



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

CATALISIS ASISTIDA POR LIGANTES  
DERIVADOS DE LA 2,3-BIS  
(BROMOMETIL) QUINOXALINA Y  
TIOLATOS FLUORADOS

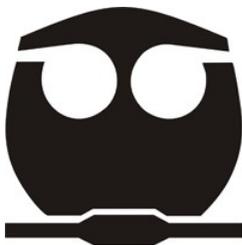
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C A

P R E S E N T A

ANA ISABEL LINCOLN STRANGE CASTRO



MÉXICO DF

AÑO 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

**VOCAL:** Profesor: José Manuel Méndez Stivalet

**SECRETARIO:** Profesor: David Morales Morales

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Margarita Chávez Martínez

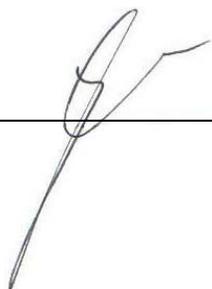
**2° SUPLENTE:** Profesor: Rosa Isela del Villar Morales

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

## **ASESOR DEL TEMA:**

DR. DAVID MORALES MORALES



---

## **SUSTENTANTE:**

ANA ISABEL LINCOLN STRANGE CASTRO



---

El presente trabajo lo dedico:  
a mi abuelo Carlos Castro Mora.



Yo no estudio para escribir, ni menos para enseñar,  
que fuera en mí desmedida soberbia,  
sino sólo por ver si con estudiar ignoro menos.  
Sor Juana Inés de la Cruz

Doy gracias...

A Dios por haberme dado la vida, el entendimiento, mi familia.

A mi papá, por enseñarme el gusto por la cultura y las artes, por su cariño.

A mi mamá, por ella he llegado a ser lo que soy en el presente, no me puedo imaginar lo que sería de mí, sin ti, ¡mi grillito de la suerte!

A mis hermanos: Guille, Carlos, Tere, Rocío y Dulce María, saben que los necesito para mantenerme cuerda, por hacerme reír, llorar... gracias simplemente por acompañarme, por ser mis amigos.

Al Q e Ing. Q Arturo Pozos, por su valiosa ayuda en la interpretación de los resultados de este trabajo, por ser mi compañero, por el tiempo que hemos compartido.

Al Dr. David Morales Morales, por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente, por su asesoría y orientación, por confiar en mi.

A la M. en C. Fabiola Estudiante Negrete, por el respaldo, asesoría técnica y emocional que me brindaste a lo largo del desarrollo de este proyecto.

A todas las religiosas y al Padre Reyes Muñoz Tonix, por la educación que recibí de ellos y por demostrarme que la fe y la ciencia pueden coexistir.

A la Sra. Josefina Anaya Mireles, por ser parte activa en mi formación como persona, por la asistencia que me brindó, sin la cual no hubiera sido posible la continuidad de mis estudios.

A mis compañeras de trabajo: Alicia, Rosita, Neri, (entre otros más) por su cariño, compañerismo, complicidad, gracias a ustedes puede realizar mi trabajo y disfrutarlo mucho.

A todos mis compañeros y amigos: Ariadna, Miriam, Sandra, Jerry, Javier, Joaquín, Aracelí, Margarita y en especial a Diego y Samuel, por que todos ustedes han estado presentes, brindándome su amistad, cariño y confianza.

Doy gracias al CONACYT por la beca  
otorgada

A1.	PORTADA
A2.	INDICE
A3.	ANTECEDENTES
A4.	INTRODUCCIÓN
A5.	CARACTERIZACIÓN. ASPECTOS GENERALES
A6.	CARACTERIZACIÓN LIGANTE L1
A7.	CARACTERIZACIÓN LIGANTE L2
A8.	CARACTERIZACIÓN LIGANTE L3
A9.	CARACTERIZACIÓN LIGANTE L4
A10.	CARACTERIZACIÓN LIGANTE L5
A11.	CARACTERIZACIÓN LIGANTE L6
A12.	CARACTERIZACIÓN LIGANTE L7
A13.	EVALUACIÓN CATALITICA
A14.	CONCLUSIONES
A15.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL
A16.	ANEXO 1
A17.	ANEXO 2

Índice de esquemas	VI
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	IX
Símbolos y abreviaturas	X
Estructura de los ligantes propuestos	XI

## Capítulo I: Antecedentes

1.1 Resumen	1
1.2 Hipótesis	1
1.3 Objetivos generales	2
1.4 Objetivos particulares	3

## Capítulo II: Introducción

2.1 Las Quinoxalinas, aspectos generales	4
2.2 Ligantes con azufre y hemilabilidad	6
2.3 Catálisis	7
2.4 Reacciones de acoplamiento cruzado	9
2.5 Reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura	11

---

### Capítulo III: Caracterización

3.1 Caracterización de los ligantes tioéter fluorados derivados de la 2,3-Bis (bromometil) quinoxalina. Aspectos generales	14
3.1.1 Espectroscopía de IR	15
3.1.2 Espectrometría de Masas en modo de IE <sup>+</sup>	15
3.1.3 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H	17
3.1.4 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C	19
3.1.5 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>19</sup> F	21
3.1.6 Difracción de Rayos X	22
3.2 Caracterización del ligante <b>L1</b>	
3.2.1 Espectrometría de Masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L1</b>	24
3.2.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el ligante <b>L1</b>	26
3.2.3 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el ligante <b>L1</b>	28
3.2.4 Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el ligante <b>L1</b>	30
3.2.5 Difracción de Rayos X, para el ligante <b>L1</b>	31
3.3 Caracterización del ligante <b>L2</b>	
3.3.1 Espectrometría de Masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L2</b>	34
3.3.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el <b>L2</b>	36
3.3.3 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el <b>L2</b>	38
3.3.4 Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el <b>L2</b>	40
3.3.5 Difracción de Rayos X para el ligante <b>L2</b>	41

---

3.4 Caracterización del ligante <b>L3</b>	
3.4.1 Espectrometría de Masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L3</b>	44
3.4.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el <b>L3</b>	46
3.4.3 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el <b>L3</b>	48
3.4.4 Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el <b>L3</b>	50
3.4.5 Difracción de Rayos X para el ligante <b>L3</b>	51
3.5 Caracterización del ligante <b>L4</b>	
3.5.1 Espectrometría de Masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L4</b>	54
3.5.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el <b>L4</b>	56
3.5.3 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el <b>L4</b>	58
3.5.4 Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el <b>L4</b>	60
3.6 Caracterización del ligante <b>L5</b>	
3.6.1 Espectrometría de Masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L5</b>	62
3.6.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el ligante <b>L5</b>	64
3.6.3 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el ligante <b>L5</b>	66
3.6.4 Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el ligante <b>L5</b>	68
3.6.5 Difracción de Rayos X para el ligante <b>L5</b>	70
3.7 Caracterización del ligante <b>L6</b>	
3.7.1 Espectrometría de Masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L6</b>	74
3.7.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el ligante <b>L6</b>	75

---

3.7.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante <b>L6</b>	77
3.7.4 Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante <b>L6</b>	79
3.7.5 Difracción de Rayos X para el ligante <b>L6</b>	81
<b>3.8 Caracterización del ligante L7</b>	
3.8.1 Espectrometría de Masas en modo de $\text{IE}^+$ para el ligante <b>L7</b>	85
3.8.1 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para el ligante <b>L7</b>	87
3.8.2 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante <b>L7</b>	89
3.8.3 Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante <b>L7</b>	91

#### **Capítulo IV: Evaluación Catalítica**

4.1 Reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura	93
--	----

#### **Capítulo V: Conclusiones**

5.1 Conclusiones	98
------------------	----

#### **Capítulo VI: Procedimiento experimental**

6.1 Reactivos e instrumentación	100
6.2 Reacción general de síntesis de las sales de plomo $[\text{Pb}(\text{SR}_\text{F})_2]$	101

---

6.3 Síntesis de los ligantes tioéter fluorados derivados de la 2,3-Bis(bromometil) quinoxalina	102
6.3.1 Síntesis del ligante <b>L1</b>	104
6.3.2 Síntesis del ligante <b>L2</b>	104
6.3.3 Síntesis del ligante <b>L3</b>	104
6.3.4 Síntesis del ligante <b>L4</b>	105
6.3.5 Síntesis del ligante <b>L5</b>	105
6.3.6 Síntesis del ligante <b>L6</b>	105
6.3.7 Síntesis del ligante <b>L7</b>	106
6.4 Procedimiento general para la reacción de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura: Selección del mejor ligante auxiliar	107
6.5 Preparación de la serie de reacciones de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura	108

## Capítulo VII: Anexos

<b>Anexo 1</b> Espectros de IR ligantes sintetizados, <b>L1-L7</b>	109
<b>Anexo 2</b> Datos de difracción de rayos-X, para los ligantes <b>L1, L2, L3, L5 y L6</b>	116

<b>Esquema 1.3</b> Procedimiento general de síntesis de los ligantes propuestos y estructura de los precursores tiofenolatos ( $-SR_f$ )	2
<b>Esquema 1.3.1</b> Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, promovida por el sistema catalítico $[Pd(OAc)_2/L]$	3
<b>Esquema 2.1.1</b> Método general de síntesis de quinoxalinas	5
<b>Esquema 2.2</b> Formación de sitio de coordinación vacante por un ligante hemilábil	7
<b>Esquema 2.3</b> Hidrogenación catalítica de olefinas, por el catalizador de Wilkinson	8
<b>Esquema 2.3.1</b> Síntesis del (E)-3-acetoxi-1, 3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos mediante catalizadores de paladio	8
<b>Esquema 2.4</b> Mecanismo general de las reacciones de acoplamiento cruzado	10
<b>Esquema 2.5</b> Reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura	12
<b>Esquema 2.5.1</b> Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura	13
<b>Esquema 3.7.4</b> Comparación de los sistemas de acoplamiento observados para el $F_o$ y $F_m$ , del ligante <b>L6</b>	79
<b>Esquema 4.1</b> Reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura catalizada por el sistema $[Pd(OAc)_2/L]$	93
<b>Esquema 6.2</b> Procedimiento general para la síntesis de los fluorotiofenolatos de plomo empleados en este trabajo	101
<b>Esquema 6.3</b> Metodología general para la síntesis de los ligantes tioéter fluorados derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina	102
<b>Esquema 6.3.1</b> Estructura de cada uno de los ligantes tioéter fluorados sintetizados y su clave correspondiente	103
<b>Esquema 6.4</b> Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, para la selección del mejor ligante auxiliar	107
<b>Esquema 6.5</b> Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, entre el ácido fenil-borónico y diferentes <i>para</i> -bromobenzenos; catalizada por el sistema $[Pd(OAc)_2/L3]$	108

---

<b>Figura 2.1</b> Estructura del anillo heterocíclico de la quinoxalina y sus isómeros	4
<b>Figura 2.4.</b> Algunas reacciones de acoplamiento cruzado	9
<b>Figura 2.5</b> Estructura de algunos compuestos obtenidos a nivel industrial, mediante una reacción de acoplamiento C-C de tipo Suzuki	11
<b>Figura 3.1.1</b> Espectro de IR para el ligante <b>L5</b>	16
<b>Figura 3.1.3</b> Ampliación de los espectros de $^1\text{H}$ de RMN para los ligantes <b>L7</b> y <b>L4</b>	18
<b>Figura 3.1.4</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ , para el ligante <b>L2</b>	19
<b>Figura 3.1.6</b> Interacción $\pi$ - $\pi$ y red cristalina del ligante <b>L1</b> y <b>L3</b>	23
<b>Figura 3.2.1</b> Espectro de masas en modo de $\text{IE}^+$ para el ligante <b>L1</b>	24
<b>Figura 3.2.2</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para el ligante <b>L1</b>	27
<b>Figura 3.2.3</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante <b>L1</b>	29
<b>Figura 3.2.4.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante <b>L1</b>	30
<b>Figura 3.2.5</b> Representación ORTEP al 50 % de probabilidad para el ligante <b>L1</b>	31
<b>Figura 3.2.5.1</b> Puentes de hidrógeno formados entre dos moléculas del ligante <b>L1</b>	32
<b>Figura 3.3.1</b> Espectro de masas en modo de $\text{IE}^+$ para el ligante <b>L2</b>	34
<b>Figura 3.3.2</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para el ligante <b>L2</b>	37
<b>Figura 3.3.3</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante <b>L2</b>	39
<b>Figura 3.3.4.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante <b>L2</b>	40
<b>Figura 3.3.5.</b> Representación ORTEP al 50 % de probabilidad para el ligante <b>L2</b>	41
<b>Figura 3.3.5.1</b> Red cristalina del ligante <b>L2</b>	42
<b>Figura 3.4.1.</b> Espectro de masas en modo de $\text{IE}^+$ para el ligante <b>L3</b>	44
<b>Figura 3.4.2.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para el ligante <b>L3</b>	47
<b>Figura 3.4.3</b> Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante <b>L3</b>	49
<b>Figura 3.4.4.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante <b>L3</b>	50

---

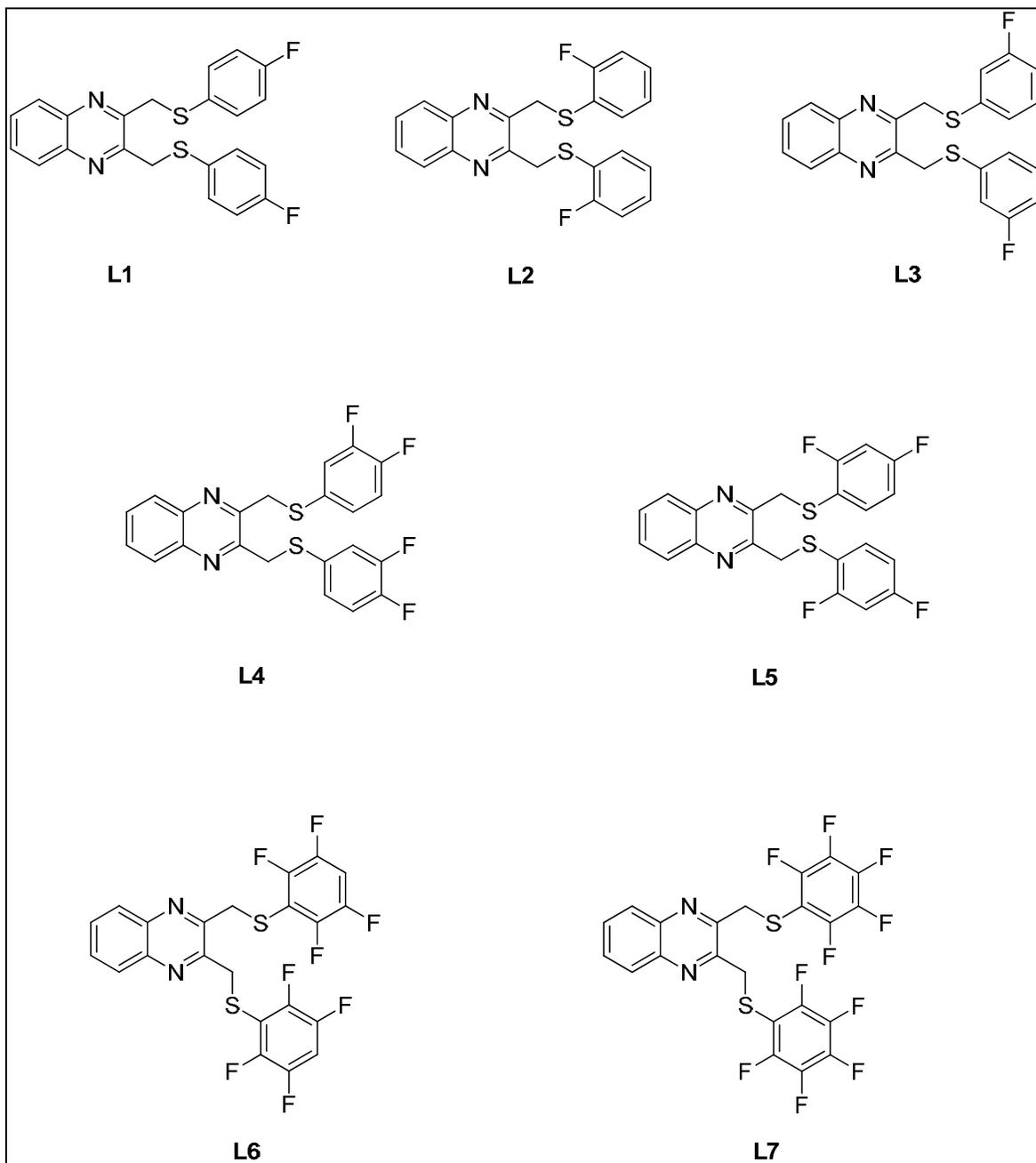
<b>Figura 3.4.5</b> Representación ORTEP al 50 % de probabilidad para el ligante <b>L3</b>	51
<b>Figura 3.5.1</b> Espectro de masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L4</b>	54
<b>Figura 3.5.2</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el ligante <b>L4</b>	57
<b>Figura 3.5.3</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el ligante <b>L4</b>	59
<b>Figura 3.5.4</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el ligante <b>L4</b>	61
<b>Figura 3.6.1.</b> Espectro de masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L5</b>	62
<b>Figura 3.6.2</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el ligante <b>L5</b>	65
<b>Figura 3.6.3</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el ligante <b>L5</b>	67
<b>Figura 3.6.4.</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el ligante <b>L5</b>	69
<b>Figura 3.6.5.</b> Representación ORTEP al 50 % de probabilidad para el ligante <b>L5</b>	70
<b>Figura 3.6.5.1.</b> Red cristalina del ligante <b>L5</b>	72
<b>Figura 3.7.1</b> Espectro de masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L6</b>	74
<b>Figura 3.7.2</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el ligante <b>L6</b>	76
<b>Figura 3.7.3</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el ligante <b>L6</b>	78
<b>Figura 3.7.4</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el ligante <b>L6</b>	80
<b>Figura 3.7.5</b> Representación ORTEP al 50 % de probabilidad para el ligante <b>L6</b>	81
<b>Figura 3.7.5.1.</b> Red cristalina del ligante <b>L6</b>	83
<b>Figura 3.8.1</b> Espectro de masas en modo de IE <sup>+</sup> para el ligante <b>L7</b>	85
<b>Figura 3.8.2</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H para el ligante <b>L7</b>	88
<b>Figura 3.8.3</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para el ligante <b>L7</b>	90
<b>Figura 3.8.4.</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F para el ligante <b>L7</b>	92
<b>Figura 4.1</b> Estructura de la probable especie catalítica de [Pd(II)-L]	93
<b>Figura 4.2</b> Foto que ilustra las disoluciones obtenidas, en los tubos de catálisis	94

---

<b>Tabla 3.1.1</b> Bandas características de IR para los ligantes <b>L1- L7</b>	15
<b>Tabla 3.1.4</b> Desplazamiento químico $\delta$ en $^{13}\text{C}$ de los ligantes tioéter fluorados para el anillo heterocíclico sustituido de la quinoxalina	20
<b>Tabla 3.2.1</b> Fragmentos observados en EM, en modo de $\text{IE}^+$ , para el ligante <b>L1</b>	25
<b>Tabla 3.2.5</b> Principales longitudes [ $\text{Å}$ ] y ángulos de enlace [ $^\circ$ ], para el ligante <b>L1</b>	32
<b>Tabla 3.2.5.1</b> Principales datos cristalográficos, para el ligante <b>L1</b>	33
<b>Tabla 3.3.1.</b> Fragmentos observados en EM, en modo de $\text{IE}^+$ , para el ligante <b>L2</b>	35
<b>Tabla 3.3.5</b> Principales longitudes [ $\text{Å}$ ] y ángulos de enlace [ $^\circ$ ], para el ligante <b>L2</b>	42
<b>Tabla 3.3.5.1</b> Principales datos cristalográficos, para el ligante <b>L2</b>	43
<b>Tabla 3.4.1</b> Fragmentos observados en EM, en modo de $\text{IE}^+$ , para el ligante <b>L3</b>	45
<b>Tabla 3.4.5</b> Principales longitudes [ $\text{Å}$ ] y ángulos de enlace [ $^\circ$ ], para el ligante <b>L3</b>	52
<b>Tabla 3.4.5.1</b> Principales datos cristalográficos, para el ligante <b>L3</b>	53
<b>Tabla 3.5.1</b> Fragmentos observados en EM, en modo de $\text{IE}^+$ , para el ligante <b>L4</b>	55
<b>Tabla 3.6.1</b> Fragmentos observados en EM, en modo de $\text{IE}^+$ , para el ligante <b>L5</b>	63
<b>Tabla 3.6.5</b> Principales longitudes [ $\text{Å}$ ] y ángulos de enlace [ $^\circ$ ] para el ligante <b>L5</b>	71
<b>Tabla 3.6.5.1</b> Principales datos cristalográficos, para el ligante <b>L5</b>	73
<b>Tabla 3.7.1</b> Fragmentos observados en EM, en modo de $\text{IE}^+$ para el ligante <b>L6</b>	75
<b>Tabla 3.7.5</b> Principales longitudes [ $\text{Å}$ ] y ángulos de enlace [ $^\circ$ ] para el ligante <b>L6</b>	82
<b>Tabla 3.7.5.1</b> Principales datos cristalográficos, para el ligante <b>L6</b>	84
<b>Tabla 3.8.1</b> Fragmentos observados en EM, en modo de $\text{IE}^+$ , para el ligante <b>L7</b>	86
<b>Tabla 4.1.</b> Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, entre el ácido fenil-borónico y el bromobenceno	95
<b>Tabla 4.1.2</b> Serie de reacciones catalíticas de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura: entre el ácido fenil-borónico y un derivado del <i>para</i> -bromobenceno, utilizando el sistema catalítico $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{L3}$	97

Å	Amstrongs
C-C	Enlace carbono-carbono
C-F	Enlace carbono-flúor
C-S	Enlace carbono-azufre
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
δ	Desplazamiento químico
EM	Espectrometría de masas
g	Gramo
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
IE <sup>+</sup>	Impacto Electrónico
<sup>n</sup> J <sub>A-X</sub>	Constante de acoplamiento, entre los átomos A y X, a <i>n</i> enlaces de distancia
L	Ligante
M <sup>+</sup>	Ion molecular
mL	Millilitro
mmol	Milimol
m/z	Relación masa/carga
ORTEP	Del acrónimo en inglés " <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i> " (Programa de Elipsoides Térmicas de Oak Ridge)
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
-SR <sub>F</sub>	Tiofenolato fluorado
H quinox	Protones pertenecientes al anillo de la Quinoxalina

Estructura de los ligantes tioéter fluorados sintetizados L1- L7.



## 1.1 Resumen

En la actualidad, la constante preocupación de la sociedad, sobre el cuidado del medio ambiente ha promovido (entre otros) el uso y búsqueda de nuevas rutas de síntesis, que hagan más eficientes los procesos industriales.

El uso de un catalizador, permite realizar una reacción en menos tiempo, con buenos rendimientos y en muchas ocasiones facilita la obtención del producto al reducir el número de pasos en la síntesis del mismo.

Por esta razón el diseño de nuevos catalizadores cada vez más activos y eficientes, sigue siendo un área de investigación muy dinámica en el desarrollo de la química actual. En especial los ligantes con átomos donadores de densidad electrónica como el P, N, S, O, logran estabilizar con éxito a un centro metálico dado, como el Pd ó el Pt y promover así una reacción catalítica.

En el presente trabajo, se realizó la síntesis de una serie de ligantes derivados de la 2,3-bis(bromometil)quinoxalina y tiofenolatos fluorados, los cuales fueron caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas. Toda la información que de ellas se obtuvo se describe y discute ampliamente, en los siguientes capítulos.

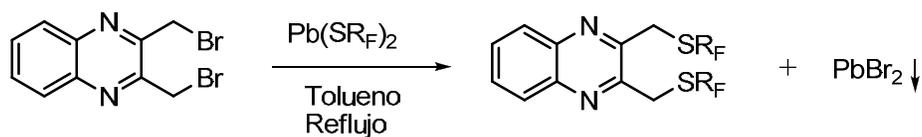
Debido a las características estructurales y electrónicas que estos ligantes poseen, se emplearon en reacciones de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura, como ligantes auxiliares.

## 1.2 Hipótesis

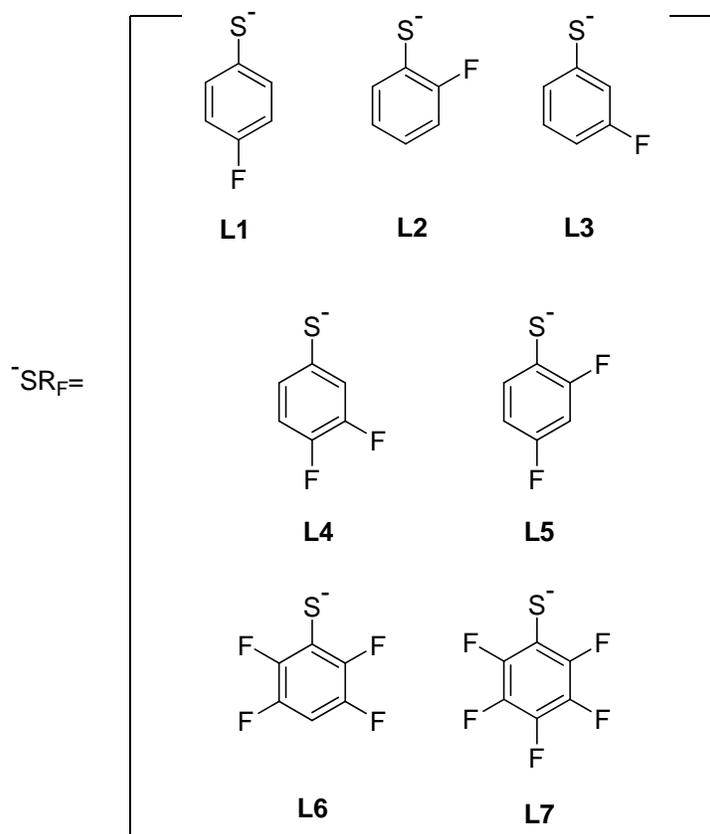
Será posible la síntesis de tioéteres fluorados derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina y tiofenolatos fluorados **1-7**, a través de reacciones de metátesis, los cuales poseerán las características químicas adecuadas para su uso como ligantes auxiliares en reacciones de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura, promovidos por especies de Pd(II).

### 1.3 Objetivos generales

\* Sintetizar y caracterizar una serie de tioéteres fluorados, derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina y las sales de plomo de los tiofenolatos correspondientes, (**Esquema 1.3**) vía reacciones de metátesis.

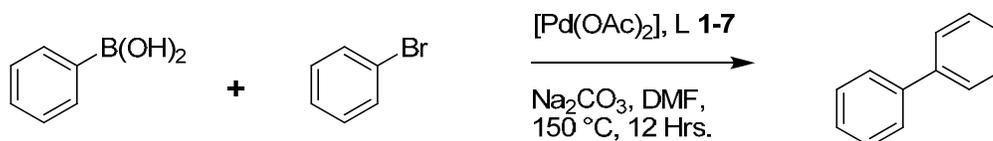


Donde:



**Esquema 1.3** Procedimiento general de síntesis de los ligandos propuestos y estructura de los precursores tiofenolatos ( $^{-}SR_F$ ).

\* Utilizar cada uno de los compuestos sintetizados como un ligante auxiliar en reacciones de acoplamiento cruzado C-C, tipo Suzuki-Miyaura, promovidas por Pd(II).



**Esquema 1.3.1** Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, promovida por el sistema catalítico  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{L}]$ ; donde L son los ligantes propuestos, **L1-L7**.

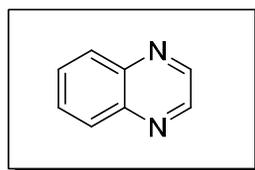
#### 1.4 Objetivos particulares

\* Lograr la total caracterización y descripción estructural de los ligantes propuestos, mediante las técnicas de IR, EM, resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ , así como la obtención de un cristal único (cuando esto sea posible), para su estudio por difracción de rayos-X.

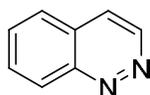
\*Identificar el sistema  $[\text{Pd}(\text{II})/\text{L}]$  más activo catalíticamente para efectuar una serie de reacciones de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura; entre un *para*-bromobencenos y el ácido fenil borónico.

## 2.1 Las Quinoxalinas, aspectos generales

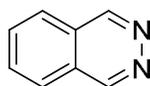
La quinoxalina es un compuesto heterocíclico aromático, análogo al naftaleno, en el cual se encuentran sustituidos los átomos de carbono de las posiciones 1 y 4, por átomos de nitrógeno. Al igual que en la piridina u otros anillos nitrogenados, el par de electrones libres del átomo de nitrógeno quedan fuera del sistema aromático y está disponible para participar en diversas reacciones o para coordinarse a un centro metálico.



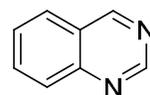
Quinoxalina



Cinolina



Ftalazina



Quinazolina

**Figura 2.1** Estructura del anillo heterocíclico de la quinoxalina y algunos de sus isómeros relacionados.

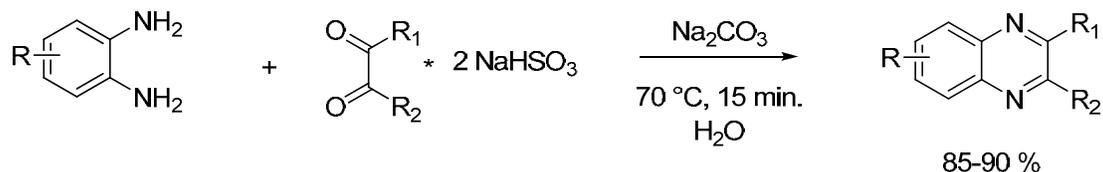
La síntesis clásica de la quinoxalinas<sup>1</sup>, se lleva a cabo por medio de una reacción de condensación de *o*-fenilendiaminas y compuestos 1,2- dicarbonílicos, con rendimientos que van del 85 al 90 %. También se pueden obtener a partir de diversos precursores y a través de reacciones catalíticas, en rendimientos superiores al 90 %<sup>2</sup>, según la complejidad de la quinoxalina sustituida a sintetizar.

Una de las aplicaciones más importantes de las quinoxalinas, es como antibióticos o posibles agentes anticancerígenos,<sup>3</sup> debido a la importancia que tienen los anillos nitrogenados, en la bioquímica de los seres vivos.

<sup>1</sup> L. A. Paquette, *Fundamentos de Química Heterocíclica*, Editorial Limusa, México D.F, 1990, págs. 307 y 315

<sup>2</sup> S. A. Duñach, E. Duñach, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 3971

<sup>3</sup> (a) K. Glund, W. Schlumbohm, M. Bapat, U. Keller, *Biochem.* 29 (1990) 3522 (b) Y. B. Kim, Y. H. Kim, J. Y. Park, S. K. Kim, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 14 (2004) 54



**Esquema 2.1.1** Método general de síntesis de quinoxalinas, entre un derivado de la *o*-fenilendiamina y compuesto 1,2-dicarbonílico.

Los polímeros o complejos derivados de las quinoxalinas, (en la mayoría de los casos se trata de sistemas poli-aromáticos) exhiben propiedades que las hacen atractivas en estudios de electroquímica, voltamperometría, electroluminiscencia, óptica no lineal, etc.<sup>4</sup> Algunos de ellos son fotosensibles, lo cual podría permitir su uso en la construcción de celdas solares.<sup>5</sup>

En química de coordinación, se conocen diversos complejos entre ellas y metales de transición. En todos los casos, la coordinación de la quinoxalina hacia el centro metálico ocurre por uno de los átomos de nitrógeno y otro átomo vecino (C, N, S, etc.) que ayuda a la estabilización del complejo, formándose así anillos de cinco miembros.<sup>6</sup>

Sin embargo no se encuentran reportes, de complejos derivados de las quinoxalinas, donde se evalué su actividad catalítica, razón por la cual serán exploradas en este trabajo.

<sup>4</sup> (a) K. Y. Zhang, S. P. Y. Li, N. Zhu, I. W. S. Or, M. S. H. Cheung, Y. W. Lam, K. K. W. Lo, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 2530 (b) A. Durmus, G. E. Gunbas, L. Toppare, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6247 (c) P. K. Ng, X. Wong, W. T. Wong, W.-K. Chan, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 1009

<sup>5</sup> T. Miyake, M. Suginome, R. Katakura, M. Mitsuishi, T. Miyashita, *Polym. J.* 42 (2010) 406

<sup>6</sup> (a) F.-Ming, Hwang, H.-Y. Chen, P.-S. Chen, C.-S. Liu, Y. Chi, C.-F. Shu, F.-I. Wu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1344 (b) Ayman A., Abdel-Shafi, Mostafa M. H. Khalil, Hossam H. Abdalla, R. M. Ramadan, *Trans. Met. Chem.* 27 (2002) 69

## 2.2 Ligantes con azufre y hemilabilidad

Es conocido que ligantes conteniendo azufre en su estructura, pueden envenenar una reacción catalítica. Sin embargo se sabe que la presencia de grupos  $\text{-SR}_F$  ( $R_F$  = fragmento aromático fluorado) en el ligante, logra estabilizar diversos metales<sup>7</sup> y los compuestos así formados son activos catalíticamente, entre otras razones, esto ha promovido el estudio y síntesis de nuevos ligantes conteniendo fragmentos  $\text{-SR}_F$ .

La sola presencia de un átomo de flúor en la estructura de ligante es determinante, ya que repercute en sus propiedades químicas al ir regulando la densidad electrónica que recibe el metal, a través de él<sup>8</sup>.

Otra posibilidad de generar sistemas altamente estables lo proveen ligantes bidentados, que a través del efecto quelato permiten la obtención de sistemas robustos. Adicionalmente, cuando cuentan con la presencia de átomos donadores como S, N ó P pueden exhibir propiedades de hemilabilidad. Enmascarando sitios de coordinación para la fácil inclusión de sustratos en un proceso catalítico dado<sup>9</sup>.

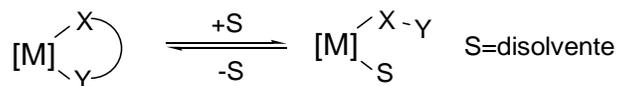
En el **Esquema 2.2**, se observa que uno de los sustituyentes del ligante esta fuertemente enlazado al centro metálico [M], mientras que el otro permite por si mismo la apertura y cierre del quelato formado, esto conduce a una variación en el número de coordinación del compuesto; afectando la distribución electrónica y estereoquímica, de la reacción. En consecuencia no sólo se promueve la reacción, sino en algunos casos la obtención de un producto con una estereoquímica en particular.

