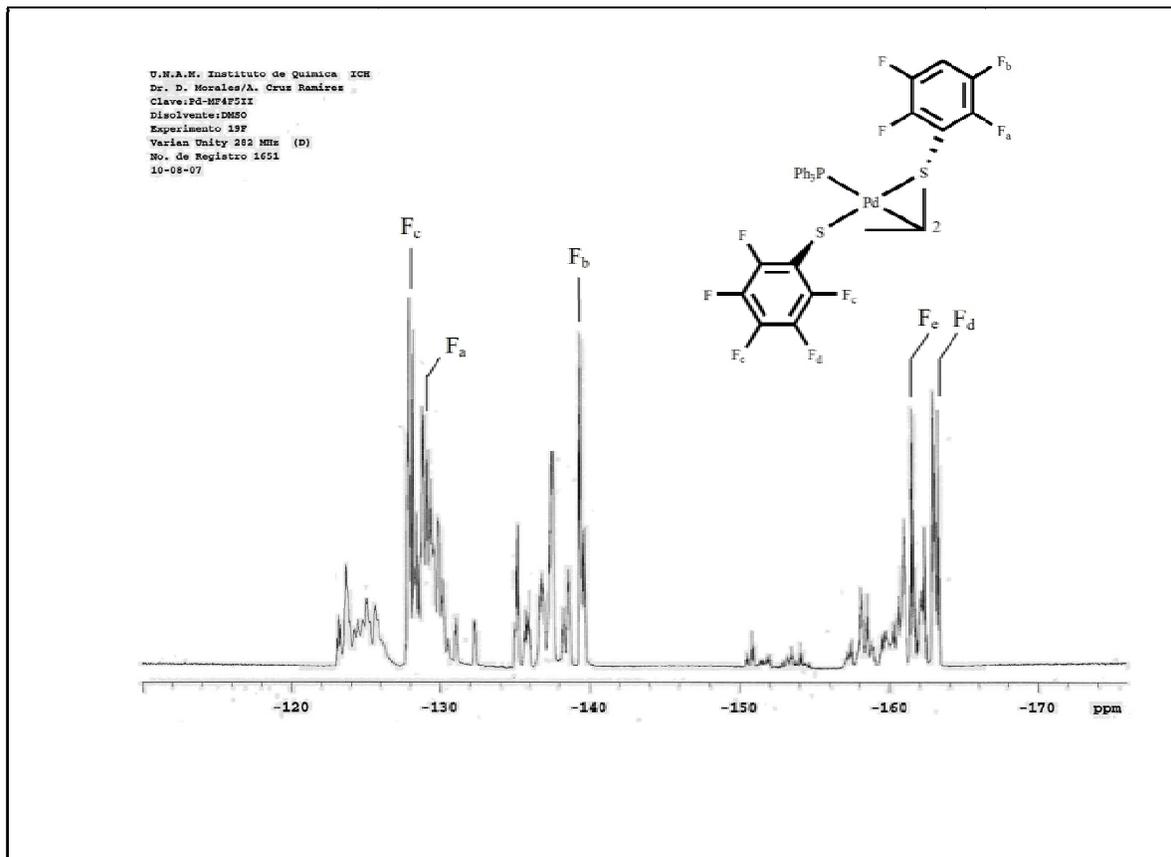


Figura 5.2.2.3. Espectro correspondiente al compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8), obtenido por RMN de <sup>19</sup>F {<sup>1</sup>H} en DMSO a 25°C, 282 MHz.

**CAPÍTULO 5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NOVEDOSO SISTEMA BINUCLEAR**  
*trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

### 5.2.3. Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup>.

En la figura de abajo es apreciable el ión molecular [M<sup>+</sup>] correspondiente a la masa molecular del compuesto (**8**), así mismo se observa un pico base en 154 m/z el cual es generado por la pérdida de 2 fenilos. En la tabla de abajo se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.

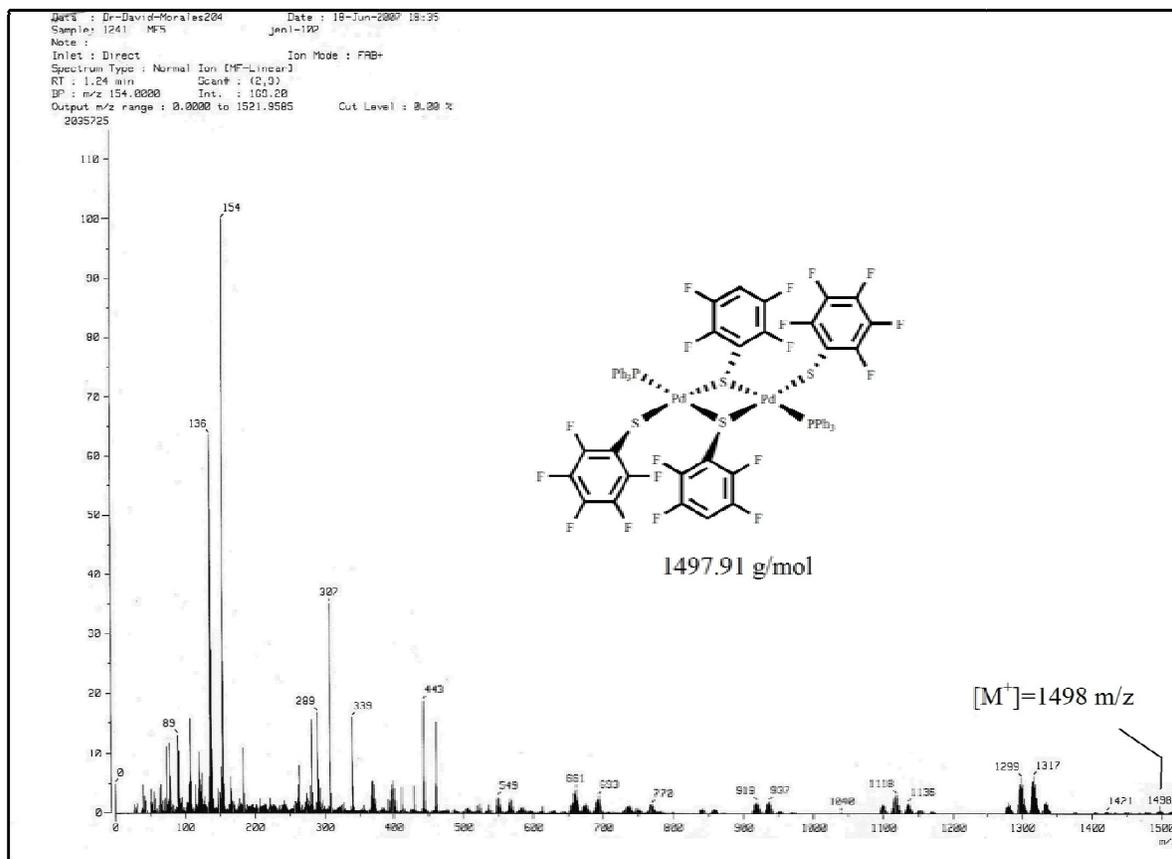


Figura 5.2.3.1 Espectro de masas perteneciente al compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**), obtenido mediante la técnica FAB<sup>+</sup>.

**Tabla 5.2.3.1.** Fragmentos pertenecientes al compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**).

| <b>Fragmento</b>                                  | <b>Relación m/z</b> |
|---|---------------------|
| $[Pd_2(SC_6F_5)_2(\mu-SC_6F_4H)_2(P_2Ph_5)]^{+•}$ | 1421                |
| $[Pd_2(SC_6F_5)(\mu-SC_6F_4H)_2(PPh_3)_2]^{+•}$   | 1299                |
| $[Pd_2(\mu-SC_6F_4H)_2(PPh_3)_2]^{+•}$            | 1100                |
| $[Pd(SC_6F_5)(SC_6F_4H)(PPh_3)]^{+•}$             | 749                 |

## 5.2.4. Difracción de Rayos X de monocristal.

Producto de la reacción descrita en el esquema 4.1.1 se obtuvieron monocristales del compuesto híbrido *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) de calidad adecuada para su estudio por difracción de rayos X. Los cristales crecieron mediante evaporación lenta de una disolución controlada del híbrido (**8**) en un sistema de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetona 1:1. La estructura cristalina obtenida se muestra a continuación.

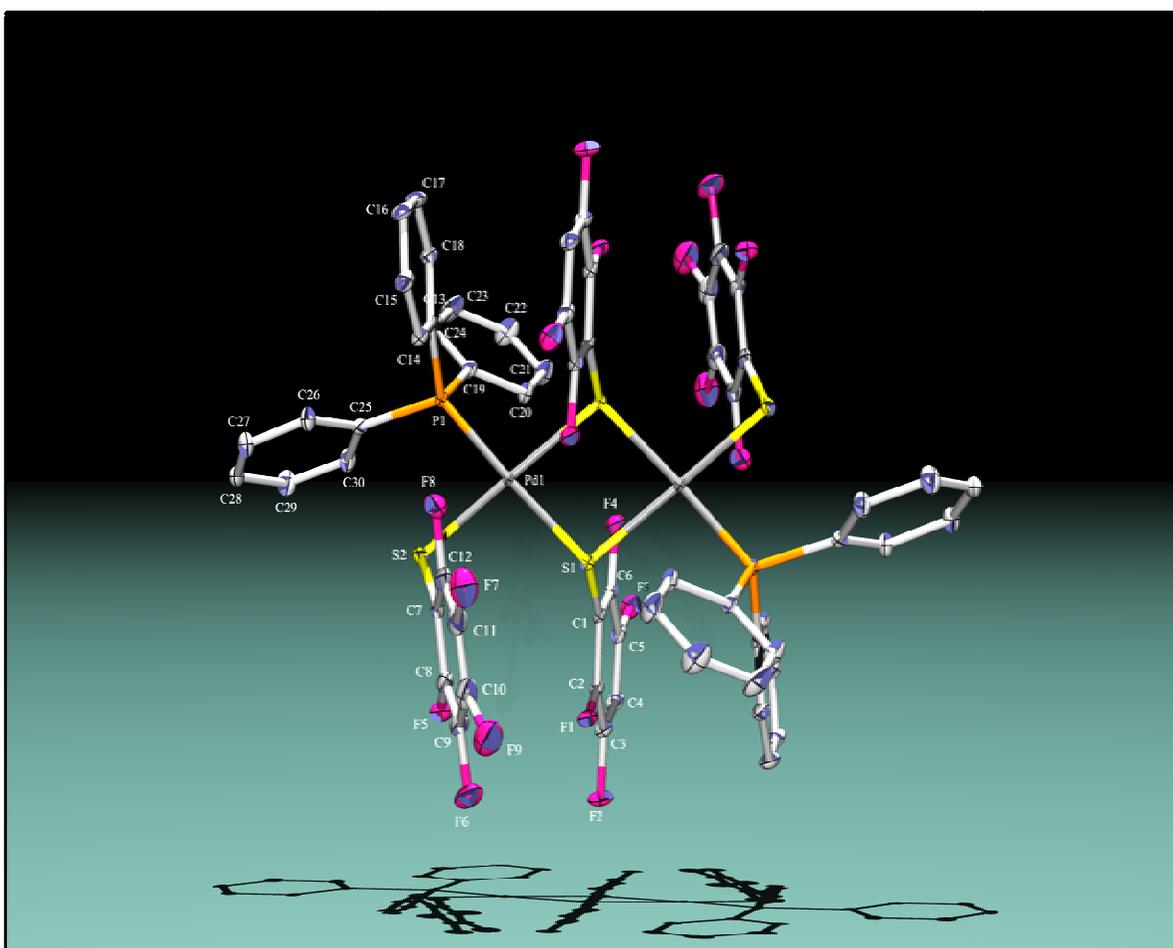


Figura 5.2.4.1. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**). Los átomos de H han sido omitidos.

La estructura arriba mostrada corresponde a un sistema binuclear que tiene como centros metálicos dos átomos de paladio con una configuración *anti* con respecto a los ligantes puente tetrafluorotiofenolatos, así mismo se comprueba la presencia del isómero *trans*. En la misma tesitura vemos que el átomo de Pd posee un ambiente de coordinación cuadrado distorsionado formado por los ligantes terminales triphenilfosfina [Pd(1)-P(1) 2.2788 (12) Å]

## CAPÍTULO 5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NOVEDOSO SISTEMA BINUCLEAR

*trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

y pentafluorotiofenolato [Pd(1)-S(2) 2.3088 (13) Å] además por dos tetrafluorotiofenolatos puente [Pd(1)-S(1) 2.4006 (11) Å y Pd(1)-S(1) #1 2.3587 (12) Å]. Dada la elevada influencia *trans* del ligante trifenilfosfina generada por la retrodonación entre el átomo de paladio y el átomo de fósforo, la longitud de enlace Pd(1)-S(2) es considerablemente mayor que la longitud de enlace Pd(1)-P(1), en el mismo rubro, la longitud de enlace Pd(1)-S(1) es mayor que la longitud de enlace de Pd(1)-S(1) #1, dando como resultado una estructura distorsionada.

**Tabla 5.2.4.1.** Datos cristalográficos referentes al sistema *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8).

|  |  |
|--|--|
| <i>Fórmula Empírica</i> <sup>(a)</sup> | C <sub>60</sub> H <sub>32</sub> F <sub>18</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>4</sub>  |
| <i>Masa molecular</i> <sup>(a)</sup>   | 1497.91 g/mol  |
| <i>Temperatura</i>                     | 173 (2) K  |
| <i>Longitud de onda</i>                | 0.71073 Å  |
| <i>Sistema cristalino</i>              | Monoclínico  |
| <i>Grupo espacial</i>                  | C 2/c  |
| <i>Dimensiones de celda unitaria</i>   | $a = 26.501 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$<br>$b = 15.4964 (16) \text{ \AA}$ $\beta = 131.4950 (10)^\circ$<br>$c = 19.781 (2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ |
| <i>Volumen</i>                         | 6084.7 (11) Å <sup>3</sup>   |
| <i>Z</i>                               | 4  |
| <i>Densidad calculada</i>              | 1.698 mg/m <sup>3</sup>  |
| <i>Tamaño del Cristal</i>              | 0.23 x 0.18 x 0.10 mm  |
| <i>Corrección</i>                      | Semi-empírica de equivalentes  |

**Tabla 5.2.4.2.** Parámetros geométricos seleccionados para el sistema binuclear *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8).

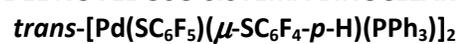
| <i>Enlace</i>       | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> | <i>Enlace</i>             | <i>Å, (°)</i> <sup>(b)</sup> |
|---------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| <i>Pd(1)-P(1)</i>   | 2.2788 (12)                  | <i>C(11)-F(7)</i>         | 2.355 (8)                    |
| <i>Pd(1)-S(1)</i>   | 2.3587 (12)                  | <i>C(12)-F(8)</i>         | 2.344 (7)                    |
| <i>Pd(1)-S(2)</i>   | 2.3088 (13)                  | <i>C(10)-F(9)</i>         | 2.350 (9)                    |
| <i>Pd(1)-S(1)#1</i> | 2.3587 (12)                  | <i>C(4)-F(9B)</i>         | 2.235 (10)                   |
| <i>S(1)-Pd(1)#1</i> | 2.3587 (12)                  | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)</i>    | 175.69 (4)                   |
| <i>C(2)-F(1)</i>    | 1.322 (6)                    | <i>P(1)-Pd(1)-S(2)</i>    | 89.15 (5)                    |
| <i>C(3)-F(2)</i>    | 1.347 (6)                    | <i>S(1)-Pd(1)-S(2)</i>    | 93.81 (4)                    |
| <i>C(5)-F(3)</i>    | 2.347 (6)                    | <i>P(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 93.37 (4)                    |
| <i>C(6)-F(4)</i>    | 2.349 (5)                    | <i>S(1)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 83.83 (4)                    |
| <i>C(8)-F(5)</i>    | 2.327 (7)                    | <i>S(2)-Pd(1)-S(1)#1</i>  | 176.20 (5)                   |
| <i>C(9)-F(6)</i>    | 2.347 (7)                    | <i>Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1</i> | 96.17 (4)                    |

Los datos cristalográficos completos para el compuesto (8) pueden ser consultados en el apéndice VII.

<sup>(a)</sup> En la fórmula empírica y masa molecular se omitió el disolvente de cristalización (acetona).

<sup>(b)</sup> Donde Å = unidad de medida para la longitud de enlace y ° = Unidad de medida para el ángulo de enlace.

## CAPÍTULO 5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NOVEDOSO SISTEMA BINUCLEAR



## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSIONES**



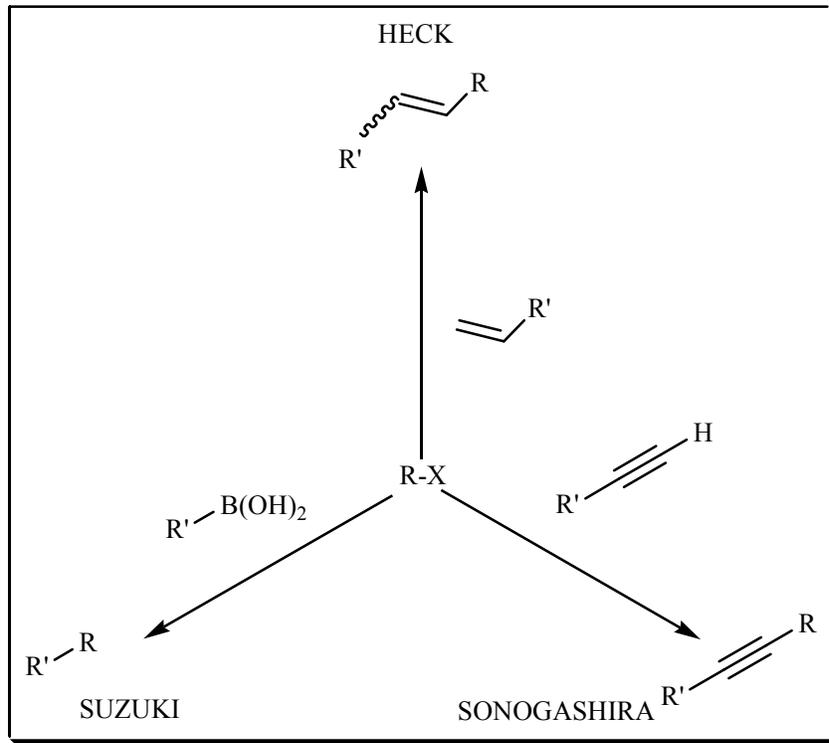
## 6.1. Conclusiones.