---

<sup>7</sup> (a) F. Estudiante-Negrete, R. Redón, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2880 (b) J. L. Davidson, B. Holz, W. Edward, N. J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*(1996) 401

<sup>8</sup> A. I. Olivos-Suárez, G. Ríos, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, J. J. García, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta.* 360 (2007) 1651

<sup>9</sup> J. Aundrieu, P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* 43 (2000) 601



**Esquema 2.2** Formación de sitio de coordinación vacante por un ligante hemilábil<sup>10</sup>.

A su vez las interacciones *inter* e *intra* moleculares que se pueden originar en este tipo de ligantes, los hacen potencialmente útiles en estudios de química supramolecular,<sup>11</sup> ingeniería de cristales óptica no lineal. También se han identificado en metaloenzimas subunidades en las que están involucrados anillos nitrogenados y/o azufrados<sup>12</sup>.

### 2.3 Catálisis<sup>13</sup>

Un catalizador es una especie química que durante una reacción, favorece que esta ocurra a través de un mecanismo alternativo, que involucra un estado de transición diferente y por lo tanto de una menor energía de activación. En consecuencia la reacción se lleva a cabo en un menor tiempo, el catalizador se regenera y permanece sin cambios al final de la reacción.

Los catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos, los primeros se encuentran en la misma fase que los reactivos; mientras que los otros son insolubles en el medio de reacción y por lo tanto se encuentran en una fase distinta a los reactivos.

Ambos tipos de catálisis presentan ventajas y desventajas; los catalizadores homogéneos son más selectivos y funcionan a temperaturas y presiones bajas, siendo una desventaja su recuperación del medio de reacción. Por su parte, los catalizadores heterogéneos son separados con facilidad de los productos, pero en general requieren de temperaturas y presiones altas, lo que a menudo propicia que exista una mezcla de productos.

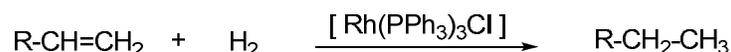
<sup>10</sup> A. I. Olivos Suárez, *Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de los ligantes potencialmente quelatos tipo SCR<sup>f</sup> con metales del grupo 10*, Tesis de licenciatura, Fac. de Química, UNAM, 2006.

<sup>11</sup> M. A. Corona, S. Hernández-Ortega, J. Valdés, D. Morales-Morales, *Supramol. Chem.* 19 (2007) 579

<sup>12</sup> J. Dilworth, *Adv. Inorg. Chem.*, 10 (1994) 411

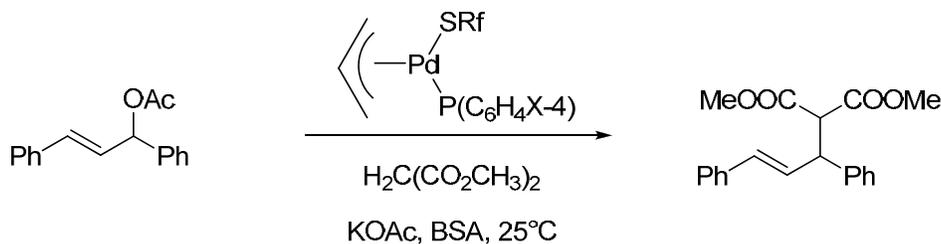
<sup>13</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, R.L. Keiter, *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad*, Ed. Alfaomega, México, 2007, pág. 749

Los compuestos organometálicos, (en especial los del grupo del platino), son profusamente usados industrialmente por que permiten la obtención de muchos productos químicos importantes, de alto valor agregado. Por ejemplo: la hidrogenación de múltiples sustratos, mediada por el catalizador de Wilkinson, [clorotris(trifenilfosfina) rodio (I)], fue una de las primeras reacciones que a nivel industrial fueron catalizadas, por un compuesto de este tipo, **Esquema 2.3**.



**Esquema 2.3** Hidrogenación de olefinas promovida por el catalizador de Wilkinson.

En la actualidad se preparan un sin número de compuestos a través de reacciones catalíticas, en el **Esquema 2.3.1**, se muestra una reacción de alquilación alílica, la cual es catalizada por un complejo de Pd (II), el cual está unido a diferentes átomos donadores; así como a un fragmento orgánico, lo que le confiere estabilidad<sup>14</sup>.



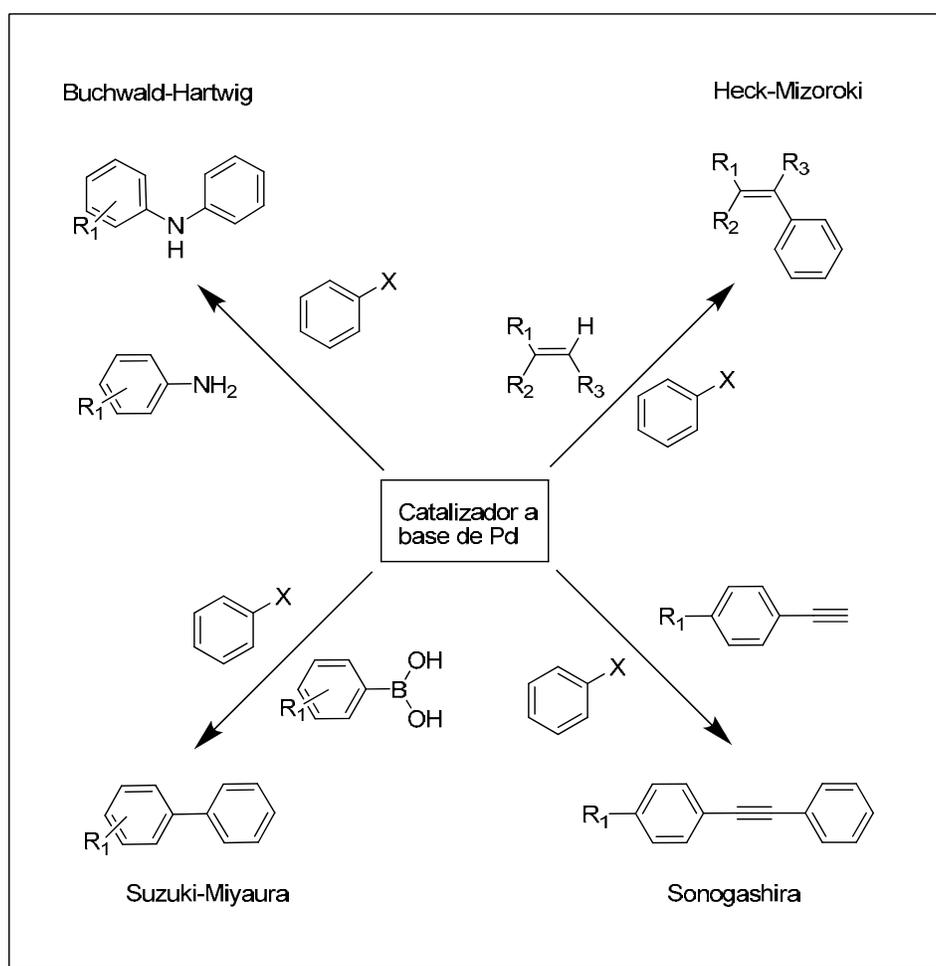
**Esquema 2.3.1** Síntesis del (E)-3-acetoxi-1, 3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos mediante catalizadores de paladio.

La actividad catalítica de este tipo de compuestos depende en gran medida de los ligantes presentes en la molécula, de tal manera que a través del diseño racionalizado de estas especies, factores estéricos y electrónicos, puedan ser modulados de manera fina, para la obtención de nuevos catalizadores más estables y eficientes.

<sup>14</sup> R. Redón, H. Torrens, H. Wang, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* 654 (2002) 1618

## 2.4 Reacciones de acoplamiento cruzado<sup>15</sup>

Las reacciones de acoplamiento cruzado son muy utilizadas en síntesis orgánica, por que permiten formar enlaces carbono-carbono ó carbono-heteroátomo (N ó S) a partir de halogenuros de arilo y/o vinilo; sustratos fácilmente preparados por métodos tradicionales. En general, todas estas reacciones (ver **Figura 2.4**), pueden ser catalizadas por complejos de Pd ó en presencia de otra especie que actúe como ligante auxiliar, por ejemplo una fosfina.

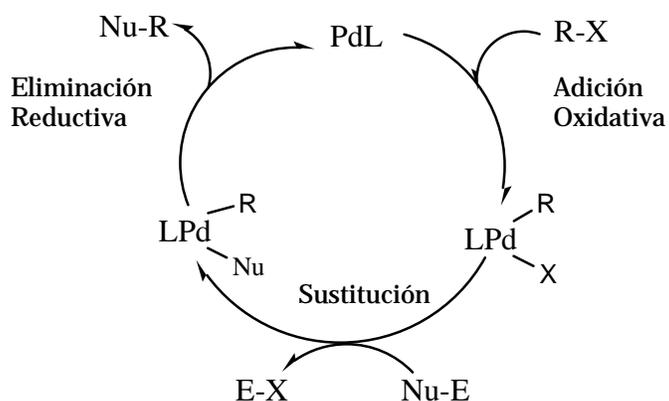


**Figura 2.4** Algunas reacciones de acoplamiento cruzado, mediadas por complejos de Pd.

<sup>15</sup> R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Ed. John Wiley & Sons, EUA. Pags. 249-253

En la mayoría de los casos, es necesario usar un disolvente aprótico como DMF, THF ó DME, para promover el paso inicial en la mayor parte de los mecanismos bajo los que operan estas reacciones, la adición oxidativa; y en algunos casos se requiere trabajar bajo atmosfera inerte, con el fin de evitar la descomposición de la especie catalítica de paladio.

En el mecanismo general propuesto para las reacciones se cree que las especies de paladio son reducidas de Pd(II) a Pd(0) al formarse un intermediario R-Pd(0); producto de una adición oxidativa con el sustrato halogenado R-X donde R es un grupo aril y/o vinil; este intermediario sufre una sustitución y posterior  $\beta$ -eliminación, dando lugar al producto y permitiendo la regeneración del catalizador (ver **Esquema 2.4**). El paso determinante de la reacción es la adición oxidativa.



**Esquema 2.4** Mecanismo general que siguen las reacciones de acoplamiento cruzado, el cual puede variar dependiendo de las condiciones de reacción. En el caso de la reacción de tipo Suzuki-Miyaura: R= aril ó vinil; Nu=aril; E= B(OH)<sub>2</sub>.

También se ha propuesto que el mecanismo de reacción involucre a especies de Pd(IV); bajo algunas condiciones se ha observado que la descomposición de estas especies promueve la formación de nanopartículas de paladio (Pd (0) ó negro de paladio)<sup>16</sup>.

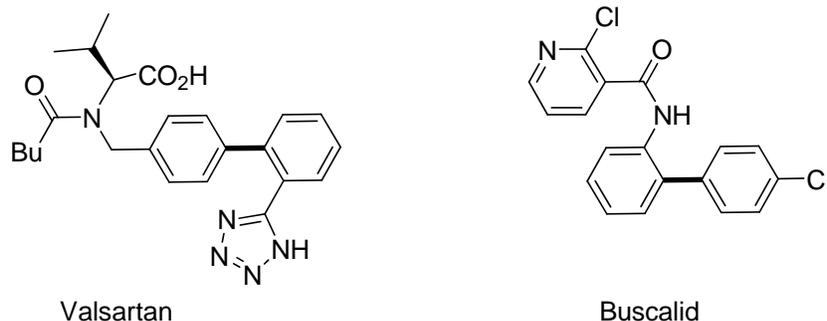
<sup>16</sup> R.C.Jones, R.L. Madden, B.W. Skelton, A.H. Whitw, A. M. Williams, A. J. Wilson, B. F. Yates, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1048

Lo cual se ha reportado en reacciones catalizadas por paladaciclos, y cuando son llevadas a cabo a temperaturas superiores a 120 °C y por tiempos prolongados de reacción, lo que la mayoría de las veces contamina e impide la recuperación del catalizador.

## 2.5 La reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura<sup>17</sup>

En 1979, fue publicada por primera vez, la reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura; la cual se ha convertido en una poderosa metodología, que permite la formación de un enlace C-C de manera regio y estereoselectiva.

Los subproductos de esta la reacción, presentan una baja toxicidad y son fácilmente removidos; lo que hace posible el uso de esta reacción no solo en la síntesis en el laboratorio sino también a nivel industrial. Por ejemplo, la síntesis del Valsartan, un fármaco utilizado para la hipertensión (laboratorio Novartis), mediante una reacción de tipo Suzuki. Igualmente el fungicida Buscalid por el grupo BASF.

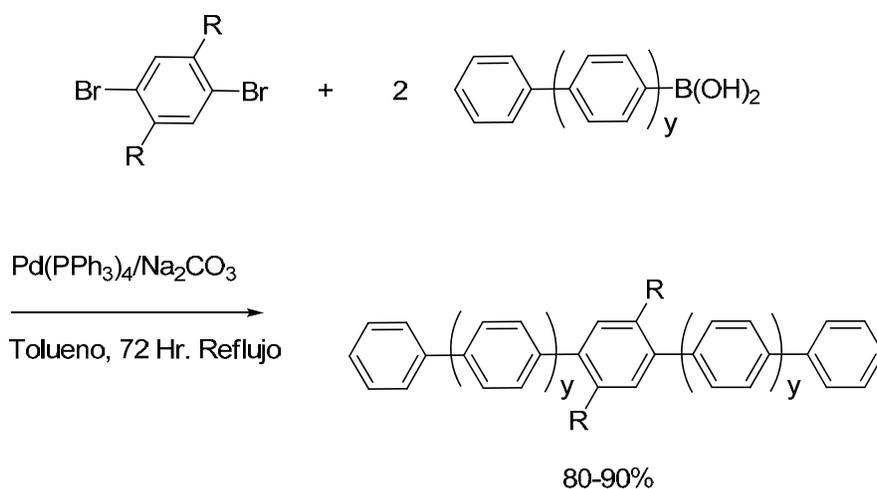


**Figura 2.5** Estructura de algunos compuestos obtenidos a nivel industrial, mediante una reacción de acoplamiento cruzado C-C, de tipo Suzuki-Miyaura.

<sup>17</sup> (a) N. Miyaura, K. Yamada, H. Sugimone, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 975 (b) H. Wolfgang, V. Bohmn, *J. Chem. Educ.* 1 (2000) 77 (c) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147

Además es una reacción muy versátil, que se puede llevar a cabo al utilizar como disolvente al agua, tolera una gran cantidad de grupos funcionales dentro de la estructura de sus reactivos. Lo anterior es de gran utilidad en la síntesis de compuestos que por métodos tradicionales, resultan poco cuantitativos ó difíciles de purificar.

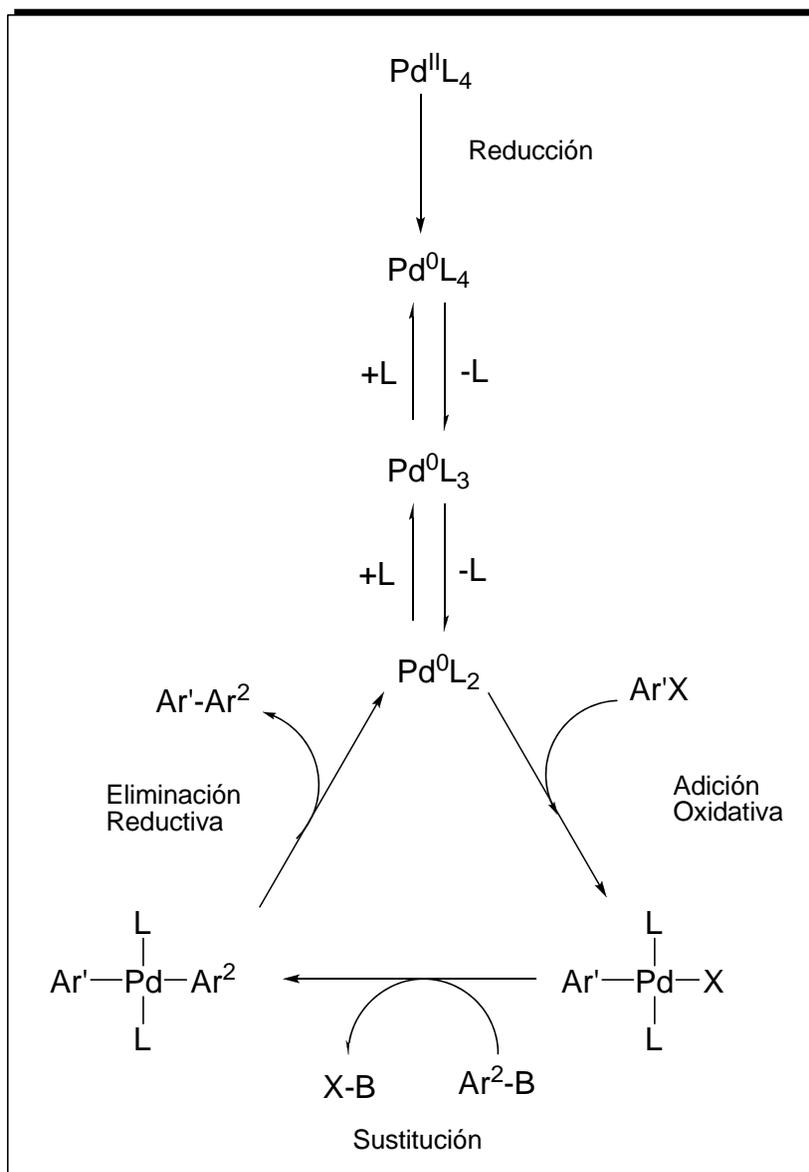
A manera de ilustración en el **Esquema 2.5**, se muestra una reacción de tipo Suzuki, que ofrece la posibilidad de sintetizar compuestos poli-aromáticos con buenos rendimientos (80 al 90%).



**Esquema 2.5** Reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura, entre un derivado dibromado y un ácido fenilborico difenilo.

La reacción de Suzuki-Miyaura, ocurre entre un compuesto de organoboro, un halogenuro de arilo ó vinilo, en presencia de una base, ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Entre los reactivos borónicos más empleados están los derivados del borano  $\text{BR}_3$ , ácido  $\text{R-B(OH)}_2$  ó éster  $\text{R-B(OR)}_2$ . Esta es catalizada por un complejo o compuesto de paladio, por ejemplo  $\text{Pd(OAc)}_2$  ó  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ .

El mecanismo de reacción es semejante al descrito anteriormente, en una primera etapa, ocurre la reducción del Pd (II) a Pd (0); posteriormente este adiciona oxidativamente al halogenuro de arilo. Después hay una sustitución del grupo borado por el orgánico. La regeneración del catalizador es consecuencia de una eliminación reductiva así como la formación del producto.



**Esquema 2.5.1** Ciclo catalítico de la reacción de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura.

### 3.1 Caracterización de los ligantes tioéter fluorados derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina. Aspectos generales

Debido a lo similar de la estructura de los ligantes sintetizados, estos serán discutidos de manera comparativa así, a continuación se hará una pequeña descripción de las características espectroscópicas comunes entre los ligantes tioéter fluorados derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina, un análisis más detallado se presenta de manera individual para cada uno de ellos.

Los espectros de IR de los ligantes obtenidos, se muestran en el **Anexo I**, así mismo los datos cristalográficos completos de cada uno de los ligantes, (con excepción de los ligantes **L4** y **L7**, los cuales son amorfos) se pueden encontrar en el **Anexo II**.

### 3.1.1 Espectroscopía de IR<sup>18</sup>

A través de la técnica de IR es posible identificar los grupos funcionales presentes en un compuesto por el modo vibracional de los enlaces que lo conforman, en la **Tabla 3.1.1** se hace un resumen de ellas para los ligantes sintetizados. Mientras que en la **Figura 3.1.1** se presenta como ejemplo representativo el espectro de IR del ligante **L5**.

**Tabla 3.1.1** Bandas características de IR para los ligantes tioéter fluorados **L1-L7** derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina

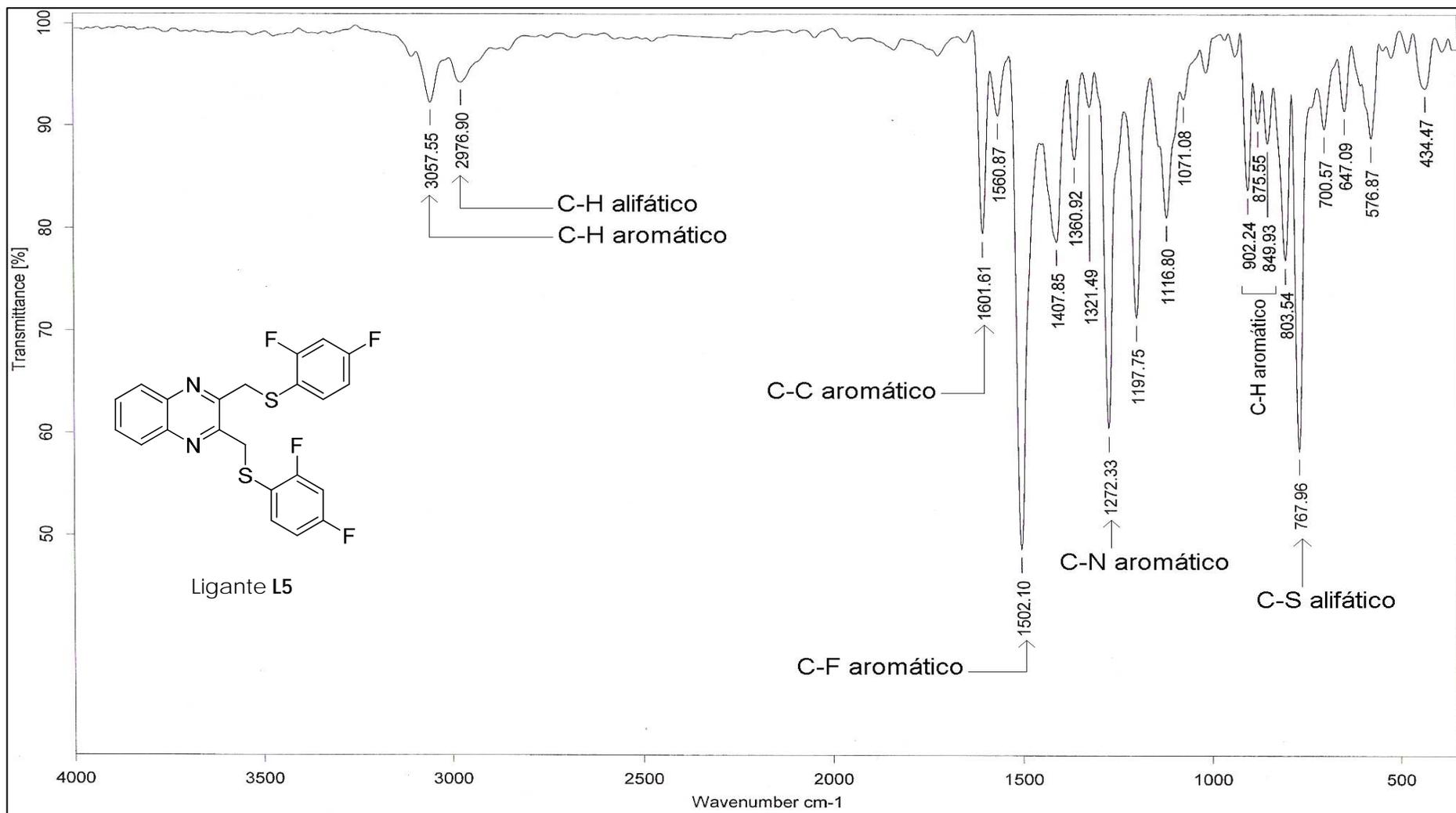
Frecuencia (cm <sup>-1</sup> ), tipo de vibración	Enlace
3030-3100; estiramiento	C-H aromático
Varias ~2925; estiramiento asimétrico	C-H alifático
1600-1580; torsión	C-C aromático
950-650; torsión	C-H aromático
~1480; estiramiento	C-F aromático
1350-1280; estiramiento	C-N aromático
760-660; estiramiento	C-S alifático

### 3.1.2 Espectrometría de masas

En general para la serie de compuestos sintetizados, la fragmentación típica consta de la pérdida consecutiva de cada uno de los grupos  $\cdot\text{SR}_f$ , en todos los casos se observa claramente al ion molecular.

El pico base en el espectro de masas, esta dado por el fragmento debido a la pérdida de un grupo  $\cdot\text{SR}_f$ , mientras que en 130 m/z se observa el fragmento correspondiente al anillo de la quinoxalina.

<sup>18</sup> E. Prestch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Tables of Spectra Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 3<sup>ra</sup> Edición Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, 2000, págs., 245, 260, 280



**Figura 3.1.1** Espectro de IR para el ligante **L5**, en el se señalan las bandas más representativas y el enlace al que corresponden. Estas son observadas en todos los ligantes sintetizados.

### 3.1.3 Resonancia Magnética Nuclear<sup>19</sup> de <sup>1</sup>H

En general en los espectros de <sup>1</sup>H RMN; para los ligantes sintetizados se observan varios patrones de acoplamiento espín-espín<sup>20</sup> homonucleares para los protones en los anillos aromáticos (bencénicos ó heterocíclicos) sustituidos. En la región alifática únicamente se observan singuletes correspondientes a los grupos CH<sub>2</sub>, en  $\delta = 4.5$  ppm.

Los dos tipos de protones que tiene el anillo heterocíclico pertenecen a un sistema de acoplamiento espín-espín de tipo AA'BB'; donde se observa una señal múltiple que es acompañada por su imagen especular, esta característica permite identificarlo, ya que aunque el número de señales puede ser variable estas conservan su simetría, sin embargo no es posible calcular directamente del espectro la constante de acoplamiento.

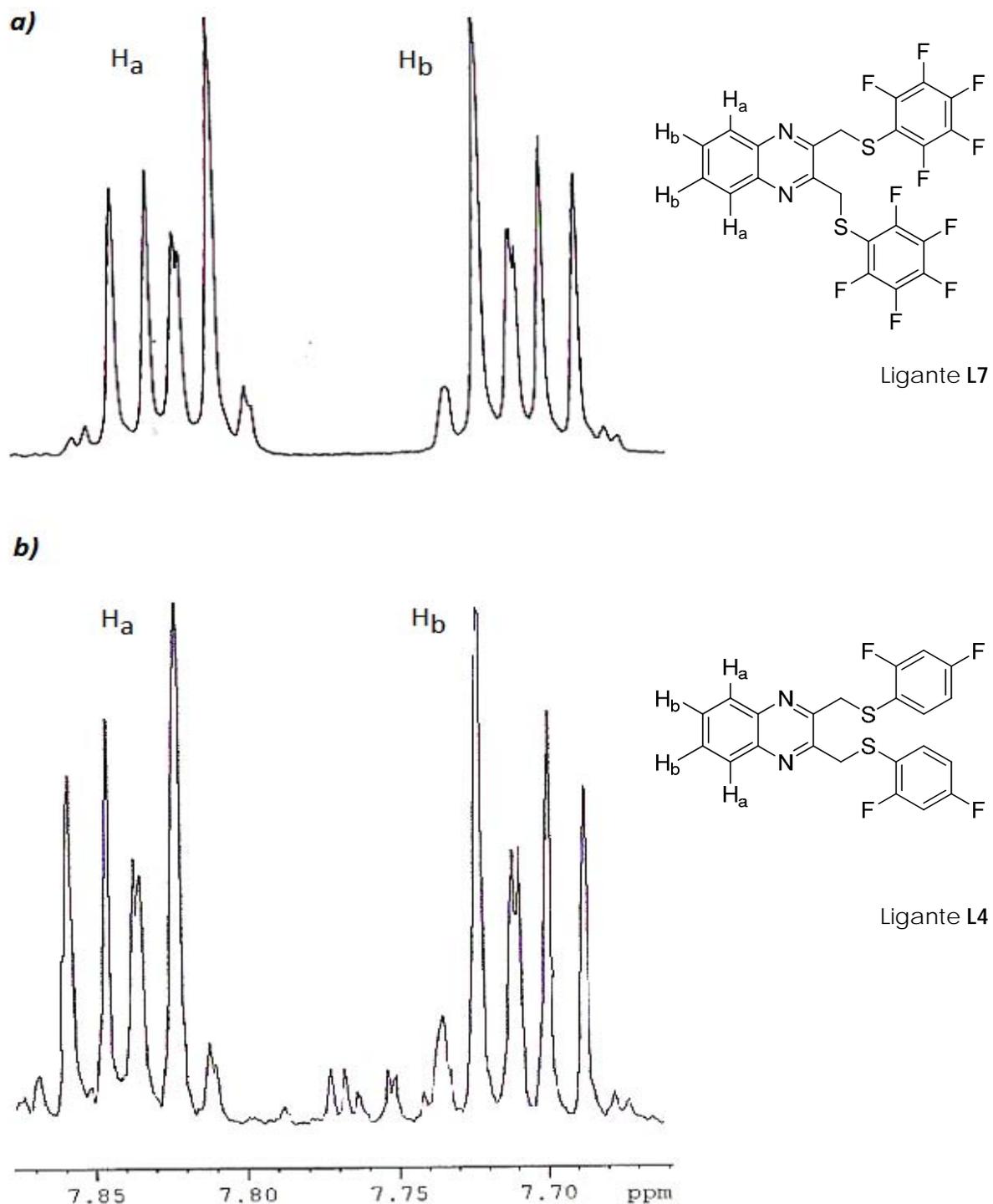
Los protones  $\alpha$  a la fusión del anillo por efectos del paramagnetismo están más desprotegidos y aparecen a campos más bajos que los protones  $\beta$ . Lo anterior es claramente observado de manera individual en cada uno de los espectros de <sup>1</sup>H RMN para ligantes tioéter fluorados, ver **Figura 3.1.3**.

Los protones aromáticos restantes son los pertenecientes a los anillos fluorados que exhiben un comportamiento único, como consecuencia de la pérdida de simetría en el anillo y a los acoplamientos entre los núcleos de <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F. Por lo tanto cada caso será analizado de manera individual.

---

<sup>19</sup> J. Nathan, E. Díaz, Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno, Gpo. Editorial Iberoamericana, México, 1993, pág. 12

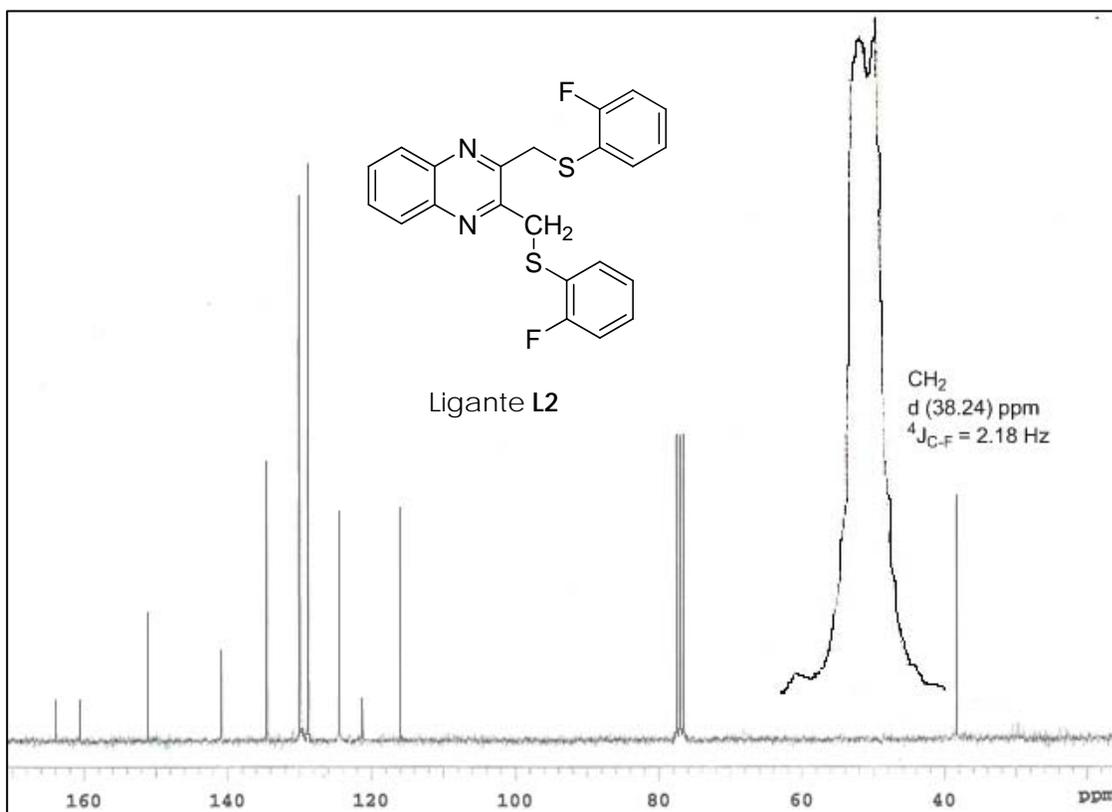
<sup>20</sup> En particular para RMN de <sup>1</sup>H, al describir los sistemas de acoplamiento espín-espín, se usan las letras A, B, C ó D, para nombrar protones no equivalentes entre sí con  $\delta$  similar, ó X, Y para protones con  $\delta$  distinto, los subíndices indican el número de protones pertenecientes al sistema.



**Figura 3.1.3** Ampliación de los espectros de  $^1\text{H}$  de RMN (Frecuencia: 300 MHz, Disolvente  $\text{CDCl}_3$ , Temp. 25 °C) para los ligantes *a)* **L7** y *b)* **L4**, para los hidrógenos  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$  correspondientes al anillo heterocíclico, se observan una señal múltiple para cada uno de ellos, acompañada de otra que es imagen especular de la primera.

### 3.1.4 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$

En general, para los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , el metileno ( $\text{CH}_2$ ), presente en todos los ligantes tioéter fluorados presenta una señal muy intensa alrededor de  $\delta$  38.5 ppm, únicamente en el ligante **L2** se observa un doblete en  $\delta = 38.2$  ppm, producto del acoplamiento C-F con  $^4J_{\text{C-F}} = 2.18$  Hz.



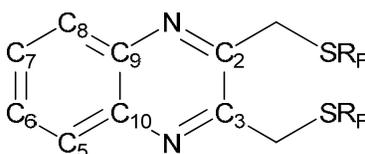
**Figura 3.1.4.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , para el ligante **L2**. Frecuencia 75 MHz, Disolvente  $\text{CDCl}_3$ , Temperatura: 25 °C. En el se muestra una ampliación de la señal debida al metileno, así como la información relacionada a la misma.

En el ligante **L2** el átomo de flúor, puede interactuar con el carbono alifático ( $\text{CH}_2$ ), por que su estructura los aproxima, en los demás ligantes, este carbono se encuentra a más de cuatro enlaces de distancia y el acoplamiento presente entre ellos, puede ser muy débil (en cuyo caso no se observa) o no existen.

En la región aromática, de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , existen cuatro señales que pertenecen al anillo de la quinoxalina, las cuales aparecen en desplazamientos químicos similares y mantienen su intensidad, en cada uno de los

ligantes sintetizados, ver **Tabla 3.1.4**. Las señales restantes son las provenientes de los carbonos del grupo  $\text{-SR}_F$ , estas tienen un comportamiento singular en cada caso, producto de su interacción con el átomo de flúor. Fue posible el cálculo de las constantes de acoplamiento C-F, existentes.

**Tabla 3.1.4.** Desplazamiento químico  $\delta$  observado en los ligantes tioéter fluorados para el anillo heterocíclico sustituido de la quinoxalina, presente en su estructura.



Átomo (s) de Carbono	Desplazamiento químico en promedio ( $\delta$ ppm)
6, 7	128.6
5, 8	130.1
9, 10	140.7
2, 3	150.5

Recordemos que la multiplicidad de una señal esta dada por el número de núcleos no equivalentes que interaccionen. La ecuación<sup>21</sup> para calcular la multiplicidad de un átomo en particular es:

$$(2nI+1)$$

Donde: n es el número de núcleos equivalentes e I el espín nuclear.

Lo cual nos permite explicar los pares de señales observadas para los carbonos unidos al flúor ó los *tripletes* debidos a los C-H adyacentes ó entre átomos de flúor, en el grupo  $\text{-SR}_F$ , en todos los ligantes propuestos.

<sup>21</sup> J. Nathan, E. Díaz, *Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno*, Gpo. Editorial Iberoamericana, México, 1993, pág. 13

Se sabe que las señales de los carbono unidos a heteroátomos, son las menos intensas y aparecen a campo alto, en especial las de C-F y C-S, como consecuencia de la diferencia de electronegatividades entre el carbono y el heteroátomo.

Los carbonos unidos a flúor tienen un  $\delta \sim 164$  ppm, producto del efecto electroatractor del flúor, sobre uno ó dos carbonos. Excepto en los ligantes **L6** y **L7**, que se encuentran en  $\delta \sim 145$  ppm, en estos compuestos los carbonos del anillo distribuyen mejor la carga y se encuentran menos desprotegidos, en comparación con los demás ligantes. En estos casos las señales son diminutas y sobresalen ligeramente.

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

El átomo de flúor ( $^{19}\text{F}$ ), es uno de los núcleos más abundantes, activos y usados en RMN, después del  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{119}\text{Sn}$ . Sin embargo en la literatura hay pocos valores reportados de  $\delta$  ó de constantes de acoplamiento, para  $^1\text{H}$  ó  $^{13}\text{C}$  en compuestos fluorados<sup>22</sup>, así como los propios al  $^{19}\text{F}$ . Sin embargo los valores ya reportados nos sirven como guía para analizar y corroborar los obtenidos experimentalmente.

En el caso de los ligantes sintetizados este es un elemento común en ellos ( $^{19}\text{F}$ ), por lo que la interpretación de esta espectroscopía enriquece y corrobora toda la información obtenida por las otras técnicas. En el presente trabajo se pudieron calcular los valores de  $J_{\text{F-H}}$ ,  $J_{\text{F-C}}$  y  $J_{\text{F-F}}$ , los valores así obtenidos presentan ligeras variaciones con los encontrados en la literatura.

---

<sup>22</sup> Por ejemplo en: E. Prestch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Tables of Spectra Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 3ra Edición Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, 2000, únicamente se encuentran valores de  $\delta$  y  $J$ , para  $^1\text{H}$  ó  $^{13}\text{C}$  en compuestos alifáticos sencillos ó para el fluorobenceno.

### 3.1.6 Difracción de Rayos X

Gracias a la difracción de rayos-X, es posible conocer, la estructura química de manera inequívoca, así como las distancias y ángulos de enlace (entre otros parámetros), siempre que la muestra sea un cristal único.

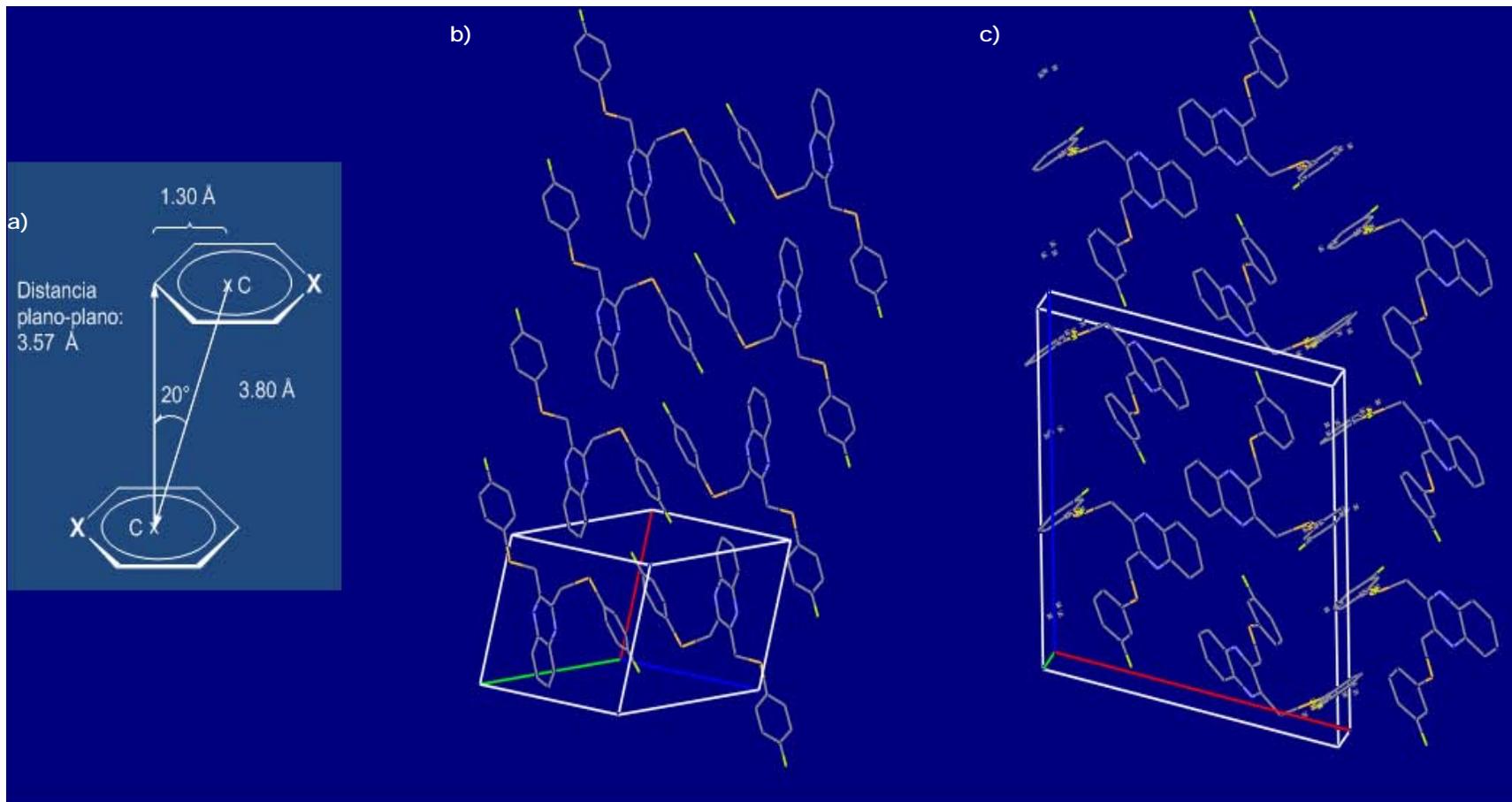
Todos los ligantes que se obtuvieron como monocristales con las características adecuadas, (con excepción del **L4** y **L7**) pudieron ser estudiados por esta técnica, de la experiencia se presume, que los ligantes sintetizados podrían ser empleados, con éxito en estudios de química supramolecular o en óptica no lineal, sin embargo, estos estudios quedan fuera del contexto de este trabajo. En el presente texto únicamente se discutirán algunos puntos relevantes al respecto, de estos resultados.

Una de las características principales de los anillos aromáticos es que estos son planos. Los ligantes propuestos, constan de tres anillos en sus estructura, por lo que se esperaría que la molécula en si fuera plana, sin embargo la parte alifática le brinda flexibilidad. Cada anillo -SR<sub>F</sub>, puede acercarse ó alejarse del anillo de la quinoxalina o de su homólogo, (dentro de ella o de una molécula vecina) según requiera, para minimizar o maximizar las posibles interacciones entre ellos.

Una de ellas es la presencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Esta interacción es de tipo no covalente, se da entre sistemas  $\pi$ , provenientes de distintos anillos aromáticos. En la **Figura 3.1.6**, se muestran los parámetros que se deben medir para considerar como tal a dicha interacción<sup>23</sup>. Todos los ligantes propuestos presentan en mayor o menor grado esta interacción y esta puede darse entre dos anillos aromáticos iguales o distintos, de forma intra o intermolecular, véase la **Figura 3.1.6**.

---

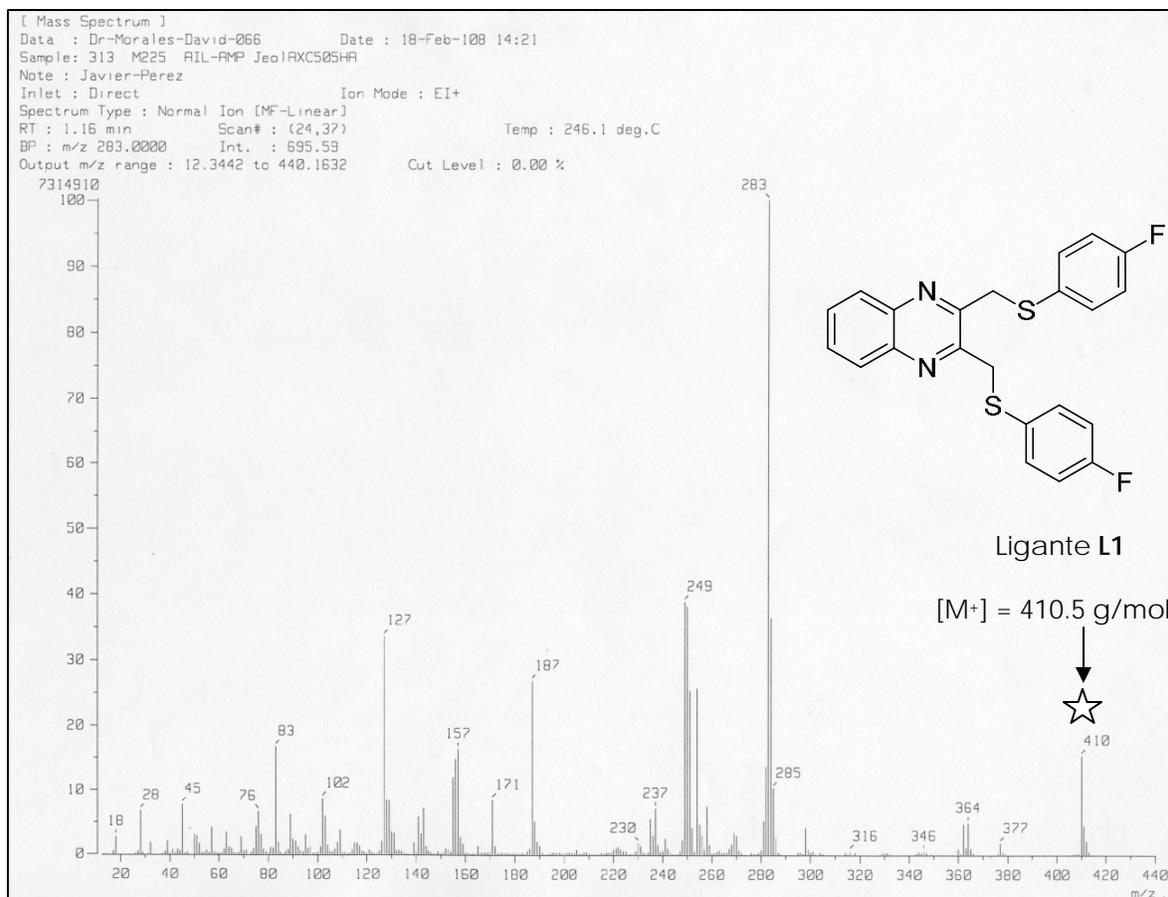
<sup>23</sup> Janiak C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 3885



**Figura 3.1.6** a) Interacción  $\pi$ - $\pi$ , entre dos anillos aromáticos, donde X puede ser un C-R ó un heteroátomo, N, S, O. En ella se indican los parámetros a medir para considerar, que dicha interacción existe; los cuales no deben ser excedidos. Red cristalina de los ligantes b) **L1**, c) **L3**, (se omiten los hidrógenos por claridad). La posición del átomo de flúor en el grupo  $-SR_F$ , marca la pauta, en las interacciones que en ellos puedan existir y en consecuencia favorece la adopción de un sistema cristalino, donde estas se maximicen. En el primer caso se trata de un sistema cristalino triclinico y en el segundo de uno monoclinico, en ambos existen diversas interacciones  $\pi$ - $\pi$  (entre otras).

### 3.2.1 Espectrometría de masas en modo de IE<sup>+</sup> para el ligante L1

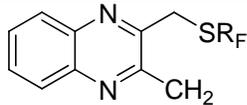
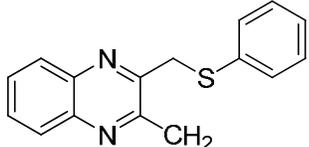
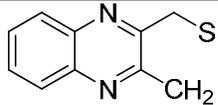
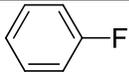
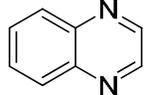
El peso molecular del ligante **L1**, es de 410 m/z, fue determinado por EM en modo de impacto electrónico, en la **Tabla 3.2.1**, se presentan otros fragmentos observados.



**Figura 3.2.1.** Espectro de masas en modo de IE<sup>+</sup>, para el ligante L1

El ion molecular presenta una abundancia, del 15 %. El pico base se encuentra en 283 m/z, el cual es consecuencia de la pérdida de un grupo -SR<sub>F</sub>, el segundo grupo -SR<sub>F</sub> al desprenderse de la molécula, origina un fragmento que se observa en 249 m/z, con una abundancia del 39 %.

**Tabla 3.2.1.** Fragmentos observados en EM, modo de impacto electrónico, para el ligante L1

Fragmento observado	Fragmento perdido	m/z (% abundancia)
[ M <sup>+</sup> ]	e <sup>-</sup>	410 (15)
	SR <sub>F</sub>	283 (100)
	3H, F, SR <sub>F</sub>	249 (39)
	SR <sub>F</sub> , 	187 (23)
	2 H <sub>2</sub> C-S- 	127 (34)

### 3.2.2 Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para el ligante L1

El ligante **L1**, es uno de los ligantes con mayor simetría en su estructura. En  $\delta = 4.5$  ppm, se encuentra un singulete que corresponde a los dos protones pertenecientes al metileno, ( $\text{CH}_2$ ). Los protones ubicados en el grupo  $-\text{SR}_\text{F}$ , nos muestran un sistema de acoplamiento espín-espín, de tipo  $\text{A}_2\text{X}_2$ . (Ver **Figura 3.2.2**)

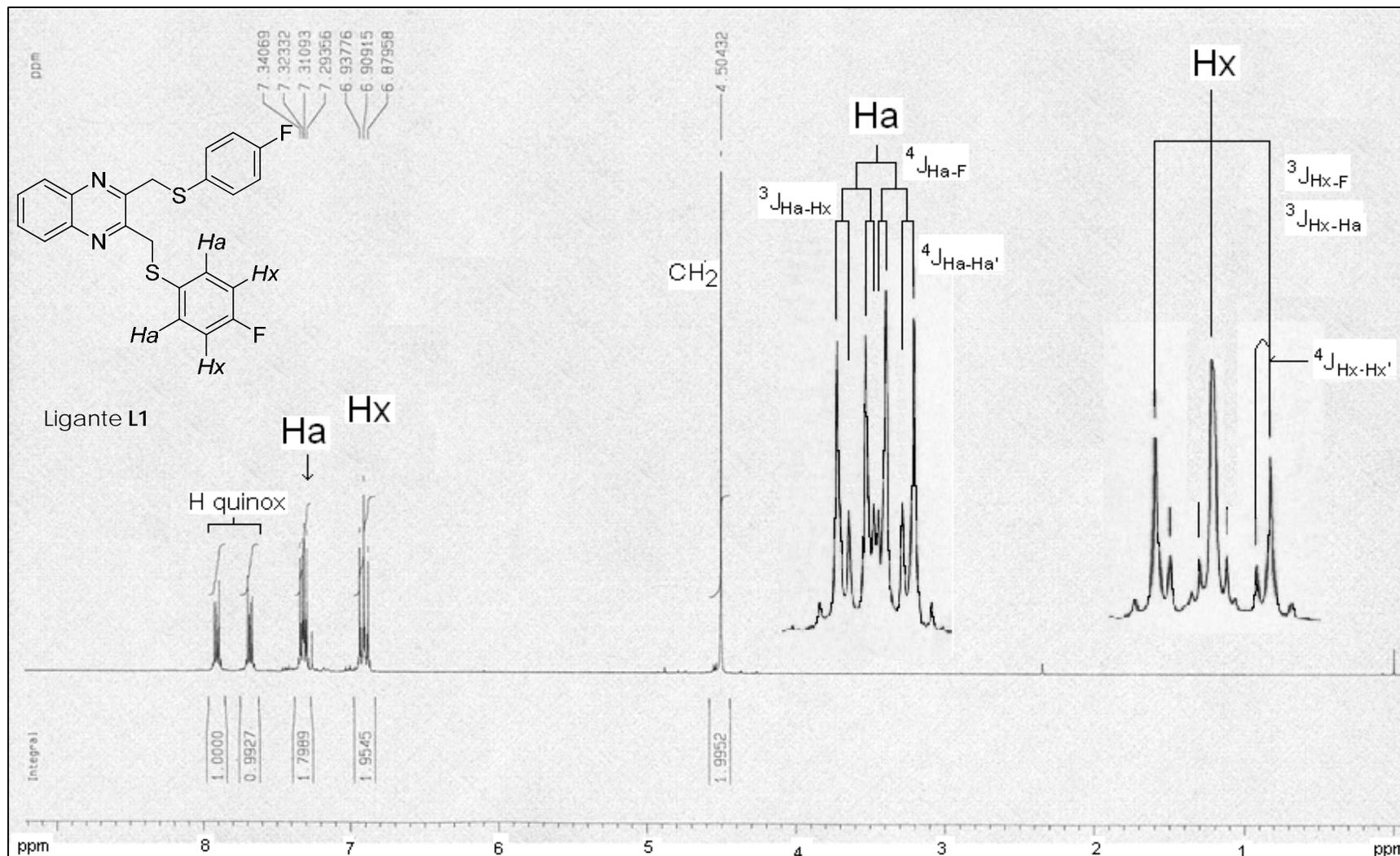
Al no ser iguales, los dos sustituyentes del anillo, desplazan a campo más bajo, los H vecinos al grupo más electronegativo, mientras que el otro sustituyente, puede compensar este hecho y proteger a los H vecinos a él; de esta manera se observan dos grupos similares de señales múltiples separadas por su  $\delta$ .

Debido a la posición del protón  $\text{H}_\text{a}$ , este puede acoplarse prácticamente con todos los átomos restantes, sin embargo es más fuerte el acoplamiento H-F, que H-H, incluso a cuatro o cinco enlaces. En consecuencia no se aprecia directamente la multiplicidad de la señal al desdoblarse, ya que habrá variaciones en la intensidad de los *picos*, producto de la diferencia entre las  $J$  involucradas.

Primeramente el protón  $\text{H}_\text{a}$ , se acopla a su vecino  $\text{H}_\text{x}$ , con una  $^3J_{\text{H}_\text{a}-\text{H}_\text{x}} = 6.8$  Hz, esto nos genera un doble, pero a su vez el F, se acopla a este con una  $^4J_{\text{H}_\text{a}-\text{F}} = 8.1$  Hz, obteniéndose así un doble de dobles, pero también lo hace con su homólogo  $\text{H}_\text{a}'$  con  $^4J_{\text{H}_\text{a}-\text{H}_\text{a}'} = 2$  Hz, en esta última genera el doble de dobles de dobles.

No se observa como tal el doble de doble de dobles, sólo se conserva el número de *picos* de la señal, mientras que las intensidades relativas de esta, se ven deformadas, en consecuencia  $^4J_{\text{H}-\text{F}}$ , es mayor que la  $^3J_{\text{H}-\text{H}}$ .

La señal que se encuentra a  $\delta = 6.9$  ppm, es un triplete, esta se debe al protón  $\text{H}_\text{x}$ , el cual tiene como vecinos a  $\text{H}_\text{a}$  y F, cada uno de ellos a tres enlaces, las  $J$  para acoplamientos H-H ó H-F, a esta distancia, pueden tener la misma magnitud. Estas son  $^3J_{\text{H}_\text{x}-\text{F}} = 8.7$  Hz y  $^3J_{\text{H}_\text{x}-\text{H}_\text{a}} = 8.7$  Hz. Todavía se hacen notar los acoplamientos  $^4J_{\text{H}_\text{x}-\text{H}_\text{x}'} = 2$  Hz, esto provoca que las señales principales se dobleten.



**Figura 3.2.2** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el ligante L1, en el se muestra una ampliación de las señales de los hidrógenos Ha y Hx, junto con un diagrama de árbol con los acoplamiento correspondientes. Frecuencia: 300 MHz, disolvente: CDCl<sub>3</sub> δ = 7.1 ppm, temperatura: 25 °C.

### 3.2.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante L1

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  de RMN del ligante **L1**, (ver **Figura 3.2.3**) para mayor claridad, solamente se señalan las señales correspondientes al anillo fluorado y a los carbonos enlazados a flúor y azufre.

El átomo de carbono<sup>24</sup> C-F, tiene un  $\delta$  164.1-160.8 ppm con  $J_{\text{C-F}} = 246$  Hz, mientras que la señal que se encuentra en  $\delta = 129.4$  ppm corresponde al átomo de carbono *ipso* C-S.

Los átomos de carbono restantes ( $\text{SR}_\text{F}$ ), también presentan acoplamiento C-F, los valores de estos concuerdan (al igual que en los otros ligantes) con los reportados en la literatura<sup>25</sup>.

El doblete que se observa en  $\delta = 134.3$  ppm, se debe al  $\text{C}_1\text{-H}$ , el cual está en posición *orto* carbono *ipso* C-S, posee una  $^3J_{\text{C-F}} = 8.3$  Hz. El carbono restante  $\text{C}_2\text{-H}$ , presenta un doblete en 116.1 ppm, el acoplamiento existente entre los núcleos del C y el F es de  $^2J_{\text{C-F}} = 21.9$  Hz.

---

<sup>24</sup> Para este carbono, la multiplicidad está dada por la ecuación:  $2nI+1$ , sustituyendo los valores se tiene que:  $[2(1)(1/2)+1]= 2$ . Lo anterior también es observado en los demás ligantes.

<sup>25</sup> En el caso del fluorobenceno: (en Hz)  $J_{\text{C-F}} = 245$ ,  $^2J_{\text{C-F}} = 21$ ,  $^3J_{\text{C-F}} = 7.8$  y  $^4J_{\text{C-F}} = 3$ . Sin embargo estas son muy similares a las calculadas experimentalmente, lo que nos indica que la presencia del enlace C-S, no influye directamente en el acoplamiento.

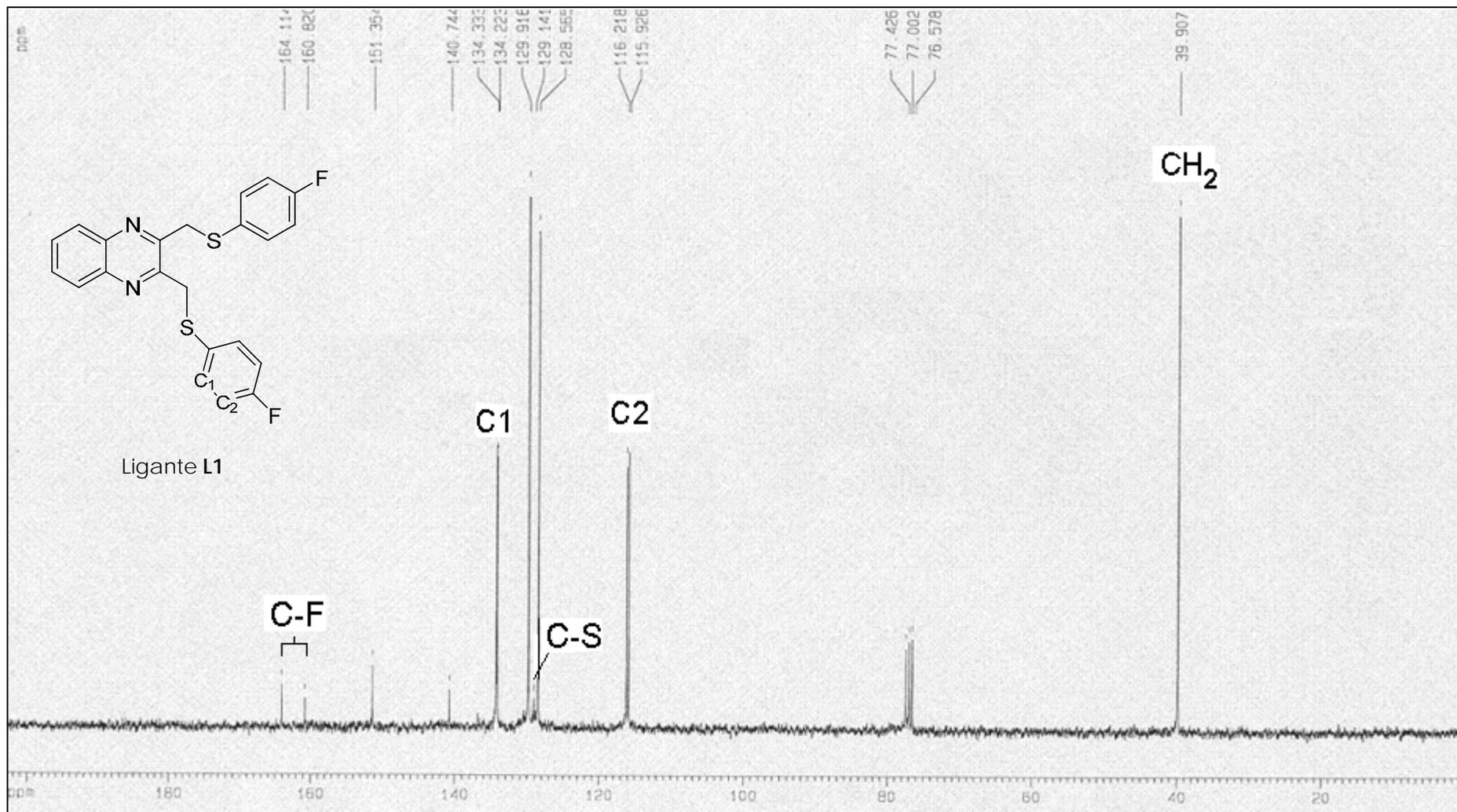
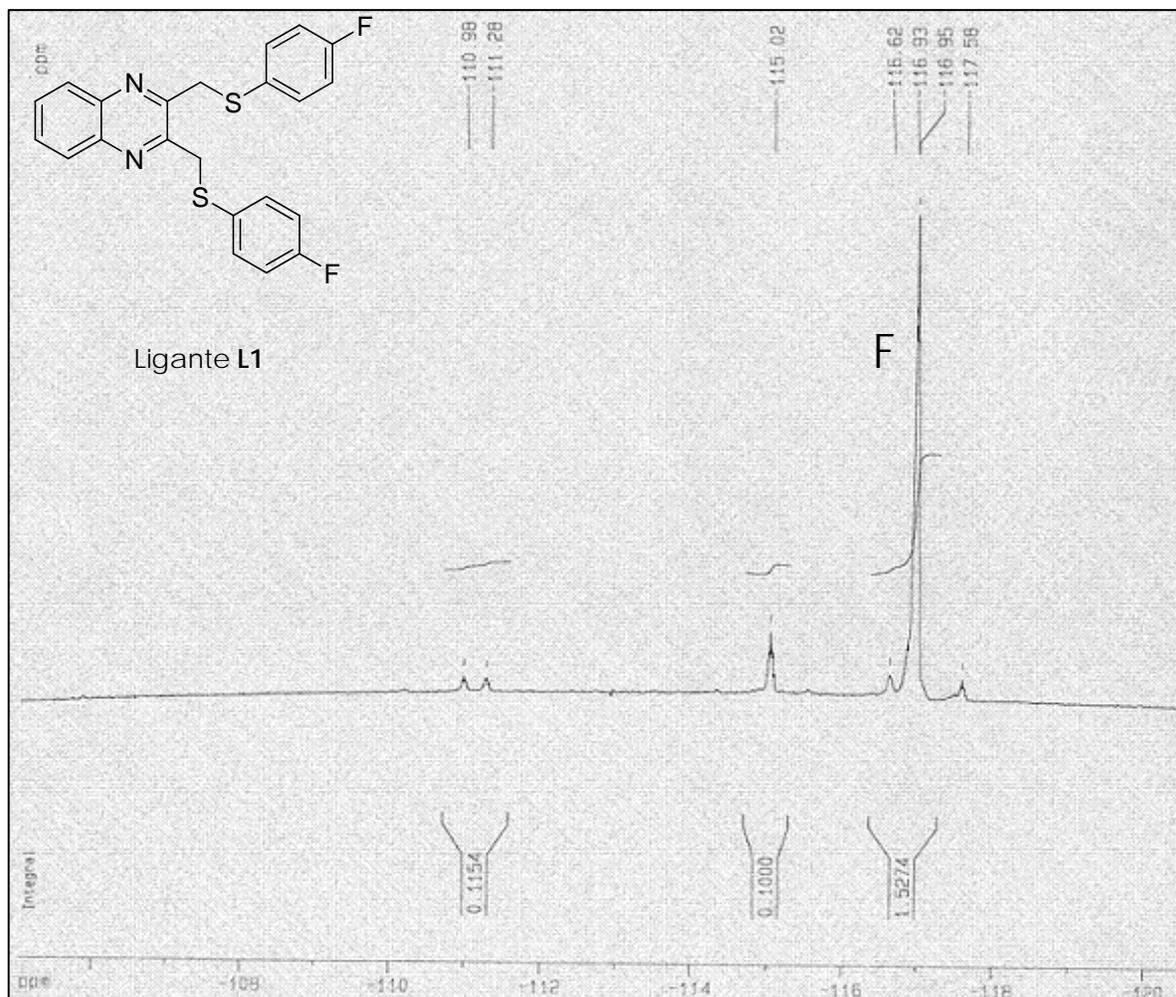


Figura 3.2.3 Espectro de  $^{13}\text{C}$  de RMN, para el ligante L1. Frecuencia: 75 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm, temperatura: 25  $^\circ\text{C}$ .

### 3.2.4 Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante L1

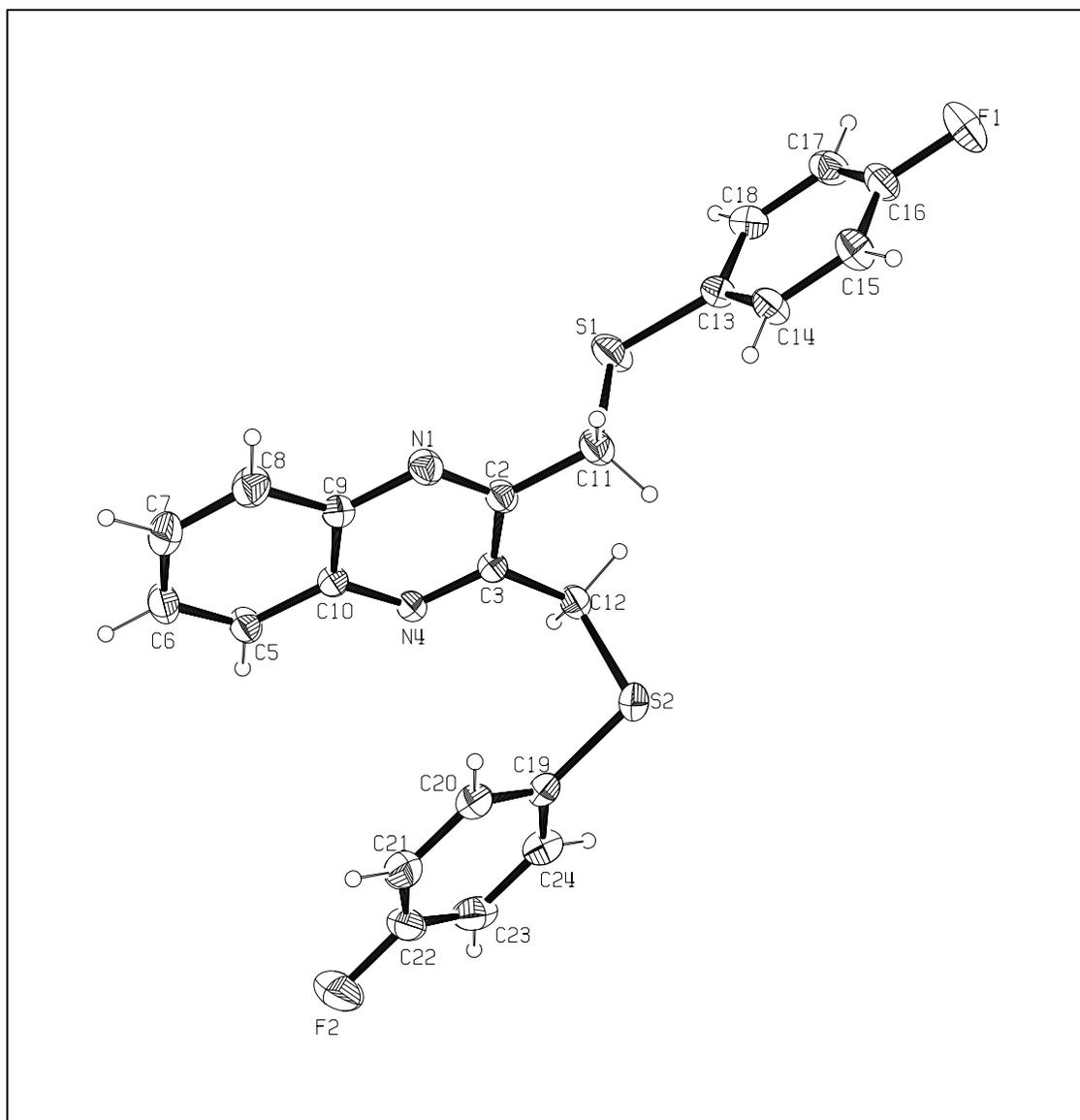
En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se observa una señal doble de intensidad fuerte, en  $\delta = -116.94$  ppm, en la cual se alcanza a observar un acoplamiento entre el átomo de flúor y el protón enlazado al carbono vecino. Las señales restantes corresponden a mínimas cantidades de impurezas (**Figura 3.2.4**).