- ❖ Teniendo el pleno conocimiento de que el complejo *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (**1**) en disolución pierde una molécula de CH<sub>3</sub>CN y de que el ligante tifenilfosfina, al tener efecto sinérgico sobre el átomo metálico central, es decir, dona densidad electrónica al metal vía  $\sigma$  y recibe densidad electrónica vía  $\pi$ , genera fuerza en el enlace P-Pd, fue posible llevar a cabo la síntesis del dímero *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**).
- ❖ Aprovechando que los ligantes cloruro puente son los más lábiles en el sistema (**2**) [lo cual es comprobable al observar la estructura cristalina del compuesto (**2**) y comparar la longitud de enlace de sus ligantes<sup>(a)</sup>] fue posible realizar la sustitución de los mismos por ligantes tiofenolatos perfluorados mediante reacciones de metátesis, en donde al generar como subproducto cloruro de plomo, pudimos disminuir la energía de activación de la reacción obteniendo como producto la familia de sistemas binucleares tipo *trans*-[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (donde SR<sub>F</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-F, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F, C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) eficientemente.
- ❖ Tomando ventaja de que el complejo dimérico *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**6**) presenta cloruros como ligantes terminales, los cuales se caracterizan por ser buenos grupos salientes pues forman sales insolubles al reaccionar con el catión Pb<sup>2+</sup> y que la presencia del ligante trifenilfosfina en el sistema de reacción interrumpe la polimerización y permite la formación de sistemas binucleares con ligantes mixtos, fue posible sintetizar el compuesto híbrido binuclear *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**8**) a través de un control preciso en la estequiometría de la reacción, facilitando la sustitución controlada de los cloruros terminales en el sistema (**6**).
- ❖ Se puede afirmar de manera general que los sistemas binucleares descritos en esta tesis presentan una geometría cuadrada distorsionada causada por la retrodonación entre el fósforo del ligante trifenilfosfina y el átomo central paladio y que al poseer varios grupos funcionales adoptan diversas conformaciones estructurales en disolución.
- ❖ Finalmente planteamos como una visión a corto plazo que es posible hacer uso de éstos dímeros como materia prima en la construcción de potenciales catalizadores monoméricos teniendo como centro estereogénico al paladio, los cuales pueden ser empleados en reacciones de acoplamiento C-C tipo Heck, Suzuki, Sonogashira entre otras (véase esquema 6.1.1), pues es muy probable que al hacerlos interactuar con

---

<sup>(a)</sup> Para obtener mayor información acerca de la estructura cristalina del dímero (**2**), véase el apéndice VII.

fosfinas trisustituidas y funcionalizadas se rompe el enlace de mayor longitud Pd-S<sub>(puente)</sub>.



Esquema 6.1.1. Algunas reacciones importantes de acoplamiento C-C catalizadas por compuestos a base de Pd.

# CAPÍTULO 7

## SECCIÓN EXPERIMENTAL



## 7.1. Instrumentación.

Los puntos de fusión de todos los compuestos aquí analizados se determinaron en un equipo digital MELT TEMP II LABORATORY DEVICES y se describen sin corrección.

Todos los espectros de IR se obtuvieron con ayuda de un equipo Nicolet-Magna 750 FT-IR mediante la técnica de pastilla de KBr en un intervalo de 4000 a 300  $\text{cm}^{-1}$ .

El análisis de RMN se realizó con el empleo del espectrómetro JEOL GX300 a 300 MHz para  $^1\text{H}$ , 282 MHz para  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y 121 MHz para  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , utilizando como disolvente DMSO para los compuestos (1), (2) y (8) y  $\text{CDCl}_3$  para los compuestos (3), (4), (5), (6) y (7) con una referencia de  $\text{SiMe}_4$  ( $\delta$  0.00).

La espectrometría de masas se llevó a cabo utilizando un espectrómetro JEOL JMS-SX102A, a través de la técnica  $\text{FAB}^+$  como modo de ionización.

El análisis cristalográfico de rayos X se pudo realizar por el método de difracción de monocristal en un equipo de difracción BRUKER SMART APEX CCD.

## 7.2. Disolventes y reactivos.

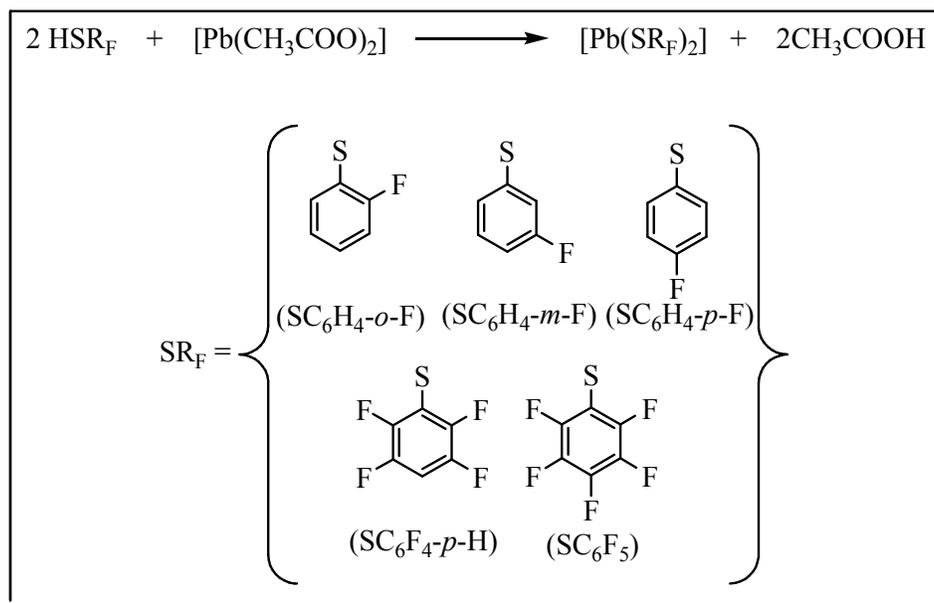
Todos los disolventes empleados (acetona, acetonitrilo, diclorometano, éter dietílico y metanol) fueron previamente secados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno de acuerdo a los procedimientos experimentales descritos en la literatura.<sup>(57)</sup>

Los reactivos  $[\text{PdCl}_2]$  y  $\text{PPh}_3$  fueron adquiridos de Aldrich & Chem Co; y se emplearon sin previa purificación.

Las materias primas del tipo  $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$  fueron preparadas a través de la reacción mostrada en el esquema 7.2.1.

---

<sup>(57)</sup> D. D. Perrin, W. L. F. Amerego, *Purification of laboratory chemicals third edition*, Pergamon press, England. **68**, (1988), 290.



Esquema 7.2.1. Reacción efectuada en la síntesis de los fluorotiofenolatos de Plomo(II).

En donde el procedimiento de síntesis se describe en seguida:

Se colocaron dentro de un matraz Schlenk 1 mol de acetato de plomo y agua destilada, en seguida se añadieron 2 moles del tiofenol (HSR<sub>F</sub>) y se agitó la mezcla por 3 horas hasta la aparición de un precipitado de tonalidad amarilla (la intensidad en el color del precipitado depende del número de átomos de flúor presentes así como de sus posiciones en el anillo aromático). El producto fue filtrado al vacío y lavado con agua y metanol.

### 7.3. Técnicas de síntesis.

#### 7.3.1. Síntesis del compuesto *trans*-[PdCl<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>] (1).

Se adicionaron 10 mL de MeCN a 2g de [PdCl<sub>2</sub>] (previamente pulverizado en mortero), la mezcla resultante permaneció bajo agitación constante por 24 horas, en donde los grumos de [PdCl<sub>2</sub>] formados fueron reducidos a polvo. Finalmente el producto generado se filtró al vacío y se secó al aire por 48 horas.<sup>(58)</sup>

<sup>(58)</sup> M. A. Andrews, T. C. -T. Chang, Ch. -W. F. Cheng, T. J. Emge, K. P. Kelly and T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, (1984), 5913.

### 7.3.2. Síntesis del compuesto $trans$ -[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

Se disolvieron 1.297 g de trifenilfosfina en 25 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, para después añadir 1.338 g del compuesto (1), la mezcla obtenida se mantuvo bajo agitación durante 20 minutos. Posteriormente se adicionó éter y se continuó agitando por 15 minutos más. El sólido formado fue filtrado al vacío y lavado con porciones de éter. Finalmente se secó al aire por 12 horas.<sup>(59)</sup>

### 7.3.3. Síntesis de los compuestos tipo $trans$ -[PdCl( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

El procedimiento que a continuación se describe permitió la obtención de los compuestos (3), (4), (5), (6) y (7).

Se adicionó gradualmente 1 mmol de la sal de fluorotiofenolato de plomo [Pb(SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>] (donde SR<sub>F</sub> = SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*o*-F, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F, SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F, SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H y SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) suspendida en 15 mL de acetona a 1 mmol del compuesto (2) disuelto en 20 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida permaneció bajo agitación constante por 12 horas, tiempo en el cual se observó la presencia de un precipitado (cuya coloración varió de amarillo a naranja, esto dependió del fluorotiofenolato empleado) y de un sólido blanco ([PbCl<sub>2</sub>]) el cual fue eliminado por filtración en caliente. Finalmente el producto generado se filtró al vacío y se lavó con porciones de éter etílico para después secarlo al aire por 12 horas.

### 7.3.4. Síntesis del compuesto $trans$ -[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8).

Se adicionó gota a gota 1 mmol de [Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] suspendida en 15 mL de acetona a 1 mmol del compuesto (6) disuelto en 20 mL del mismo disolvente. La mezcla obtenida permaneció a reflujo con agitación constante por 24 horas, tiempo en el cual se observó la presencia de un precipitado rojo y de un sólido blanco ([PbCl<sub>2</sub>]) el cual fue eliminado por filtración en caliente. La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y el producto generado fue llevado a sequedad para después recristalizarlo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y filtrarlo al vacío con lavados de éter etílico para finalmente secarlo al aire por 12 horas.

---

<sup>(59)</sup> M. Noskowska, E. Sliwinska and W. Duczmal, *Trans. Met. Chem.* **28**, (2003), 756-759.



# APÉNDICE





## APÉNDICE I. Nomenclatura de los compuestos sintetizados.

Los estándares de nomenclatura química son propuestos por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (por sus siglas en inglés IUPAC), en donde la nomenclatura para química inorgánica es conocida como *Nomenclature of Inorganic Chemistry Recommendations 1990*, publicada por la Comisión de Química Inorgánica.

Para poder designar el nombre de los sistemas binucleares descritos en éste trabajo nos basamos en la terminología siguiente:

**Entidad de Coordinación:** aquella formada por un átomo central, en general metálico, al cual están unidos otros átomos o grupos de átomos rodeándolo, cada uno de ellos llamado ligante.

**Átomo Central:** Es el que ocupa la posición central en la entidad de coordinación.

**Ligante:** Átomos o grupos de átomos enlazados con el átomo central.

**Nomenclatura de Coordinación:** Según el formalismo histórico de gran utilidad, se considera que los compuestos de coordinación se producen por reacciones de adición y, por lo tanto, se nombran basándose en un principio de adición. El nombre se construye en torno al nombre del átomo central, de la misma manera que la entidad se construye en torno a dicho átomo. Esta nomenclatura se aplica a estructuras aún más complicadas cuando los átomos centrales se unen entre sí para formar especies dinucleares, en donde se toma en cuenta a los ligantes que forman puentes al enlazar dos átomos centrales simultáneamente.

Dicho lo anterior, la tabla 1 esboza los compuestos diméricos estudiados con su respectivo nombre IUPAC.

**Tabla 1.** Fórmula y nombre de los dímeros descritos en el presente trabajo.

| Fórmula  | Nombre   |
|--|--|
| $trans\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2]$ (1)                                      | <i>trans</i> -dicloro bis(acetonitrilo) paladio II                                     |
| $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ (2)                        | <i>trans</i> -di- $\mu$ -cloro-bis[cloro (trifenilfosfina) paladio II]                 |
| $trans\text{-}[\text{PdCl}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-o-F})(\text{PPh}_3)_2]$ (3) | <i>trans</i> -bis- $\mu$ -[(2-flúor) tiofenol]-bis[cloro (trifenilfosfina) paladio II] |

| Fórmula  | Nombre  |
|--|---|
| <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (4)                                | <i>trans</i> -bis- $\mu$ -[(3-flúor) tiofenol]-bis[cloro (trifenilfosfina) paladio II]                              |
| <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (5)                                | <i>trans</i> -bis- $\mu$ -[(4-flúor) tiofenol]-bis[cloro (trifenilfosfina) paladio II]                              |
| <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (6)                                | <i>trans</i> -bis- $\mu$ -[(2,3,5,6-tetraflúor) tiofenol]-bis[cloro (trifenilfosfina) paladio II]                   |
| <i>trans</i> -[PdCl( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (7)   | <i>trans</i> -bis- $\mu$ -(pentaflúor tiofenol)-bis[cloro (trifenilfosfina) paladio II]                             |
| <i>trans</i> -[Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )( $\mu$ -SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> - <i>p</i> -H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (8) | <i>trans</i> -bis- $\mu$ -[(2,3,5,6-tetraflúor) tiofenol]-bis {[pentaflúor) tiofenol] (trifenilfosfina) paladio II} |

## APÉNDICE II. Estructura cristalina y principales longitudes de enlace correspondientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

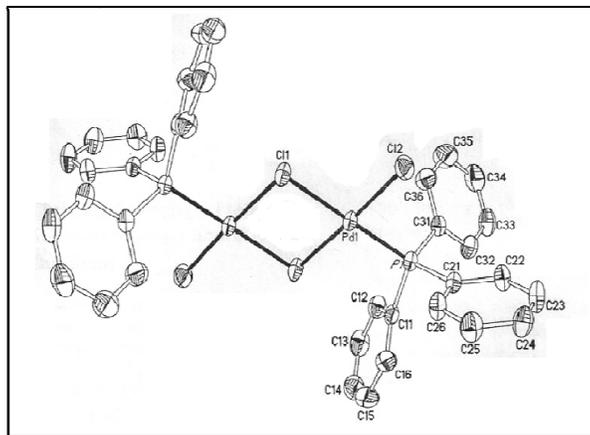


Figura 1. Vista de la molécula dimérica de *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Las elipsoides son dibujadas a una probabilidad del 50 %. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos.

**Tabla 1.** Datos cristalográficos referentes al sistema *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

|  |  |
|--|--|
| <i>Fórmula Empírica</i> <sup>(a)</sup> | $C_{36}H_{30}Cl_4P_2Pd_2$  |
| <i>Masa molecular</i> <sup>(a)</sup>   | 1035.40 g/mol  |
| <i>Temperatura</i>                     | 220 (2) K  |
| <i>Sistema cristalino</i>              | Monoclínico  |
| <i>Grupo espacial</i>                  | $P2_1/c$   |
| <i>Dimensiones de celda unitaria</i>   | $a = 9.6895 (2) \text{ \AA}$<br>$b = 18.9619 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 109.743 (1)^\circ$<br>$c = 12.8905 (2) \text{ \AA}$ |
| <i>Volumen</i>                         | $2229.17 (7) \text{ \AA}^3$  |
| <i>Z</i>                               | 2  |
| <i>Densidad calculada</i>              | $1.542 \text{ mg/m}^3$   |
| <i>Tamaño del Cristal</i>              | 0.27 x 0.14 x 0.10 mm  |
| <i>Corrección</i>                      | Multi-scan   |

**Tabla 1.** Parámetros geométricos seleccionados al sistema *trans*-[PdCl( $\mu$ -Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (2).

| <i>Enlace</i>                        | $\text{\AA}, (^\circ)^{(b)}$ | <i>Enlace</i>                        | $\text{\AA}, (^\circ)^{(b)}$ |
|--------------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| <i>Pd(1)-P(1)</i>                    | 2.2278 (6)                   | <i>Pd(1)-Cl(1)<sup>i</sup></i>       | 2.3228 (6)                   |
| <i>Pd(1)-Cl(2)</i>                   | 2.2722 (7)                   | <i>Pd(1)-Cl(1)</i>                   | 2.4128 (6)                   |
| <i>P(1)-Pd(1)-Cl(2)</i>              | 87.38 (2)                    | <i>Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)</i>             | 92.04 (2)                    |
| <i>P(1)-Pd(1)-Cl(1)<sup>i</sup></i>  | 95.59 (2)                    | <i>Cl(1)<sup>i</sup>-Pd(1)-Cl(1)</i> | 84.99 (2)                    |
| <i>Cl(2)-Pd(1)-Cl(1)<sup>i</sup></i> | 176.98 (2)                   | <i>Pd(1)<sup>i</sup>-Cl(1)-Pd(1)</i> | 95.01 (2)                    |
| <i>P(1)-Pd(1)-Cl(1)</i>              | 179.39 (2)                   |                                      |                              |

### APÉNDICE III. Datos cristalográficos correspondientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-F)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (4)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 083mmd07.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Identification code               | 083MMD07   |
| Empirical formula                 | C <sub>51</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                               |
| Formula weight                    | 1120.62  |
| Temperature                       | 298(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |
| Crystal system                    | Triclinic  |
| Space group                       | P -1   |
| Unit cell dimensions              | a = 9.5108(7) Å    alpha = 97.5800(10) deg.<br>b = 11.1426(8) Å    beta = 95.4980(10) deg.<br>c = 13.6974(10) Å    gamma = 110.8280(10) deg. |
| Volume                            | 1328.82(17) Å <sup>3</sup>   |
| Z                                 | 1  |
| Density (calculated)              | 1.400 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.956 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 564  |
| Crystal size                      | 0.30 x 0.14 x 0.12 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.99 to 25.38 deg.   |
| Index ranges                      | -11<=h<=11, -13<=k<=13, -16<=l<=16   |
| Reflections collected             | 14722  |
| Independent reflections           | 4859 [R(int) = 0.0977]   |
| Absorption correction             | Analytical   |
| Max. and min. transmission        | 0.9136 and 0.7545  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 4859 / 386 / 399   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.962  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0404, wR2 = 0.0952  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0497, wR2 = 0.0990  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.855 and -0.539 e.Å <sup>-3</sup>   |

---

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 083mmd07.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|        | x        | y         | z         | $U(\text{eq})$ |
|--------|----------|-----------|-----------|----------------|
| Pd(1)  | 4153(1)  | 5148(1)   | 3865(1)   | 35(1)          |
| Cl(1)  | 4874(1)  | 6752(1)   | 2883(1)   | 51(1)          |
| P(1)   | 1990(1)  | 4000(1)   | 2754(1)   | 38(1)          |
| C(7)   | 599(4)   | 4764(4)   | 2809(3)   | 42(1)          |
| C(8)   | -905(4)  | 4072(4)   | 2351(3)   | 51(1)          |
| C(9)   | -1959(5) | 4658(5)   | 2413(3)   | 63(1)          |
| C(10)  | -1560(5) | 5880(5)   | 2938(3)   | 67(1)          |
| C(11)  | -111(6)  | 6556(5)   | 3381(3)   | 71(1)          |
| C(12)  | 981(5)   | 6014(4)   | 3330(3)   | 57(1)          |
| C(13)  | 2370(4)  | 3824(4)   | 1480(3)   | 45(1)          |
| C(14)  | 1494(6)  | 4008(6)   | 710(3)    | 80(2)          |
| C(15)  | 1809(8)  | 3822(7)   | -254(4)   | 105(2)         |
| C(16)  | 3037(7)  | 3500(6)   | -433(4)   | 90(2)          |
| C(17)  | 3910(6)  | 3311(6)   | 338(4)    | 85(2)          |
| C(18)  | 3582(5)  | 3481(5)   | 1283(3)   | 68(1)          |
| C(19)  | 902(4)   | 2346(4)   | 2925(3)   | 45(1)          |
| C(20)  | 846(6)   | 1253(4)   | 2299(4)   | 72(1)          |
| C(21)  | -48(7)   | 26(5)     | 2457(5)   | 97(2)          |
| C(22)  | -866(6)  | -107(5)   | 3242(5)   | 90(2)          |
| C(23)  | -763(6)  | 974(5)    | 3873(4)   | 74(1)          |
| C(24)  | 109(5)   | 2181(4)   | 3724(3)   | 59(1)          |
| O(1)   | 6790(18) | 1957(15)  | 629(12)   | 71(3)          |
| C(25)  | 7480(20) | 322(15)   | -114(15)  | 75(3)          |
| C(26)  | 7117(19) | 1515(15)  | -73(13)   | 71(2)          |
| C(27)  | 7360(20) | 2234(18)  | -910(13)  | 79(3)          |
| O(1B)  | 6288(19) | 1574(18)  | 552(13)   | 71(3)          |
| C(25B) | 8030(20) | 650(20)   | 193(17)   | 75(3)          |
| C(26B) | 6950(20) | 1302(17)  | -38(13)   | 72(2)          |
| C(27B) | 6700(30) | 1570(20)  | -1051(13) | 78(3)          |
| S(1)   | 3660(1)  | 3674(1)   | 4930(1)   | 38(1)          |
| C(1)   | 4173(9)  | 2394(6)   | 4350(7)   | 41(1)          |
| C(2)   | 3390(8)  | 1161(6)   | 4534(6)   | 50(2)          |
| C(3)   | 3759(8)  | 152(6)    | 4100(7)   | 62(2)          |
| C(4)   | 4822(11) | 289(7)    | 3506(8)   | 69(2)          |
| C(5)   | 5586(10) | 1514(8)   | 3309(7)   | 70(2)          |
| C(6)   | 5295(9)  | 2569(7)   | 3752(6)   | 55(2)          |
| F(1)   | 2985(7)  | -1045(4)  | 4260(8)   | 100(2)         |
| C(1B)  | 4210(30) | 2394(18)  | 4390(20)  | 48(3)          |
| C(2B)  | 3240(30) | 1110(18)  | 4230(19)  | 54(3)          |
| C(3B)  | 3690(30) | 168(17)   | 3720(20)  | 65(3)          |
| C(4B)  | 5020(30) | 490(20)   | 3390(30)  | 68(3)          |
| C(5B)  | 6010(30) | 1770(20)  | 3590(20)  | 63(3)          |
| C(6B)  | 5600(30) | 2720(20)  | 4050(20)  | 56(3)          |
| F(1B)  | 2750(20) | -1076(15) | 3620(20)  | 98(5)          |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 083mmd07.