**Figura 3.2.4** Espectro de  $^{19}\text{F}$  de RMN, para el ligante L1. Frecuencia: 282 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$ , temperatura: 25 °C.

### 3.2.5 Difracción de rayos X para el ligante L1

Los cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X, de este compuesto se obtuvieron por evaporación lenta de una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexano. En la **Figura 3.2.5**, se aprecia la estructura cristalina del ligante **L1**, se enlistan en la **Tabla 3.2.5** algunas distancias y ángulos de enlace representativos mientras que en la **Tabla 3.2.5.1** se mencionan algunos datos cristalograficos, la totalidad de los resultados se encuentran en el **Anexo 1**.



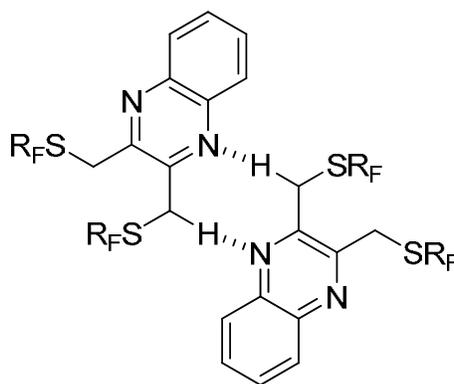
**Figura 3.2.5.** Representación ORTEP, al 50% de probabilidad, para el ligante **L1**

Se observa que los grupos  $\text{-SR}_F$ , poseen una orientación, *anti-anti*, con respecto a la quinoxalina (si la consideramos como un plano). Por otra parte los ángulos que C-S-C, son ligeramente menores a los que corresponde una estructura tetraédrica con ángulos de  $109.5^\circ$ .

**Tabla 3.2.5.** Principales longitudes (Å) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) para el ligante L1.

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ( $^\circ$ )	
S(1)-C(13)	1.766(3)	C(13)-S(1)-C(11)	103.77(13)
S(1)-C(11)	1.806(3)	C(19)-S(2)-C(12)	100.56(12)
S(2)-C(19)	1.768(3)	F(1)-C(16)-C(15)	119.0(3)
S(2)-C(12)	1.826(3)	F(1)-C(16)-C(17)	118.3(3)
F(1)-C(16)	1.353(3)		
F(2)-C(22)	1.354(4)		

Este ligante es el único que cristaliza en un sistema triclinico, además posee una peculiaridad, un puente de hidrogeno entre el protón del metileno y el N4 de la quinoxalina [C-H $\cdots$ N]; el cual se da una distancia de 2.6 Å, entre el H $\cdots$ N. Esto nos indica que los enlaces C-H, se encuentran polarizados por la presencia del grupo  $\text{-SR}_F$ , lo cual favorece dicha interacción, que de otra manera no se daría. Recordemos que esta ocurre normalmente entre un protón que participa en un enlace covalente polar y un elemento electronegativo.



**Figura 3.2.5.1.** Puentes de hidrógeno formados por el enlace C-H $\cdots$ N entre dos moléculas del ligante L1. Por simplicidad se omite la estructura del grupo  $\text{SR}_F$ : ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{F-4}$ ).

**Tabla 3.2.5.1.** Principales datos cristalográficos, para el ligante L1

Fórmula Empírica	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	410.49
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Constantes de celda	
A(Å)	8.2528 (8)
B(Å)	9.7623 (9)
C(Å)	13.2977 (12)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	96.941(2)° 95.372(2)° 113.684°
A(Å)	8.2528 (8)
Volumen	961.94(16) Å <sup>3</sup>
Z	2
Densidad calculada	1.417 Mg/m <sup>3</sup>
F (000)	424
Tamaño (nm)	0.234 x 0.136 x 0.114
Intervalo de $\theta$ (°)	2.31 a 25.41
Índice de intervalos	-9<=h<=9, -11<=k<=11, -16<=l<=16
Reflexiones colectadas	15649
Reflexiones independientes	3610 [R(int) = 0.0736]
Índice final en R [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1272
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0805, wR2 = 0.1407
Pico y orificio mas largo	0.461 and -0.254 e.Å <sup>-3</sup>

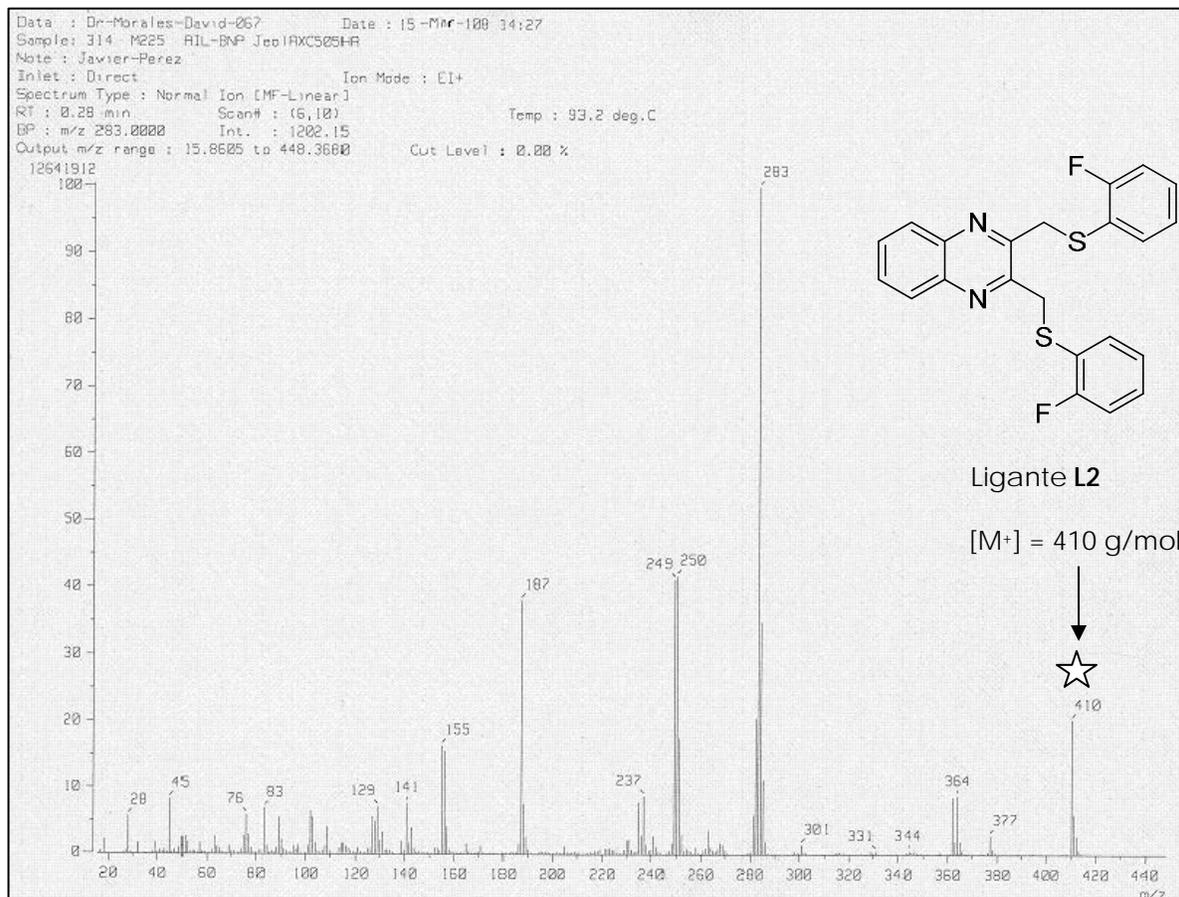
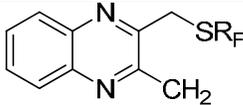
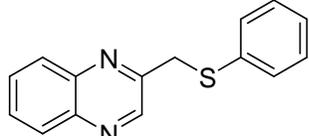
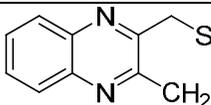
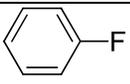
3.3.1 Espectrometría de masas en modo de IE<sup>+</sup> para el ligante L2

Figura 3.3.1. Espectro de masas en modo de IE<sup>+</sup>, para el ligante L2

La similitudes en el patrón de fragmentación entre el ligante L1 y L2, son muy estrechas, en la **Tabla 3.3.1.**, se mencionan algunos de los fragmentos observados. Al ser isómeros estructurales, el ion molecular, también se encuentra en 410 m/z, su abundancia es del 20% un poco menor que la observada en el ligante L1, que es del 22%.

Tabla 3.3.1. Patrón de fragmentación observada, por EM, para el ligante L2.

Fragmento observado	Fragmento perdido	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	410 (20)
	SR <sub>F</sub>	283 (100)
	2H, F, SR <sub>F</sub>	250 (41)
	SR <sub>F</sub> , 	187 (38)

### 3.3.2 Espectro de $^1\text{H}$ RMN para el ligante L2

Los cuatro protones aromáticos del anillo fluorado para este ligante, no tienen equivalencia entre si y cada uno de ellos tiene un comportamiento singular, (**Figura 3.3.2**).

En el espectro se observa una señal múltiple resultado de la cercanía en  $\delta$  los protones  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_c$  que va de 7.2 a 7.3 ppm. La señal múltiple que se encuentra en aproximadamente  $\delta \sim 7$  ppm, puede asignarse al protón  $\text{H}_d$ , más no es posible determinar la multiplicidad de esta y en consecuencia, tampoco se pueden calcular las constantes de acoplamiento.

El triple de dobles ( $\delta = 7.4$  ppm) pertenece al protón  $\text{H}_b$ , en el cual se observa que este se acopla a sus dos vecinos,  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_c$ , con  $^3J_{\text{H}_b-\text{H}_a} = ^3J_{\text{H}_b-\text{H}_c} = 7.5$  Hz y a  $\text{H}_d$ , con  $^4J_{\text{H}_c-\text{H}_a} = 1.8$  Hz. Las constantes de acoplamiento  $J_{\text{H-H}}$ , reportadas<sup>26</sup> son de  $J = 0.6$  a 2 Hz, de 2 a 6 Hz y de 6 a 12 Hz, en hidrógenos aromáticos, a cinco, cuatro y tres enlaces de distancia respectivamente.

---

<sup>26</sup>E. Prestch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Tables of Spectra Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 3ra Edición Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000, págs., 196

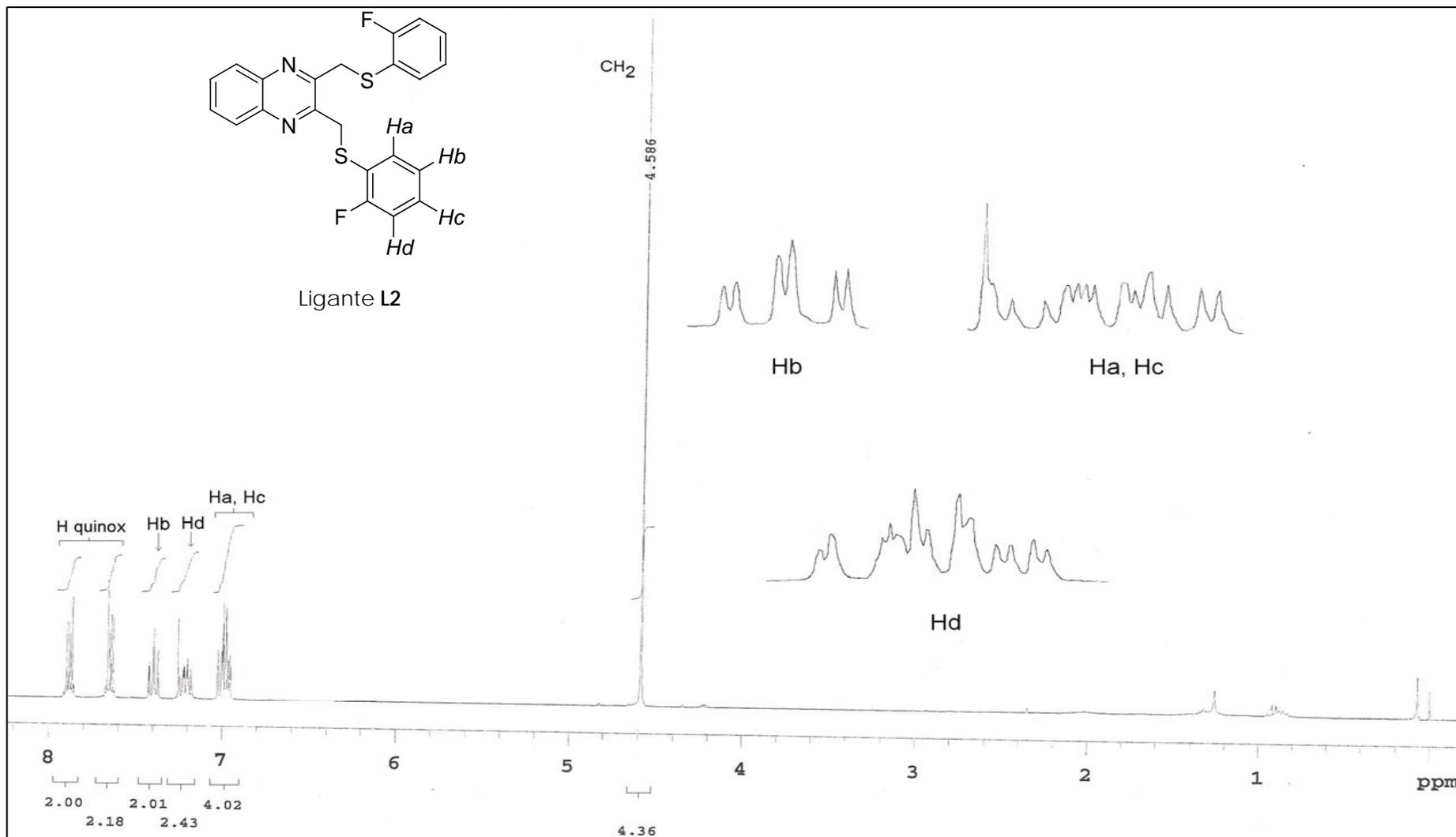


Figura 3.3.2 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el ligante L2. Frecuencia: 300 MHz, disolvente: CDCl<sub>3</sub> δ = 7.1 ppm, temperatura: 25 °C.

### 3.3.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante L2

La señal debida al átomo de C-F, en el ligante **L2** tiene un  $\delta = 163.9\text{-}160.6$  ppm,  $J_{\text{C-F}} = 244.7$  Hz. En  $\delta = 121$  ppm, encontramos un doblete que pertenece al C-S, el cual posee una  $^2J_{\text{C-F}} = 18.5$  Hz. **Figura 3.3.3.**

Todos los átomos de carbono pertenecientes a los grupos  $\text{-SR}_F$ , presentan acoplamiento C-F; la excepción es el carbono *orto* (con respecto al carbono *ipso*) que posee una señal simple en  $\delta = 134.4$  ppm. Este se encuentra a tres enlaces de distancia del átomo de flúor, sin embargo la interacción entre ellos se ve limitada por la conformación de la molécula y no se observa.

Cada uno de los átomos de carbono, que ocupan la posición *meta*, presenta un comportamiento único, debido a la cercanía relativa del átomo de flúor, esto nos permite diferenciarlos. El  $\text{C}_2\text{-H}$  que se encuentra a cuatro enlaces de distancia del átomo de F, tiene un  $\delta = 124.5$  ppm, con  $^4J_{\text{C-F}} = 4.4$  Hz, mientras que el  $\text{C}_3\text{-H}$ , presenta los siguientes valores:  $\delta = 115.7$  ppm, con  $^2J_{\text{C-F}} = 21.8$  Hz.

Por último el doblete ubicado en  $\delta = 129.8$  ppm, con  $^3J_{\text{C-F}} = 7.7$  Hz, nos indica la presencia de un átomo de carbono a cuatro enlaces de distancia del flúor, este es el carbono restante.

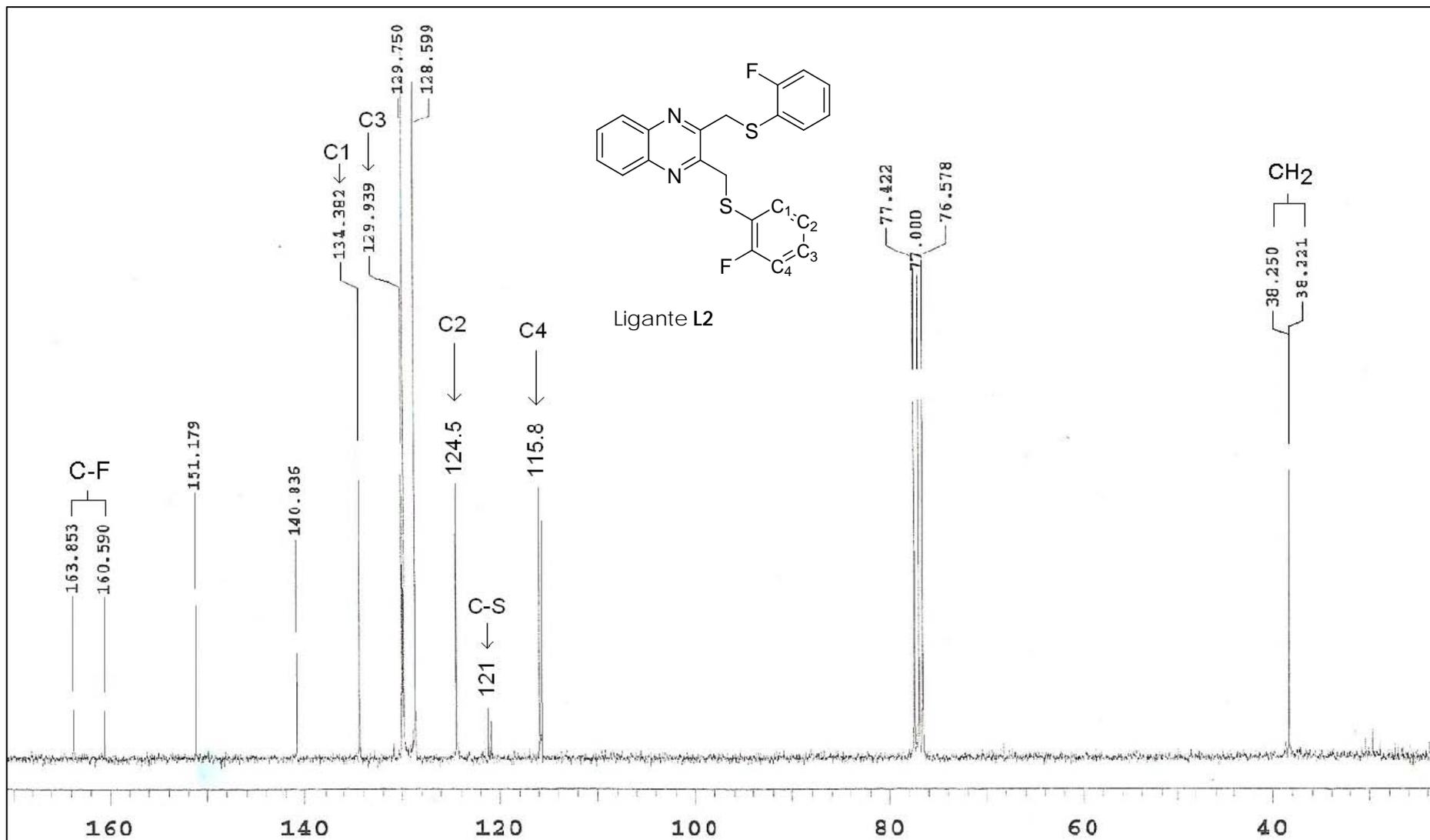
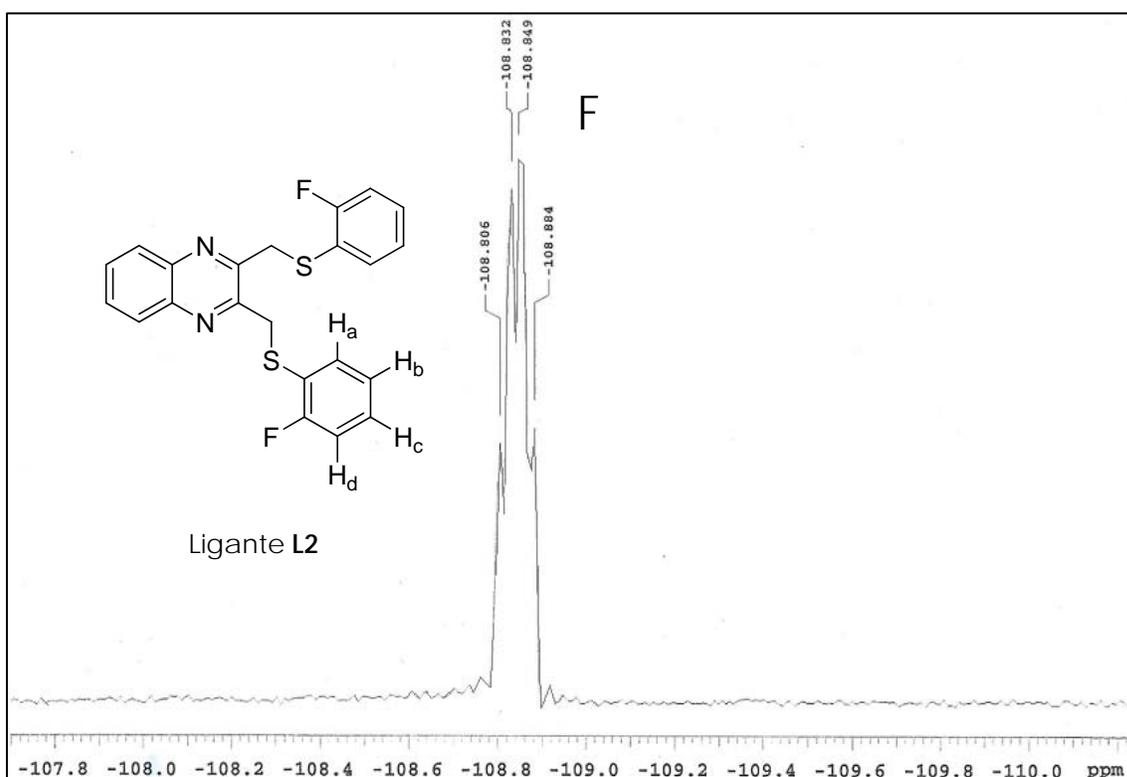


Figura 3.3.3. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C para el ligante L2. Frecuencia: 75 MHz, disolvente: CDCl<sub>3</sub> δ = 77 ppm, temperatura: 25 °C.

### 3.3.4 Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante L2

Centrada en  $\delta = -108.84$  ppm, encontramos a un doble de dobles que corresponde al átomo de flúor, presente en el ligante **L2**, (ver **Figura 3.3.4**).

La intensidad y la distribución de los *picos* de esta señal no se observa, debido a un ensanchamiento en el centro de la misma. El protón  $\text{H}_d$  se acopla al flúor<sup>27</sup> con una  $^3J_{\text{F-Hd}} = 7.3$  Hz, mientras que el  $\text{H}_c$  lo hace con  $^4J_{\text{F-Hc}} = 4.8$  Hz. No es posible distinguir acoplamiento F- $\text{H}_a$  ó F- $\text{H}_b$ .

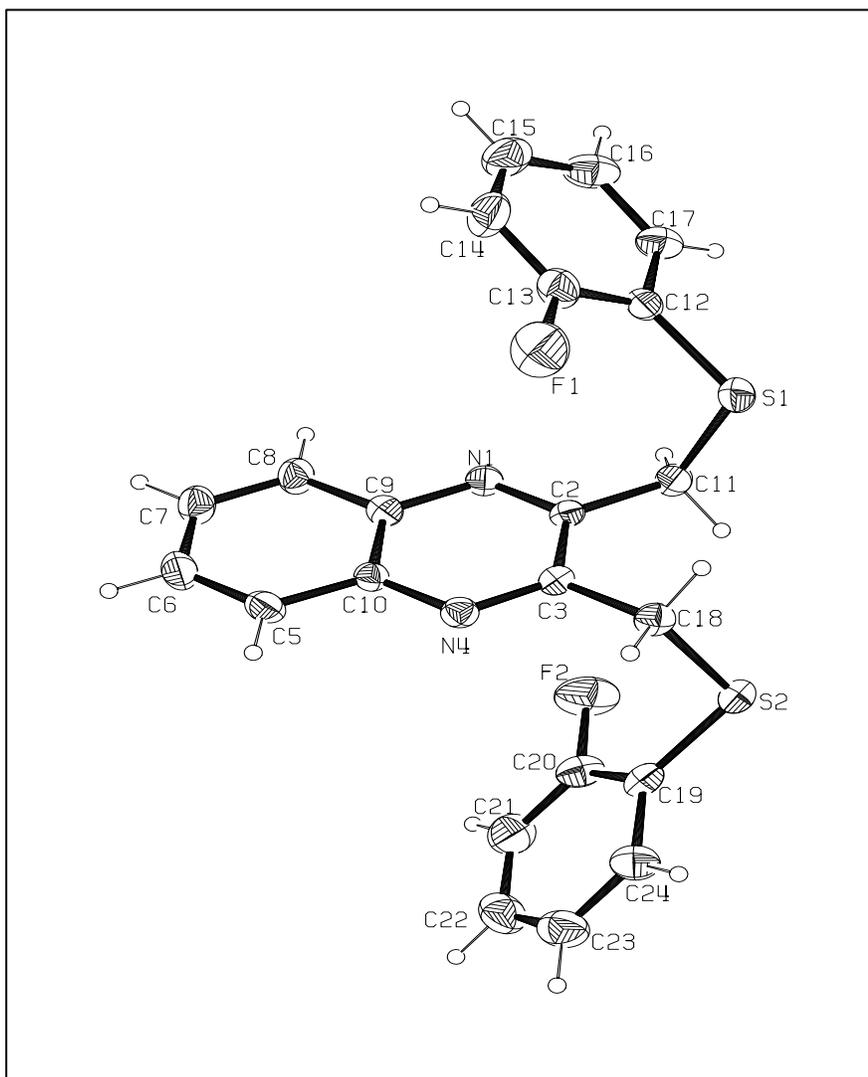


**Figura 3.3.4** Espectro de  $^{19}\text{F}$  de RMN, para el ligante **L2**. Frecuencia: 282 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$ , temperatura: 25 °C.

<sup>27</sup> Tomado del: E. Prestch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Tables of Spectra Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 3ra Edición Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, 2000, pág. 198. Las constantes H-F allí reportadas; para el caso del fluorobenceno son: (en Hz)  $^3J_{\text{H-F}} = 8.9$ ,  $^4J_{\text{H-F}} = 5.7$  y  $^5J_{\text{H-F}} = 0.5$ .

### 3.3.5 Difracción de rayos-X para el ligante L2

Los cristales con las características adecuados para su análisis por difracción de rayos x, fueron obtenidos por evaporación lenta de un sistema de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexano. Este ligante cristaliza en un sistema monoclinico, con un grupo espacial C2/c (Tabla 3.3.5.1), por su parte los grupos -SR<sub>F</sub>, se encuentran sobre el anillo de la quinoxalina, colocando al átomo de flúor en direcciones contrarias. Sus distancias y ángulos de enlace se enlistan en la Tabla 3.3.5.

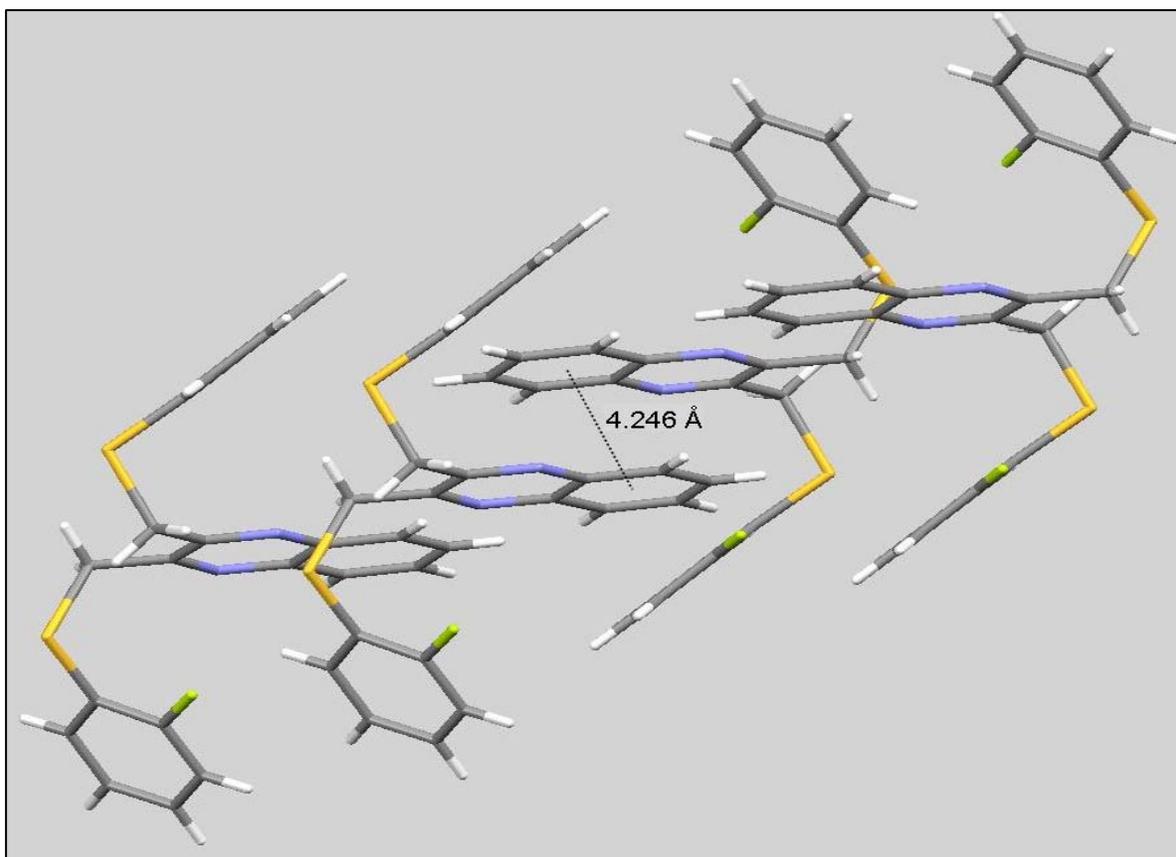


**Figura 3.3.5** Representación ORTEP al 50% de probabilidad de la estructura cristalina del ligante L2.

**Tabla 3.3.5** Principales longitudes (Å) y ángulos de enlace (°), para el ligante L2

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
S(1)-C(12)	1.764(3)	C(12)-S(1)-C(11)	100.97(15)
S(1)-C(11)	1.814(3)	C(19)-S(2)-C(18)	102.20(15)
S(2)-C(19)	1.735(4)	F(1)-C(13)-C(12)	118.2(3)
S(2)-C(18)	1.827(3)	F(1)-C(13)-C(14)	117.8(4)
F(1)-C(13)	1.353(4)		
F(2)-C(20)	1.361(4)		

En este ligante solo se observa una interacción de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de la quinoxalina de dos moléculas vecinas, sin embargo, la distancia entre planos es de 4.3 Å, lo cual es superior al rango que la define, este va de 3.6 a 3.8 Å



**Figura 3.3.5.1** Red cristalina del ligante L2, se observa que el anillo aromático de la quinoxalina, interacciona a su vez con su homólogo (de una molécula vecina) a una distancia entre ellas de 4.246 Å.

**Tabla 3.3.5.1.** Principales datos cristalográficos, para el ligante L2

Fórmula Empírica	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	410.49
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Constantes de celda	
A(Å)	29.227 (3)
B(Å)	6.9053 (7)
C(Å)	21.905 (2)
$\alpha = \gamma$ (°)	90°
$\beta$ (°)	117.325 (3)°
Volumen	3927.6(7) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad calculada	1.388 Mg/m <sup>3</sup>
F (000)	1696
Tamaño (nm)	0.32 x 0.12 x 0.02
Intervalo de $\theta$ (°)	1.57 a 25.38
Índice de intervalos	-35<=h<=34, -8<=k<=8, -26<=l<=26
Reflexiones colectadas	15649
Reflexiones independientes	3610 [R(int) = 0.0736]
Índice final en R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1169
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.1036, wR2 = 0.1336
Pico y orificio mas grande	0.329 and -0.220 e.Å <sup>-3</sup>

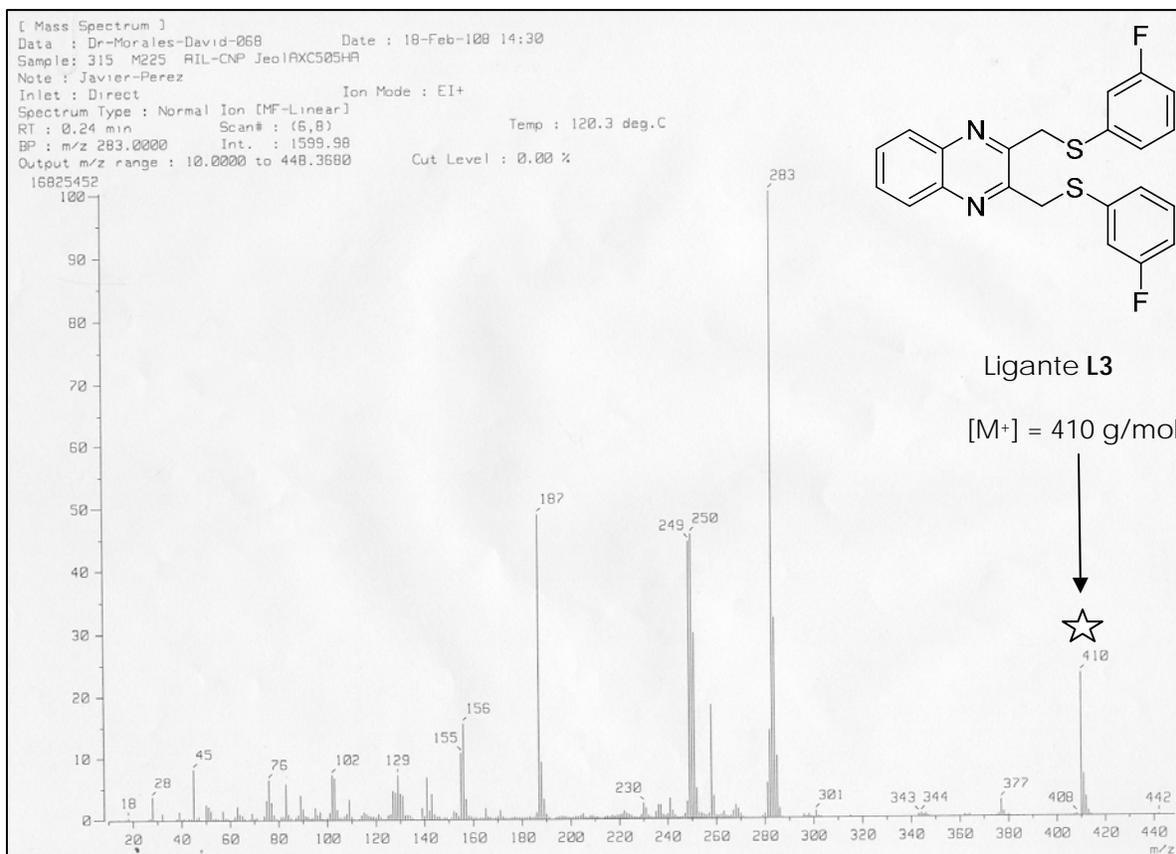
3.4.1 Espectrometría de masas en modo de IE<sup>+</sup> para el ligante L3

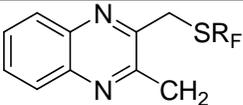
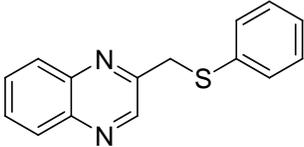
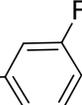
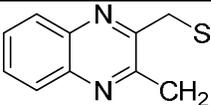
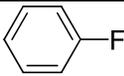
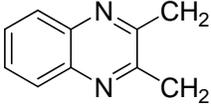
Figura 3.4.1. Espectro de EM en modo de IE<sup>+</sup> para el ligante L3.