---

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Pd(1)-P(1)         | 2.2795(10) |
| Pd(1)-S(1)         | 2.2942(9)  |
| Pd(1)-Cl(1)        | 2.3267(9)  |
| Pd(1)-S(1)#1       | 2.3677(9)  |
| P(1)-C(7)          | 1.812(4)   |
| P(1)-C(13)         | 1.816(4)   |
| P(1)-C(19)         | 1.823(4)   |
| C(7)-C(12)         | 1.382(5)   |
| C(7)-C(8)          | 1.396(5)   |
| C(8)-C(9)          | 1.380(6)   |
| C(9)-C(10)         | 1.356(6)   |
| C(10)-C(11)        | 1.348(7)   |
| C(11)-C(12)        | 1.377(6)   |
| C(13)-C(14)        | 1.364(6)   |
| C(13)-C(18)        | 1.375(5)   |
| C(14)-C(15)        | 1.387(6)   |
| C(15)-C(16)        | 1.372(8)   |
| C(16)-C(17)        | 1.365(7)   |
| C(17)-C(18)        | 1.365(6)   |
| C(19)-C(20)        | 1.375(5)   |
| C(19)-C(24)        | 1.383(5)   |
| C(20)-C(21)        | 1.388(7)   |
| C(21)-C(22)        | 1.379(7)   |
| C(22)-C(23)        | 1.354(7)   |
| C(23)-C(24)        | 1.361(6)   |
| O(1)-C(26)         | 1.142(13)  |
| C(25)-C(26)        | 1.482(9)   |
| C(26)-C(27)        | 1.474(9)   |
| O(1B)-C(26B)       | 1.145(14)  |
| C(25B)-C(26B)      | 1.486(9)   |
| C(26B)-C(27B)      | 1.474(9)   |
| S(1)-C(1)          | 1.781(5)   |
| S(1)-C(1B)         | 1.784(14)  |
| S(1)-Pd(1)#1       | 2.3677(9)  |
| C(1)-C(2)          | 1.381(7)   |
| C(1)-C(6)          | 1.381(7)   |
| C(2)-C(3)          | 1.373(7)   |
| C(3)-F(1)          | 1.334(6)   |
| C(3)-C(4)          | 1.337(8)   |
| C(4)-C(5)          | 1.375(9)   |
| C(5)-C(6)          | 1.380(7)   |
| C(1B)-C(2B)        | 1.372(15)  |
| C(1B)-C(6B)        | 1.384(15)  |
| C(2B)-C(3B)        | 1.397(15)  |
| C(3B)-C(4B)        | 1.333(16)  |
| C(3B)-F(1B)        | 1.336(15)  |
| C(4B)-C(5B)        | 1.375(16)  |
| C(5B)-C(6B)        | 1.361(16)  |
| P(1)-Pd(1)-S(1)    | 94.74(3)   |
| P(1)-Pd(1)-Cl(1)   | 90.72(3)   |
| S(1)-Pd(1)-Cl(1)   | 174.52(3)  |
| P(1)-Pd(1)-S(1)#1  | 177.73(3)  |
| S(1)-Pd(1)-S(1)#1  | 83.67(3)   |
| Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1 | 90.88(3)   |
| C(7)-P(1)-C(13)    | 107.79(17) |
| C(7)-P(1)-C(19)    | 102.34(17) |
| C(13)-P(1)-C(19)   | 104.96(17) |
| C(7)-P(1)-Pd(1)    | 111.95(13) |

---

|                      |            |
|----------------------|------------|
| C(13)-P(1)-Pd(1)     | 112.11(12) |
| C(19)-P(1)-Pd(1)     | 116.84(12) |
| C(12)-C(7)-C(8)      | 118.7(4)   |
| C(12)-C(7)-P(1)      | 121.2(3)   |
| C(8)-C(7)-P(1)       | 120.1(3)   |
| C(9)-C(8)-C(7)       | 119.5(4)   |
| C(10)-C(9)-C(8)      | 120.7(4)   |
| C(11)-C(10)-C(9)     | 120.2(4)   |
| C(10)-C(11)-C(12)    | 121.0(5)   |
| C(11)-C(12)-C(7)     | 119.9(4)   |
| C(14)-C(13)-C(18)    | 118.8(4)   |
| C(14)-C(13)-P(1)     | 122.5(3)   |
| C(18)-C(13)-P(1)     | 118.7(3)   |
| C(13)-C(14)-C(15)    | 120.1(5)   |
| C(16)-C(15)-C(14)    | 120.2(5)   |
| C(17)-C(16)-C(15)    | 119.5(5)   |
| C(18)-C(17)-C(16)    | 119.9(5)   |
| C(17)-C(18)-C(13)    | 121.5(5)   |
| C(20)-C(19)-C(24)    | 118.5(4)   |
| C(20)-C(19)-P(1)     | 122.9(3)   |
| C(24)-C(19)-P(1)     | 118.7(3)   |
| C(19)-C(20)-C(21)    | 119.6(5)   |
| C(22)-C(21)-C(20)    | 120.7(5)   |
| C(23)-C(22)-C(21)    | 119.2(5)   |
| C(22)-C(23)-C(24)    | 120.5(5)   |
| C(23)-C(24)-C(19)    | 121.5(4)   |
| O(1)-C(26)-C(27)     | 118.9(14)  |
| O(1)-C(26)-C(25)     | 121.4(15)  |
| C(27)-C(26)-C(25)    | 119.3(14)  |
| O(1B)-C(26B)-C(27B)  | 119.3(16)  |
| O(1B)-C(26B)-C(25B)  | 121.2(16)  |
| C(27B)-C(26B)-C(25B) | 119.6(16)  |
| C(1)-S(1)-Pd(1)      | 104.1(3)   |
| C(1B)-S(1)-Pd(1)     | 105.3(10)  |
| C(1)-S(1)-Pd(1)#1    | 101.1(3)   |
| C(1B)-S(1)-Pd(1)#1   | 99.5(10)   |
| Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1   | 96.33(3)   |
| C(2)-C(1)-C(6)       | 119.4(5)   |
| C(2)-C(1)-S(1)       | 116.3(5)   |
| C(6)-C(1)-S(1)       | 124.3(5)   |
| C(3)-C(2)-C(1)       | 117.8(5)   |
| F(1)-C(3)-C(4)       | 117.9(6)   |
| F(1)-C(3)-C(2)       | 118.1(6)   |
| C(4)-C(3)-C(2)       | 124.0(6)   |
| C(3)-C(4)-C(5)       | 118.2(6)   |
| C(4)-C(5)-C(6)       | 120.1(6)   |
| C(5)-C(6)-C(1)       | 120.3(6)   |
| C(2B)-C(1B)-C(6B)    | 119.7(15)  |
| C(2B)-C(1B)-S(1)     | 121.7(15)  |
| C(6B)-C(1B)-S(1)     | 118.5(15)  |
| C(1B)-C(2B)-C(3B)    | 118.7(16)  |
| C(4B)-C(3B)-F(1B)    | 121.4(17)  |
| C(4B)-C(3B)-C(2B)    | 121.5(16)  |
| F(1B)-C(3B)-C(2B)    | 117.0(16)  |
| C(3B)-C(4B)-C(5B)    | 119.3(18)  |
| C(6B)-C(5B)-C(4B)    | 120.9(18)  |
| C(5B)-C(6B)-C(1B)    | 119.7(16)  |

---

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

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 083mmd07.  
 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)  | 35(1)  | 32(1)  | 38(1)   | 8(1)   | 5(1)   | 13(1) |
| Cl(1)  | 54(1)  | 47(1)  | 57(1)   | 23(1)  | 10(1)  | 18(1) |
| P(1)   | 37(1)  | 36(1)  | 41(1)   | 7(1)   | 5(1)   | 13(1) |
| C(7)   | 40(2)  | 48(2)  | 45(2)   | 15(2)  | 12(2)  | 20(2) |
| C(8)   | 39(2)  | 56(3)  | 56(2)   | 12(2)  | 1(2)   | 15(2) |
| C(9)   | 35(2)  | 91(4)  | 69(3)   | 33(3)  | 11(2)  | 22(2) |
| C(10)  | 62(3)  | 100(4) | 68(3)   | 31(3)  | 30(2)  | 53(3) |
| C(11)  | 73(3)  | 76(3)  | 76(3)   | -1(3)  | 7(3)   | 48(3) |
| C(12)  | 51(2)  | 55(3)  | 65(3)   | 2(2)   | 6(2)   | 24(2) |
| C(13)  | 44(2)  | 46(2)  | 41(2)   | 6(2)   | 9(2)   | 12(2) |
| C(14)  | 98(4)  | 125(5) | 48(3)   | 33(3)  | 26(3)  | 69(4) |
| C(15)  | 126(5) | 163(6) | 55(3)   | 39(4)  | 27(3)  | 81(5) |
| C(16)  | 109(5) | 103(4) | 57(3)   | 13(3)  | 44(3)  | 32(4) |
| C(17)  | 74(3)  | 105(4) | 78(4)   | -1(3)  | 32(3)  | 36(3) |
| C(18)  | 54(3)  | 94(4)  | 58(3)   | 3(2)   | 12(2)  | 34(3) |
| C(19)  | 39(2)  | 39(2)  | 53(2)   | 11(2)  | 0(2)   | 11(2) |
| C(20)  | 87(4)  | 43(3)  | 78(3)   | 3(2)   | 22(3)  | 17(2) |
| C(21)  | 130(5) | 42(3)  | 108(4)  | 2(3)   | 19(4)  | 21(3) |
| C(22)  | 80(4)  | 55(3)  | 124(5)  | 37(3)  | 13(3)  | 5(3)  |
| C(23)  | 71(3)  | 60(3)  | 92(4)   | 32(3)  | 25(3)  | 15(3) |
| C(24)  | 61(3)  | 48(3)  | 71(3)   | 18(2)  | 18(2)  | 20(2) |
| O(1)   | 59(6)  | 50(6)  | 73(4)   | -40(4) | -36(5) | 13(5) |
| C(25)  | 63(6)  | 53(6)  | 81(6)   | -36(5) | -31(5) | 17(5) |
| C(26)  | 59(5)  | 53(5)  | 75(4)   | -33(4) | -31(4) | 16(4) |
| C(27)  | 67(7)  | 60(6)  | 81(5)   | -28(5) | -31(5) | 13(5) |
| O(1B)  | 60(6)  | 48(6)  | 74(5)   | -33(5) | -33(5) | 12(5) |
| C(25B) | 63(6)  | 55(6)  | 81(6)   | -35(5) | -33(5) | 16(5) |
| C(26B) | 61(5)  | 53(5)  | 76(4)   | -33(4) | -32(4) | 14(4) |
| C(27B) | 67(7)  | 61(6)  | 77(4)   | -28(5) | -29(5) | 14(5) |
| S(1)   | 38(1)  | 35(1)  | 40(1)   | 9(1)   | 7(1)   | 11(1) |
| C(1)   | 47(2)  | 37(2)  | 42(2)   | 13(2)  | 6(2)   | 18(2) |
| C(2)   | 57(3)  | 40(2)  | 55(4)   | 12(2)  | 15(3)  | 16(2) |
| C(3)   | 74(3)  | 39(2)  | 71(4)   | 12(2)  | 10(3)  | 19(2) |
| C(4)   | 86(4)  | 50(3)  | 79(4)   | 6(3)   | 20(3)  | 37(3) |
| C(5)   | 79(4)  | 61(3)  | 79(4)   | 11(3)  | 28(3)  | 33(3) |
| C(6)   | 62(3)  | 46(3)  | 64(4)   | 17(3)  | 23(3)  | 22(2) |
| F(1)   | 126(4) | 41(2)  | 130(6)  | 18(3)  | 36(4)  | 21(2) |
| C(1B)  | 55(4)  | 42(4)  | 52(5)   | 13(4)  | 12(4)  | 19(4) |
| C(2B)  | 61(4)  | 43(4)  | 59(5)   | 14(4)  | 11(4)  | 18(3) |
| C(3B)  | 76(4)  | 43(3)  | 77(5)   | 10(4)  | 17(4)  | 21(3) |
| C(4B)  | 81(4)  | 50(4)  | 78(5)   | 6(4)   | 21(4)  | 29(4) |
| C(5B)  | 70(5)  | 52(4)  | 71(5)   | 6(4)   | 21(4)  | 26(4) |
| C(6B)  | 61(4)  | 47(4)  | 62(5)   | 9(4)   | 18(4)  | 22(4) |
| F(1B)  | 108(8) | 45(4)  | 122(10) | 3(8)   | 19(9)  | 11(5) |

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 083mmd07.

|        | x     | y    | z     | U(eq) |
|--------|-------|------|-------|-------|
| H(8)   | -1194 | 3223 | 2007  | 62    |
| H(9)   | -2953 | 4209 | 2090  | 76    |
| H(10)  | -2289 | 6253 | 2994  | 81    |
| H(11)  | 156   | 7401 | 3726  | 86    |
| H(12)  | 1975  | 6489 | 3645  | 68    |
| H(14)  | 684   | 4259 | 831   | 96    |
| H(15)  | 1186  | 3916 | -781  | 125   |
| H(16)  | 3274  | 3411 | -1076 | 107   |
| H(17)  | 4725  | 3066 | 220   | 102   |
| H(18)  | 4192  | 3364 | 1806  | 81    |
| H(20)  | 1404  | 1336 | 1773  | 86    |
| H(21)  | -97   | -713 | 2029  | 117   |
| H(22)  | -1481 | -931 | 3336  | 108   |
| H(23)  | -1293 | 890  | 4413  | 89    |
| H(24)  | 172   | 2912 | 4169  | 71    |
| H(25A) | 7300  | -14  | 492   | 112   |
| H(25B) | 8526  | 531  | -190  | 112   |
| H(25C) | 6839  | -323 | -669  | 112   |
| H(27A) | 6985  | 2931 | -803  | 119   |
| H(27B) | 6814  | 1651 | -1520 | 119   |
| H(27C) | 8422  | 2589 | -953  | 119   |
| H(25D) | 8059  | 533  | 875   | 113   |
| H(25E) | 9032  | 1185 | 91    | 113   |
| H(25F) | 7705  | -182 | -236  | 113   |
| H(27D) | 6179  | 2171 | -1043 | 117   |
| H(27E) | 6087  | 772  | -1495 | 117   |
| H(27F) | 7658  | 1948 | -1275 | 117   |
| H(2)   | 2637  | 1019 | 4940  | 61    |
| H(4)   | 5039  | -423 | 3234  | 82    |
| H(5)   | 6301  | 1630 | 2877  | 84    |
| H(6)   | 5856  | 3402 | 3648  | 66    |
| H(2B)  | 2309  | 872  | 4458  | 65    |
| H(4B)  | 5282  | -144 | 3020  | 82    |
| H(5B)  | 6976  | 1990 | 3402  | 76    |
| H(6B)  | 6256  | 3594 | 4147  | 67    |

## APÉNDICE IV. Datos cristalográficos correspondientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-F)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (5)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 209mmd07.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Identification code               | 209MMD07   |
| Empirical formula                 | C <sub>49</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub>               |
| Formula weight                    | 1147.47  |
| Temperature                       | 298(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |
| Crystal system                    | Monoclinic   |
| Space group                       | C 2/c  |
| Unit cell dimensions              | a = 28.743(3) Å    alpha = 90 deg.<br>b = 17.7909(18) Å    beta = 96.349(2)<br>deg.<br>c = 9.6739(10) Å    gamma = 90 deg. |
| Volume                            | 4916.6(9) Å <sup>3</sup>   |
| Z                                 | 4  |
| Density (calculated)              | 1.550 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 1.140 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 2296   |
| Crystal size                      | 0.252 x 0.122 x 0.072 mm   |
| Theta range for data collection   | 2.29 to 25.37 deg.   |
| Index ranges                      | -34<=h<=34, -21<=k<=21, -11<=l<=11   |
| Reflections collected             | 20082  |
| Independent reflections           | 4521 [R(int) = 0.0529]   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Max. and min. transmission        | 0.9221 and 0.8317  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 4521 / 97 / 346  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.060  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0395, wR2 = 0.0956  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0515, wR2 = 0.1031  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.606 and -0.317 e.Å <sup>-3</sup>   |

---

Table 2. Atomic coordinates (  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 209mmd07.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|        | x         | y          | z         | U (eq)  |
|--------|-----------|------------|-----------|---------|
| Pd(1)  | 5529 (1)  | 7796 (1)   | 1787 (1)  | 36 (1)  |
| Cl(1)  | 5692 (1)  | 7749 (1)   | -502 (1)  | 63 (1)  |
| S(1)   | 5282 (1)  | 7875 (1)   | 3957 (1)  | 38 (1)  |
| P(1)   | 6313 (1)  | 7758 (1)   | 2533 (1)  | 42 (1)  |
| F(1)   | 5659 (1)  | 5000 (2)   | 6815 (3)  | 114 (1) |
| C(1)   | 5394 (1)  | 6986 (2)   | 4775 (4)  | 39 (1)  |
| C(2)   | 5444 (1)  | 6969 (2)   | 6199 (4)  | 49 (1)  |
| C(3)   | 5535 (2)  | 6297 (3)   | 6894 (4)  | 65 (1)  |
| C(4)   | 5569 (2)  | 5663 (3)   | 6132 (5)  | 67 (1)  |
| C(5)   | 5517 (2)  | 5656 (3)   | 4730 (5)  | 70 (1)  |
| C(6)   | 5428 (2)  | 6334 (2)   | 4037 (4)  | 53 (1)  |
| C(7)   | 6614 (1)  | 8634 (2)   | 2193 (4)  | 49 (1)  |
| C(8)   | 7015 (2)  | 8855 (3)   | 3013 (5)  | 66 (1)  |
| C(9)   | 7225 (2)  | 9529 (3)   | 2731 (6)  | 83 (2)  |
| C(10)  | 7050 (2)  | 9968 (3)   | 1642 (7)  | 86 (2)  |
| C(11)  | 6665 (2)  | 9741 (3)   | 817 (7)   | 87 (2)  |
| C(12)  | 6440 (2)  | 9079 (3)   | 1088 (5)  | 66 (1)  |
| C(13)  | 6612 (1)  | 7026 (2)   | 1674 (4)  | 47 (1)  |
| C(14)  | 6368 (2)  | 6402 (3)   | 1174 (6)  | 73 (1)  |
| C(15)  | 6584 (2)  | 5847 (3)   | 485 (6)   | 89 (2)  |
| C(16)  | 7042 (2)  | 5917 (3)   | 266 (6)   | 80 (2)  |
| C(17)  | 7292 (2)  | 6526 (3)   | 761 (6)   | 79 (2)  |
| C(18)  | 7078 (2)  | 7079 (3)   | 1472 (5)  | 64 (1)  |
| C(19)  | 6468 (1)  | 7604 (3)   | 4388 (4)  | 49 (1)  |
| C(20)  | 6372 (2)  | 8173 (3)   | 5303 (4)  | 60 (1)  |
| C(21)  | 6457 (2)  | 8062 (4)   | 6730 (5)  | 77 (2)  |
| C(22)  | 6631 (2)  | 7386 (4)   | 7234 (6)  | 86 (2)  |
| C(23)  | 6726 (2)  | 6836 (4)   | 6351 (6)  | 89 (2)  |
| C(24)  | 6644 (2)  | 6935 (3)   | 4920 (5)  | 68 (1)  |
| Cl(2)  | 5463 (5)  | 10026 (12) | 8250 (30) | 116 (3) |
| Cl(3)  | 4373 (5)  | 9779 (8)   | 7420 (20) | 118 (3) |
| C(25)  | 4954 (6)  | 9447 (10)  | 7920 (50) | 110 (3) |
| Cl(2B) | 5586 (6)  | 10154 (16) | 8250 (30) | 110 (3) |
| Cl(3B) | 4492 (6)  | 10169 (11) | 7450 (20) | 116 (4) |
| C(25B) | 5012 (6)  | 9812 (17)  | 8410 (40) | 112 (3) |
| Cl(2C) | 5712 (8)  | 10070 (20) | 8020 (40) | 111 (4) |
| Cl(3C) | 4728 (4)  | 9310 (8)   | 7722 (18) | 113 (3) |
| C(25C) | 5274 (11) | 9510 (30)  | 8700 (30) | 111 (3) |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 209mmd07.

---

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Pd(1)-P(1)         | 2.2898(11) |
| Pd(1)-S(1)         | 2.2936(9)  |
| Pd(1)-Cl(1)        | 2.3151(10) |
| Pd(1)-S(1)#1       | 2.3656(10) |
| S(1)-C(1)          | 1.782(4)   |
| S(1)-Pd(1)#1       | 2.3656(10) |
| P(1)-C(13)         | 1.813(4)   |
| P(1)-C(19)         | 1.822(4)   |
| P(1)-C(7)          | 1.831(4)   |
| F(1)-C(4)          | 1.361(5)   |
| C(1)-C(2)          | 1.369(5)   |
| C(1)-C(6)          | 1.371(5)   |
| C(2)-C(3)          | 1.382(6)   |
| C(3)-C(4)          | 1.357(6)   |
| C(4)-C(5)          | 1.349(6)   |
| C(5)-C(6)          | 1.390(6)   |
| C(7)-C(12)         | 1.380(6)   |
| C(7)-C(8)          | 1.381(6)   |
| C(8)-C(9)          | 1.383(7)   |
| C(9)-C(10)         | 1.363(8)   |
| C(10)-C(11)        | 1.351(8)   |
| C(11)-C(12)        | 1.381(7)   |
| C(13)-C(14)        | 1.372(6)   |
| C(13)-C(18)        | 1.376(6)   |
| C(14)-C(15)        | 1.377(7)   |
| C(15)-C(16)        | 1.363(7)   |
| C(16)-C(17)        | 1.357(7)   |
| C(17)-C(18)        | 1.383(6)   |
| C(19)-C(24)        | 1.372(6)   |
| C(19)-C(20)        | 1.392(6)   |
| C(20)-C(21)        | 1.389(6)   |
| C(21)-C(22)        | 1.372(8)   |
| C(22)-C(23)        | 1.347(8)   |
| C(23)-C(24)        | 1.390(7)   |
| Cl(2)-C(25)        | 1.790(5)   |
| Cl(3)-C(25)        | 1.785(5)   |
| Cl(2B)-C(25B)      | 1.782(5)   |
| Cl(3B)-C(25B)      | 1.786(5)   |
| Cl(2C)-C(25C)      | 1.778(5)   |
| Cl(3C)-C(25C)      | 1.778(5)   |
|                    |            |
| P(1)-Pd(1)-S(1)    | 96.09(4)   |
| P(1)-Pd(1)-Cl(1)   | 90.23(4)   |
| S(1)-Pd(1)-Cl(1)   | 173.55(4)  |
| P(1)-Pd(1)-S(1)#1  | 178.19(4)  |
| S(1)-Pd(1)-S(1)#1  | 83.19(4)   |
| Cl(1)-Pd(1)-S(1)#1 | 90.45(4)   |
| C(1)-S(1)-Pd(1)    | 107.04(12) |
| C(1)-S(1)-Pd(1)#1  | 101.89(12) |
| Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1 | 96.39(3)   |
| C(13)-P(1)-C(19)   | 105.4(2)   |
| C(13)-P(1)-C(7)    | 105.71(18) |
| C(19)-P(1)-C(7)    | 103.56(19) |
| C(13)-P(1)-Pd(1)   | 112.21(14) |
| C(19)-P(1)-Pd(1)   | 116.16(13) |
| C(7)-P(1)-Pd(1)    | 112.80(14) |
| C(2)-C(1)-C(6)     | 120.0(4)   |
| C(2)-C(1)-S(1)     | 117.4(3)   |
| C(6)-C(1)-S(1)     | 122.6(3)   |

---

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| C(1)-C(2)-C(3)       | 120.1(4)  |
| C(4)-C(3)-C(2)       | 118.4(4)  |
| C(5)-C(4)-C(3)       | 123.1(4)  |
| C(5)-C(4)-F(1)       | 118.3(4)  |
| C(3)-C(4)-F(1)       | 118.5(4)  |
| C(4)-C(5)-C(6)       | 118.2(4)  |
| C(1)-C(6)-C(5)       | 120.2(4)  |
| C(12)-C(7)-C(8)      | 119.3(4)  |
| C(12)-C(7)-P(1)      | 119.3(3)  |
| C(8)-C(7)-P(1)       | 121.4(4)  |
| C(7)-C(8)-C(9)       | 119.2(5)  |
| C(10)-C(9)-C(8)      | 121.2(5)  |
| C(11)-C(10)-C(9)     | 119.5(5)  |
| C(10)-C(11)-C(12)    | 120.8(6)  |
| C(7)-C(12)-C(11)     | 119.9(5)  |
| C(14)-C(13)-C(18)    | 118.2(4)  |
| C(14)-C(13)-P(1)     | 119.5(3)  |
| C(18)-C(13)-P(1)     | 122.3(3)  |
| C(13)-C(14)-C(15)    | 120.7(5)  |
| C(16)-C(15)-C(14)    | 120.4(5)  |
| C(17)-C(16)-C(15)    | 119.9(5)  |
| C(16)-C(17)-C(18)    | 119.8(5)  |
| C(13)-C(18)-C(17)    | 121.0(5)  |
| C(24)-C(19)-C(20)    | 119.0(4)  |
| C(24)-C(19)-P(1)     | 122.6(4)  |
| C(20)-C(19)-P(1)     | 118.2(3)  |
| C(21)-C(20)-C(19)    | 120.2(5)  |
| C(22)-C(21)-C(20)    | 119.6(5)  |
| C(23)-C(22)-C(21)    | 120.3(5)  |
| C(22)-C(23)-C(24)    | 121.1(6)  |
| C(19)-C(24)-C(23)    | 119.9(5)  |
| Cl(3)-C(25)-Cl(2)    | 125.4(10) |
| Cl(2B)-C(25B)-Cl(3B) | 124.4(9)  |
| Cl(3C)-C(25C)-Cl(2C) | 122.3(11) |

---

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

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 209mmd07. 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)  | 37(1)  | 45(1)  | 29(1)   | -1(1)  | 8(1)   | -3(1)  |
| Cl(1)  | 62(1)  | 96(1)  | 34(1)   | -6(1)  | 17(1)  | -8(1)  |
| S(1)   | 39(1)  | 45(1)  | 31(1)   | -1(1)  | 6(1)   | 0(1)   |
| P(1)   | 36(1)  | 50(1)  | 40(1)   | -1(1)  | 9(1)   | -3(1)  |
| F(1)   | 193(4) | 73(2)  | 81(2)   | 33(2)  | 35(2)  | 43(2)  |
| C(1)   | 35(2)  | 48(2)  | 35(2)   | 4(2)   | 7(2)   | 1(2)   |
| C(2)   | 51(2)  | 56(2)  | 40(2)   | -3(2)  | 8(2)   | 5(2)   |
| C(3)   | 80(3)  | 78(3)  | 38(2)   | 12(2)  | 11(2)  | 13(3)  |
| C(4)   | 99(4)  | 53(3)  | 52(3)   | 17(2)  | 19(3)  | 17(3)  |
| C(5)   | 100(4) | 53(3)  | 57(3)   | 0(2)   | 17(3)  | 7(3)   |
| C(6)   | 68(3)  | 55(3)  | 36(2)   | 1(2)   | 8(2)   | 3(2)   |
| C(7)   | 46(2)  | 51(2)  | 54(2)   | -8(2)  | 18(2)  | -7(2)  |
| C(8)   | 57(3)  | 76(3)  | 65(3)   | -9(2)  | 11(2)  | -23(2) |
| C(9)   | 72(4)  | 83(4)  | 97(4)   | -34(3) | 31(3)  | -36(3) |
| C(10)  | 82(4)  | 55(3)  | 131(5)  | -9(3)  | 50(4)  | -15(3) |
| C(11)  | 80(4)  | 65(3)  | 120(5)  | 26(3)  | 22(4)  | -6(3)  |
| C(12)  | 58(3)  | 60(3)  | 81(3)   | 10(3)  | 9(2)   | -3(2)  |
| C(13)  | 45(2)  | 53(2)  | 43(2)   | 1(2)   | 10(2)  | 3(2)   |
| C(14)  | 61(3)  | 63(3)  | 98(4)   | -15(3) | 23(3)  | 0(2)   |
| C(15)  | 93(4)  | 66(3)  | 111(5)  | -25(3) | 20(4)  | 4(3)   |
| C(16)  | 86(4)  | 84(4)  | 75(3)   | -2(3)  | 27(3)  | 38(3)  |
| C(17)  | 60(3)  | 89(4)  | 95(4)   | 4(3)   | 32(3)  | 15(3)  |
| C(18)  | 49(3)  | 71(3)  | 74(3)   | -4(2)  | 17(2)  | 7(2)   |
| C(19)  | 35(2)  | 71(3)  | 41(2)   | 3(2)   | 3(2)   | -9(2)  |
| C(20)  | 57(3)  | 83(3)  | 41(2)   | -6(2)  | 4(2)   | -21(2) |
| C(21)  | 64(3)  | 118(5) | 51(3)   | -19(3) | 11(2)  | -25(3) |
| C(22)  | 60(3)  | 153(6) | 46(3)   | 24(4)  | 2(2)   | 0(4)   |
| C(23)  | 62(3)  | 136(5) | 67(4)   | 33(4)  | 5(3)   | 23(3)  |
| C(24)  | 55(3)  | 90(3)  | 59(3)   | 17(3)  | 10(2)  | 13(3)  |
| Cl(2)  | 87(6)  | 116(6) | 139(6)  | 2(6)   | -7(6)  | -50(5) |
| Cl(3)  | 72(5)  | 108(7) | 175(8)  | -25(7) | 20(6)  | -12(5) |
| C(25)  | 72(5)  | 109(7) | 145(7)  | 9(6)   | -7(6)  | -39(5) |
| Cl(2B) | 81(5)  | 108(6) | 135(7)  | 1(6)   | -13(7) | -57(6) |
| Cl(3B) | 72(5)  | 93(7)  | 183(10) | -43(8) | 21(7)  | 22(5)  |
| C(25B) | 75(5)  | 112(6) | 145(7)  | 7(6)   | -5(6)  | -42(5) |
| Cl(2C) | 79(6)  | 116(7) | 135(8)  | 3(6)   | -10(7) | -51(6) |
| Cl(3C) | 71(5)  | 108(6) | 156(7)  | 1(6)   | -4(6)  | -39(5) |
| C(25C) | 76(6)  | 111(6) | 143(7)  | 8(6)   | -6(6)  | -42(5) |

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 209mmd07.

---

|        | x    | y     | z    | U(eq) |
|--------|------|-------|------|-------|
| H(2)   | 5416 | 7410  | 6698 | 59    |
| H(3)   | 5572 | 6280  | 7861 | 78    |
| H(5)   | 5539 | 5210  | 4240 | 84    |
| H(6)   | 5392 | 6346  | 3070 | 63    |
| H(8)   | 7142 | 8554  | 3747 | 79    |
| H(9)   | 7490 | 9685  | 3294 | 99    |
| H(10)  | 7194 | 10421 | 1467 | 104   |
| H(11)  | 6551 | 10033 | 58   | 105   |
| H(12)  | 6172 | 8934  | 525  | 79    |
| H(14)  | 6053 | 6353  | 1301 | 87    |
| H(15)  | 6417 | 5423  | 168  | 107   |
| H(16)  | 7184 | 5547  | -223 | 96    |
| H(17)  | 7606 | 6572  | 622  | 95    |
| H(18)  | 7251 | 7493  | 1819 | 77    |
| H(20)  | 6251 | 8629  | 4957 | 72    |
| H(21)  | 6395 | 8444  | 7341 | 93    |
| H(22)  | 6684 | 7307  | 8189 | 104   |
| H(23)  | 6849 | 6383  | 6705 | 106   |
| H(24)  | 6708 | 6547  | 4324 | 81    |
| H(25A) | 5021 | 9093  | 7210 | 132   |
| H(25B) | 4937 | 9154  | 8764 | 132   |
| H(25C) | 4967 | 9858  | 9381 | 135   |
| H(25D) | 5019 | 9278  | 8207 | 135   |
| H(25E) | 5418 | 9034  | 8966 | 134   |
| H(25F) | 5205 | 9755  | 9550 | 134   |

---

## APÉNDICE V. Datos cristalográficos correspondientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (6)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 103mmd07.

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Identification code               | 103MMD07  |
| Empirical formula                 | C52.80 H41.60 Cl2 F8 O1.60 P2 Pd2 S2  |
| Formula weight                    | 1263.42   |
| Temperature                       | 298(2) K  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |
| Crystal system                    | Triclinic   |
| Space group                       | P -1  |
| Unit cell dimensions              | a = 10.6824(9) Å    alpha = 91.177(4) deg.<br>b = 11.0676(10) Å    beta = 98.951(4)<br>c = 11.7078(10) Å    gamma = 93.088(4) |
| deg.                              |   |
| deg.                              |   |
| Volume                            | 1364.8(2) Å <sup>3</sup>  |
| Z                                 | 1   |
| Density (calculated)              | 1.537 Mg/m <sup>3</sup>   |
| Absorption coefficient            | 0.957 mm <sup>-1</sup>  |
| F(000)                            | 631   |
| Crystal size                      | 0.27 x 0.25 x 0.10 mm   |
| Theta range for data collection   | 1.84 to 25.38 deg.  |
| Index ranges                      | -12<=h<=11, -13<=k<=9, -8<=l<=13  |
| Reflections collected             | 3789  |
| Independent reflections           | 3789 [R(int) = 0.0000]  |
| Absorption correction             | None  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>   |
| Data / restraints / parameters    | 3789 / 14 / 317   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.880   |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0442, wR2 = 0.0943   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0618, wR2 = 0.1010   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.708 and -0.305 e.Å <sup>-3</sup>  |

---

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 103mmd07.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|        | x        | y         | z        | $U(\text{eq})$ |
|--------|----------|-----------|----------|----------------|
| Pd(1)  | 3656(1)  | 9338(1)   | 9111(1)  | 40(1)          |
| Cl(1)  | 2343(2)  | 7665(1)   | 9359(1)  | 56(1)          |
| S(1)   | 4770(1)  | 9197(1)   | 11031(1) | 41(1)          |
| P(1)   | 2471(1)  | 9571(1)   | 7344(1)  | 42(1)          |
| F(1)   | 3883(4)  | 7117(4)   | 12267(3) | 82(1)          |
| F(2)   | 4658(5)  | 4883(4)   | 12322(5) | 132(2)         |
| F(3)   | 7568(5)  | 5944(5)   | 9854(5)  | 134(2)         |
| F(4)   | 6767(4)  | 8187(4)   | 9741(4)  | 80(1)          |
| C(1)   | 5344(6)  | 7737(5)   | 11045(5) | 52(2)          |
| C(2)   | 4805(7)  | 6850(6)   | 11688(6) | 60(2)          |
| C(3)   | 5236(10) | 5689(7)   | 11685(8) | 88(3)          |
| C(4)   | 6165(10) | 5385(8)   | 11115(9) | 94(3)          |
| C(5)   | 6685(8)  | 6216(8)   | 10458(8) | 82(2)          |
| C(6)   | 6260(7)  | 7378(6)   | 10402(6) | 65(2)          |
| C(7)   | 817(6)   | 9718(6)   | 7519(6)  | 46(2)          |
| C(8)   | 587(7)   | 10479(7)  | 8400(6)  | 70(2)          |
| C(9)   | -649(9)  | 10622(8)  | 8572(7)  | 86(3)          |
| C(10)  | -1616(8) | 9990(9)   | 7885(9)  | 94(3)          |
| C(11)  | -1393(7) | 9230(8)   | 7013(8)  | 92(3)          |
| C(12)  | -176(7)  | 9096(6)   | 6834(7)  | 69(2)          |
| C(13)  | 2895(6)  | 10882(5)  | 6540(5)  | 45(2)          |
| C(14)  | 2177(6)  | 11869(6)  | 6398(5)  | 57(2)          |
| C(15)  | 2551(8)  | 12848(6)  | 5777(7)  | 78(2)          |
| C(16)  | 3636(8)  | 12824(6)  | 5301(6)  | 76(2)          |
| C(17)  | 4367(7)  | 11832(6)  | 5446(6)  | 65(2)          |
| C(18)  | 4008(6)  | 10880(6)  | 6070(5)  | 54(2)          |
| C(19)  | 2527(5)  | 8339(5)   | 6317(5)  | 43(2)          |
| C(20)  | 1966(6)  | 8449(6)   | 5166(6)  | 59(2)          |
| C(21)  | 2017(7)  | 7509(7)   | 4383(7)  | 75(2)          |
| C(22)  | 2611(8)  | 6489(7)   | 4699(7)  | 73(2)          |
| C(23)  | 3174(7)  | 6389(6)   | 5815(7)  | 69(2)          |
| C(24)  | 3145(6)  | 7299(5)   | 6618(6)  | 53(2)          |
| C(26)  | 34(11)   | 15099(10) | 2407(10) | 144(5)         |
| O(1)   | -617(14) | 15917(14) | 2600(14) | 146(6)         |
| C(25)  | 672(16)  | 15644(16) | 1495(13) | 86(6)          |
| C(27)  | 3(13)    | 14315(12) | 3403(10) | 69(4)          |
| O(1B)  | -550(30) | 15430(20) | 3130(20) | 204(15)        |
| C(25B) | 280(30)  | 15970(20) | 1524(19) | 75(9)          |
| C(27B) | 610(20)  | 13930(15) | 2600(20) | 81(8)          |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 103mmd07.