En la **Tabla 3.4.1** encontramos información relacionada con el modo de fragmentación que presenta el ligante **L3**. Este es muy simple y se rompe escalonadamente por el puente C-S-C, perdiéndose así a los dos grupos -SR<sub>F</sub>.

Al perderse el primer grupo -SR<sub>F</sub>, se origina el fragmento que aparece en 283 m/z, con una abundancia del 100 %, mientras que la pérdida del segundo fragmento -SR<sub>F</sub>, lo hace en 156 m/z.

En todos los ligantes monofluorados se observa que el ion molecular tiene prácticamente la misma abundancia (15-20 %), lo cual nos indica que la estabilidad de la molécula no difiere por la posición del átomo de flúor, en su estructura.

**Tabla 3.4.1** Algunos fragmentos observados en EM en modo de impacto electrónico para el ligante L3

Fragmento observado	Fragmento perdido	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	410 (21)
	SR <sub>F</sub>	283 (100)
	H, F, H <sub>2</sub> C 	250 (46)
	SR <sub>F</sub> , 	187 (47)
	2 SR <sub>F</sub>	155 (15)

### 3.4.2 Espectro de $^1\text{H}$ RMN para el ligante L3

En especial para este ligante, no es posible hacer una descripción detallada de las señales observadas en el espectro, para los protones aromáticos restantes, hay una fuerte interacción entre ellos y el flúor, generando que las señales tenga una gran multiplicidad y adicionalmente el  $\delta$  para cada uno de ellos es muy similar, lo que origina una superposición entre ellas.

Debido a la asimetría que genera el flúor dentro del grupo  $\text{-SR}_f$ , cada protón presentará una señal, que se desdobra de acuerdo al número de vecinos que tenga y a la constante de acoplamiento que exista entre ellos. Sin embargo como se observa en otros ligantes, este desdoblamiento se ve dominado por el acoplamiento H-F, el cual en algunos casos es más fuerte que el H-H.

Esto modifica de tal manera las características de la señal observada, que se pierde la simetría de las mismas y la oportunidad de describirlas. Por lo cual solo es posible asignar a cada protón una señal de acuerdo al desplazamiento químico esperado para el mismo, la integración es coherente con lo anterior.

El multiplete observado en  $\delta = 6.8\text{-}6.9$  ppm, corresponde al protón  $\text{H}_d$ , mientras el que se encuentra en  $\delta = 7.1\text{-}7.3$  ppm, se puede asignar a los protones restantes  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$ .

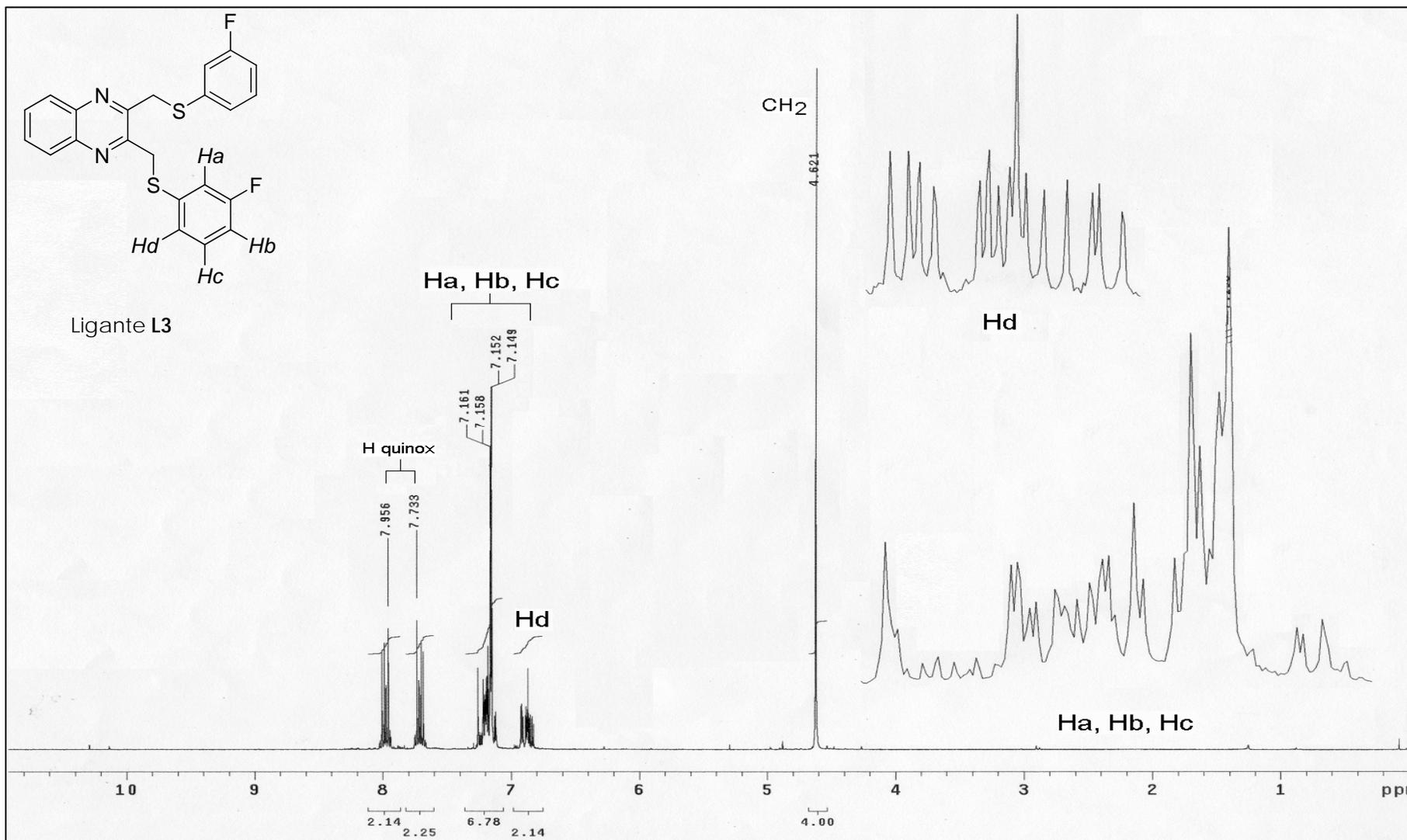


Figura 3.4.2 Espectro de  $^1\text{H}$  de RMN, para el ligante **L3**. Frecuencia: 300 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.1$  ppm, temperatura: 25  $^\circ\text{C}$ .

### 3.4.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante L3

En contraste con los otros ligantes, la señal debida al carbono C-F tiene un  $\delta$  ligeramente mayor, en  $\delta = 165.17\text{-}160.22$  ppm, con  $J_{\text{C-F}} = 271$  Hz. Ver **Figura 3.4.3**.

Mientras que la señal correspondiente al carbono C-S, se ubica en  $\delta = 137.3\text{-}137.1$  ppm con  $^3J_{\text{C-F}} = 7.4$  Hz, el cual esta desplazado a mayores ppm, que sus homólogos monofluorados.

La señal que se observa como un doblete ubicado en  $\delta = 116.8$  ppm, corresponde al C<sub>1</sub>-H y esta tiene una  $^2J_{\text{C}_1\text{-F}} = 22.7$  Hz; el C<sub>2</sub>-H también se encuentra a dos enlaces de distancia del átomo de flúor su  $\delta = 113.84$  ppm, es muy similar al C<sub>1</sub>-H, esta también es un doblete, con  $^2J_{\text{C}_2\text{-F}} = 22.7\text{Hz}$ .

El otro carbono en posición *meta*, presenta un doblete en 130.4 ppm con una  $^3J_{\text{C}_3\text{-F}} = 7.4$  Hz, finalmente el C<sub>4</sub>-H tiene un  $\delta = 125.5$  ppm, con  $^4J_{\text{C}_4\text{-F}} = 2.3$  Hz. Las variaciones en las constantes de acoplamiento no son significativas, si bien son mayores a los observados en los casos anteriores.

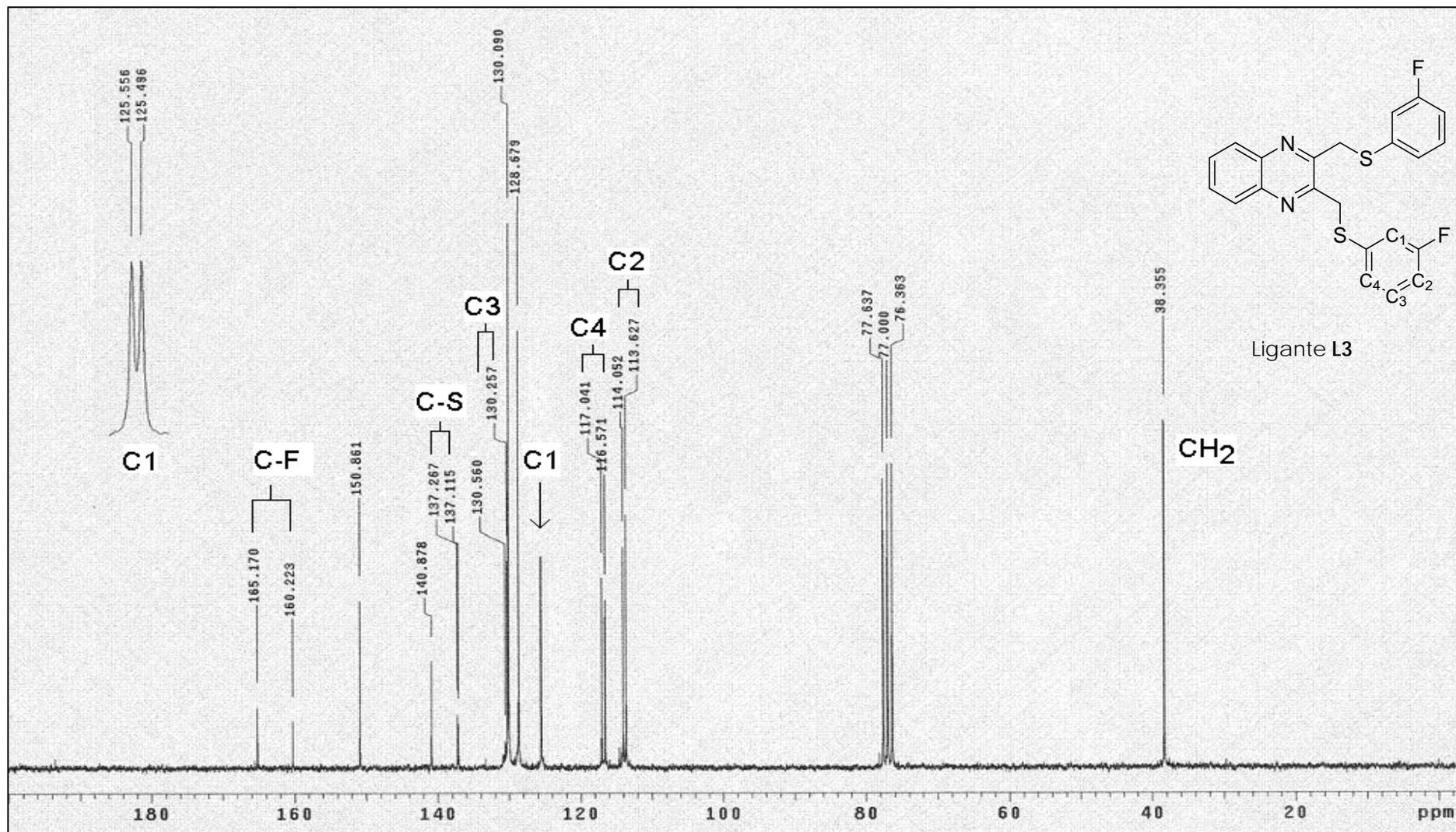
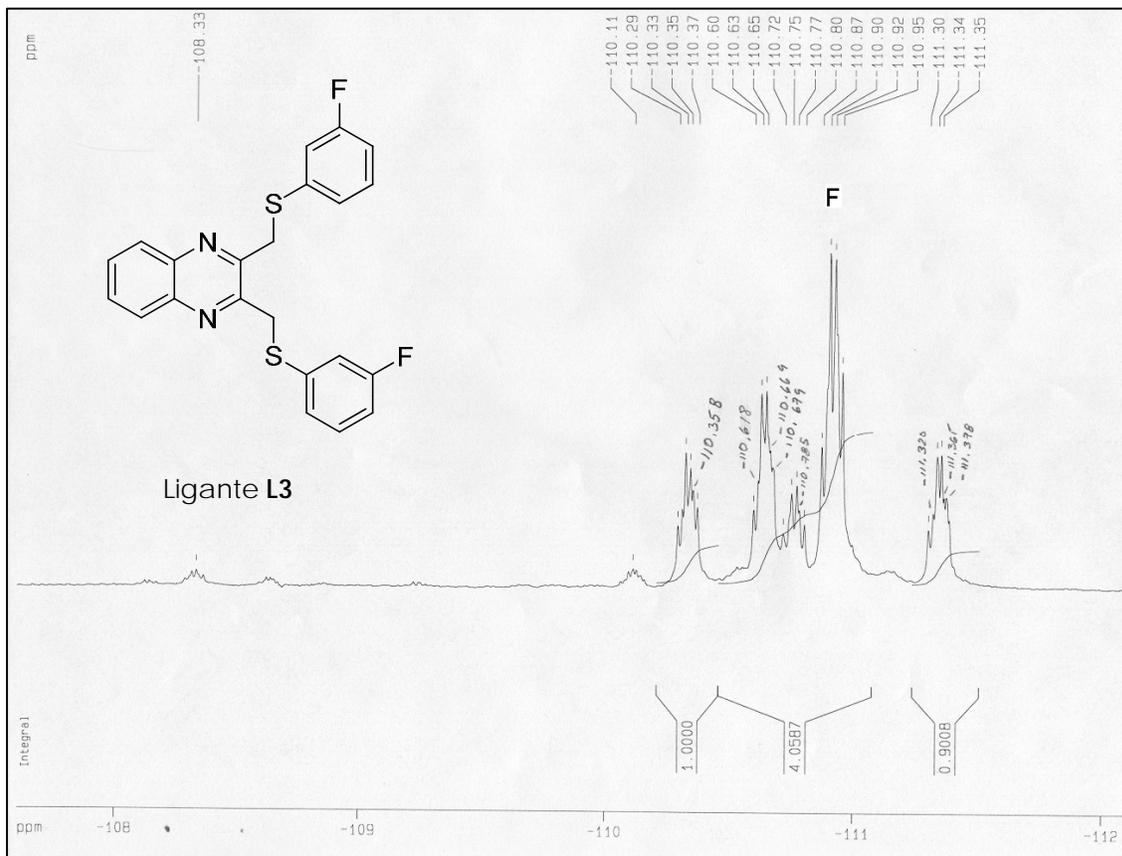


Figura 3.4.3. Espectro de <sup>13</sup>C de RMN, para el ligante L3. Frecuencia: 75 MHz, disolvente: CDCl<sub>3</sub> δ = 77 ppm, temperatura: 25 °C.

### 3.4.4 Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante L3

Para este ligante en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , no se observa claramente la señal correspondiente al átomo de flúor, la razón para esto puede ser debida a la presencia de varios conformeros en disolución, lo cual provoca que la señal se vaya ensanchando y que a su vez se presenten equilibrios entre el flúor y átomos vecinos, aumentando así la cantidad de señales observadas.



**Figura 3.4.4** Espectro de  $^{19}\text{F}$  de RMN, para el ligante L3. Frecuencia: 282 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$ , temperatura: 25 °C.

Si se hiciera un estudio de RMN, a temperatura variable, se podría observar la señal del conformero más estable y así determinar la ubicación y multiplicidad correcta de la señal. Sin embargo dicho estudio queda más allá de los alcances del presente trabajo. Considerando que se determinó la estructura por difracción de rayos X y siendo esta una prueba inequívoca de la misma, nos limitaremos a decir que alrededor de  $\delta = -110$  ppm, se encontrará la señal debida al átomo de flúor que posee el ligante.

### 3.4.5 Difracción de Rayos-X, del ligante L3

Los cristales con las características adecuados para su análisis por difracción de rayos x, fueron obtenidos por evaporación lenta de un sistema de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexano. El ligante **L3** es un sistema monoclinico, con parámetros de celda  $a \neq b \neq c$  y ángulos  $\alpha = \gamma \neq \beta$  (Tabla 3.4.5.1). Sin embargo presenta cierto grado de desorden en un grupo -SR<sub>F</sub>, presentando ocupaciones parciales para algunos de sus átomos (ver Tabla 3.4.5.)

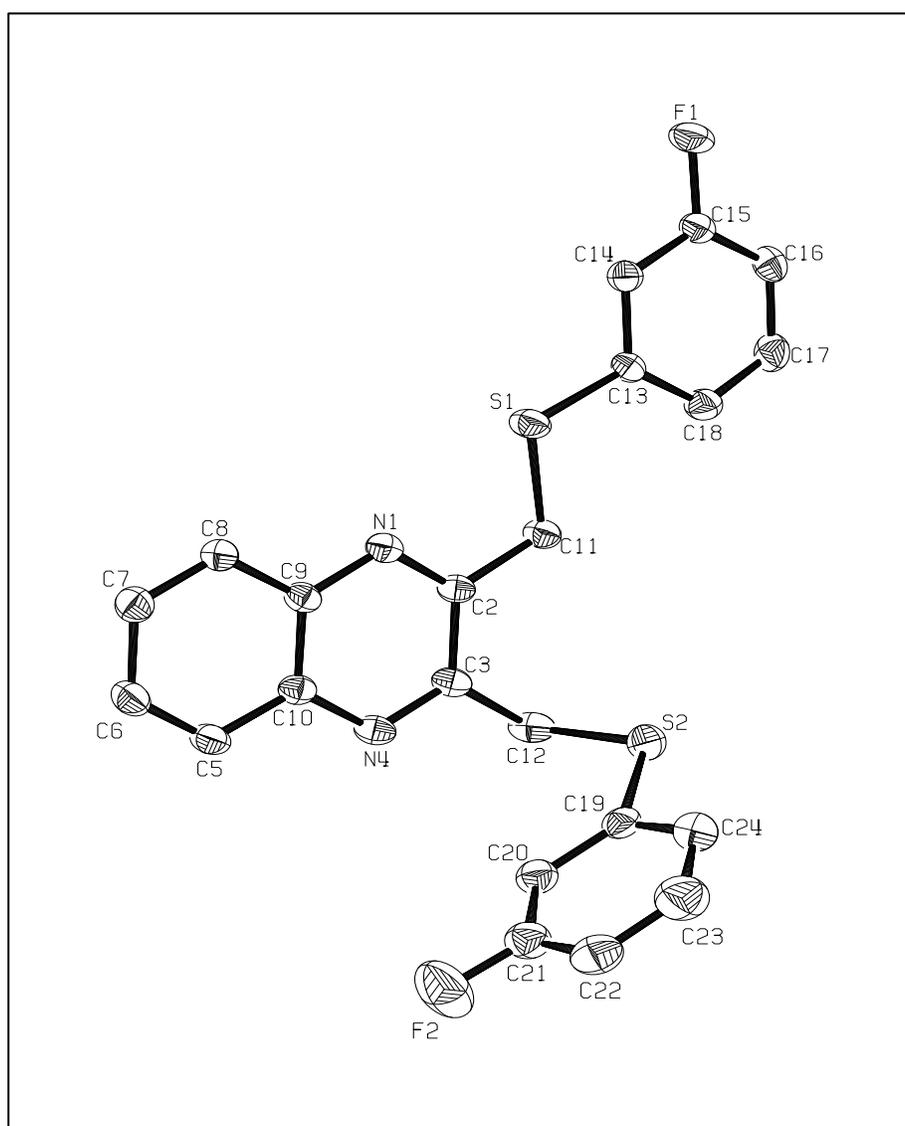


Figura 3.4.5. Representación ORTEP al 50 % de probabilidad, para el ligante L3.

**Tabla 3.4.5** Principales longitudes (Å) y ángulos de enlace (°), para el ligante L3

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
S(1)-C(13)	1.767(4)	C(13)-S(1)-C(11)	103.33(17)
S(1)-C(11)	1.797(4)	F(1)-C(15)-C(14)	117.4(3)
F(1)-C(15)	1.367(4)	F(2)-C(21)-C(22)	115.4(5)
C(21)-F(2)	1.293(6)	F(2)-C(21)-C(20)	118.6(5)
S(2B)-C(19B)	1.767(18)	C(12)-S(2B)-C(19B)	101.2(15)
C(21B)-F(2B)	1.290(19)	F(2B)-C(21B)-C(22B)	104(2)

Recordemos que cuando una molécula cristaliza, posee una conformación que se repite periódicamente a lo largo de su red, sin embargo, puede haber mas de una configuración para dicha molécula, en cuyo caso hay una pequeña porción, que lo hará de manera distinta.

En este ligante, una porción de la estructura cristalina posee otra conformación para uno de los anillos  $\text{-SR}_f$ , (únicamente en esta parte ocurre) lo cual se traduce en un desorden estadístico, ya que los resultados en difracción de rayos X, se obtienen como el promedio de los valores obtenidos para cada celda unitaria.

Entre las interacciones que presenta este ligante, se encuentran un puente de hidrógeno intramolecular, entre los protones del metileno ( $\text{CH}_2$ ) y el átomo de azufre [ $\text{C11-H11}\cdots\text{S2}$ ]; a una distancia de 2.8 Å, entre el  $\text{H}\cdots\text{S}$ . Existe otro puente de hidrógeno formado por los átomos de [ $\text{C-H}\cdots\text{F1}$ ]; a una distancia de 2.5 Å, entre el  $\text{H}\cdots\text{F}$ .

**Tabla 3.4.5.1.** Principales datos cristalográficos, para el ligante L3

Fórmula Empírica	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	410.49
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Constantes de celda	
A(Å)	15.022 (2)
B(Å)	8.1547 (13)
C(Å)	16.038 (3)
$\alpha = \gamma$ (°)	90°
$\beta$ (°)	104.020 (3)°
Volumen	1906.1(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.388 Mg/m <sup>3</sup>
F (000)	848
Tamaño (nm)	0.218 x 0.186 x 0.148
Intervalo de $\theta$ (°)	2.62 a 25.36
Índice de intervalos	-18<=h<=18, -9<=k<=9, -19<=l<=19
Reflexiones colectadas	15015
Reflexiones independientes	3484 [R(int) = 0.0556]
Índice final en R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0731, wR2 = 0.2096
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0912, wR2 = 0.2266
Pico y orificio mas largo	0.360 and -0.480 e.Å <sup>-3</sup>

### 3.5.1 Espectrometría de masas en modo de IE<sup>+</sup> del ligante L4

El ligante **L4**: fue sintetizado y purificado, según la metodología descrita anteriormente, sin embargo tras numerosos intentos, no fue posible la obtención de un cristal único para su estudio en rayos-X. Probablemente, debido a que no existen las condiciones adecuadas, para que las atracciones y repulsiones que se dan en la molécula, se optimicen en un arreglo cristalino.

Su fórmula molecular es C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>F<sub>4</sub>; en EM en modo de impacto electrónico, se observa claramente el ion molecular en 446 m/z, al igual que en los otros ligantes, este sufre la pérdida consecutiva de cada grupo -SR<sub>F</sub>, en la **Tabla 3.5.1**, se encuentran estos y otros fragmentos de interés.

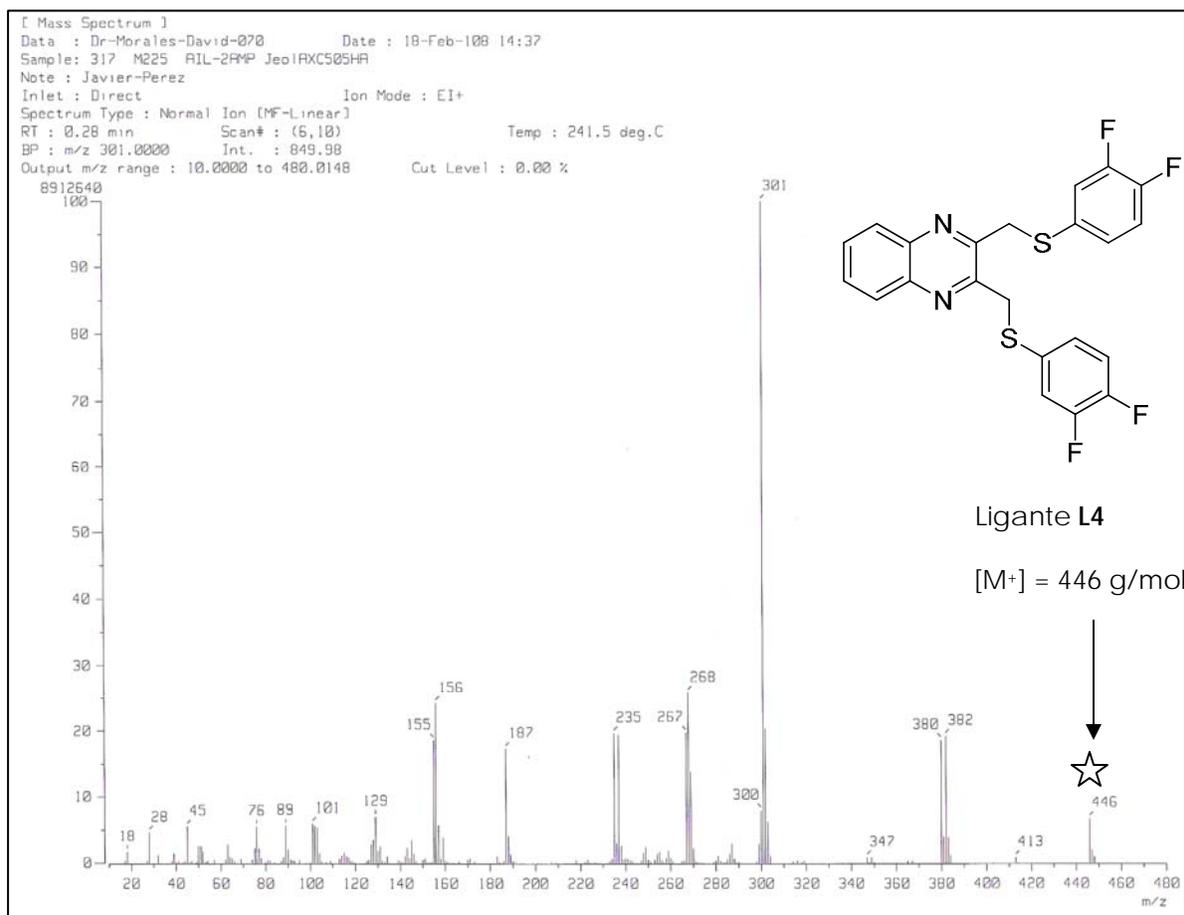
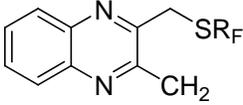
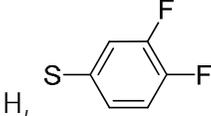
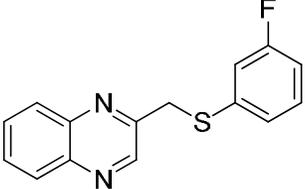
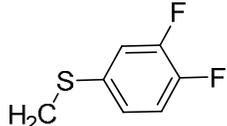
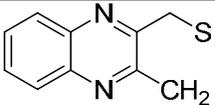
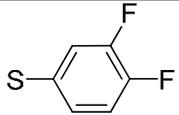
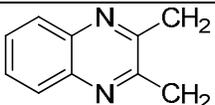
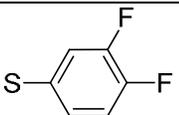
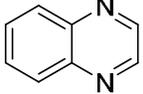
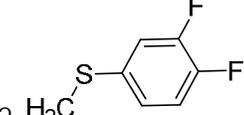


Figura 3.5.1. Espectro de EM en modo de impacto electrónico, para el ligante L4.

Como no fue posible obtener un monocristal, con las características adecuadas para su estudio en difracción de rayos X, es importante hacer una correcta asignación de cada una de las señales obtenidas en RMN, lo cual nos permite conocer la estructura del ligante, a través de las interacciones que existen entre sus átomos y así poder corroborar la estructura que se propone.

**Tabla 3.5.1.** Algunos fragmentos observados en EM por modo de impacto electrónico para el ligante L4.

Fragmento observado	Fragmento perdido	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	446 (15)
	H, 	301 (100)
	2H, F, 	268 (25)
		187 (17)
	H, 2 	156 (26)
	2 H <sub>2</sub> C 	129 (7)

### 3.5.2 Espectro de $^1\text{H}$ RMN para el ligante L4

La sustitución en el anillo  $-\text{SR}_f$ , provoca que los protones presentes, sean química y magnéticamente, distintos, por lo que se esperan tres señales, con la multiplicidad propia, para cada uno de estos. Experimentalmente sólo se observan dos, **Figura 3.5.2**. Una de ellas puede asignarse al  $\text{H}_a$  en  $\delta = 7.3 - 7.4$  ppm, mientras que la otra  $\delta = 6.8 - 6.7$  ppm, es producto de la superposición de las señales de  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$ .

Primeramente nos ocuparemos del protón  $\text{H}_a$ . Este presenta un acoplamiento con el  $\text{F}_m$ ,  $^3\text{J}_{\text{H}_a-\text{F}_m} = 8.4$  Hz, y a su vez un con el  $\text{F}_p$   $^4\text{J}_{\text{H}_a-\text{F}_p} = 6.4$  Hz. Es decir, hay un doble de dobles. También existe una  $^4\text{J}_{\text{H}_a-\text{H}_a'} = 2$  Hz. Lo anterior nos haría pensar, que se trata de un doble de dobles de dobles, esto no ocurre, hay una superposición de las señales y solo se observan 6 de las 8 que deberían obtenerse. Las dos señales faltantes, se adicionan a las principales y provocan que las laterales disminuyan su intensidad. Adicionalmente el  $\text{H}_a$  se acopla con el  $\text{H}_b$ ,  $^5\text{J}_{\text{H}_a-\text{H}_b} = 0.5$  Hz, por lo cual, esta última constante se hace presente, al lograr que dos de las señales laterales se dobleten.

Sin embargo la señal del protón,  $\text{H}_a$ , nos permite ubicarlo perfectamente en el anillo fluorado y esto nos indica la forma en la que esta enlazado y corroborar la estructura propuesta.

Los protones restantes:  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$ , tienen un  $\delta$  semejante, entre sí, por lo que no se alcanzan a separar del todo, una señal de la otra. En una primera aproximación, podemos afirmar, que las 6 señales que se encuentran más desdobladas, son las pertenecientes al  $\text{H}_c$ , debido a que este puede presentar más acoplamientos que el  $\text{H}_b$ . Pero no es posible ir más lejos, debido a la complejidad de la misma.

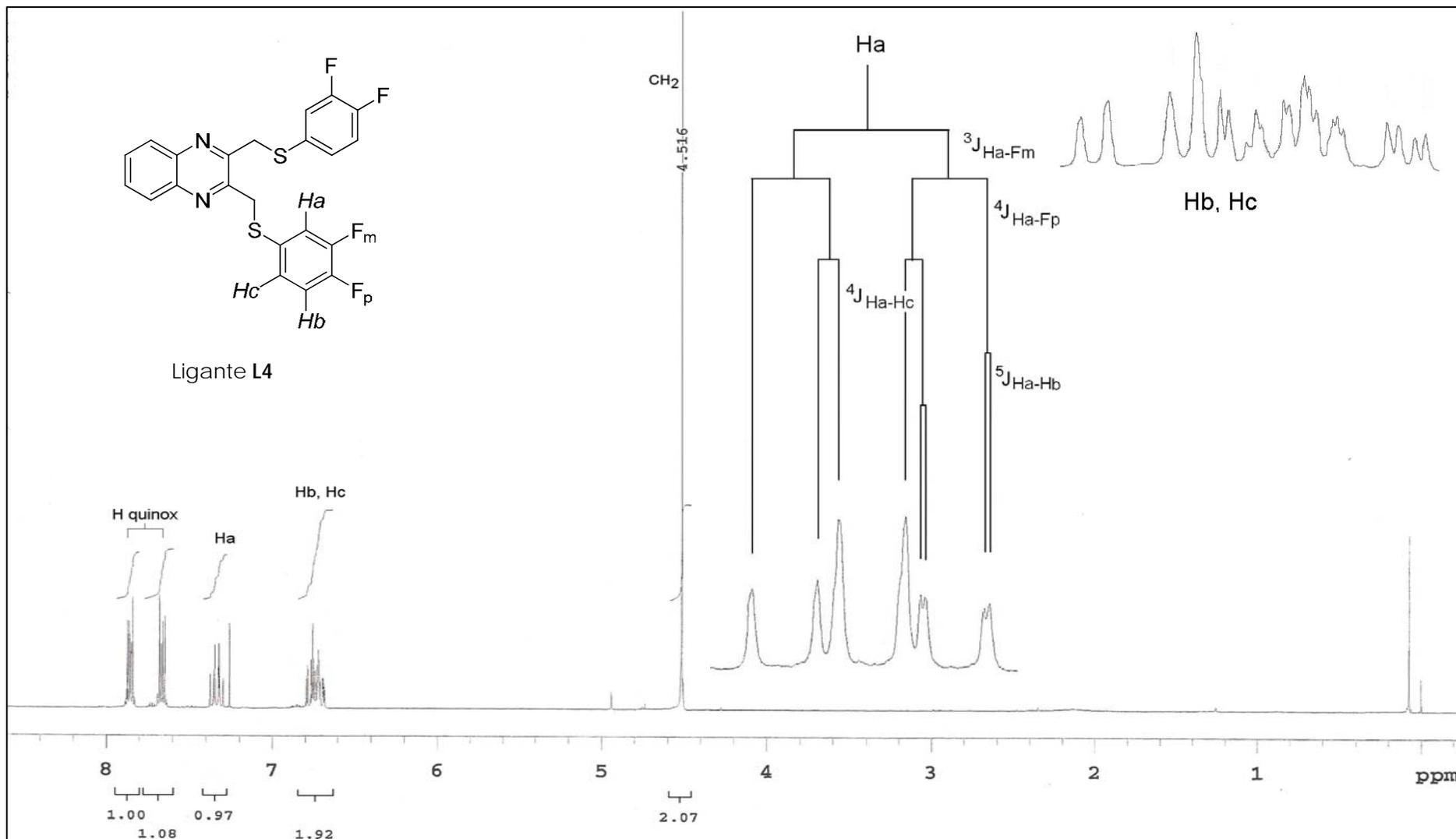


Figura 3.5.2. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , para el ligante L4. Frecuencia: 300 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.2$  ppm, temperatura: 25  $^\circ\text{C}$ .