---

|                    |            |
|--------------------|------------|
| Pd(1)-P(1)         | 2.2788(16) |
| Pd(1)-S(1)#1       | 2.2997(15) |
| Pd(1)-Cl(1)        | 2.3132(16) |
| Pd(1)-S(1)         | 2.3867(16) |
| S(1)-C(1)          | 1.758(6)   |
| S(1)-Pd(1)#1       | 2.2997(15) |
| P(1)-C(19)         | 1.809(6)   |
| P(1)-C(13)         | 1.820(6)   |
| P(1)-C(7)          | 1.825(6)   |
| F(1)-C(2)          | 1.322(7)   |
| F(2)-C(3)          | 1.359(9)   |
| F(3)-C(5)          | 1.308(9)   |
| F(4)-C(6)          | 1.342(8)   |
| C(1)-C(6)          | 1.393(9)   |
| C(1)-C(2)          | 1.402(8)   |
| C(2)-C(3)          | 1.388(10)  |
| C(3)-C(4)          | 1.332(11)  |
| C(4)-C(5)          | 1.361(11)  |
| C(5)-C(6)          | 1.386(9)   |
| C(7)-C(12)         | 1.370(8)   |
| C(7)-C(8)          | 1.378(8)   |
| C(8)-C(9)          | 1.383(9)   |
| C(9)-C(10)         | 1.358(10)  |
| C(10)-C(11)        | 1.368(11)  |
| C(11)-C(12)        | 1.364(9)   |
| C(13)-C(14)        | 1.367(8)   |
| C(13)-C(18)        | 1.386(8)   |
| C(14)-C(15)        | 1.392(8)   |
| C(15)-C(16)        | 1.363(9)   |
| C(16)-C(17)        | 1.380(9)   |
| C(17)-C(18)        | 1.365(8)   |
| C(19)-C(24)        | 1.381(7)   |
| C(19)-C(20)        | 1.397(8)   |
| C(20)-C(21)        | 1.381(9)   |
| C(21)-C(22)        | 1.355(9)   |
| C(22)-C(23)        | 1.361(9)   |
| C(23)-C(24)        | 1.368(8)   |
| C(26)-O(1B)        | 1.192(10)  |
| C(26)-O(1)         | 1.210(9)   |
| C(26)-C(25B)       | 1.468(10)  |
| C(26)-C(27B)       | 1.471(10)  |
| C(26)-C(27)        | 1.471(9)   |
| C(26)-C(25)        | 1.475(9)   |
|                    |            |
| P(1)-Pd(1)-S(1)#1  | 97.72(6)   |
| P(1)-Pd(1)-Cl(1)   | 88.72(6)   |
| S(1)#1-Pd(1)-Cl(1) | 170.60(6)  |
| P(1)-Pd(1)-S(1)    | 175.02(5)  |
| S(1)#1-Pd(1)-S(1)  | 83.20(5)   |
| Cl(1)-Pd(1)-S(1)   | 90.97(6)   |
| C(1)-S(1)-Pd(1)#1  | 111.7(2)   |
| C(1)-S(1)-Pd(1)    | 103.6(2)   |
| Pd(1)#1-S(1)-Pd(1) | 96.80(5)   |
| C(19)-P(1)-C(13)   | 102.1(3)   |
| C(19)-P(1)-C(7)    | 108.2(3)   |
| C(13)-P(1)-C(7)    | 105.7(3)   |
| C(19)-P(1)-Pd(1)   | 114.3(2)   |
| C(13)-P(1)-Pd(1)   | 116.7(2)   |
| C(7)-P(1)-Pd(1)    | 109.2(2)   |

---

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| C(6)-C(1)-C(2)      | 117.1(6)  |
| C(6)-C(1)-S(1)      | 124.1(5)  |
| C(2)-C(1)-S(1)      | 118.7(5)  |
| F(1)-C(2)-C(3)      | 120.9(7)  |
| F(1)-C(2)-C(1)      | 120.1(6)  |
| C(3)-C(2)-C(1)      | 119.0(8)  |
| C(4)-C(3)-F(2)      | 122.1(9)  |
| C(4)-C(3)-C(2)      | 122.6(9)  |
| F(2)-C(3)-C(2)      | 115.2(10) |
| C(3)-C(4)-C(5)      | 119.8(8)  |
| F(3)-C(5)-C(4)      | 121.7(8)  |
| F(3)-C(5)-C(6)      | 118.5(9)  |
| C(4)-C(5)-C(6)      | 119.8(8)  |
| F(4)-C(6)-C(5)      | 119.4(7)  |
| F(4)-C(6)-C(1)      | 119.2(6)  |
| C(5)-C(6)-C(1)      | 121.4(7)  |
| C(12)-C(7)-C(8)     | 119.8(6)  |
| C(12)-C(7)-P(1)     | 122.9(5)  |
| C(8)-C(7)-P(1)      | 117.2(6)  |
| C(7)-C(8)-C(9)      | 119.6(8)  |
| C(10)-C(9)-C(8)     | 119.4(8)  |
| C(9)-C(10)-C(11)    | 121.2(8)  |
| C(12)-C(11)-C(10)   | 119.5(8)  |
| C(11)-C(12)-C(7)    | 120.5(7)  |
| C(14)-C(13)-C(18)   | 118.9(6)  |
| C(14)-C(13)-P(1)    | 123.0(5)  |
| C(18)-C(13)-P(1)    | 118.1(4)  |
| C(13)-C(14)-C(15)   | 120.4(6)  |
| C(16)-C(15)-C(14)   | 120.1(7)  |
| C(15)-C(16)-C(17)   | 119.7(7)  |
| C(18)-C(17)-C(16)   | 120.1(7)  |
| C(17)-C(18)-C(13)   | 120.8(6)  |
| C(24)-C(19)-C(20)   | 118.3(5)  |
| C(24)-C(19)-P(1)    | 122.4(5)  |
| C(20)-C(19)-P(1)    | 119.3(5)  |
| C(21)-C(20)-C(19)   | 119.2(7)  |
| C(22)-C(21)-C(20)   | 121.7(7)  |
| C(21)-C(22)-C(23)   | 119.1(7)  |
| C(22)-C(23)-C(24)   | 121.0(7)  |
| C(23)-C(24)-C(19)   | 120.7(6)  |
| O(1B)-C(26)-C(25B)  | 117.2(12) |
| O(1B)-C(26)-C(27B)  | 115.9(11) |
| C(25B)-C(26)-C(27B) | 126.1(19) |
| O(1)-C(26)-C(27)    | 103.6(13) |
| O(1)-C(26)-C(25)    | 99.7(13)  |
| C(27)-C(26)-C(25)   | 152.3(13) |

---

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

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 103mmd07.  
 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)  | 40(1)  | 39(1)  | 0(1)   | 3(1)   | 5(1)   |
| Cl(1) | 58(1)  | 53(1)  | 55(1)  | 3(1)   | 7(1)   | -7(1)  |
| S(1)  | 43(1)  | 42(1)  | 39(1)  | 2(1)   | 6(1)   | 4(1)   |
| P(1)  | 42(1)  | 43(1)  | 39(1)  | 1(1)   | 2(1)   | 5(1)   |
| F(1)  | 84(3)  | 89(3)  | 72(3)  | 18(2)  | 14(3)  | -15(2) |
| F(2)  | 169(5) | 69(3)  | 141(4) | 49(3)  | -20(4) | -17(3) |
| F(3)  | 114(4) | 124(4) | 167(5) | -46(4) | 20(4)  | 59(3)  |
| F(4)  | 80(3)  | 79(3)  | 88(3)  | -9(2)  | 38(3)  | 11(2)  |
| C(1)  | 48(4)  | 50(4)  | 54(5)  | 8(3)   | -4(4)  | 2(3)   |
| C(2)  | 59(5)  | 52(4)  | 64(5)  | 8(4)   | -8(4)  | -2(4)  |
| C(3)  | 102(7) | 54(5)  | 93(7)  | 22(5)  | -33(6) | -11(5) |
| C(4)  | 93(7)  | 66(6)  | 113(8) | -5(6)  | -21(6) | 22(5)  |
| C(5)  | 73(6)  | 72(6)  | 97(7)  | -14(5) | 2(5)   | 22(5)  |
| C(6)  | 61(5)  | 56(4)  | 74(5)  | -1(4)  | 0(4)   | 11(4)  |
| C(7)  | 39(4)  | 54(4)  | 41(4)  | 7(3)   | -5(4)  | 4(3)   |
| C(8)  | 60(5)  | 93(6)  | 59(5)  | -10(4) | 15(4)  | 13(4)  |
| C(9)  | 79(6)  | 115(7) | 70(6)  | 4(5)   | 27(5)  | 33(6)  |
| C(10) | 50(5)  | 140(9) | 101(8) | 42(7)  | 27(6)  | 23(6)  |
| C(11) | 47(5)  | 115(7) | 113(8) | -6(6)  | 13(5)  | -5(5)  |
| C(12) | 47(4)  | 77(5)  | 81(6)  | 1(4)   | 9(5)   | 4(4)   |
| C(13) | 50(4)  | 42(3)  | 42(4)  | -2(3)  | 3(3)   | 5(3)   |
| C(14) | 62(4)  | 54(4)  | 57(5)  | 1(4)   | 12(4)  | 4(3)   |
| C(15) | 96(6)  | 48(4)  | 91(6)  | 14(4)  | 17(5)  | 13(4)  |
| C(16) | 105(7) | 52(5)  | 70(5)  | 15(4)  | 17(5)  | -9(4)  |
| C(17) | 75(5)  | 62(5)  | 58(5)  | -5(4)  | 15(4)  | -16(4) |
| C(18) | 53(4)  | 52(4)  | 54(4)  | 0(3)   | 3(4)   | 2(3)   |
| C(19) | 43(4)  | 46(4)  | 39(4)  | -2(3)  | 4(3)   | -1(3)  |
| C(20) | 70(5)  | 54(4)  | 48(5)  | -8(4)  | -7(4)  | 3(4)   |
| C(21) | 86(6)  | 78(6)  | 52(5)  | -16(5) | -11(5) | -7(5)  |
| C(22) | 99(6)  | 55(5)  | 61(6)  | -25(4) | 9(5)   | -10(5) |
| C(23) | 99(6)  | 47(4)  | 56(6)  | -12(4) | 5(5)   | 0(4)   |
| C(24) | 60(4)  | 53(4)  | 44(4)  | -1(3)  | 2(4)   | 3(3)   |

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 103mmd07.

|        | x     | y     | z     | U(eq) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| H(4)   | 6457  | 4609  | 11165 | 113   |
| H(8)   | 1258  | 10893 | 8876  | 84    |
| H(9)   | -817  | 11146 | 9154  | 103   |
| H(10)  | -2446 | 10076 | 8010  | 113   |
| H(11)  | -2065 | 8808  | 6546  | 111   |
| H(12)  | -19   | 8579  | 6242  | 82    |
| H(14)  | 1434  | 11887 | 6718  | 69    |
| H(15)  | 2060  | 13519 | 5686  | 93    |
| H(16)  | 3883  | 13475 | 4879  | 91    |
| H(17)  | 5106  | 11811 | 5119  | 78    |
| H(18)  | 4516  | 10223 | 6180  | 64    |
| H(20)  | 1563  | 9147  | 4930  | 71    |
| H(21)  | 1634  | 7579  | 3619  | 90    |
| H(22)  | 2634  | 5865  | 4159  | 88    |
| H(23)  | 3585  | 5692  | 6036  | 82    |
| H(24)  | 3545  | 7218  | 7374  | 64    |
| H(25A) | 169   | 16263 | 1130  | 130   |
| H(25B) | 772   | 15031 | 930   | 130   |
| H(25C) | 1492  | 15993 | 1833  | 130   |
| H(27A) | -743  | 14451 | 3741  | 103   |
| H(27B) | 745   | 14500 | 3968  | 103   |
| H(27C) | -15   | 13483 | 3151  | 103   |
| H(25D) | -172  | 16680 | 1616  | 113   |
| H(25E) | -8    | 15605 | 769   | 113   |
| H(25F) | 1171  | 16177 | 1609  | 113   |
| H(27D) | 332   | 13559 | 3258  | 121   |
| H(27E) | 1522  | 14059 | 2744  | 121   |
| H(27F) | 368   | 13410 | 1929  | 121   |

## APÉNDICE VI. Datos cristalográficos correspondientes al compuesto *trans*-[PdCl( $\mu$ -SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (7)

Table 1. Crystal data and structure refinement for AC-1-SC6F5.

|                                   |  |                               |
|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| Sample code                       | 066MMD07   |                               |
| Empirical formula                 | C <sub>54</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>10</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |                               |
| Formula weight                    | 1322.64  |                               |
| Temperature                       | 298(2) K   |                               |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |                               |
| Crystal system                    | Monoclinic   |                               |
| Space group                       | P 2 <sub>1</sub> /n  |                               |
| Unit cell dimensions              | a = 12.6764(7) Å   | $\alpha = 90^\circ$ .         |
|                                   | b = 11.4990(6) Å   | $\beta = 91.0960(10)^\circ$ . |
|                                   | c = 18.6112(10) Å  | $\gamma = 90^\circ$ .         |
| Volume                            | 2712.4(3) Å <sup>3</sup>   |                               |
| Z                                 | 2  |                               |
| Density (calculated)              | 1.619 Mg/m <sup>3</sup>  |                               |
| Absorption coefficient            | 0.972 mm <sup>-1</sup>   |                               |
| F(000)                            | 1320   |                               |
| Crystal size / shape / color      | 0.25 x 0.18 x 0.12 mm / prism/ Yellow  |                               |
| Theta range for data collection   | 1.93 to 25.00°.  |                               |
| Diffractometer used /Scan Mode    | Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans   |                               |
| Index ranges                      | -15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22   |                               |
| Reflections collected             | 21314  |                               |
| Independent reflections           | 4772 [R(int) = 0.0460]   |                               |
| Completeness to theta = 25.00°    | 100.0 %  |                               |
| Absorption correction             | Analytical   |                               |
| Max. and min. transmission        | 0.8766 and 0.7684  |                               |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |                               |
| Data / restraints / parameters    | 4772 / 37 / 347  |                               |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.982  |                               |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0398, wR2 = 0.0997  |                               |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0516, wR2 = 0.1042  |                               |
| Largest diff. peak and hole       | 0.826 and -0.459 e.Å <sup>-3</sup>   |                               |
| Solved by                         | Simon Hernandez-Ortega   |                               |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **AC-1-SC6F5**.  
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|       | x       | y       | z       | U(eq)  |
|-------|---------|---------|---------|--------|
| Pd    | 5488(1) | 5750(1) | 5747(1) | 37(1)  |
| Cl    | 7180(1) | 6333(1) | 6044(1) | 55(1)  |
| S(1)  | 3938(1) | 4830(1) | 5416(1) | 41(1)  |
| P(1)  | 4947(1) | 6300(1) | 6854(1) | 38(1)  |
| F(1)  | 1677(2) | 4569(3) | 5705(2) | 73(1)  |
| F(2)  | 91(2)   | 6052(3) | 5436(2) | 98(1)  |
| F(3)  | 448(3)  | 8046(3) | 4715(2) | 110(1) |
| F(4)  | 2417(3) | 8571(3) | 4298(2) | 115(1) |
| F(5)  | 4040(2) | 7157(3) | 4628(2) | 83(1)  |
| C(1)  | 2918(3) | 5827(4) | 5206(2) | 43(1)  |
| C(2)  | 1896(4) | 5571(4) | 5376(3) | 53(1)  |
| C(3)  | 1067(4) | 6321(6) | 5223(3) | 67(2)  |
| C(4)  | 1258(5) | 7326(6) | 4873(3) | 71(2)  |
| C(5)  | 2252(5) | 7599(5) | 4672(3) | 70(2)  |
| C(6)  | 3064(4) | 6859(4) | 4839(3) | 59(1)  |
| C(7)  | 3533(3) | 6440(4) | 6952(2) | 42(1)  |
| C(8)  | 3024(4) | 7484(4) | 6806(3) | 59(1)  |
| C(9)  | 1942(4) | 7574(5) | 6864(3) | 73(2)  |
| C(10) | 1361(4) | 6638(6) | 7070(3) | 80(2)  |
| C(11) | 1845(4) | 5587(6) | 7209(3) | 78(2)  |
| C(12) | 2923(4) | 5482(4) | 7136(3) | 56(1)  |
| C(13) | 5357(3) | 5237(4) | 7528(2) | 41(1)  |
| C(14) | 4957(4) | 5267(4) | 8210(2) | 55(1)  |
| C(15) | 5280(4) | 4459(4) | 8720(3) | 67(2)  |
| C(16) | 5999(4) | 3621(5) | 8543(3) | 69(2)  |
| C(17) | 6379(4) | 3584(5) | 7881(3) | 71(2)  |
| C(18) | 6077(4) | 4388(4) | 7364(3) | 54(1)  |
| C(19) | 5452(3) | 7717(4) | 7125(2) | 44(1)  |
| C(20) | 5697(4) | 7998(4) | 7826(3) | 61(1)  |

|        |          |           |          |        |
|--------|----------|-----------|----------|--------|
| C(21)  | 6033(5)  | 9094(5)   | 8008(3)  | 77(2)  |
| C(22)  | 6143(4)  | 9923(5)   | 7503(3)  | 70(2)  |
| C(23)  | 5915(4)  | 9675(4)   | 6798(3)  | 73(2)  |
| C(24)  | 5567(4)  | 8554(4)   | 6608(3)  | 63(1)  |
| C(26)  | 2750(13) | 11019(11) | 5597(10) | 163(3) |
| C(25)  | 3778(11) | 10485(18) | 5381(14) | 157(5) |
| C(27)  | 2893(16) | 12057(14) | 6079(10) | 156(4) |
| O(1)   | 1953(10) | 10605(13) | 5476(8)  | 154(3) |
| C(26A) | 2839(10) | 10793(14) | 5667(15) | 163(3) |
| C(25A) | 3970(11) | 11133(16) | 5609(12) | 157(5) |
| C(27A) | 2112(14) | 11853(13) | 5680(11) | 156(4) |
| O(1A)  | 2506(10) | 9926(10)  | 5849(7)  | 154(3) |

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **AC-1-SC6F5**.