### 3.5.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante L 4

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ , de este ligante, se observan todos los acoplamientos C-F, que pueden existir en la molécula, lo cual lo hace particularmente significativo.

Este ligante, presenta dos señales para cada C-F, las cuales son perfectamente identificadas, gracias a la diferencia en su  $\delta$ . En  $\delta = 161.8-161.3$  ppm, encontramos al C-F<sub>1</sub>, mientras que el C-F<sub>2</sub>, se localiza en  $\delta = 165.1-165$  ppm.

La multiplicidad de cada una de las señales de los C-F esta dada por la ecuación  $2nI+1$ , pero cada átomo de flúor es química y magnéticamente distinto, por lo que hay mas de un spín que interaccione con el núcleo de carbono, entonces se tiene que:

$$(2nI+1)(2n'I+1)\dots$$

Donde: n y n' son el numero de núcleos de spín no equivalentes que están interaccionando. Al resolver se tiene que  $[2(1)(1/2)+1] [2(1)(1/2)+1]= 4$ ; lo anterior coincide con los resultados experimentales. Ver **Figura 3.5.3**.

La pequeña señal debida al C-S, se ubica en  $\delta = 116.1$  ppm y se trata de un doble de dobles, este carbono presenta acoplamientos con los dos átomos de flúor,  $^3J_{\text{C-F}_2} = 9.8$  y  $^4J_{\text{C-F}_1} = 3.3$  Hz.

Se observan dos señales dobles de dobles. Una se encuentra en  $\delta = 111.8$  ppm y corresponde al carbono adyacente al átomo de F<sub>2</sub>. Este presenta acoplamientos con ambos átomos a tres y cuatro enlaces de distancia, las constantes de acoplamiento, C-F son;  $^2J_{\text{C-F}_2} = 21.3$  y  $^3J_{\text{C-F}_1} = 9.8$  Hz.

La otra señal doble de dobles se ubica en  $\delta = 136.7$  ppm y pertenece al carbono en posición *orto* al C-*ipso*. Igualmente presenta acoplamientos C-F, estas constantes de acoplamiento son:  $^3J_{\text{C-F}_2} = 9.8$  y  $^4J_{\text{C-F}_1} = 3.3$  Hz.

Por último, la señal en  $\delta = 104.5$  ppm, se debe al C<sub>3</sub>-H, este interacciona con los dos átomos de flúor, por esta razón la señal se observa como un triplete aparente<sup>28</sup>, pero recordemos que según la ecuación  $2nI+1$ , lo que nos da un total de tres *picos*  $[2(2)(1/2)+1]= 3$ .

<sup>28</sup> Lo mismo ocurre en los otros ligantes para el átomo de carbono que sea análogo a este, como el ligante **L5** isómero del mismo.

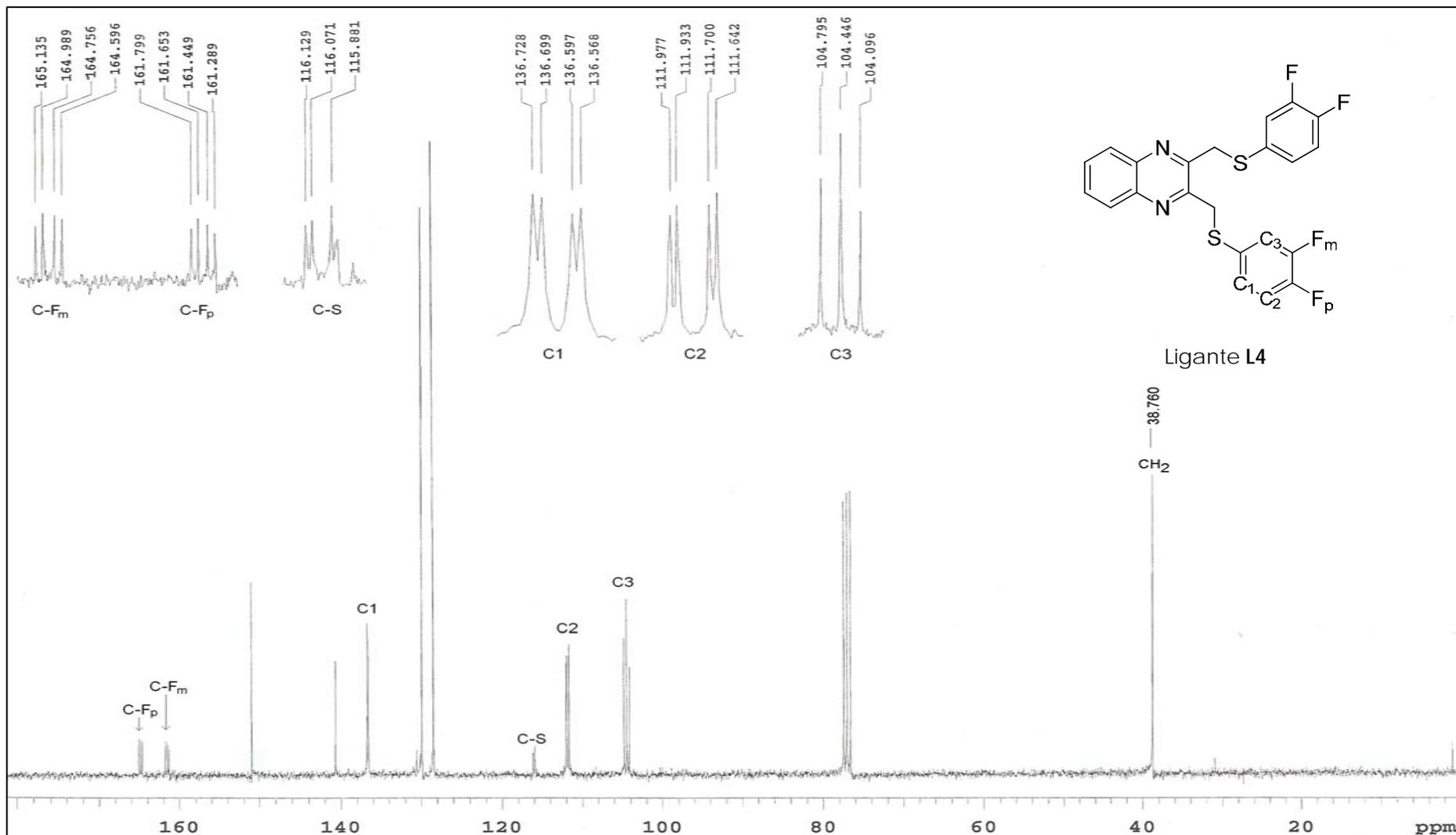


Figura 3.5.3. Espectro de  $^{13}\text{C}$  de RMN, para el ligante L4. Frecuencia: 75 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm, temperatura: 25 °C.

### 3.5.4 Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante L4

El ligante **L4**, presenta una señal en  $\delta = -103.3$  ppm, debida al  $F_p$  y otra corresponde al  $F_m$ , cuyo  $\delta = -108.9$  ppm, ver **Figura 3.5.4**. En ambas señales se aprecian los acoplamientos posibles entre los dos átomos de flúor o entre este y alguno de los protones vecinos. Esta descripción de la molécula a través de sus acoplamientos en RMN de  $^{19}\text{F}$ , son coherentes con los resultados anteriores y nos permite afirmar que la estructura propuesta es correcta.

En primer lugar el átomo  $F_p$ , el cual tiene una señal que a simple vista parece tratarse de un triplete, este presenta cierta asimetría producto de un acoplamiento de tipo heteronuclear F-H, ya que se puede acoplar a tres enlaces de distancia con el protón o con el átomo de flúor, pero de manera distinta, las constantes son:  ${}^3J_{F_p-F_m} = 16.9$  Hz y  ${}^3J_{F_p-H_2} = 8.4$  Hz. También es posible apreciar el acoplamiento  $F_p-H_2$  y  $F_p-H_3$  el cual al incorporarse al sistema deforma la señal, la constante es:  ${}^4J_{F_p-H_1} = {}^4J_{F_p-H_3} = 6.4$  Hz.

Para el átomo  $F_m$ , también existe una situación similar, sin embargo la señal resultante no presenta una multiplicidad definida. Al igual que en el caso anterior, este tiene acoplamientos  $F_m-F_p$  y  $F_m-H$ , a la misma distancia, las constantes calculadas son:  ${}^3J_{F_m-F_p} = 16.9$  Hz y  ${}^3J_{F_p-H_2} = 8.4$  Hz. La última constante que se encuentra es la que pertenece al  $F_m-H_2$ , cuyo valor es:  ${}^3J_{F_p-H_2} = 6.4$  Hz.

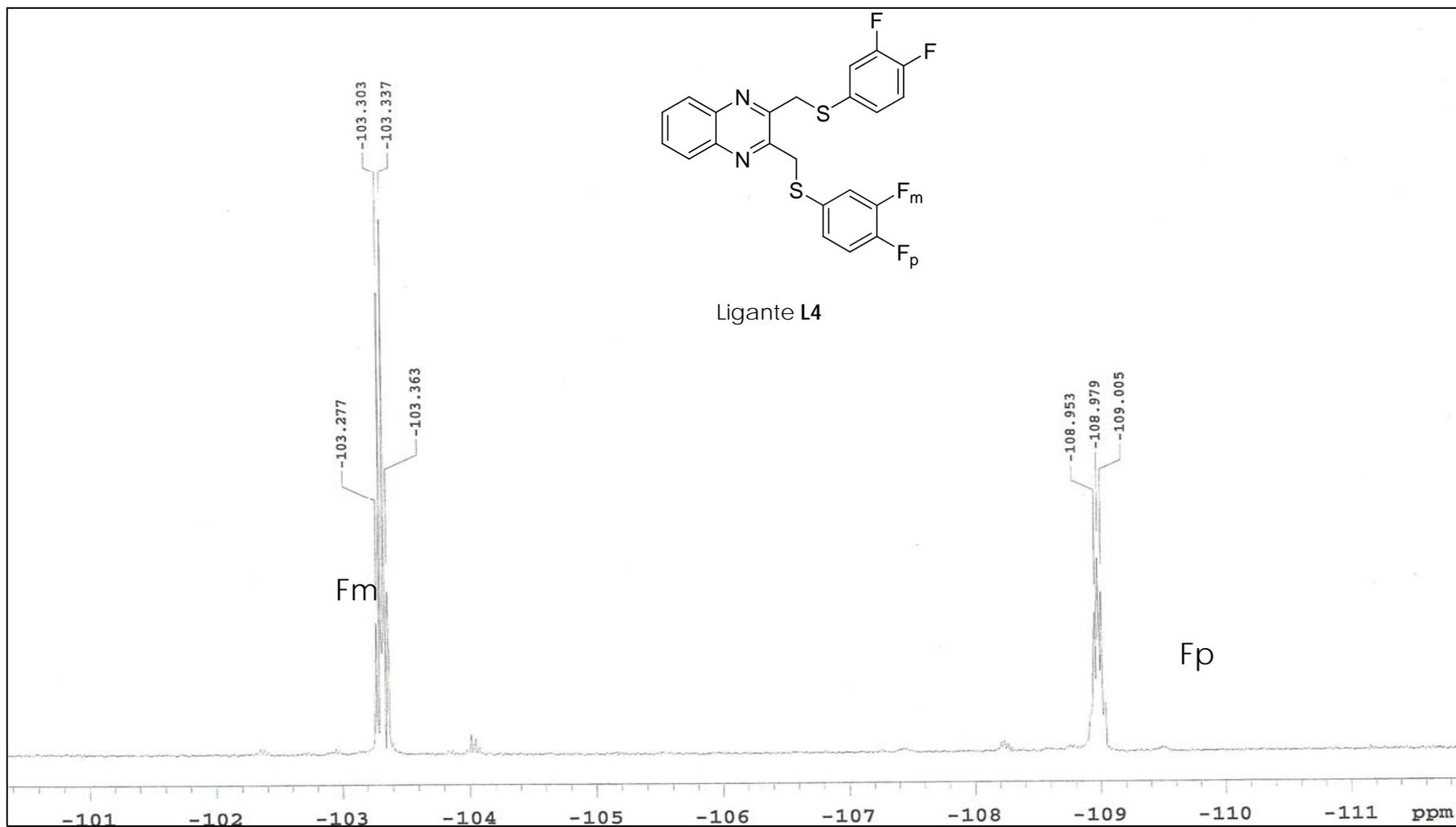


Figura 3.5.4. Espectro de  $^{19}\text{F}$  de RMN, para el ligante L4. Frecuencia: 282 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$ , temperatura: 25 °C.

### 3.6.1 Espectrometría de masas en modo de IE<sup>+</sup> para el ligante L5

Como parte de la caracterización del ligante **L5** se llevo a acabo, un estudio de espectrometría de masas. En la **Tabla 3.6.1** se mencionan más datos relacionados con esta técnica.

Los fragmentos observados en este espectro, son prácticamente los mismos, en abundancia y relación m/z, a los que se encontraron en el ligante **L4**, isómero de este. Por ejemplo: en ambos casos el ion molecular aparece en 446 m/z, en el ligante **L4** tiene una abundancia del 27 %, mientras que en el ligante **L5**, su abundancia es del 25 %.

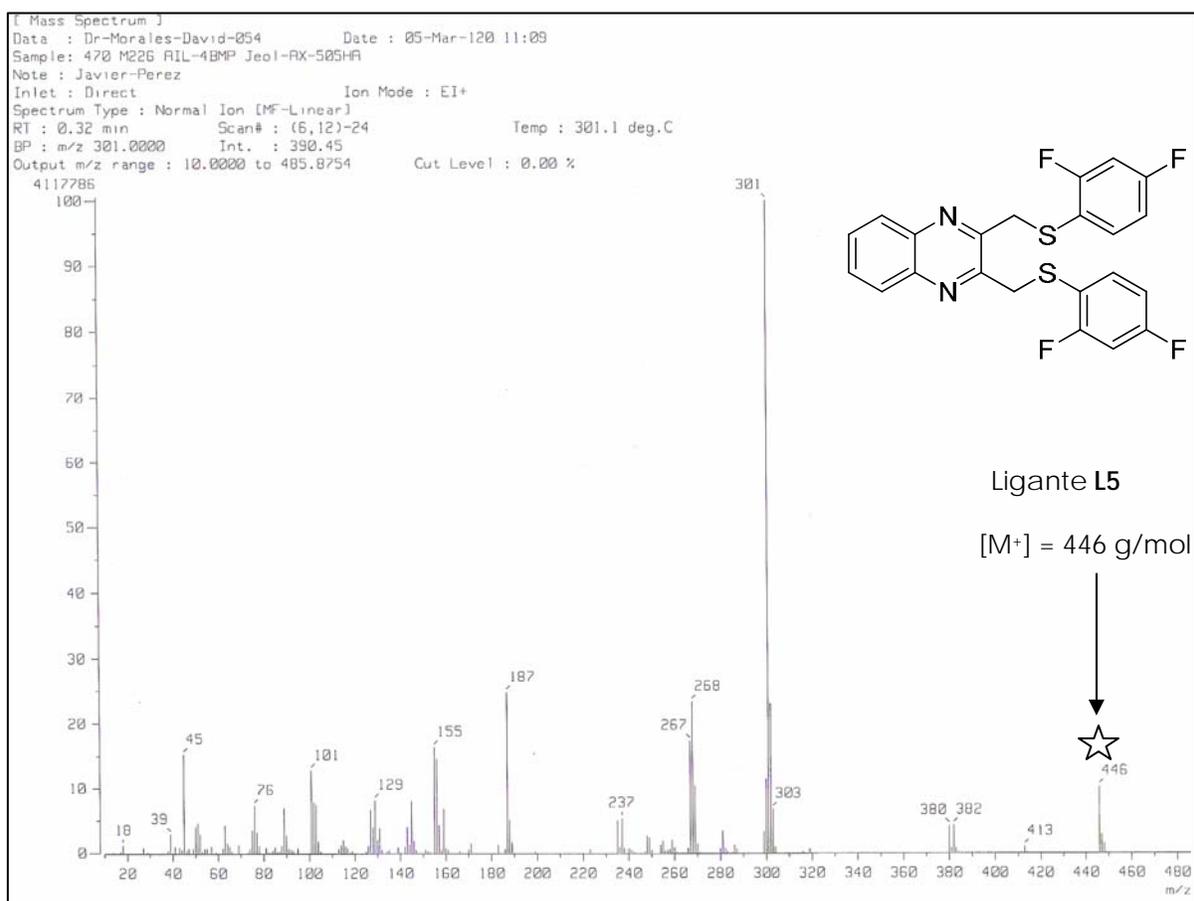
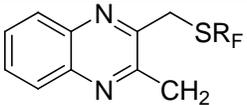
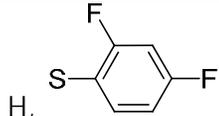
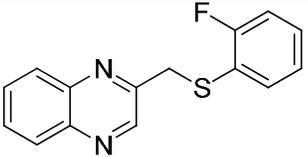
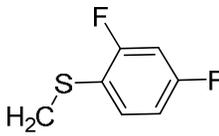
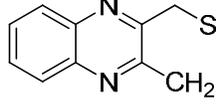
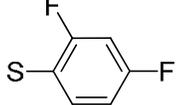
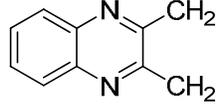
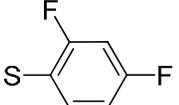


Figura 3.6.1. Espectro de EM en modo de impacto electrónico, para el ligante L5.

**Tabla 3.6.1** Fragmentos observados en EM por modo de impacto electrónico para el ligante L5.

Fragmento observado	Fragmento perdido	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	446 (18)
	H, 	301 (100)
	2H, F, 	268 (27)
		187 (24)
	H, 2 	156 (25)

### 3.6.2 Espectro de $^1\text{H}$ RMN para el ligante L5

El ligante **L5**, es isómero estructural del ligante **L4**, por lo tanto, también posee tres protones no equivalentes, en el grupo  $\text{-SR}_F$ , ver **Figura 3.6.2**. La multiplicidad de las señales y de los desplazamientos químicos, de estos protones en estos ligantes es semejante.

Los protones  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$ , tienen sus señales encimadas en un rango que va de  $\delta$  6.6 a 6.8 ppm, mientras que la señal que se encuentre en  $\delta \sim 7.3$  ppm, se puede asignar al protón  $\text{H}_a$ . Todas estas señales presentan una distribución en sus *pícos*, muy similar a la exhibida por el protón  $\text{H}_a$  del ligante **L4**, ver **Figura 3.6.2**, la razón es la misma, los acoplamientos heteronucleares H-F, son mas fuertes que los acoplamientos H-H y determinan la forma de la señal.

El protón  $\text{H}_a$ , se encuentra a tres enlaces de distancia de cada uno de los átomos de flúor. En principio debería obtenerse una señal triple, pero el protón logra diferenciar a cada uno de los átomos de flúor, (ya que estos no son ni química, ni magnéticamente equivalentes) y la señal empieza a desdoblarse como un doble de dobles.

Posteriormente el protón  $\text{H}_a$ , se acopla con el  $\text{H}_b$  con J, pero la señal no se desdobla del todo ya que la intensidad de este acoplamiento es mucho menor a los dos primeros y solo se observa en las señales internas, lo mismo ocurre con el acoplamiento  $\text{H}_a\text{-H}_c$  con J, el cual solo logra distorsionar las señales del lado derecho.

Los protones  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$ , se encuentran a tres y cuatro enlaces de distancia del átomo de flúor en posición *para* al carbono *ipso*. Es de llamar la atención la exactitud con que se reproducen las señales laterales de este grupo de protones y los análogos que se encuentran en el ligante **L4**, lamentablemente tampoco se pueden determinar las constantes de acoplamiento que existen, entre ellos.

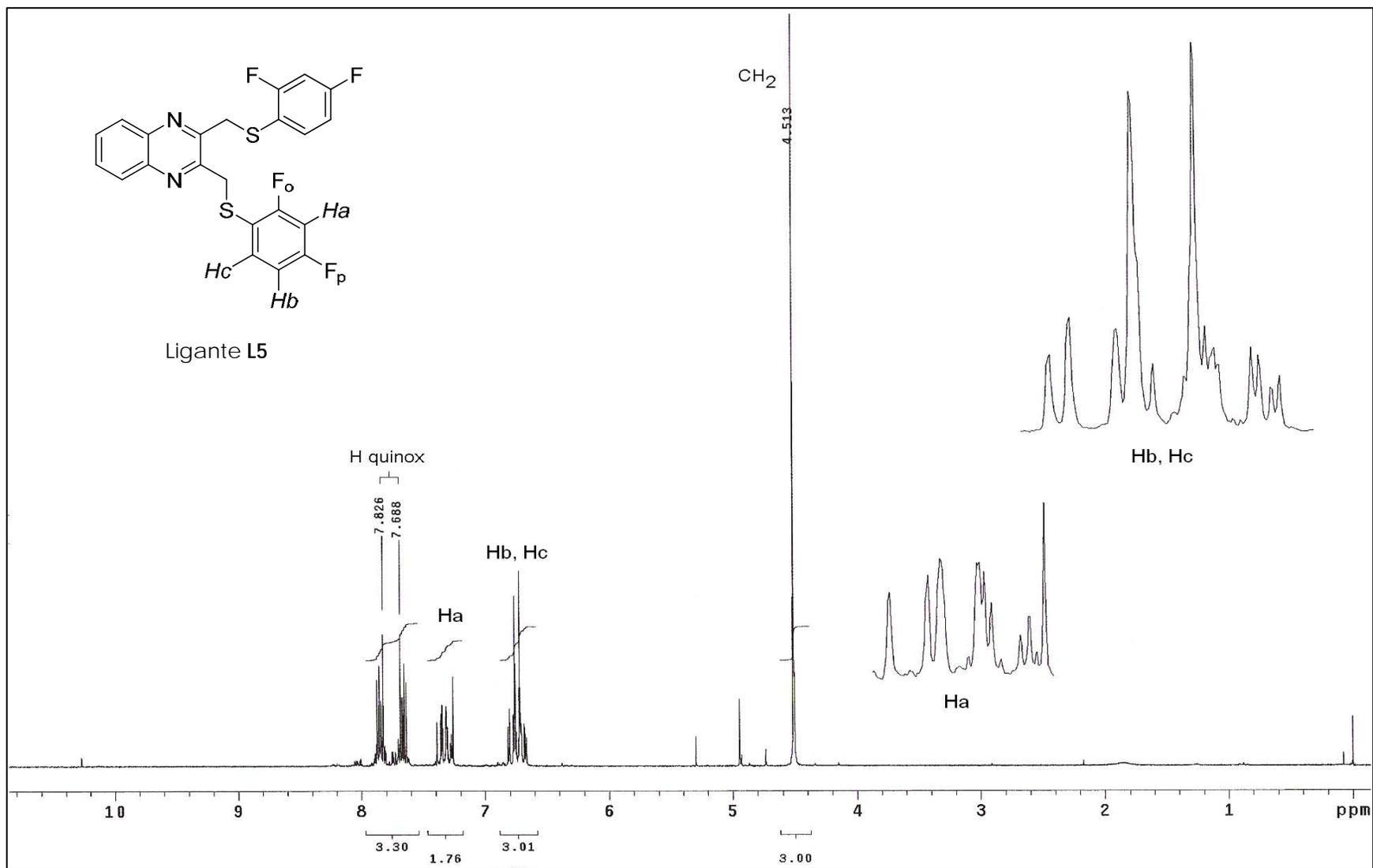


Figura 3.6.2. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H, para el ligante L5. Frecuencia: 300 MHz, disolvente: CDCl<sub>3</sub> δ = 7.2 ppm, temperatura: 25 °C.

### 3.6.3 Espectro de $^{13}\text{C}$ de RMN para el ligante L5

Para este ligante, los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los diferentes átomos de C-F, son: C-F<sub>1</sub>,  $\delta = 165.9\text{-}165.3$  ppm, C-F<sub>2</sub>,  $\delta = 161\text{-}160.4$  ppm, ver **Figura 3.6.3**.

Al igual que en el ligante **L4**, la multiplicidad de cada una de las señales de los C-F esta dada por la ecuación  $(2nI+1)(2n'I+1)\dots$ . Al resolverla se tiene que  $[2(1)(1/2)+1][2(1)(1/2)+1]=4$ . Nuevamente se afirma, que cada átomo de flúor es química y magnéticamente distinto.

Así mismo se observa el desplazamiento químico del C-S, en  $\delta = 115.9$  ppm, prácticamente igual al de su isómero, el cual se ubica en  $\delta = 116.1$  ppm. La multiplicidad de esta también coincide, no así las constantes de acoplamiento que son significativamente mayores:  $^2J_{\text{C-F1}} = 28$  y  $^4J_{\text{C-F1}} = 6$  Hz.

En  $\delta = 136.6$  ppm, la señal doble es asignada al C<sub>1</sub>-H, el cual se encuentra a tres enlaces de distancia de cada uno de los átomos de flúor, no se puede decir con total certeza a cual de ellos se acopla, lo más probable es lo que haga con el F<sub>2</sub>, ya que en este caso el C-S, no se interpone. Dicha constante es:  $^3J_{\text{C-F2}} = 13$  Hz.

Por su parte el C<sub>2</sub>-H adyacente al átomo de F<sub>2</sub>, presenta los siguientes acoplamientos:  $^2J_{\text{C-F2}} = 28$  y  $^4J_{\text{C-F1}} = 6$  Hz. La multiplicidad que se tiene para dicha señal es un doble de dobles.

Finalmente se observa en  $\delta = 104.4$  ppm, la señal que corresponde al carbono que se ubica entre los dos átomos de flúor y en posición *meta* con respecto al C-*ipso*.

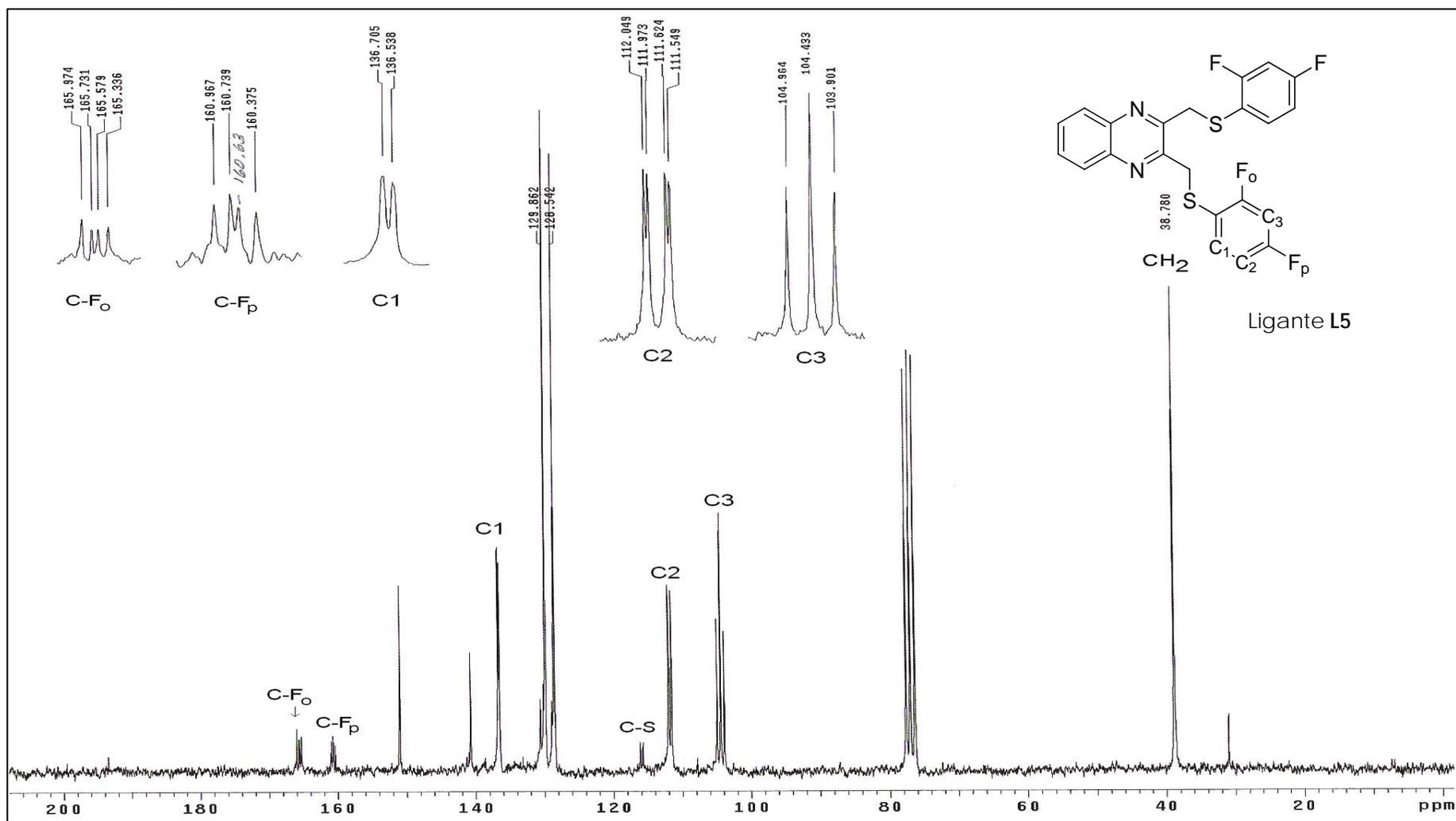


Figura 3.6.3. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , para el ligante L5. Frecuencia: 75 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm, temperatura: 25  $^\circ\text{C}$ .

### 3.6.4 Espectro de $^{19}\text{F}$ de RMN para el ligante L5

En este ligante se observan dos señales para cada uno de los átomos de flúor, el que se encuentra en la posición *para* (con respecto al C-*ipso*) tiene un desplazamiento químico de  $\delta = -136.9$  ppm, mientras que la señal que aparece en  $\delta = -139.4$  ppm, corresponde al átomo de flúor en posición *orto*.

Al igual que en los ligantes anteriores se presentan acoplamientos F-F y F-H, en este caso son más intensos los acoplamientos espín-espín homonucleares que los heteronucleares.

Según la literatura se espera un doble de dobles de dobles para el  $\text{F}_o$ , sin embargo solo se observan 7 de las 8 señales esperadas. La multiplicidad de esta, se ve alterada por que la primera constante de acoplamiento  $^3J_{\text{F}_o\text{-H}_a}$ , es significativamente menor que la segunda  $^4J_{\text{F}_o\text{-F}_p}$ , lo cual altera su simetría y distribución, al ensancharse el centro de la misma. Es posible afirmar que las constantes de acoplamiento J son:  $^3J_{\text{F}_o\text{-H}_a} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{F}_o\text{-F}_p} = 14.6$  Hz y  $^4J_{\text{F}_o\text{-H}_c} = 6.4$  Hz.

Ocurre algo similar para el  $\text{F}_p$ , este tiene como vecinos (a tres enlaces de distancia), dos protones química y magnéticamente distintos, sin embargo se acopla a estos con una misma J:  $^3J_{\text{F}_p\text{-H}_a} = ^3J_{\text{F}_p\text{-H}_b} = 8.4$  Hz. A su vez existen acoplamientos entre este, el  $\text{F}_o$  y el protón  $\text{H}_c$ , las constantes son:  $^4J_{\text{F}_p\text{-F}_o} = 14.6$  Hz,  $^4J_{\text{F}_p\text{-H}_c} = 6.4$  Hz. El resultado final de estas interacciones es una señal múltiple con 7 *picos*, de los 8 correspondientes a un doble de dobles de dobles.

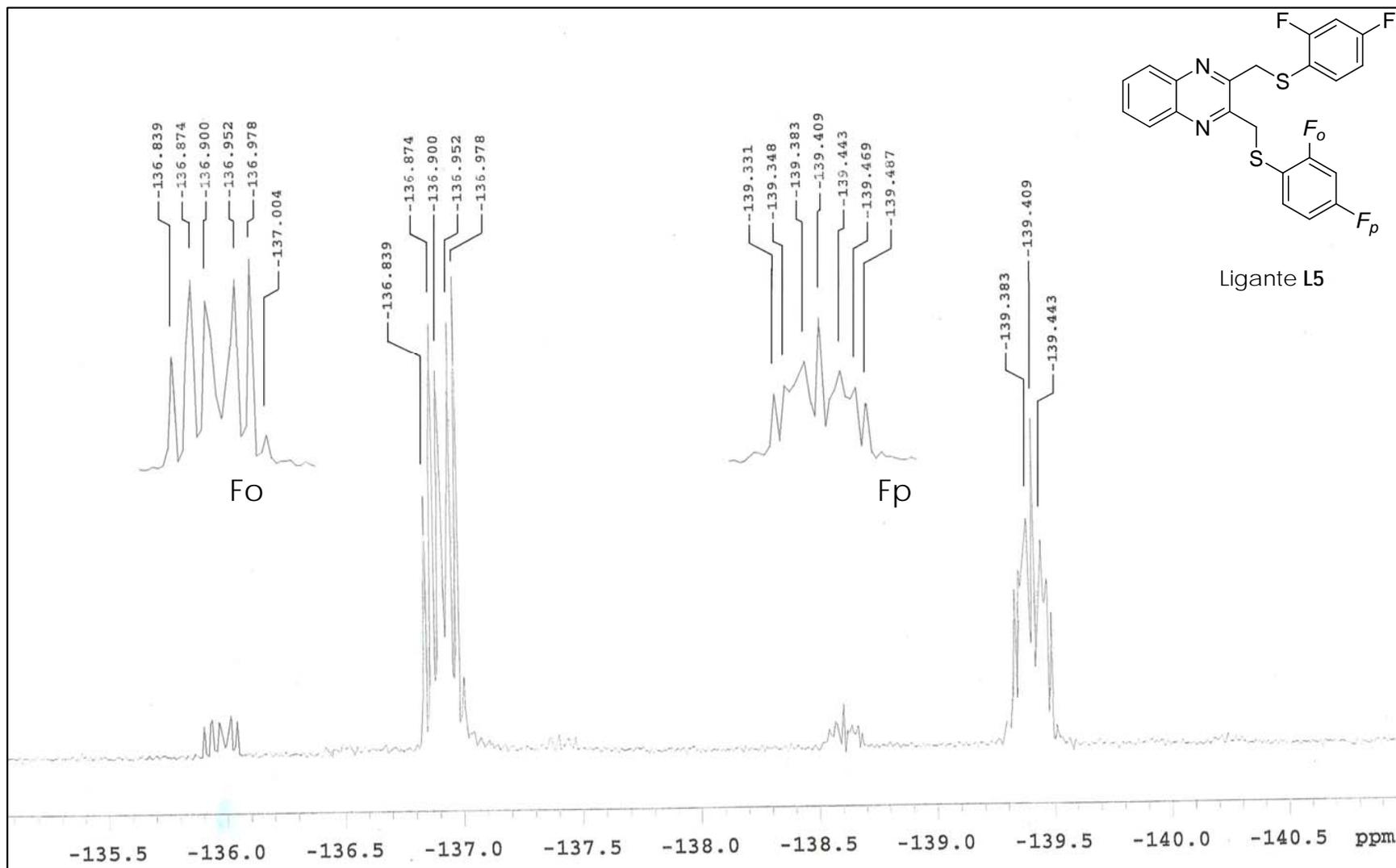


Figura 3.6.4. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , para el ligante L5. Frecuencia: 282 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$ , temperatura: 25 °C.

### 3.6.5 Difracción de Rayos-X para el ligante L5

Los cristales con las características adecuados para su análisis por difracción de rayos x, fueron obtenidos por evaporación lenta de un sistema de disolventes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ . El ligante **L5** es uno de los que presenta mayor simetría en su arreglo cristalino; ya que posee (entre otros elementos) un eje de simetría que cruza el anillo de la quinoxalina transversalmente, algo que no se observa en ningún otro ligante. También se trata de un sistema monoclinico, con grupo espacial  $C2/c$ , ver **Tabla 3.6.5.1**.

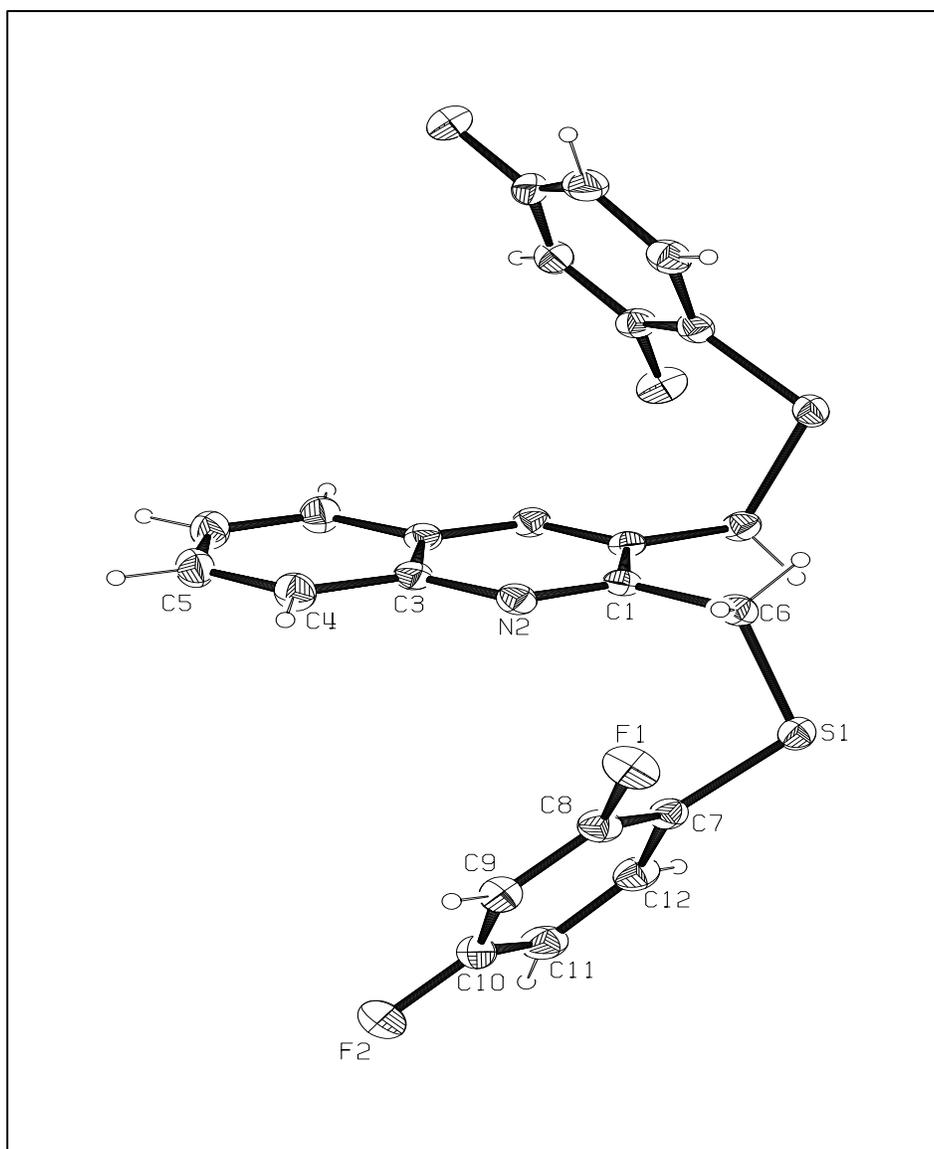


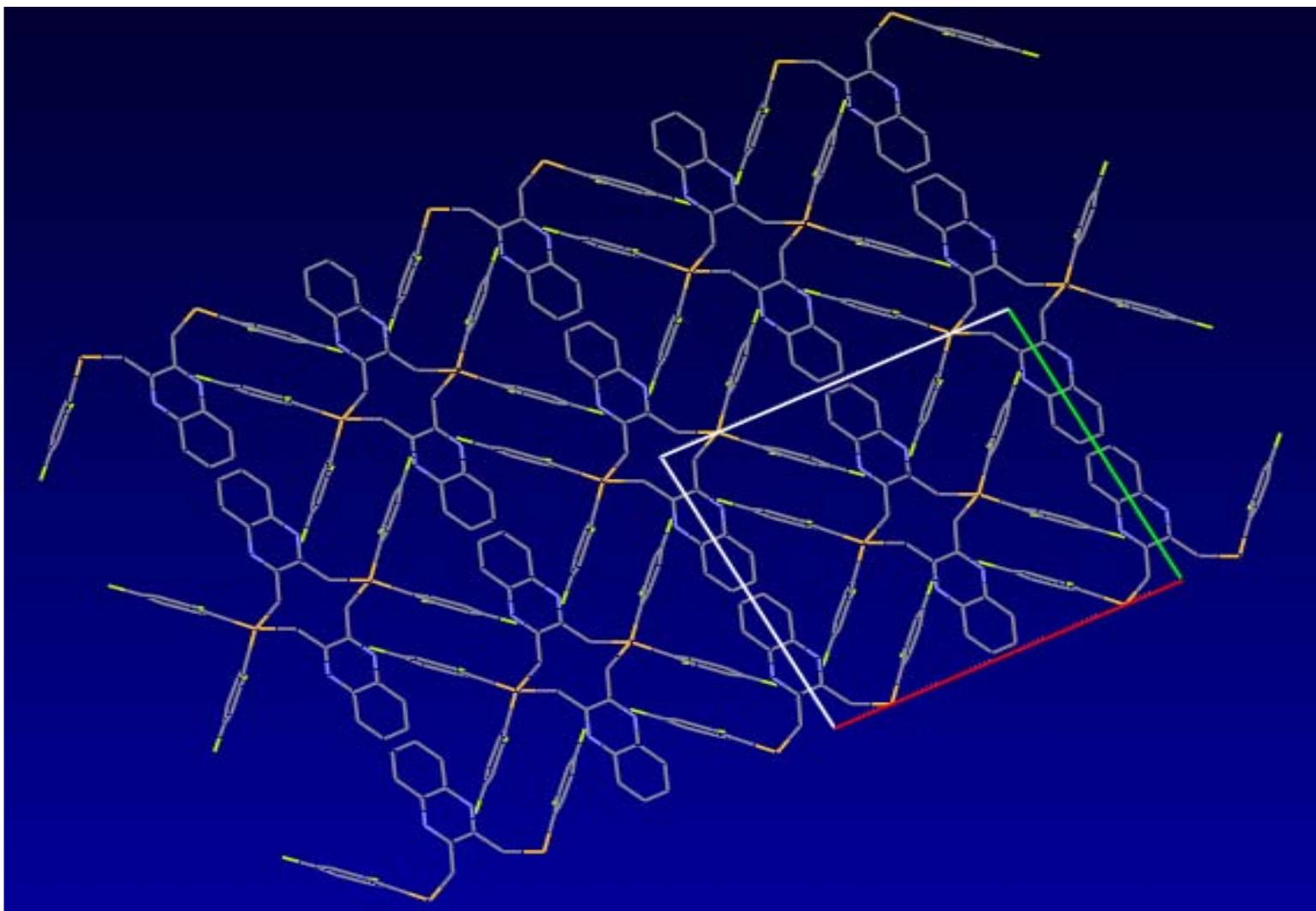
Figura 3.6.5. Representación ORTEP, al 50% para el ligante L5.

Algunos de los ángulos de enlace, (**Tabla 3.6.5**) dentro del anillo  $\text{-SR}_f$  y de la quinoxalina son ligeramente menores de  $120^\circ$ , mientras que el carbono alifático adopta una geometría tetraédrica ( $109.5^\circ$ ) ligeramente distorsionada, para así colocar a cada grupo  $\text{-SR}_f$ , por encima o debajo del plano de la quinoxalina.

**Tabla 3.6.5** Principales longitudes (Å) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ), para el ligante L5

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace ( $^\circ$ )	
S(1)-C(7)	1.765(2)	F(1)-C(8)-C(9)	117.6(2)
S(1)-C(6)	1.830(2)	C(6)-S(1)-C(7)	106.2(11)
F(1)-C(8)	1.349(3)	C(1)-C(6)-S(1)	112.9(15)
F(2)-C(10)	1.342(3)	F(2)-C(10)-C(9)	118.0(3)

Un análisis rápido de la estructura cristalina del ligante **L5**, revela la presencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , en su red cristalina, las cuales no solo se dan entre los anillos de la quinoxalina, sino también entre cada uno de los anillos  $\text{-SR}_f$ . También posee puentes de hidrogeno intramoleculares, entre los átomos (del metileno) C-H $\cdots$  F1, la distancia calculada H $\cdots$  F es de 2.4 Å. Ver **Figura. 3.6.5.1**.



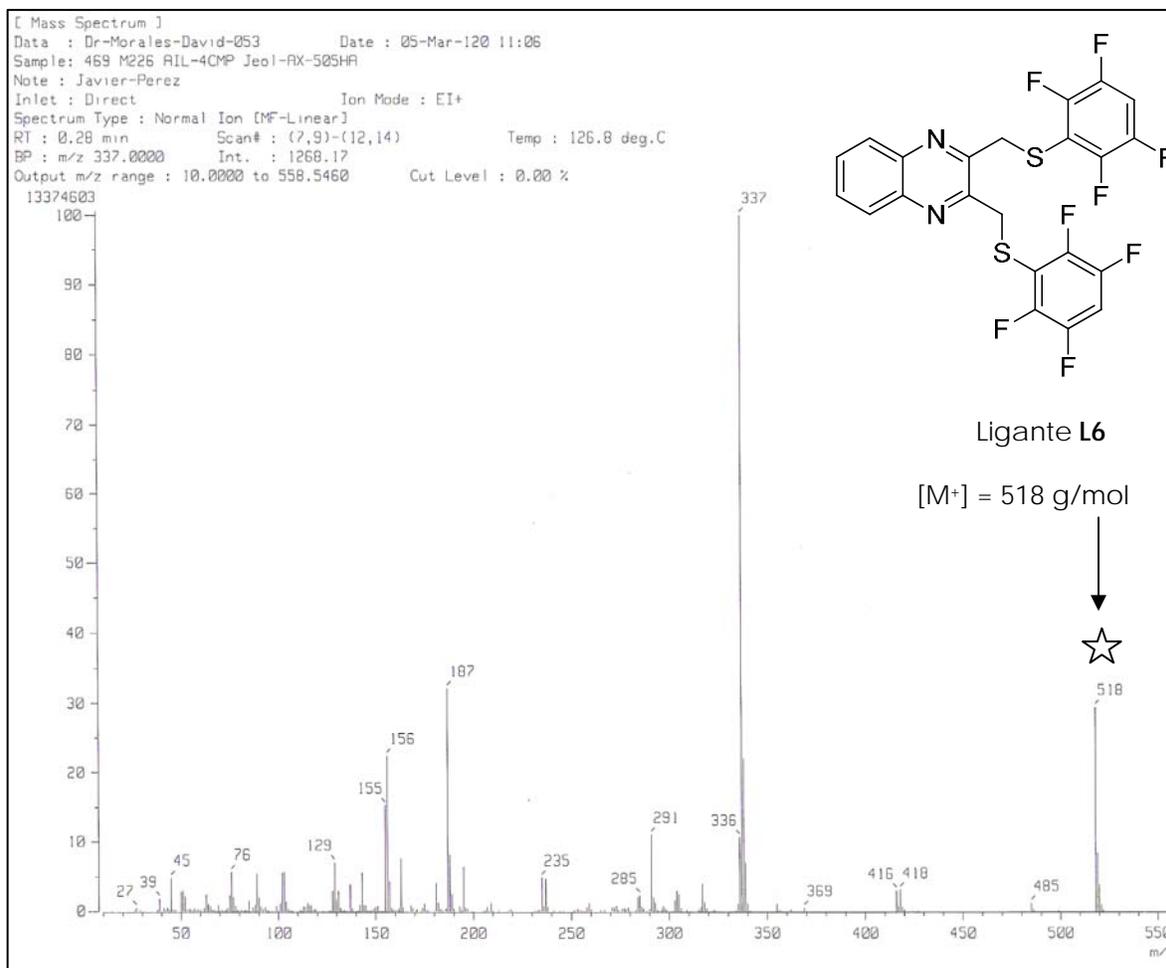
**Figura 3.6.5.1.** Red cristalina para el ligante **L5**. En ella también se muestra la celda unitaria. Es posible observar la interacción entre cada uno de los grupos  $\text{-SRf}$  con sus vecinos, así como el alto grado de orden que presenta a lo largo de toda la red.

**Tabla 3.6.5.1.** Principales datos cristalográficos, para el ligante L5

Fórmula Empírica	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	446.47
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Constantes de celda	
A(Å)	14.5971 (17)
B(Å)	13.9505 (16)
C(Å)	9.6828 (11)
$\alpha = \gamma$ (°)	90°
$\beta$ (°)	94.527 (3)°
Volumen	1965.6 (4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad calculada	1.509 Mg/m <sup>3</sup>
F (000)	912
Tamaño (nm)	0.336 x 0.292 x 0.036
Intervalo de $\theta$ (°)	2.02 to 25.37
Índice de intervalos	-17<=h<=17, -16<=k<=16, -11<=l<=11
Reflexiones colectadas	7942
Reflexiones independientes	1809 [R(int) = 0.0326]
Índice final en R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.1077
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0604, wR2 = 0.1151
Pico y orificio mas largo	0.416 and -0.193 e.Å <sup>-3</sup>

### 3.7.1 Espectrometría de masas por IE<sup>+</sup> para el ligante L6

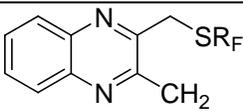
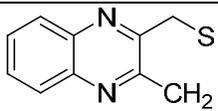
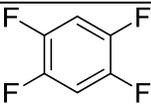
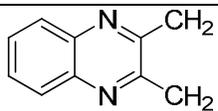
El peso molecular del ligante **L6** se determinó por espectrometría de masas, en modo de impacto electrónico, en la **Figura 3.7.1** se observa el espectro obtenido.



**Figura 3.7.1.** Espectro de masas en modo de impacto electrónico, para el ligante **L6**.

En la **Tabla 3.7.1**, se resume la información más relevante obtenida por esta técnica para el ligante **L6**, este se destaca por tener un ion molecular muy abundante cercano al 30%. El pico base se encuentra en 337 m/z, el cual es resultado de la pérdida de un grupo -SR<sub>F</sub>.

**Tabla 3.7.1.** Fragmentos observados en EM por impacto electrónico para el ligante L6.

Fragmento observado	Fragmento perdido	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	518 (29)
	SR <sub>F</sub>	337 (100)
	 H, SR <sub>F</sub> , F	187 (33)
	2 SR <sub>F</sub>	156 (22)

### 3.7.2 Espectro de <sup>1</sup>H RMN para el ligante L6

El único protón que posee el ligante L6 en el anillo fluorado, interactúa con átomos adyacentes de flúor, es decir se trata de un sistema de acoplamiento spín-spín heteronuclear, H-F. Ver **Figura 3.7.2**. El protón en cuestión, se encuentra en la posición *para* al C-*ipso*, y se presenta como un multiplete en  $\delta = 7.07$  a  $6.96$  ppm.

Este protón presenta las siguientes constantes de acoplamiento:  $^3J_{H-Fp} = 7.2$  Hz, y  $^4J_{H-Fo} = 2.3$  Hz, el resultado, es un triple de triples, ya que el H ve primeramente a los dos F<sub>m</sub>, y después a los otros dos F<sub>o</sub>.

El par de señales múltiples que observamos en  $\delta = 7.8$  y  $7.7$  ppm, corresponden a los protones del anillo de la quinoxalina, por su parte en  $\delta = 4.6$  ppm, se encuentran los pertenecientes al metileno puente.

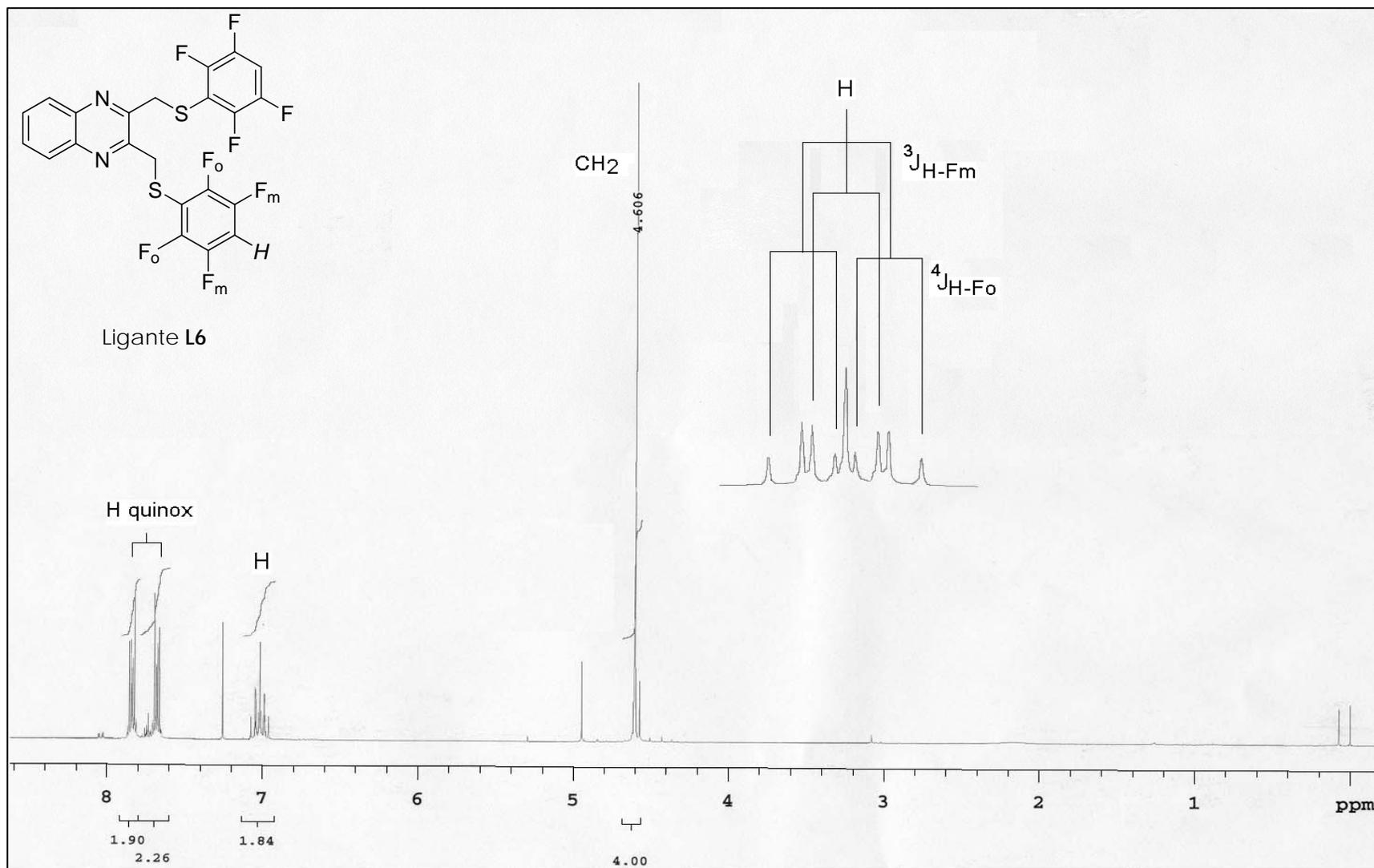


Figura 3.7.2. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , para el ligante L6. Frecuencia: 300 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.2$  ppm, temperatura: 25 °C.

### 3.7.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante L6

En el ligante **L6**, se esperaba que el número de señales observadas en  $^{13}\text{C}$ , que provienen del  $-\text{SR}_\text{F}$ , disminuyera considerablemente como resultado de la simetría que hay dentro de él, así mismo su intensidad ya que cinco de los seis carbonos presentes están unidos a heteroátomos (S y F). Esto no ocurre, ya que no son del todo equivalentes los carbonos y cada uno de ellos presenta una señal.

Los C-F, están en un intervalo de desplazamiento químico muy distinto al de sus homólogos, discutidos previamente. Lo cual es consecuencia directa del efecto de que ejerce el aumento en el número de F, en el anillo. Es decir, cada carbono siente menos la electronegatividad del átomo de flúor, por que esta se distribuye equitativamente entre todos.

Entonces se tiene que para el C-F<sub>o</sub>, una señal en  $\delta = 148.9-147.5$  ppm. Mientras que para el C-F<sub>o</sub>, una señal en  $\delta = 148.9-147.5$  ppm. El carbono restante es el correspondiente al único que posee un enlace C-H, este al igual que los otros carbonos que se encuentran entre dos átomos de flúor, presenta la misma multiplicidad con un desplazamiento similar en  $\delta = 107$  ppm.



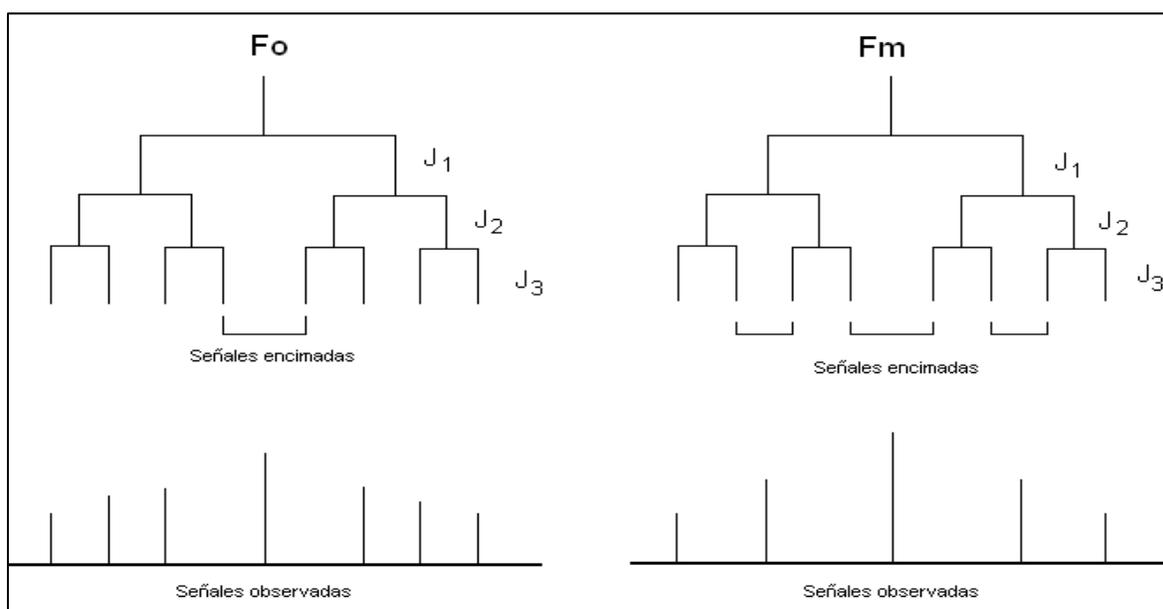
### 3.7.4 Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante L6

Existen dos tipos de flúor en este ligante, los que se encuentran en posición *orto* y *meta*, con respecto al tioéter, **Figura 3.7.4**. Se esperan dos señales múltiples separadas entre sí. La que se encuentra en  $\delta = -133.6$  ppm, se debe a los F en *orto* y mientras que otra que se ubica en  $\delta = -138.8$  ppm, es para los F en *meta*.

La señal esperada para el  $F_o$ , es un doble de dobles de dobles, la cual prácticamente se observa en su totalidad, al percibirse 7 de las 8 señales esperadas. En primer lugar el  $F_o$ , tiene una  $^3J_{F_o-F_m} = 21.4$  Hz, de aquí viene un doblete, el cual se dobletea nuevamente, como respuesta a la  $^4J_{F_o-F_o'} = 12.1$  Hz, la última constante que se introduce en el sistema es.  $^5J_{F_o-F_m'} = 7.3$  Hz

El  $F_m$  debería tener una situación análoga, al acoplarse al  $F_o$ ,  $F_m$  y al  $F_o'$ , los valores de estas  $J$  son:  $^3J_{F_m-F_o} = 32$  Hz,  $^4J_{F_m-F_m'} = 22$  Hz y  $^5J_{F_m-F_o'} = 11$  Hz. Se debería observar nuevamente un doble de dobles de dobles. En el caso anterior se observa mejor esta situación, por que los valores de  $J$  son menores que los correspondientes al  $F_m$ .

Como la  $^3J_{F_m-F_o}$ , es muy fuerte no permite que la señal se desdoble del todo, nuevamente se adicionan algunas señales, de tal manera que solo se observan 5 de las 8 señales características del doble de dobles de dobles. Ver **Esquema 3.7.4**.



**Esquema 3.7.4** Comparación de los sistemas de acoplamiento observados para el  $F_o$  y  $F_m$ , del ligante L6

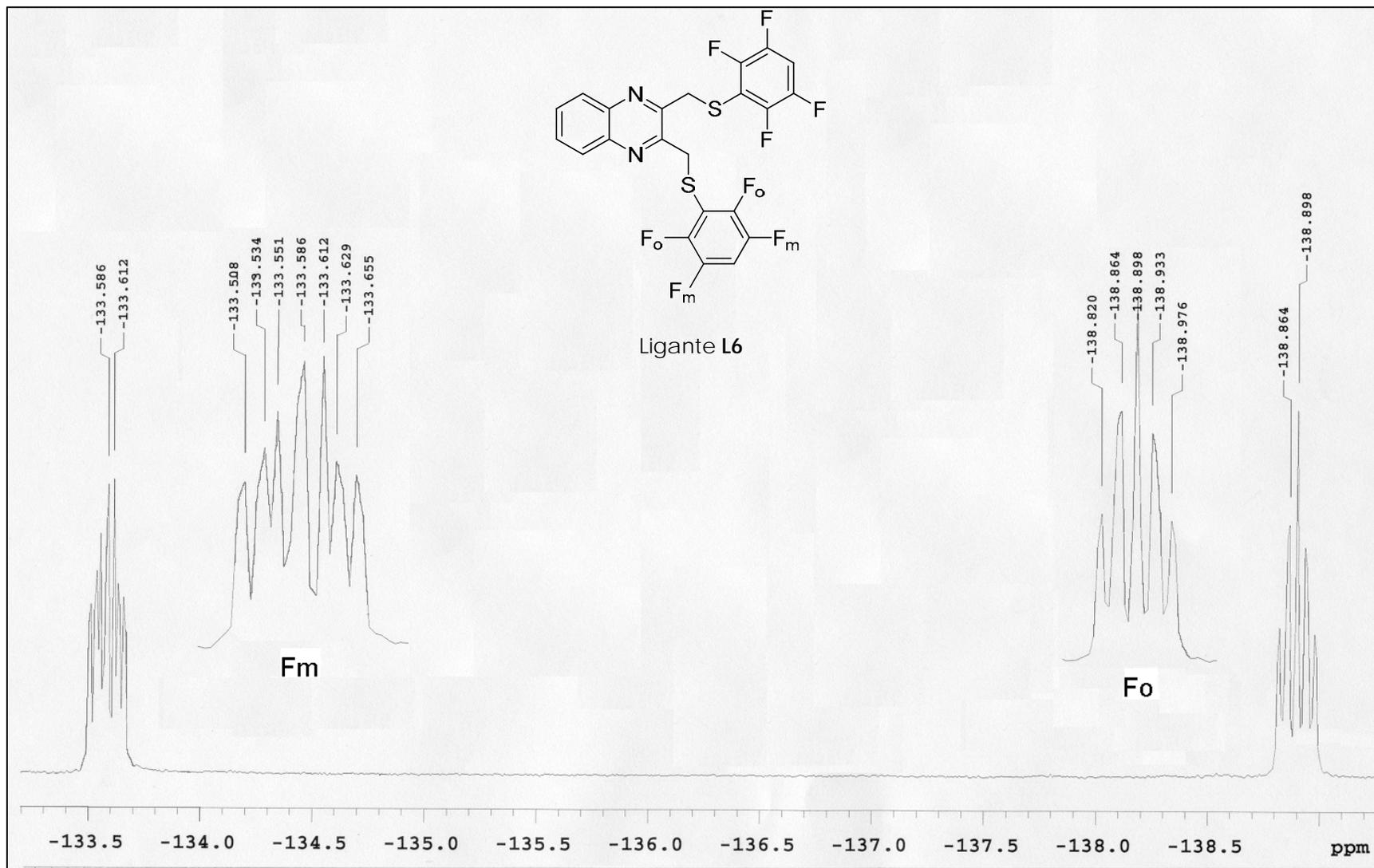
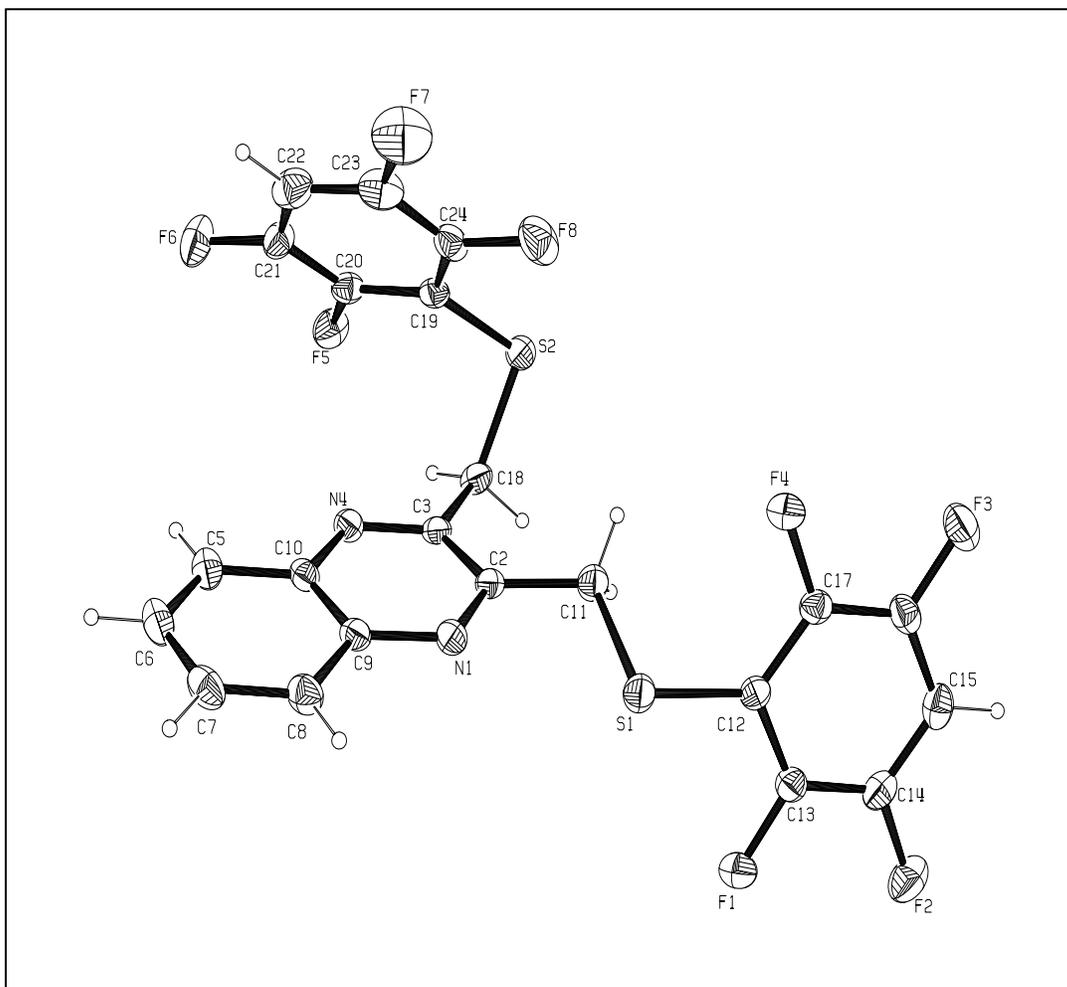


Figura 3.7.4. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , para el ligante L6. Frecuencia: 200 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$ , temperatura: 25 °C.