---

|             |            |
|-------------|------------|
| Pd-P(1)     | 2.2744(11) |
| Pd-Cl       | 2.3043(11) |
| Pd-S(1)     | 2.3047(10) |
| Pd-S(1)#1   | 2.3911(11) |
| S(1)-C(1)   | 1.766(4)   |
| S(1)-Pd#1   | 2.3911(11) |
| P(1)-C(7)   | 1.813(4)   |
| P(1)-C(19)  | 1.818(4)   |
| P(1)-C(13)  | 1.820(4)   |
| F(1)-C(2)   | 1.336(5)   |
| F(2)-C(3)   | 1.342(6)   |
| F(3)-C(4)   | 1.348(6)   |
| F(4)-C(5)   | 1.335(6)   |
| F(5)-C(6)   | 1.350(6)   |
| C(1)-C(2)   | 1.371(6)   |
| C(1)-C(6)   | 1.383(6)   |
| C(2)-C(3)   | 1.385(7)   |
| C(3)-C(4)   | 1.351(8)   |
| C(4)-C(5)   | 1.357(8)   |
| C(5)-C(6)   | 1.367(7)   |
| C(7)-C(8)   | 1.387(6)   |
| C(7)-C(12)  | 1.392(6)   |
| C(8)-C(9)   | 1.382(7)   |
| C(9)-C(10)  | 1.364(8)   |
| C(10)-C(11) | 1.378(8)   |
| C(11)-C(12) | 1.381(7)   |
| C(13)-C(18) | 1.375(6)   |
| C(13)-C(14) | 1.376(6)   |
| C(14)-C(15) | 1.385(6)   |
| C(15)-C(16) | 1.371(7)   |
| C(16)-C(17) | 1.332(7)   |
| C(17)-C(18) | 1.383(7)   |

---

|                  |            |
|------------------|------------|
| C(19)-C(24)      | 1.370(6)   |
| C(19)-C(20)      | 1.374(6)   |
| C(20)-C(21)      | 1.370(6)   |
| C(21)-C(22)      | 1.348(7)   |
| C(22)-C(23)      | 1.369(7)   |
| C(23)-C(24)      | 1.405(7)   |
| C(26)-O(1)       | 1.135(15)  |
| C(26)-C(25)      | 1.502(10)  |
| C(26)-C(27)      | 1.502(10)  |
| C(26A)-O(1A)     | 1.137(15)  |
| C(26A)-C(25A)    | 1.493(12)  |
| C(26A)-C(27A)    | 1.528(13)  |
| P(1)-Pd-Cl       | 89.82(4)   |
| P(1)-Pd-S(1)     | 95.69(4)   |
| Cl-Pd-S(1)       | 169.26(4)  |
| P(1)-Pd-S(1)#1   | 179.84(4)  |
| Cl-Pd-S(1)#1     | 90.05(4)   |
| S(1)-Pd-S(1)#1   | 84.43(4)   |
| C(1)-S(1)-Pd     | 112.24(14) |
| C(1)-S(1)-Pd#1   | 102.40(14) |
| Pd-S(1)-Pd#1     | 95.57(4)   |
| C(7)-P(1)-C(19)  | 103.66(19) |
| C(7)-P(1)-C(13)  | 105.06(19) |
| C(19)-P(1)-C(13) | 108.45(19) |
| C(7)-P(1)-Pd     | 115.60(13) |
| C(19)-P(1)-Pd    | 112.95(14) |
| C(13)-P(1)-Pd    | 110.52(14) |
| C(2)-C(1)-C(6)   | 115.7(4)   |
| C(2)-C(1)-S(1)   | 120.0(4)   |
| C(6)-C(1)-S(1)   | 124.2(4)   |
| F(1)-C(2)-C(1)   | 119.8(4)   |
| F(1)-C(2)-C(3)   | 117.8(5)   |
| C(1)-C(2)-C(3)   | 122.4(5)   |
| F(2)-C(3)-C(4)   | 121.0(5)   |
| F(2)-C(3)-C(2)   | 119.7(6)   |

---

|                   |          |
|-------------------|----------|
| C(4)-C(3)-C(2)    | 119.3(5) |
| F(3)-C(4)-C(3)    | 119.2(6) |
| F(3)-C(4)-C(5)    | 120.4(6) |
| C(3)-C(4)-C(5)    | 120.5(5) |
| F(4)-C(5)-C(4)    | 119.5(5) |
| F(4)-C(5)-C(6)    | 121.0(6) |
| C(4)-C(5)-C(6)    | 119.5(5) |
| F(5)-C(6)-C(5)    | 117.8(5) |
| F(5)-C(6)-C(1)    | 119.6(4) |
| C(5)-C(6)-C(1)    | 122.6(5) |
| C(8)-C(7)-C(12)   | 118.3(4) |
| C(8)-C(7)-P(1)    | 120.9(4) |
| C(12)-C(7)-P(1)   | 120.6(3) |
| C(9)-C(8)-C(7)    | 120.5(5) |
| C(10)-C(9)-C(8)   | 120.3(5) |
| C(9)-C(10)-C(11)  | 120.3(5) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 119.7(5) |
| C(11)-C(12)-C(7)  | 120.7(5) |
| C(18)-C(13)-C(14) | 118.7(4) |
| C(18)-C(13)-P(1)  | 120.4(3) |
| C(14)-C(13)-P(1)  | 120.9(3) |
| C(13)-C(14)-C(15) | 120.4(5) |
| C(16)-C(15)-C(14) | 119.8(5) |
| C(17)-C(16)-C(15) | 119.9(5) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 121.5(5) |
| C(13)-C(18)-C(17) | 119.7(5) |
| C(24)-C(19)-C(20) | 118.4(4) |
| C(24)-C(19)-P(1)  | 118.5(3) |
| C(20)-C(19)-P(1)  | 123.1(4) |
| C(21)-C(20)-C(19) | 121.0(5) |
| C(22)-C(21)-C(20) | 121.0(5) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 119.8(5) |
| C(22)-C(23)-C(24) | 119.5(5) |
| C(19)-C(24)-C(23) | 120.4(5) |
| O(1)-C(26)-C(25)  | 123.3(7) |

---

|                      |           |
|----------------------|-----------|
| O(1)-C(26)-C(27)     | 123.3(7)  |
| C(25)-C(26)-C(27)    | 112.8(14) |
| O(1A)-C(26A)-C(25A)  | 127.8(13) |
| O(1A)-C(26A)-C(27A)  | 117.9(11) |
| C(25A)-C(26A)-C(27A) | 111.9(14) |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z+1

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **AC-1-SC6F5**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

|       | $U_{11}$ | $U_{22}$ | $U_{33}$ | $U_{23}$ | $U_{13}$ | $U_{12}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Pd    | 33(1)    | 40(1)    | 38(1)    | -4(1)    | -4(1)    | -3(1)    |
| Cl    | 40(1)    | 66(1)    | 60(1)    | -11(1)   | -7(1)    | -12(1)   |
| S(1)  | 35(1)    | 45(1)    | 42(1)    | -4(1)    | -2(1)    | -3(1)    |
| P(1)  | 39(1)    | 38(1)    | 38(1)    | -1(1)    | -4(1)    | 1(1)     |
| F(1)  | 48(2)    | 79(2)    | 91(2)    | -4(2)    | 5(2)     | -13(2)   |
| F(2)  | 38(2)    | 141(3)   | 115(3)   | -32(2)   | 0(2)     | 12(2)    |
| F(3)  | 99(3)    | 133(3)   | 96(3)    | -13(2)   | -23(2)   | 72(2)    |
| F(4)  | 137(3)   | 93(3)    | 116(3)   | 39(2)    | 2(3)     | 37(2)    |
| F(5)  | 74(2)    | 73(2)    | 101(2)   | 29(2)    | 11(2)    | 0(2)     |
| C(1)  | 39(2)    | 52(3)    | 39(2)    | -11(2)   | -5(2)    | 1(2)     |
| C(2)  | 44(3)    | 61(3)    | 55(3)    | -11(2)   | -4(2)    | -2(2)    |
| C(3)  | 43(3)    | 96(4)    | 59(3)    | -29(3)   | -8(2)    | 10(3)    |
| C(4)  | 69(4)    | 86(4)    | 58(3)    | -16(3)   | -18(3)   | 31(3)    |
| C(5)  | 84(4)    | 65(4)    | 61(3)    | 6(3)     | -9(3)    | 19(3)    |
| C(6)  | 60(3)    | 62(3)    | 55(3)    | -2(2)    | -2(3)    | 6(3)     |
| C(7)  | 45(3)    | 44(3)    | 37(2)    | -3(2)    | -6(2)    | 4(2)     |
| C(8)  | 51(3)    | 52(3)    | 73(3)    | -8(2)    | -10(2)   | 8(2)     |
| C(9)  | 59(3)    | 71(4)    | 87(4)    | -28(3)   | -20(3)   | 29(3)    |
| C(10) | 46(3)    | 113(5)   | 79(4)    | -12(4)   | 1(3)     | 11(4)    |
| C(11) | 54(3)    | 100(5)   | 79(4)    | 16(3)    | 6(3)     | -10(3)   |
| C(12) | 46(3)    | 62(3)    | 60(3)    | 10(2)    | -1(2)    | -1(2)    |
| C(13) | 37(2)    | 39(2)    | 47(3)    | 4(2)     | -7(2)    | -3(2)    |
| C(14) | 59(3)    | 54(3)    | 53(3)    | 6(2)     | -4(2)    | 5(2)     |
| C(15) | 74(4)    | 70(4)    | 56(3)    | 19(3)    | -13(3)   | -11(3)   |
| C(16) | 62(3)    | 62(3)    | 83(4)    | 32(3)    | -12(3)   | 1(3)     |
| C(17) | 54(3)    | 57(3)    | 101(5)   | 18(3)    | 4(3)     | 15(3)    |
| C(18) | 52(3)    | 47(3)    | 64(3)    | 13(2)    | 5(2)     | 3(2)     |
| C(19) | 43(2)    | 39(2)    | 50(3)    | -4(2)    | -2(2)    | 2(2)     |
| C(20) | 74(3)    | 57(3)    | 52(3)    | -8(2)    | -7(3)    | -14(3)   |
| C(21) | 96(4)    | 70(4)    | 65(4)    | -20(3)   | -9(3)    | -15(3)   |

|        |        |         |         |        |        |        |
|--------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
| C(22)  | 60(3)  | 48(3)   | 100(5)  | -19(3) | -14(3) | -7(3)  |
| C(23)  | 77(4)  | 46(3)   | 96(5)   | 11(3)  | 0(3)   | -11(3) |
| C(24)  | 80(4)  | 46(3)   | 62(3)   | -1(2)  | -3(3)  | -6(3)  |
| C(26)  | 160(7) | 151(7)  | 178(7)  | 21(6)  | 0(7)   | -2(6)  |
| C(25)  | 153(7) | 170(11) | 148(10) | 52(9)  | -3(8)  | 5(7)   |
| C(27)  | 155(7) | 132(7)  | 181(8)  | 46(7)  | 1(7)   | -10(6) |
| O(1)   | 156(7) | 143(7)  | 162(7)  | 3(6)   | 6(6)   | -29(6) |
| C(26A) | 160(7) | 151(7)  | 178(7)  | 21(6)  | 0(7)   | -2(6)  |
| C(25A) | 153(7) | 170(11) | 148(10) | 52(9)  | -3(8)  | 5(7)   |
| C(27A) | 155(7) | 132(7)  | 181(8)  | 46(7)  | 1(7)   | -10(6) |
| O(1A)  | 156(7) | 143(7)  | 162(7)  | 3(6)   | 6(6)   | -29(6) |

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for AC-1-SC6F5.

|        | x    | y     | z    | U(eq) |
|--------|------|-------|------|-------|
| H(8)   | 3415 | 8129  | 6669 | 70    |
| H(9)   | 1609 | 8277  | 6761 | 87    |
| H(10)  | 635  | 6710  | 7117 | 96    |
| H(11)  | 1448 | 4950  | 7352 | 93    |
| H(12)  | 3245 | 4764  | 7209 | 67    |
| H(14)  | 4466 | 5834  | 8329 | 66    |
| H(15)  | 5010 | 4485  | 9181 | 80    |
| H(16)  | 6221 | 3079  | 8884 | 83    |
| H(17)  | 6857 | 3004  | 7763 | 85    |
| H(18)  | 6361 | 4355  | 6907 | 65    |
| H(20)  | 5634 | 7437  | 8182 | 73    |
| H(21)  | 6187 | 9267  | 8486 | 93    |
| H(22)  | 6373 | 10663 | 7634 | 84    |
| H(23)  | 5990 | 10243 | 6447 | 88    |
| H(24)  | 5413 | 8380  | 6130 | 75    |
| H(25A) | 3645 | 9755  | 5147 | 236   |
| H(25B) | 4215 | 10361 | 5801 | 236   |
| H(25C) | 4131 | 10999 | 5058 | 236   |
| H(27A) | 2222 | 12285 | 6264 | 234   |
| H(27B) | 3185 | 12688 | 5811 | 234   |
| H(27C) | 3363 | 11860 | 6471 | 234   |
| H(25D) | 4402 | 10447 | 5610 | 236   |
| H(25E) | 4169 | 11615 | 6011 | 236   |
| H(25F) | 4068 | 11555 | 5171 | 236   |
| H(27D) | 1391 | 11603 | 5633 | 234   |
| H(27E) | 2277 | 12361 | 5289 | 234   |
| H(27F) | 2210 | 12259 | 6127 | 234   |

**APÉNDICE VII. Datos cristalográficos correspondientes al compuesto *trans*-[Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-*p*-H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8)**

Table 1. Crystal data and structure refinement for 118mmd07.

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Identification code               | 118MMD07   |
| Empirical formula                 | C63 H38 F18 O P2 Pd2 S4  |
| Formula weight                    | 1555.91  |
| Temperature                       | 173(2) K   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |
| Crystal system                    | Monoclinic   |
| Space group                       | C 2/c  |
| Unit cell dimensions              | a = 26.501(3) Å    alpha = 90 deg.<br>b = 15.4964(16) Å    beta = 131.4950(10)<br>c = 19.781(2) Å    gamma = 90 deg. |
| deg.                              |  |
| Volume                            | 6084.7(11) Å <sup>3</sup>  |
| Z                                 | 4  |
| Density (calculated)              | 1.698 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Absorption coefficient            | 0.879 mm <sup>-1</sup>   |
| F(000)                            | 3088   |
| Crystal size                      | 0.23 x 0.18 x 0.10 mm  |
| Theta range for data collection   | 1.67 to 25.42 deg.   |
| Index ranges                      | -32<=h<=31, -18<=k<=18, -23<=l<=23   |
| Reflections collected             | 24483  |
| Independent reflections           | 5608 [R(int) = 0.0621]   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents  |
| Max. and min. transmission        | 0.9188 and 0.8207  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>  |
| Data / restraints / parameters    | 5608 / 113 / 471   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.064  |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0507, wR2 = 0.1038  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0724, wR2 = 0.1119  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.742 and -0.447 e.Å <sup>-3</sup>   |

---

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 118mmd07.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|        | x        | y        | z         | $U(\text{eq})$ |
|--------|----------|----------|-----------|----------------|
| Pd(1)  | 837(1)   | 9860(1)  | 1033(1)   | 32(1)          |
| S(1)   | -173(1)  | 9022(1)  | 14(1)     | 34(1)          |
| S(2)   | 1464(1)  | 8708(1)  | 1980(1)   | 57(1)          |
| P(1)   | 1747(1)  | 10732(1) | 1998(1)   | 34(1)          |
| F(1)   | -618(1)  | 7429(2)  | 292(2)    | 53(1)          |
| F(2)   | -1001(2) | 7180(2)  | 1225(2)   | 74(1)          |
| F(3)   | -771(2)  | 10144(2) | 1858(2)   | 65(1)          |
| F(4)   | -347(1)  | 10399(2) | 974(2)    | 49(1)          |
| F(5)   | 815(2)   | 7107(2)  | 1954(3)   | 70(1)          |
| F(6)   | 294(2)   | 5787(2)  | 796(3)    | 97(1)          |
| F(7)   | 889(2)   | 7126(3)  | -716(3)   | 113(2)         |
| F(8)   | 1405(2)  | 8443(2)  | 422(3)    | 83(1)          |
| F(9)   | 267(4)   | 5814(5)  | -600(6)   | 125(4)         |
| F(9B)  | -1118(7) | 8528(10) | 1922(9)   | 143(6)         |
| C(1)   | -448(2)  | 8921(3)  | 622(3)    | 36(1)          |
| C(2)   | -634(2)  | 8107(3)  | 692(3)    | 42(1)          |
| C(3)   | -833(3)  | 7983(4)  | 1176(4)   | 50(1)          |
| C(4)   | -881(3)  | 8658(4)  | 1563(4)   | 56(2)          |
| C(5)   | -715(2)  | 9458(4)  | 1493(3)   | 47(1)          |
| C(6)   | -499(2)  | 9586(3)  | 1031(3)   | 40(1)          |
| C(7)   | 1126(2)  | 7824(3)  | 1238(4)   | 50(1)          |
| C(8)   | 848(3)   | 7122(3)  | 1315(4)   | 56(2)          |
| C(9)   | 580(3)   | 6445(4)  | 711(5)    | 72(2)          |
| C(10)  | 590(3)   | 6448(5)  | 24(5)     | 81(2)          |
| C(11)  | 874(3)   | 7119(5)  | -44(5)    | 79(2)          |
| C(12)  | 1136(3)  | 7797(4)  | 548(5)    | 64(2)          |
| C(13)  | 2040(2)  | 11119(3) | 1444(3)   | 35(1)          |
| C(14)  | 2065(2)  | 10514(3) | 949(3)    | 43(1)          |
| C(15)  | 2331(2)  | 10727(4) | 561(4)    | 51(1)          |
| C(16)  | 2563(3)  | 11557(4) | 657(4)    | 57(2)          |
| C(17)  | 2519(3)  | 12168(4) | 1118(4)   | 57(2)          |
| C(18)  | 2264(2)  | 11954(3) | 1526(3)   | 47(1)          |
| C(19)  | 1593(2)  | 11654(3) | 2404(3)   | 41(1)          |
| C(20)  | 964(3)   | 11796(4) | 2126(4)   | 51(1)          |
| C(21)  | 858(3)   | 12482(4) | 2467(5)   | 73(2)          |
| C(22)  | 1376(4)  | 13019(5) | 3098(5)   | 87(2)          |
| C(23)  | 2006(3)  | 12883(4) | 3386(5)   | 84(2)          |
| C(24)  | 2116(3)  | 12202(4) | 3051(4)   | 63(2)          |
| C(25)  | 2487(2)  | 10240(3) | 3023(3)   | 45(1)          |
| C(26)  | 2980(2)  | 9847(3)  | 3078(4)   | 52(1)          |
| C(27)  | 3522(3)  | 9427(4)  | 3852(4)   | 60(2)          |
| C(28)  | 3580(3)  | 9404(4)  | 4591(4)   | 60(2)          |
| C(29)  | 3107(3)  | 9784(5)  | 4558(4)   | 77(2)          |
| C(30)  | 2552(3)  | 10188(4) | 3775(4)   | 69(2)          |
| C(31)  | -29(16)  | 5021(15) | -2630(20) | 138(7)         |
| C(32)  | 689(18)  | 4860(30) | -2120(30) | 150(10)        |
| C(33)  | -440(20) | 4610(30) | -2470(40) | 141(9)         |
| O(1)   | -347(14) | 5570(20) | -3310(20) | 143(8)         |
| C(31B) | -210(20) | 5050(30) | -2690(30) | 136(8)         |
| C(32B) | 210(40)  | 4380(30) | -2640(60) | 149(11)        |
| C(33B) | -730(30) | 4870(40) | -2650(50) | 135(10)        |
| O(1B)  | -120(30) | 5850(20) | -2810(40) | 130(10)        |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 118mmd07.

---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| Pd(1)-P(1)        | 2.2788(12) |
| Pd(1)-S(2)        | 2.3088(13) |
| Pd(1)-S(1)#1      | 2.3587(12) |
| Pd(1)-S(1)        | 2.4006(11) |
| S(1)-C(1)         | 1.778(5)   |
| S(1)-Pd(1)#1      | 2.3587(12) |
| S(2)-C(7)         | 1.758(6)   |
| P(1)-C(25)        | 1.807(5)   |
| P(1)-C(13)        | 1.812(5)   |
| P(1)-C(19)        | 1.814(5)   |
| F(1)-C(2)         | 1.332(6)   |
| F(2)-C(3)         | 1.347(6)   |
| F(3)-C(5)         | 1.347(6)   |
| F(4)-C(6)         | 1.349(5)   |
| F(5)-C(8)         | 1.327(7)   |
| F(6)-C(9)         | 1.347(7)   |
| F(7)-C(11)        | 1.355(8)   |
| F(8)-C(12)        | 1.344(7)   |
| F(9)-C(10)        | 1.350(9)   |
| F(9B)-C(4)        | 1.235(10)  |
| C(1)-C(6)         | 1.370(7)   |
| C(1)-C(2)         | 1.395(6)   |
| C(2)-C(3)         | 1.380(7)   |
| C(3)-C(4)         | 1.351(8)   |
| C(4)-C(5)         | 1.353(8)   |
| C(5)-C(6)         | 1.378(7)   |
| C(7)-C(8)         | 1.378(7)   |
| C(7)-C(12)        | 1.384(9)   |
| C(8)-C(9)         | 1.381(9)   |
| C(9)-C(10)        | 1.376(10)  |
| C(10)-C(11)       | 1.342(10)  |
| C(11)-C(12)       | 1.370(9)   |
| C(13)-C(18)       | 1.387(6)   |
| C(13)-C(14)       | 1.389(7)   |
| C(14)-C(15)       | 1.384(7)   |
| C(15)-C(16)       | 1.383(7)   |
| C(16)-C(17)       | 1.371(8)   |
| C(17)-C(18)       | 1.394(7)   |
| C(19)-C(20)       | 1.382(7)   |
| C(19)-C(24)       | 1.389(7)   |
| C(20)-C(21)       | 1.384(8)   |
| C(21)-C(22)       | 1.364(9)   |
| C(22)-C(23)       | 1.377(9)   |
| C(23)-C(24)       | 1.377(8)   |
| C(25)-C(26)       | 1.380(7)   |
| C(25)-C(30)       | 1.382(8)   |
| C(26)-C(27)       | 1.385(7)   |
| C(27)-C(28)       | 1.366(8)   |
| C(28)-C(29)       | 1.346(8)   |
| C(29)-C(30)       | 1.391(8)   |
| C(31)-O(1)        | 1.32(3)    |
| C(31)-C(33)       | 1.47(2)    |
| C(31)-C(32)       | 1.47(2)    |
| C(31B)-O(1B)      | 1.32(3)    |
| C(31B)-C(32B)     | 1.47(2)    |
| C(31B)-C(33B)     | 1.47(2)    |
| P(1)-Pd(1)-S(2)   | 89.15(5)   |
| P(1)-Pd(1)-S(1)#1 | 93.37(4)   |
| S(2)-Pd(1)-S(1)#1 | 176.20(5)  |

---

|                    |            |
|--------------------|------------|
| P(1)-Pd(1)-S(1)    | 175.69(4)  |
| S(2)-Pd(1)-S(1)    | 93.81(4)   |
| S(1)#1-Pd(1)-S(1)  | 83.83(4)   |
| C(1)-S(1)-Pd(1)#1  | 104.93(15) |
| C(1)-S(1)-Pd(1)    | 102.00(15) |
| Pd(1)#1-S(1)-Pd(1) | 96.17(4)   |
| C(7)-S(2)-Pd(1)    | 103.30(17) |
| C(25)-P(1)-C(13)   | 103.8(2)   |
| C(25)-P(1)-C(19)   | 103.3(2)   |
|                    |            |
| C(13)-P(1)-C(19)   | 108.7(2)   |
| C(25)-P(1)-Pd(1)   | 116.65(16) |
| C(13)-P(1)-Pd(1)   | 109.26(15) |
| C(19)-P(1)-Pd(1)   | 114.41(16) |
| C(6)-C(1)-C(2)     | 116.3(4)   |
| C(6)-C(1)-S(1)     | 125.3(4)   |
| C(2)-C(1)-S(1)     | 118.4(4)   |
| F(1)-C(2)-C(3)     | 118.7(4)   |
| F(1)-C(2)-C(1)     | 120.2(4)   |
| C(3)-C(2)-C(1)     | 121.1(5)   |
| F(2)-C(3)-C(4)     | 121.1(5)   |
| F(2)-C(3)-C(2)     | 118.3(5)   |
| C(4)-C(3)-C(2)     | 120.6(5)   |
| F(9B)-C(4)-C(3)    | 118.2(9)   |
| F(9B)-C(4)-C(5)    | 122.1(9)   |
| C(3)-C(4)-C(5)     | 119.5(5)   |
| F(3)-C(5)-C(4)     | 120.7(5)   |
| F(3)-C(5)-C(6)     | 119.0(5)   |
| C(4)-C(5)-C(6)     | 120.3(5)   |
| F(4)-C(6)-C(1)     | 120.0(4)   |
| F(4)-C(6)-C(5)     | 117.9(5)   |
| C(1)-C(6)-C(5)     | 122.0(5)   |
| C(8)-C(7)-C(12)    | 116.4(6)   |
| C(8)-C(7)-S(2)     | 122.6(5)   |
| C(12)-C(7)-S(2)    | 121.1(5)   |
| F(5)-C(8)-C(7)     | 119.8(5)   |
| F(5)-C(8)-C(9)     | 119.4(6)   |
| C(7)-C(8)-C(9)     | 120.8(7)   |
| F(6)-C(9)-C(10)    | 120.5(7)   |
| F(6)-C(9)-C(8)     | 118.4(7)   |
|                    |            |
| C(10)-C(9)-C(8)    | 121.0(6)   |
| C(11)-C(10)-F(9)   | 122.0(9)   |
| C(11)-C(10)-C(9)   | 118.7(7)   |
| F(9)-C(10)-C(9)    | 119.0(9)   |
| C(10)-C(11)-F(7)   | 119.1(8)   |
| C(10)-C(11)-C(12)  | 120.6(7)   |
| F(7)-C(11)-C(12)   | 120.3(7)   |
| F(8)-C(12)-C(11)   | 116.3(7)   |
| F(8)-C(12)-C(7)    | 121.2(6)   |
| C(11)-C(12)-C(7)   | 122.4(6)   |
| C(18)-C(13)-C(14)  | 119.7(5)   |
| C(18)-C(13)-P(1)   | 124.0(4)   |
| C(14)-C(13)-P(1)   | 116.3(3)   |
| C(15)-C(14)-C(13)  | 120.7(5)   |
| C(16)-C(15)-C(14)  | 119.2(5)   |
| C(17)-C(16)-C(15)  | 120.6(5)   |
| C(16)-C(17)-C(18)  | 120.5(5)   |
| C(13)-C(18)-C(17)  | 119.3(5)   |
| C(20)-C(19)-C(24)  | 118.2(5)   |
| C(20)-C(19)-P(1)   | 121.0(4)   |
| C(24)-C(19)-P(1)   | 120.6(4)   |
| C(19)-C(20)-C(21)  | 120.6(5)   |

---

|                      |          |
|----------------------|----------|
| C(22)-C(21)-C(20)    | 120.5(6) |
| C(21)-C(22)-C(23)    | 119.6(6) |
| C(24)-C(23)-C(22)    | 120.1(6) |
| C(23)-C(24)-C(19)    | 120.8(5) |
| C(26)-C(25)-C(30)    | 116.9(5) |
| C(26)-C(25)-P(1)     | 122.8(4) |
| C(30)-C(25)-P(1)     | 120.2(4) |
| C(25)-C(26)-C(27)    | 122.0(5) |
| C(28)-C(27)-C(26)    | 119.6(5) |
| C(29)-C(28)-C(27)    | 119.7(5) |
| C(28)-C(29)-C(30)    | 121.0(6) |
| C(25)-C(30)-C(29)    | 120.8(6) |
| O(1)-C(31)-C(33)     | 116(2)   |
| O(1)-C(31)-C(32)     | 118(2)   |
| C(33)-C(31)-C(32)    | 126(3)   |
| O(1B)-C(31B)-C(32B)  | 118(2)   |
| O(1B)-C(31B)-C(33B)  | 117(2)   |
| C(32B)-C(31B)-C(33B) | 125(3)   |

---

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

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 118mmd07. 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)  | 18(1)   | 34(1)   | 35(1)   | 6(1)    | 14(1)   | -2(1)   |
| S(1)   | 22(1)   | 34(1)   | 38(1)   | 6(1)    | 17(1)   | 0(1)    |
| S(2)   | 36(1)   | 39(1)   | 47(1)   | 12(1)   | 7(1)    | -3(1)   |
| P(1)   | 20(1)   | 40(1)   | 36(1)   | 4(1)    | 16(1)   | -1(1)   |
| F(1)   | 45(2)   | 37(2)   | 72(2)   | 1(2)    | 37(2)   | -7(1)   |
| F(2)   | 77(2)   | 62(2)   | 95(3)   | 10(2)   | 62(2)   | -20(2)  |
| F(3)   | 58(2)   | 79(2)   | 67(2)   | -14(2)  | 46(2)   | -6(2)   |
| F(4)   | 46(2)   | 43(2)   | 61(2)   | -3(1)   | 37(2)   | -5(1)   |
| F(5)   | 64(2)   | 53(2)   | 83(3)   | 7(2)    | 45(2)   | -8(2)   |
| F(6)   | 81(3)   | 57(2)   | 148(4)  | -26(2)  | 74(3)   | -22(2)  |
| F(7)   | 103(3)  | 138(4)  | 111(4)  | 4(3)    | 76(3)   | 36(3)   |
| F(8)   | 73(2)   | 75(2)   | 104(3)  | 28(2)   | 60(2)   | 17(2)   |
| F(9)   | 89(6)   | 93(6)   | 159(8)  | -31(5)  | 68(6)   | -1(4)   |
| F(9B)  | 153(13) | 188(15) | 142(12) | -16(10) | 122(11) | -42(10) |
| C(1)   | 18(2)   | 41(3)   | 37(3)   | 4(2)    | 14(2)   | -5(2)   |
| C(2)   | 24(2)   | 48(3)   | 43(3)   | 3(2)    | 18(2)   | -4(2)   |
| C(3)   | 37(3)   | 52(3)   | 54(4)   | 8(3)    | 27(3)   | -9(2)   |
| C(4)   | 41(3)   | 79(4)   | 52(4)   | 10(3)   | 32(3)   | -9(3)   |
| C(5)   | 30(3)   | 63(4)   | 41(3)   | -1(3)   | 21(3)   | -3(2)   |
| C(6)   | 24(2)   | 42(3)   | 41(3)   | 6(2)    | 16(2)   | -4(2)   |
| C(7)   | 27(3)   | 44(3)   | 56(4)   | 10(3)   | 18(3)   | 10(2)   |
| C(8)   | 31(3)   | 43(3)   | 70(4)   | 3(3)    | 23(3)   | -2(2)   |
| C(9)   | 41(3)   | 43(4)   | 104(6)  | -7(4)   | 36(4)   | -4(3)   |
| C(10)  | 53(4)   | 70(5)   | 86(6)   | -28(4)  | 32(4)   | 5(3)    |
| C(11)  | 52(4)   | 92(6)   | 96(6)   | 10(5)   | 50(4)   | 25(4)   |
| C(12)  | 34(3)   | 55(4)   | 80(5)   | 9(3)    | 29(3)   | 13(3)   |
| C(13)  | 16(2)   | 44(3)   | 35(3)   | 5(2)    | 12(2)   | -2(2)   |
| C(14)  | 32(3)   | 48(3)   | 48(3)   | 2(2)    | 26(3)   | -5(2)   |
| C(15)  | 40(3)   | 67(4)   | 51(3)   | -2(3)   | 32(3)   | -3(3)   |
| C(16)  | 45(3)   | 82(4)   | 47(3)   | 2(3)    | 32(3)   | -21(3)  |
| C(17)  | 51(3)   | 60(4)   | 46(3)   | 3(3)    | 27(3)   | -22(3)  |
| C(18)  | 38(3)   | 52(3)   | 38(3)   | 4(2)    | 21(3)   | -9(2)   |
| C(19)  | 30(3)   | 51(3)   | 41(3)   | 2(2)    | 23(2)   | -2(2)   |
| C(20)  | 31(3)   | 60(3)   | 50(3)   | -4(3)   | 23(3)   | 0(2)    |
| C(21)  | 46(4)   | 85(5)   | 88(5)   | -21(4)  | 44(4)   | -3(3)   |
| C(22)  | 77(5)   | 83(5)   | 109(6)  | -41(4)  | 66(5)   | -15(4)  |
| C(23)  | 64(4)   | 87(5)   | 101(6)  | -54(4)  | 55(4)   | -36(4)  |
| C(24)  | 38(3)   | 80(4)   | 68(4)   | -28(3)  | 34(3)   | -16(3)  |
| C(25)  | 33(3)   | 49(3)   | 40(3)   | 8(2)    | 18(2)   | -7(2)   |
| C(26)  | 34(3)   | 65(3)   | 36(3)   | 4(3)    | 14(3)   | 8(3)    |
| C(27)  | 42(3)   | 67(4)   | 56(4)   | 8(3)    | 27(3)   | 16(3)   |
| C(28)  | 33(3)   | 62(4)   | 54(4)   | 19(3)   | 15(3)   | 2(3)    |
| C(29)  | 57(4)   | 125(6)  | 56(4)   | 35(4)   | 40(4)   | 18(4)   |
| C(30)  | 39(3)   | 107(5)  | 59(4)   | 32(4)   | 31(3)   | 15(3)   |
| C(31)  | 174(17) | 101(11) | 140(16) | 54(11)  | 104(16) | 54(12)  |
| C(32)  | 172(18) | 106(16) | 160(20) | 55(16)  | 102(18) | 51(14)  |
| C(33)  | 180(20) | 100(15) | 137(18) | 54(13)  | 100(18) | 45(15)  |
| O(1)   | 180(18) | 117(13) | 132(17) | 56(12)  | 103(16) | 53(12)  |
| C(31B) | 173(18) | 102(10) | 139(16) | 56(11)  | 107(17) | 48(12)  |
| C(32B) | 170(20) | 106(13) | 152(19) | 52(15)  | 102(18) | 54(14)  |
| C(33B) | 180(20) | 104(17) | 130(20) | 58(16)  | 105(19) | 39(16)  |
| O(1B)  | 170(19) | 103(11) | 140(20) | 56(13)  | 112(18) | 48(13)  |

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 118mmd07.

|        | x     | y     | z     | U(eq) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| H(4A)  | -1031 | 8571  | 1882  | 67    |
| H(10)  | 400   | 5983  | -393  | 97    |
| H(14)  | 1899  | 9947  | 877   | 51    |
| H(15)  | 2354  | 10308 | 231   | 61    |
| H(16)  | 2754  | 11705 | 402   | 68    |
| H(17)  | 2664  | 12742 | 1159  | 68    |
| H(18)  | 2245  | 12374 | 1858  | 56    |
| H(20)  | 602   | 11420 | 1697  | 61    |
| H(21)  | 422   | 12580 | 2260  | 88    |
| H(22)  | 1302  | 13483 | 3337  | 104   |
| H(23)  | 2366  | 13261 | 3818  | 100   |
| H(24)  | 2554  | 12106 | 3263  | 75    |
| H(26)  | 2946  | 9865  | 2569  | 63    |
| H(27)  | 3852  | 9156  | 3869  | 72    |
| H(28)  | 3952  | 9121  | 5126  | 72    |
| H(29)  | 3153  | 9776  | 5077  | 93    |
| H(30)  | 2215  | 10431 | 3758  | 83    |
| H(32A) | 833   | 5202  | -2385 | 226   |
| H(32B) | 761   | 4249  | -2145 | 226   |
| H(32C) | 953   | 5038  | -1489 | 226   |
| H(33A) | -888  | 4883  | -2854 | 212   |
| H(33B) | -223  | 4692  | -1832 | 212   |
| H(33C) | -487  | 3997  | -2603 | 212   |
| H(32D) | 530   | 4653  | -2670 | 223   |
| H(32E) | -74   | 3973  | -3138 | 223   |
| H(32F) | 465   | 4071  | -2063 | 223   |
| H(33D) | -933  | 5419  | -2682 | 203   |
| H(33E) | -526  | 4585  | -2074 | 203   |
| H(33F) | -1079 | 4500  | -3150 | 203   |

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 118mmd07.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

|        | x        | y        | z         | U(eq)   |
|--------|----------|----------|-----------|---------|
| Pd(1)  | 837(1)   | 9860(1)  | 1033(1)   | 32(1)   |
| S(1)   | -173(1)  | 9022(1)  | 14(1)     | 34(1)   |
| S(2)   | 1464(1)  | 8708(1)  | 1980(1)   | 57(1)   |
| P(1)   | 1747(1)  | 10732(1) | 1998(1)   | 34(1)   |
| F(1)   | -618(1)  | 7429(2)  | 292(2)    | 53(1)   |
| F(2)   | -1001(2) | 7180(2)  | 1225(2)   | 74(1)   |
| F(3)   | -771(2)  | 10144(2) | 1858(2)   | 65(1)   |
| F(4)   | -347(1)  | 10399(2) | 974(2)    | 49(1)   |
| F(5)   | 815(2)   | 7107(2)  | 1954(3)   | 70(1)   |
| F(6)   | 294(2)   | 5787(2)  | 796(3)    | 97(1)   |
| F(7)   | 889(2)   | 7126(3)  | -716(3)   | 113(2)  |
| F(8)   | 1405(2)  | 8443(2)  | 422(3)    | 83(1)   |
| F(9)   | 267(4)   | 5814(5)  | -600(6)   | 125(4)  |
| F(9B)  | -1118(7) | 8528(10) | 1922(9)   | 143(6)  |
| C(1)   | -448(2)  | 8921(3)  | 622(3)    | 36(1)   |
| C(2)   | -634(2)  | 8107(3)  | 692(3)    | 42(1)   |
| C(3)   | -833(3)  | 7983(4)  | 1176(4)   | 50(1)   |
| C(4)   | -881(3)  | 8658(4)  | 1563(4)   | 56(2)   |
| C(5)   | -715(2)  | 9458(4)  | 1493(3)   | 47(1)   |
| C(6)   | -499(2)  | 9586(3)  | 1031(3)   | 40(1)   |
| C(7)   | 1126(2)  | 7824(3)  | 1238(4)   | 50(1)   |
| C(8)   | 848(3)   | 7122(3)  | 1315(4)   | 56(2)   |
| C(9)   | 580(3)   | 6445(4)  | 711(5)    | 72(2)   |
| C(10)  | 590(3)   | 6448(5)  | 24(5)     | 81(2)   |
| C(11)  | 874(3)   | 7119(5)  | -44(5)    | 79(2)   |
| C(12)  | 1136(3)  | 7797(4)  | 548(5)    | 64(2)   |
| C(13)  | 2040(2)  | 11119(3) | 1444(3)   | 35(1)   |
| C(14)  | 2065(2)  | 10514(3) | 949(3)    | 43(1)   |
| C(15)  | 2331(2)  | 10727(4) | 561(4)    | 51(1)   |
| C(16)  | 2563(3)  | 11557(4) | 657(4)    | 57(2)   |
| C(17)  | 2519(3)  | 12168(4) | 1118(4)   | 57(2)   |
| C(18)  | 2264(2)  | 11954(3) | 1526(3)   | 47(1)   |
| C(19)  | 1593(2)  | 11654(3) | 2404(3)   | 41(1)   |
| C(20)  | 964(3)   | 11796(4) | 2126(4)   | 51(1)   |
| C(21)  | 858(3)   | 12482(4) | 2467(5)   | 73(2)   |
| C(22)  | 1376(4)  | 13019(5) | 3098(5)   | 87(2)   |
| C(23)  | 2006(3)  | 12883(4) | 3386(5)   | 84(2)   |
| C(24)  | 2116(3)  | 12202(4) | 3051(4)   | 63(2)   |
| C(25)  | 2487(2)  | 10240(3) | 3023(3)   | 45(1)   |
| C(26)  | 2980(2)  | 9847(3)  | 3078(4)   | 52(1)   |
| C(27)  | 3522(3)  | 9427(4)  | 3852(4)   | 60(2)   |
| C(28)  | 3580(3)  | 9404(4)  | 4591(4)   | 60(2)   |
| C(29)  | 3107(3)  | 9784(5)  | 4558(4)   | 77(2)   |
| C(30)  | 2552(3)  | 10188(4) | 3775(4)   | 69(2)   |
| C(31)  | -29(16)  | 5021(15) | -2630(20) | 138(7)  |
| C(32)  | 689(18)  | 4860(30) | -2120(30) | 150(10) |
| C(33)  | -440(20) | 4610(30) | -2470(40) | 141(9)  |
| O(1)   | -347(14) | 5570(20) | -3310(20) | 143(8)  |
| C(31B) | -210(20) | 5050(30) | -2690(30) | 136(8)  |
| C(32B) | 210(40)  | 4380(30) | -2640(60) | 149(11) |
| C(33B) | -730(30) | 4870(40) | -2650(50) | 135(10) |
| O(1B)  | -120(30) | 5850(20) | -2810(40) | 130(10) |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 118mmd07.

---

|                   |            |
|-------------------|------------|
| Pd(1)-P(1)        | 2.2788(12) |
| Pd(1)-S(2)        | 2.3088(13) |
| Pd(1)-S(1)#1      | 2.3587(12) |
| Pd(1)-S(1)        | 2.4006(11) |
| S(1)-C(1)         | 1.778(5)   |
| S(1)-Pd(1)#1      | 2.3587(12) |
| S(2)-C(7)         | 1.758(6)   |
| P(1)-C(25)        | 1.807(5)   |
| P(1)-C(13)        | 1.812(5)   |
| P(1)-C(19)        | 1.814(5)   |
| F(1)-C(2)         | 1.332(6)   |
| F(2)-C(3)         | 1.347(6)   |
| F(3)-C(5)         | 1.347(6)   |
| F(4)-C(6)         | 1.349(5)   |
| F(5)-C(8)         | 1.327(7)   |
| F(6)-C(9)         | 1.347(7)   |
| F(7)-C(11)        | 1.355(8)   |
| F(8)-C(12)        | 1.344(7)   |
| F(9)-C(10)        | 1.350(9)   |
| F(9B)-C(4)        | 1.235(10)  |
| C(1)-C(6)         | 1.370(7)   |
| C(1)-C(2)         | 1.395(6)   |
| C(2)-C(3)         | 1.380(7)   |
| C(3)-C(4)         | 1.351(8)   |
| C(4)-C(5)         | 1.353(8)   |
| C(5)-C(6)         | 1.378(7)   |
| C(7)-C(8)         | 1.378(7)   |
| C(7)-C(12)        | 1.384(9)   |
| C(8)-C(9)         | 1.381(9)   |
| C(9)-C(10)        | 1.376(10)  |
| C(10)-C(11)       | 1.342(10)  |
| C(11)-C(12)       | 1.370(9)   |
| C(13)-C(18)       | 1.387(6)   |
| C(13)-C(14)       | 1.389(7)   |
| C(14)-C(15)       | 1.384(7)   |
| C(15)-C(16)       | 1.383(7)   |
| C(16)-C(17)       | 1.371(8)   |
| C(17)-C(18)       | 1.394(7)   |
| C(19)-C(20)       | 1.382(7)   |
| C(19)-C(24)       | 1.389(7)   |
| C(20)-C(21)       | 1.384(8)   |
| C(21)-C(22)       | 1.364(9)   |
| C(22)-C(23)       | 1.377(9)   |
| C(23)-C(24)       | 1.377(8)   |
| C(25)-C(26)       | 1.380(7)   |
| C(25)-C(30)       | 1.382(8)   |
| C(26)-C(27)       | 1.385(7)   |
| C(27)-C(28)       | 1.366(8)   |
| C(28)-C(29)       | 1.346(8)   |
| C(29)-C(30)       | 1.391(8)   |
| C(31)-O(1)        | 1.32(3)    |
| C(31)-C(33)       | 1.47(2)    |
| C(31)-C(32)       | 1.47(2)    |
| C(31B)-O(1B)      | 1.32(3)    |
| C(31B)-C(32B)     | 1.47(2)    |
| C(31B)-C(33B)     | 1.47(2)    |
| P(1)-Pd(1)-S(2)   | 89.15(5)   |
| P(1)-Pd(1)-S(1)#1 | 93.37(4)   |
| S(2)-Pd(1)-S(1)#1 | 176.20(5)  |

---

|                    |            |
|--------------------|------------|
| P(1)-Pd(1)-S(1)    | 175.69(4)  |
| S(2)-Pd(1)-S(1)    | 93.81(4)   |
| S(1)#1-Pd(1)-S(1)  | 83.83(4)   |
| C(1)-S(1)-Pd(1)#1  | 104.93(15) |
| C(1)-S(1)-Pd(1)    | 102.00(15) |
| Pd(1)#1-S(1)-Pd(1) | 96.17(4)   |
| C(7)-S(2)-Pd(1)    | 103.30(17) |
| C(25)-P(1)-C(13)   | 103.8(2)   |
| C(25)-P(1)-C(19)   | 103.3(2)   |
|                    |            |
| C(13)-P(1)-C(19)   | 108.7(2)   |
| C(25)-P(1)-Pd(1)   | 116.65(16) |
| C(13)-P(1)-Pd(1)   | 109.26(15) |
| C(19)-P(1)-Pd(1)   | 114.41(16) |
| C(6)-C(1)-C(2)     | 116.3(4)   |
| C(6)-C(1)-S(1)     | 125.3(4)   |
| C(2)-C(1)-S(1)     | 118.4(4)   |
| F(1)-C(2)-C(3)     | 118.7(4)   |
| F(1)-C(2)-C(1)     | 120.2(4)   |
| C(3)-C(2)-C(1)     | 121.1(5)   |
| F(2)-C(3)-C(4)     | 121.1(5)   |
| F(2)-C(3)-C(2)     | 118.3(5)   |
| C(4)-C(3)-C(2)     | 120.6(5)   |
| F(9B)-C(4)-C(3)    | 118.2(9)   |
| F(9B)-C(4)-C(5)    | 122.1(9)   |
| C(3)-C(4)-C(5)     | 119.5(5)   |
| F(3)-C(5)-C(4)     | 120.7(5)   |
| F(3)-C(5)-C(6)     | 119.0(5)   |
| C(4)-C(5)-C(6)     | 120.3(5)   |
| F(4)-C(6)-C(1)     | 120.0(4)   |
| F(4)-C(6)-C(5)     | 117.9(5)   |
| C(1)-C(6)-C(5)     | 122.0(5)   |
| C(8)-C(7)-C(12)    | 116.4(6)   |
| C(8)-C(7)-S(2)     | 122.6(5)   |
| C(12)-C(7)-S(2)    | 121.1(5)   |
| F(5)-C(8)-C(7)     | 119.8(5)   |
| F(5)-C(8)-C(9)     | 119.4(6)   |
| C(7)-C(8)-C(9)     | 120.8(7)   |
| F(6)-C(9)-C(10)    | 120.5(7)   |
| F(6)-C(9)-C(8)     | 118.4(7)   |
|                    |            |
| C(10)-C(9)-C(8)    | 121.0(6)   |
| C(11)-C(10)-F(9)   | 122.0(9)   |
| C(11)-C(10)-C(9)   | 118.7(7)   |
| F(9)-C(10)-C(9)    | 119.0(9)   |
| C(10)-C(11)-F(7)   | 119.1(8)   |
| C(10)-C(11)-C(12)  | 120.6(7)   |
| F(7)-C(11)-C(12)   | 120.3(7)   |
| F(8)-C(12)-C(11)   | 116.3(7)   |
| F(8)-C(12)-C(7)    | 121.2(6)   |
| C(11)-C(12)-C(7)   | 122.4(6)   |
| C(18)-C(13)-C(14)  | 119.7(5)   |
| C(18)-C(13)-P(1)   | 124.0(4)   |
| C(14)-C(13)-P(1)   | 116.3(3)   |
| C(15)-C(14)-C(13)  | 120.7(5)   |
| C(16)-C(15)-C(14)  | 119.2(5)   |
| C(17)-C(16)-C(15)  | 120.6(5)   |
| C(16)-C(17)-C(18)  | 120.5(5)   |
| C(13)-C(18)-C(17)  | 119.3(5)   |
| C(20)-C(19)-C(24)  | 118.2(5)   |
| C(20)-C(19)-P(1)   | 121.0(4)   |
| C(24)-C(19)-P(1)   | 120.6(4)   |
| C(19)-C(20)-C(21)  | 120.6(5)   |

---

|                      |          |
|----------------------|----------|
| C(22)-C(21)-C(20)    | 120.5(6) |
| C(21)-C(22)-C(23)    | 119.6(6) |
| C(24)-C(23)-C(22)    | 120.1(6) |
| C(23)-C(24)-C(19)    | 120.8(5) |
| C(26)-C(25)-C(30)    | 116.9(5) |
| C(26)-C(25)-P(1)     | 122.8(4) |
| C(30)-C(25)-P(1)     | 120.2(4) |
| C(25)-C(26)-C(27)    | 122.0(5) |
| C(28)-C(27)-C(26)    | 119.6(5) |
| C(29)-C(28)-C(27)    | 119.7(5) |
| C(28)-C(29)-C(30)    | 121.0(6) |
| C(25)-C(30)-C(29)    | 120.8(6) |
| O(1)-C(31)-C(33)     | 116(2)   |
| O(1)-C(31)-C(32)     | 118(2)   |
| C(33)-C(31)-C(32)    | 126(3)   |
| O(1B)-C(31B)-C(32B)  | 118(2)   |
| O(1B)-C(31B)-C(33B)  | 117(2)   |
| C(32B)-C(31B)-C(33B) | 125(3)   |

---

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

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 118mmd07. 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)  | 18(1)   | 34(1)   | 35(1)   | 6(1)    | 14(1)   | -2(1)   |
| S(1)   | 22(1)   | 34(1)   | 38(1)   | 6(1)    | 17(1)   | 0(1)    |
| S(2)   | 36(1)   | 39(1)   | 47(1)   | 12(1)   | 7(1)    | -3(1)   |
| P(1)   | 20(1)   | 40(1)   | 36(1)   | 4(1)    | 16(1)   | -1(1)   |
| F(1)   | 45(2)   | 37(2)   | 72(2)   | 1(2)    | 37(2)   | -7(1)   |
| F(2)   | 77(2)   | 62(2)   | 95(3)   | 10(2)   | 62(2)   | -20(2)  |
| F(3)   | 58(2)   | 79(2)   | 67(2)   | -14(2)  | 46(2)   | -6(2)   |
| F(4)   | 46(2)   | 43(2)   | 61(2)   | -3(1)   | 37(2)   | -5(1)   |
| F(5)   | 64(2)   | 53(2)   | 83(3)   | 7(2)    | 45(2)   | -8(2)   |
| F(6)   | 81(3)   | 57(2)   | 148(4)  | -26(2)  | 74(3)   | -22(2)  |
| F(7)   | 103(3)  | 138(4)  | 111(4)  | 4(3)    | 76(3)   | 36(3)   |
| F(8)   | 73(2)   | 75(2)   | 104(3)  | 28(2)   | 60(2)   | 17(2)   |
| F(9)   | 89(6)   | 93(6)   | 159(8)  | -31(5)  | 68(6)   | -1(4)   |
| F(9B)  | 153(13) | 188(15) | 142(12) | -16(10) | 122(11) | -42(10) |
| C(1)   | 18(2)   | 41(3)   | 37(3)   | 4(2)    | 14(2)   | -5(2)   |
| C(2)   | 24(2)   | 48(3)   | 43(3)   | 3(2)    | 18(2)   | -4(2)   |
| C(3)   | 37(3)   | 52(3)   | 54(4)   | 8(3)    | 27(3)   | -9(2)   |
| C(4)   | 41(3)   | 79(4)   | 52(4)   | 10(3)   | 32(3)   | -9(3)   |
| C(5)   | 30(3)   | 63(4)   | 41(3)   | -1(3)   | 21(3)   | -3(2)   |
| C(6)   | 24(2)   | 42(3)   | 41(3)   | 6(2)    | 16(2)   | -4(2)   |
| C(7)   | 27(3)   | 44(3)   | 56(4)   | 10(3)   | 18(3)   | 10(2)   |
| C(8)   | 31(3)   | 43(3)   | 70(4)   | 3(3)    | 23(3)   | -2(2)   |
| C(9)   | 41(3)   | 43(4)   | 104(6)  | -7(4)   | 36(4)   | -4(3)   |
| C(10)  | 53(4)   | 70(5)   | 86(6)   | -28(4)  | 32(4)   | 5(3)    |
| C(11)  | 52(4)   | 92(6)   | 96(6)   | 10(5)   | 50(4)   | 25(4)   |
| C(12)  | 34(3)   | 55(4)   | 80(5)   | 9(3)    | 29(3)   | 13(3)   |
| C(13)  | 16(2)   | 44(3)   | 35(3)   | 5(2)    | 12(2)   | -2(2)   |
| C(14)  | 32(3)   | 48(3)   | 48(3)   | 2(2)    | 26(3)   | -5(2)   |
| C(15)  | 40(3)   | 67(4)   | 51(3)   | -2(3)   | 32(3)   | -3(3)   |
| C(16)  | 45(3)   | 82(4)   | 47(3)   | 2(3)    | 32(3)   | -21(3)  |
| C(17)  | 51(3)   | 60(4)   | 46(3)   | 3(3)    | 27(3)   | -22(3)  |
| C(18)  | 38(3)   | 52(3)   | 38(3)   | 4(2)    | 21(3)   | -9(2)   |
| C(19)  | 30(3)   | 51(3)   | 41(3)   | 2(2)    | 23(2)   | -2(2)   |
| C(20)  | 31(3)   | 60(3)   | 50(3)   | -4(3)   | 23(3)   | 0(2)    |
| C(21)  | 46(4)   | 85(5)   | 88(5)   | -21(4)  | 44(4)   | -3(3)   |
| C(22)  | 77(5)   | 83(5)   | 109(6)  | -41(4)  | 66(5)   | -15(4)  |
| C(23)  | 64(4)   | 87(5)   | 101(6)  | -54(4)  | 55(4)   | -36(4)  |
| C(24)  | 38(3)   | 80(4)   | 68(4)   | -28(3)  | 34(3)   | -16(3)  |
| C(25)  | 33(3)   | 49(3)   | 40(3)   | 8(2)    | 18(2)   | -7(2)   |
| C(26)  | 34(3)   | 65(3)   | 36(3)   | 4(3)    | 14(3)   | 8(3)    |
| C(27)  | 42(3)   | 67(4)   | 56(4)   | 8(3)    | 27(3)   | 16(3)   |
| C(28)  | 33(3)   | 62(4)   | 54(4)   | 19(3)   | 15(3)   | 2(3)    |
| C(29)  | 57(4)   | 125(6)  | 56(4)   | 35(4)   | 40(4)   | 18(4)   |
| C(30)  | 39(3)   | 107(5)  | 59(4)   | 32(4)   | 31(3)   | 15(3)   |
| C(31)  | 174(17) | 101(11) | 140(16) | 54(11)  | 104(16) | 54(12)  |
| C(32)  | 172(18) | 106(16) | 160(20) | 55(16)  | 102(18) | 51(14)  |
| C(33)  | 180(20) | 100(15) | 137(18) | 54(13)  | 100(18) | 45(15)  |
| O(1)   | 180(18) | 117(13) | 132(17) | 56(12)  | 103(16) | 53(12)  |
| C(31B) | 173(18) | 102(10) | 139(16) | 56(11)  | 107(17) | 48(12)  |
| C(32B) | 170(20) | 106(13) | 152(19) | 52(15)  | 102(18) | 54(14)  |
| C(33B) | 180(20) | 104(17) | 130(20) | 58(16)  | 105(19) | 39(16)  |
| O(1B)  | 170(19) | 103(11) | 140(20) | 56(13)  | 112(18) | 48(13)  |

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 118mmd07.

---

|        | x     | y     | z     | U(eq) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| H(4A)  | -1031 | 8571  | 1882  | 67    |
| H(10)  | 400   | 5983  | -393  | 97    |
| H(14)  | 1899  | 9947  | 877   | 51    |
| H(15)  | 2354  | 10308 | 231   | 61    |
| H(16)  | 2754  | 11705 | 402   | 68    |
| H(17)  | 2664  | 12742 | 1159  | 68    |
| H(18)  | 2245  | 12374 | 1858  | 56    |
| H(20)  | 602   | 11420 | 1697  | 61    |
| H(21)  | 422   | 12580 | 2260  | 88    |
| H(22)  | 1302  | 13483 | 3337  | 104   |
| H(23)  | 2366  | 13261 | 3818  | 100   |
| H(24)  | 2554  | 12106 | 3263  | 75    |
| H(26)  | 2946  | 9865  | 2569  | 63    |
| H(27)  | 3852  | 9156  | 3869  | 72    |
| H(28)  | 3952  | 9121  | 5126  | 72    |
| H(29)  | 3153  | 9776  | 5077  | 93    |
| H(30)  | 2215  | 10431 | 3758  | 83    |
| H(32A) | 833   | 5202  | -2385 | 226   |
| H(32B) | 761   | 4249  | -2145 | 226   |
| H(32C) | 953   | 5038  | -1489 | 226   |
| H(33A) | -888  | 4883  | -2854 | 212   |
| H(33B) | -223  | 4692  | -1832 | 212   |
| H(33C) | -487  | 3997  | -2603 | 212   |
| H(32D) | 530   | 4653  | -2670 | 223   |
| H(32E) | -74   | 3973  | -3138 | 223   |
| H(32F) | 465   | 4071  | -2063 | 223   |
| H(33D) | -933  | 5419  | -2682 | 203   |
| H(33E) | -526  | 4585  | -2074 | 203   |
| H(33F) | -1079 | 4500  | -3150 | 203   |

---