### 3.7.5 Difracción de rayos-X del ligante L6

Los cristales con las características adecuados para su análisis por difracción de rayos x, fueron obtenidos por evaporación lenta de un sistema de disolventes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexano, (ver **Figura 3.7.5.**)

La estructura de este compuesto muestra características estructurales similares a sus análogos previamente descritos con distancias de enlace C-F que oscilan alrededor de 1.35 Å, mientras que las distancias de enlace C-S, son cercanos a los 1.82 Å, por otra parte los ángulos formados en el interior del anillo -SR<sub>F</sub>, al igual que los existentes entre el F, con el carbono al que esta unido y sus adyacentes, son cercanos a 120°, ver **Tabla 3.7.5.**



**Figura 3.7.5.** Representación ORTEP del ligante L6, al 50% de probabilidad.

En cuanto a su arreglo cristalino, (ver **Tabla 3.7.5.1**) se puede decir que uno de los CH<sub>2</sub> coloca a un grupo -SR<sub>F</sub>, por encima del plano de la quinoxalina y lo inclina ligeramente. Mientras que el otro metileno (CH<sub>2</sub>) lo hace en dirección contraria, quedando así cada -SR<sub>F</sub>, lo mas alejados uno del otro.

Lo anterior, coloca a los distintos anillos en la distancia y posición adecuada, para que existan interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre ellos. Estas interacciones son intermoleculares, ya que se dan entre moléculas distintas. Ver **Figura 3.7.5.1**. Una de estas interacciones ocurre entre un grupo -SR<sub>F</sub> y su homólogo en una molécula vecina. Mientras que la otra interacción  $\pi$ - $\pi$  se da, entre la quinoxalina (en el anillo que contiene a los átomos de nitrógeno) y otro grupo -SR<sub>F</sub>.

**Tabla 3.7.5.** Principales longitudes (Å) y ángulos de enlace, (°) para el ligante L6

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
F(1)-C(13)	1.344(3)	F(1)-C(13)-C(14)	118.1(2)
F(2)-C(14)	1.347(3)	F(2)-C(14)-C(15)	119.7(3)
F(3)-C(16)	1.351(3)	F(3)-C(16)-C(17)	118.7(3)
F(4)-C(17)	1.349(3)	F(4)-C(17)-C(16)	118.8(2)
F(5)-C(20)	1.335(3)	F(5)-C(20)-C(21)	119.0(2)
F(6)-C(21)	1.345(3)	F(6)-C(21)-C(22)	120.7(3)
F(7)-C(23)	1.340(3)	F(7)-C(23)-C(22)	118.1(3)
F(8)-C(24)	1.342(3)	F(8)-C(24)-C(19)	120.5(3)

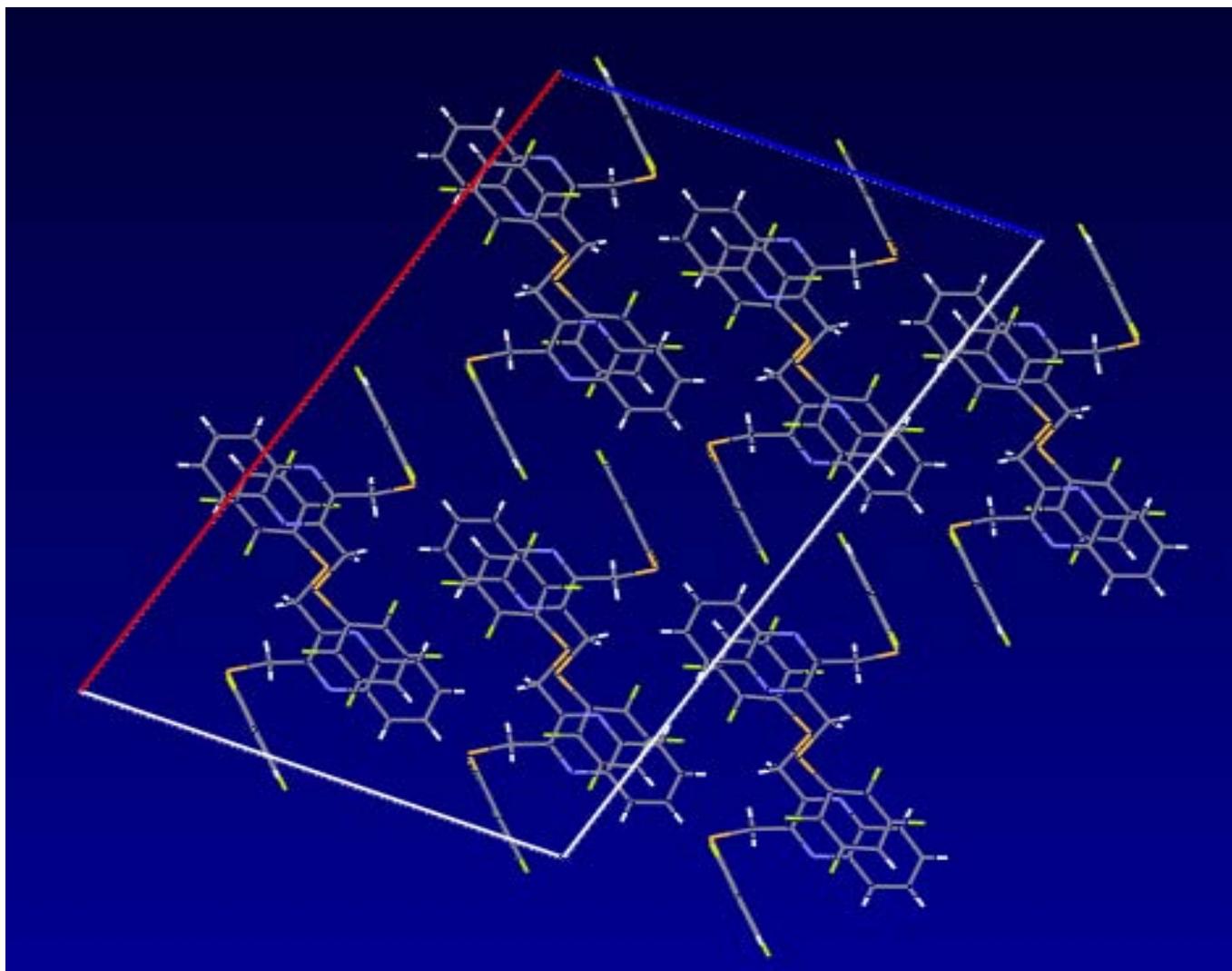


Figura 3.7.5.1 Red cristalina del ligante L6, en ella se muestra la celda unitaria.

**Tabla 3.7.5.1.** Principales datos cristalográficos, para el ligante L6

Fórmula Empírica	C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Peso Molecular	518.44
Temperatura	298 (2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Constantes de celda	
A(Å)	29.142 (3)
B(Å)	8.309 (1)
C(Å)	17.437 (2)
$\alpha = \gamma$ (°)	90°
$\beta$ (°)	94.527 (3)°
Volumen	1965.6 (4) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densidad calculada	1.664 Mg/m <sup>3</sup>
F (000)	2080
Tamaño (nm)	0.35 x 0.22 x 0.08
Intervalo de $\theta$ (°)	2.38 a 25.34
Índice de intervalos	-34<=h<=34, -9<=k<=10, -20<=l<=20
Reflexiones colectadas	16499
Reflexiones independientes	3777 [R(int) = 0.0550]
Índice final en R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0717
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0732, wR2 = 0.0785
Pico y orificio mas largo	0.294 and -0.192 e.Å <sup>-3</sup>

### 3.8.1 Espectrometría de masas en modo de IE<sup>+</sup> para el ligante L7

El ligante **L7**, es un sólido blanco amorfo con fórmula  $C_{22}H_8N_2S_2F_{10}$  y peso molecular de 554 g/mol. Al igual que el ligante **L4**, no fue posible obtener cristales adecuados para su uso en difracción de rayos-x. Lo anterior no impidió la correcta descripción de la molécula por las otras técnicas, corroborando así la estructura propuesta.

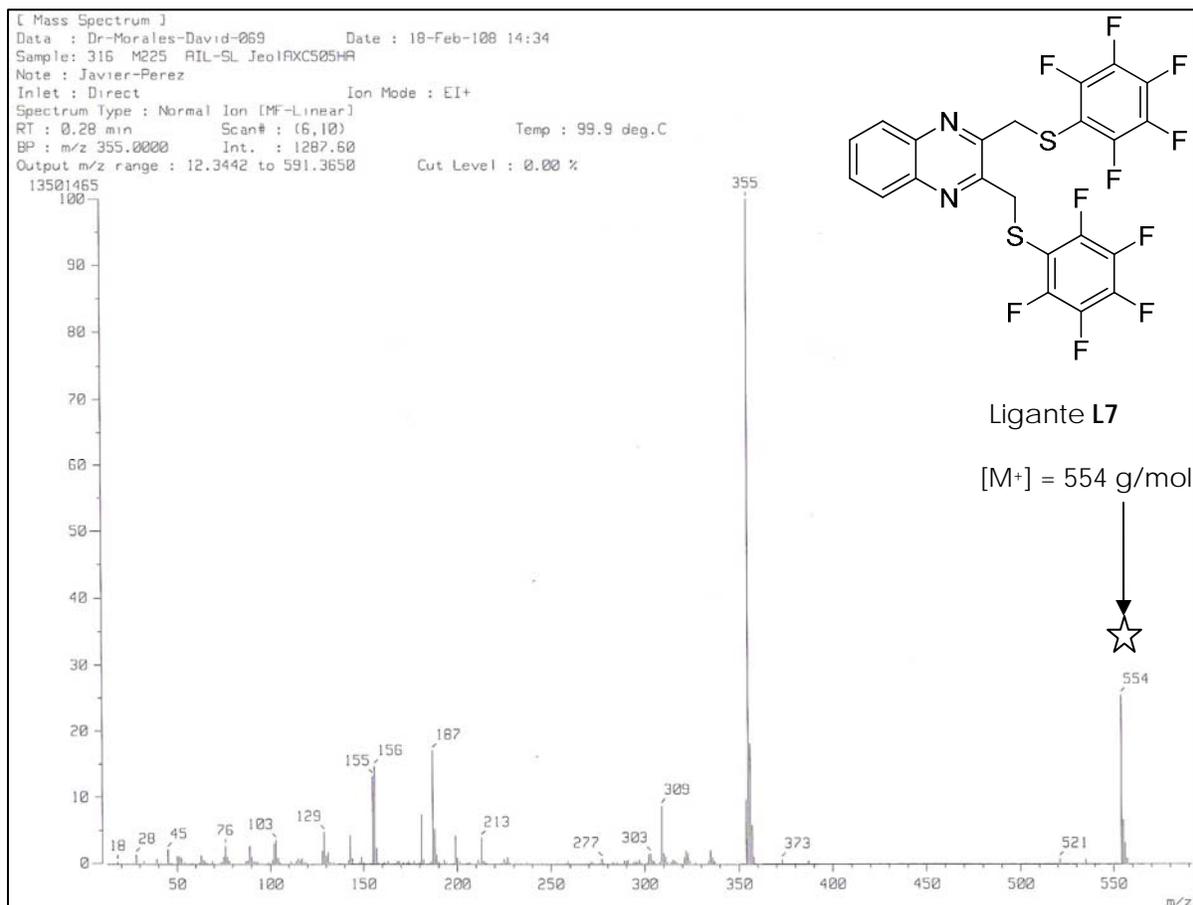
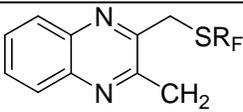
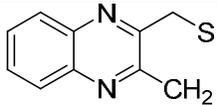
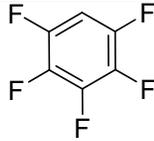
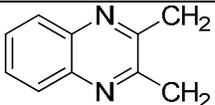


Figura 3.8.1. Espectro de masas por modo de impacto electrónico para el ligante **L7**.

El número de fragmentos observados en el espectro de masas, para este ligante es muy reducido y son poco abundantes (con excepción del *pico* base), esto nos habla de la estabilidad de la molécula. Por ejemplo el ion molecular tiene una abundancia del 25 %. En la **Tabla 3.8.1**, se observan otros fragmentos detectados por esta técnica, para este ligante.

**Tabla 3.8.1** Fragmentos observados en EM, por de impacto electrónico para el ligante L7.

Fragmento observado	Fragmento perdido	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	e <sup>-</sup>	554 (10)
	SR <sub>F</sub>	355 (100)
	 H, SR <sub>F</sub> ,	187 (27)
	2 SR <sub>F</sub>	156 (25)

### 3.8.2 Espectro de $^1\text{H}$ RMN para el ligante L7

El ligante **L7**, se destaca por que no posee más hidrógenos que los pertenecientes al anillo de la quinoxalina y los del metileno, los cuales se describieron con anterioridad, en el **Cap. III, Sección 3.1.3**.

En resumen se trata de un sistema AA'BB', para los dos tipos de hidrógenos del anillo heterocíclico, el cual se caracteriza por un señal múltiple y simétrica para cada protón.

El protón  $\text{H}_a$  presenta una señal múltiple en  $\delta = 7.8-7.9$  ppm, mientras que el protón  $\text{H}_b$  se encuentra en  $\delta = 7.7-7.8$  ppm. Ambas señales son la imagen especular de la otra.

Los protones del metileno ( $\text{CH}_2$ ), exhiben una señal simple muy intensa en 4.5 ppm. La integración coincide exactamente con lo anterior.

En todos los ligantes propuestos, (incluso en la materia prima), los desplazamientos químicos observados en  $^1\text{H}$  de RMN; para los protones pertenecientes a la quinoxalina y los del metileno, no difieren significativamente, entre si. Es decir, que cualquiera de los grupos  $\text{-SR}_f$  (ó Br, en la materia prima) ejercen el mismo efecto electroattractor en todos los protones en cuestión.

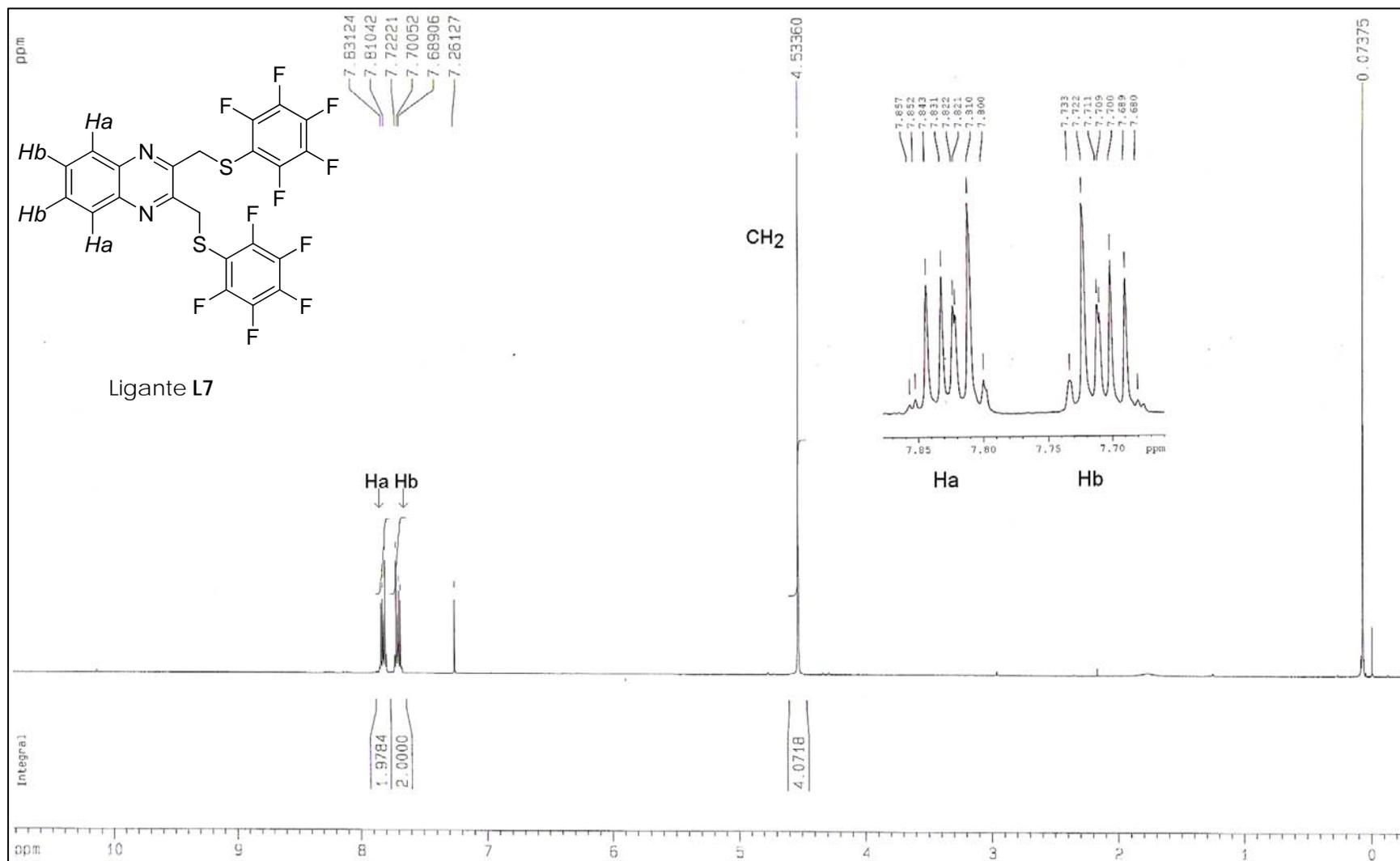


Figura 3.8.2. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , para el ligante L7. Frecuencia: 300 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 7.3$  ppm, temperatura: 25 °C.

### 3.8.3 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligante L7

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  de RMN para el ligante **L7**, por simplicidad solamente se indican las señales pertenecientes al anillo fluorado y al metileno, debido a que estas son únicas para cada ligante. Ver **Figura 3.8.3**.

Los desplazamientos químicos, de los carbonos unidos a heteroátomos (S ó F) en el ligante **L7**, son menores a los observados en los ligantes restantes, lo cual nos indica que de la distribución de carga entre todos los átomos de carbono en el grupo  $-\text{SR}_F$ , es más equitativa. En consecuencia no son desplazados a campo bajo (mayores ppm), como sus homólogos en los ligantes descritos anteriormente.

Sin embargo, no es posible abundar en la descripción de las señales, debido a que son muy pequeñas y no se distinguen fácilmente del ruido existente en el espectro.

El C-S, tiene su señal en  $\delta = 140.7$  ppm. Para el C-F $\rho$ , se observa una señal muy pequeña, en  $\delta = 139.3$  ppm. En  $\delta = 146.3$  ppm, la señal es debida al C-F $\sigma$ , mientras que en  $\delta = 135.8$  ppm, se observa lo propio para el C-F $m$ .

Por otra parte, los carbonos pertenecientes al anillo de la quinoxalina y el metileno, tienen un comportamiento según lo descrito en la **Sección 3.1.4**.

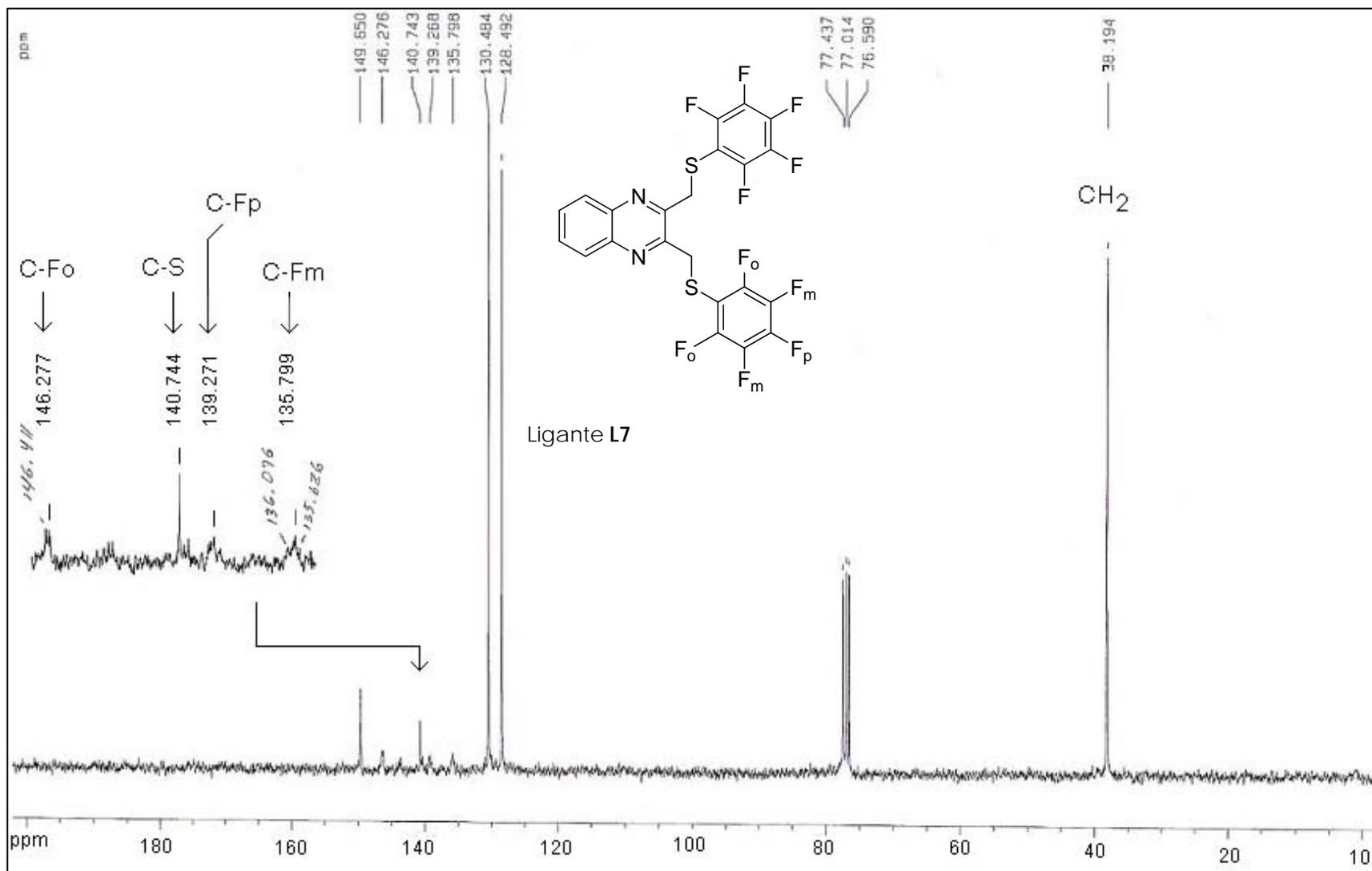


Figura 3.8.3. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , para el ligante L7. Frecuencia: 75 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$   $\delta = 77$  ppm, temperatura: 25  $^\circ\text{C}$ .

### 3.8.4 Espectro de RMN de $^{19}\text{F}$ para el ligante L7

Al igual que en RMN de  $^1\text{H}$ ; los efectos electrónicos se transmiten mejor a los átomos en posición *orto* y *para* en un anillo aromático, es decir si leemos el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de izquierda a derecha, el desplazamiento de cada uno de ellos se observara en el siguiente orden: *orto*, *para* y *meta*.

Experimentalmente se aprecian tres señales para los tres diferentes tipos de flúor, la intensidad, multiplicidad y  $\delta$  de ellas, al igual que las constantes de acoplamiento entre los átomos de flúor, coinciden con lo esperado, según la teoría, **Figura 3.8.4**.

El  $\text{F}_o$ , tiene una señal doble de dobles, en  $\delta = -134.9$  ppm, debido a que se acopla al  $\text{F}_m$ , y al  $\text{F}_p$ , con  $^3J_{\text{F}_o-\text{F}_m} = 22$  Hz y  $^4J_{\text{F}_o-\text{F}_p} = 6.2$  Hz, respectivamente.

En  $\delta = -164.2$  ppm, observamos un triple de dobles que corresponde al  $\text{F}_m$ . Este tiene una  $^3J_{\text{F}_m-\text{F}_o} = ^3J_{\text{F}_m-\text{F}_p} = 22$  Hz, de allí proviene el triplete. El  $\text{F}_m$ , a su vez se acopla con el  $\text{F}_{m'}$ , esto da lugar al triple de dobles, la constante involucrada es:  $^4J_{\text{F}_m-\text{F}_{m'}} = 6$  Hz.

Finalmente el  $\text{F}_p$ , solo presenta un acoplamiento con el  $\text{F}_m$ , caracterizado por la  $^3J_{\text{F}_p-\text{F}_m} = 22$  Hz. El triplete se localiza en  $\delta = -154.3$  ppm.

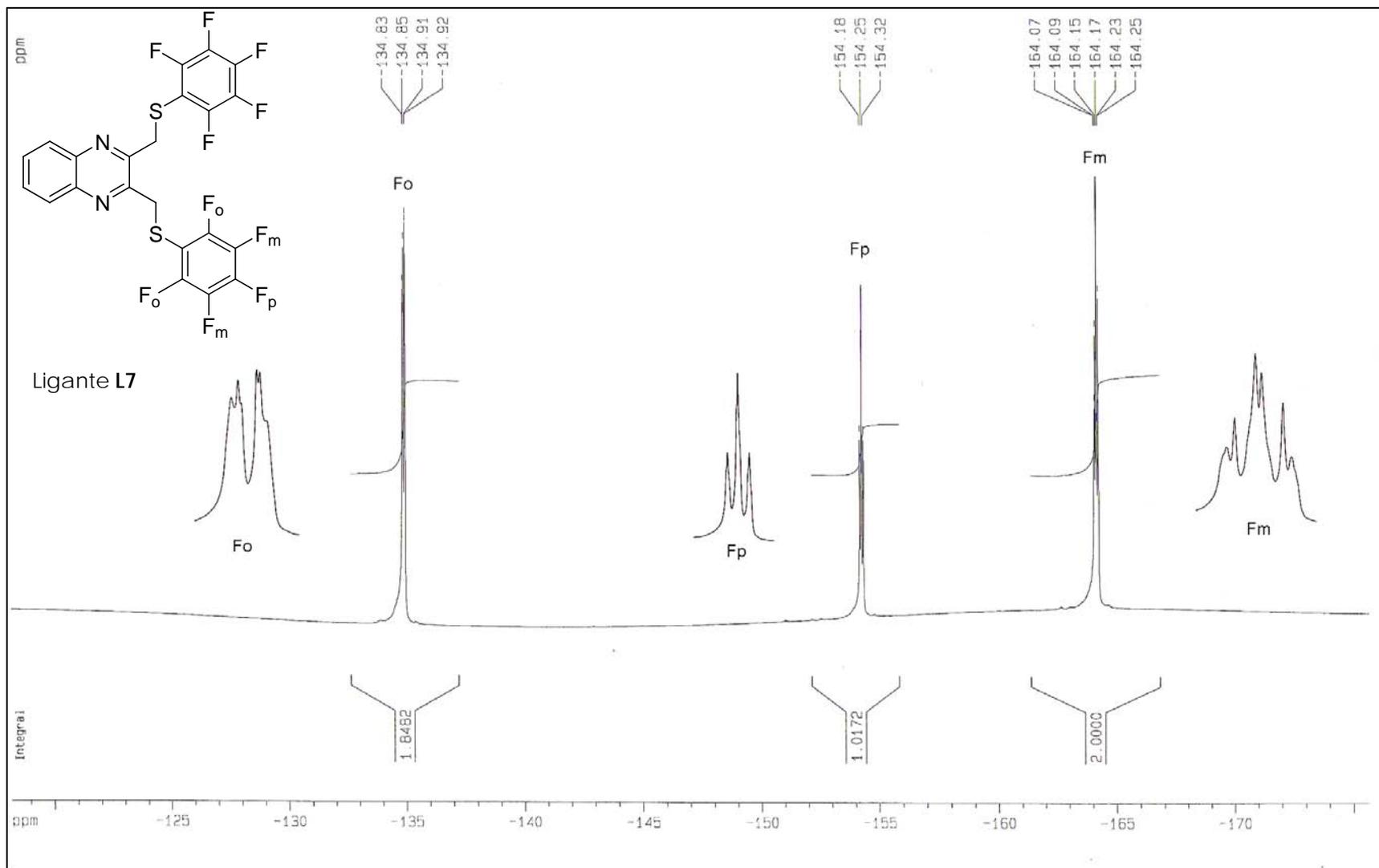


Figura 3.8.4. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ , para el ligante L7. Frecuencia: 282 MHz, disolvente:  $\text{CDCl}_3$ , temperatura: 25  $^\circ\text{C}$ .



No es posible establecer con certeza una tendencia de los resultados; sin embargo se puede decir que existe un aumento en el % de conversión al aumentar el número de átomos de flúor presentes en la molécula. Donde el ligante **L5** (el cual tiene dos átomos de flúor), fue el que obtuvo un % de conversión menor, apenas cercano al 14 %.

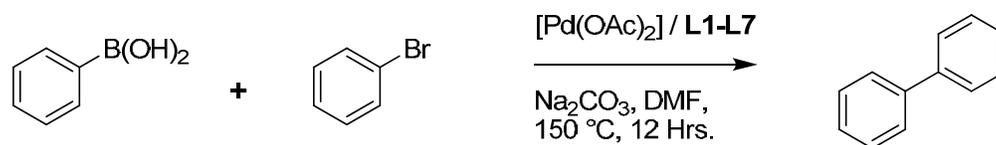
La serie de reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki propuestas, fueron catalizadas por el sistema Pd(II)-**L3**, mostrando un % de conversión aceptable según las características propias del sustrato y las condiciones de temperatura y tiempo de reacción planteadas, ver **Tabla 4.1.2**.

Se observa además que el % de conversión aumenta mientras más electroatractor sea el sustituyente, en la posición *para* al bromobenceno. En todas las reacciones los rendimientos fueron calculados en base al bromobenceno residual, por CG-EM.



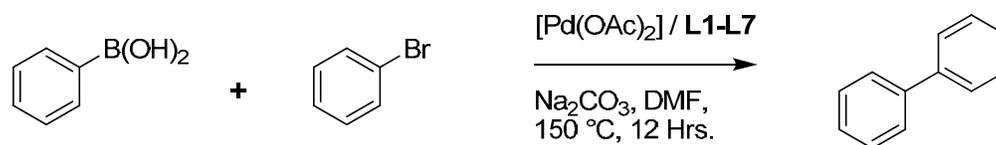
**Figura 4.2** Foto que ilustra las disoluciones obtenidas, después de purificar y filtrar cada uno de los tubos de catálisis utilizados en la **Sección 6.4** al concluir el tiempo de reacción. Nótese que el vial correspondiente al tubo testigo muestra una coloración verdosa y existe una ligera sedimentación de negro de paladio, ausente en los demás viales.

**Tabla 4.1.** Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki, entre el ácido fenil borónico y el bromobenceno.



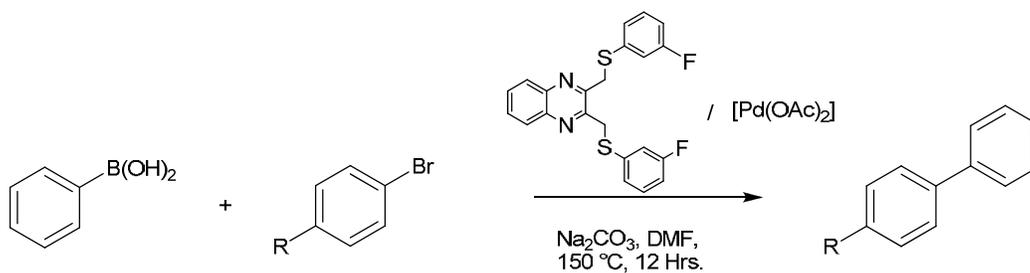
	Ligante [ L ]	% Conversión
L1		14.3
L2		15.7
L3		36.0
L4		16.1

**Tabla 4.1.** Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki, entre el ácido fenil borónico y el bromobenceno.



	Ligante [ L ]	% Conversión
L5		13.5
L6		25.1
L7		18.2
	Testigo	38.8

**Tabla 4.1.2** Serie de reacciones catalíticas de acoplamiento C-C tipo Suzuki: entre el ácido fenil-borónico y derivados del *para*-bromobenceno, utilizando el sistema [Pd(OAc)<sub>2</sub>]/L3



Tubo	Sustrato [ R ]	% Conversión / Producto	
1		7	
2		88.2	
3		66*	
4		25.5	
5		27	
6		≥99	
7		≥99	

\*En el cálculo no se consideraron los subproductos.

## 5.1 Conclusiones

- Mediante la metodología señalada, se logro la síntesis de los ligantes propuestos, tioéter fluorados derivados de la 2,3-bis (bromometil) quinoxalina.
- La fuerza directriz de la reacción es la formación del subproducto  $\text{PbBr}_2$ , el cual precipita, mientras que el producto permanece en disolución, por lo cual la reacción es muy limpia y el rendimiento promedio de estas es  $\geq 80\%$ .
- Todos los ligantes sintetizados, pudieron ser caracterizados totalmente por diversas técnicas espectroscópicas, IR, EM, RMN y difracción de rayos X, (cuando esto fue posible).
- En RMN, se pudieron calcular y describir adecuadamente los diferentes acoplamientos existentes entre los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ .
- Con excepción de dos de los ligantes propuestos (**L4** y **L7**), también fue posible la determinación de su estructura mediante experimentos de difracción de rayos x de cristal único. Además un estudio más detallado permite observar que estos resultados serán atractivos para posteriores estudios de química supramolecular e ingeniería de cristales.
- La sola presencia de un átomo de flúor en la estructura de los ligantes, es suficiente para polarizar el enlace  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  y así favorecer interacciones tipo puente de hidrogeno, en la molécula.

- En el caso de los ligantes propuestos, el factor electrónico no es determinante, para la promoción y estabilización de un centro metálico, durante una reacción de acoplamiento cruzado C-C, de tipo Suzuki-Miyaura.
- Sin embargo, experimentalmente se observó que sin la presencia de estos ligantes, la especie de Pd(II), se descompone a especies de Pd (0) negro de paladio.
- El sistema Pd(II)-**L3**, tiene una actividad catalítica superior al resto de los ligantes obtenidos en reacciones de acoplamiento cruzado C-C, de tipo Suzuki-Miyaura.
- Las características estructurales, así como las propiedades químicas de los ligantes sintetizados, promovieron su uso en reacciones de acoplamiento y su futuro estudio en otras transformaciones químicas.

## 6.1 Reactivos e Instrumentación

Los disolventes empleados: Acetona, Tolueno, Hexano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en la síntesis de los precursores y los ligantes: son de grado analítico, marca Baker y al igual que la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina, el acetato de paladio y de plomo,  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  y  $[\text{Pb}(\text{OAc})_2]$  así como los tiofenolatos fluorados; se usaron como se recibieron de la compañía Aldrich, sin posterior purificación.

Para la caracterización de los ligantes tioéter fluorados derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina **L1-L7**, se determinó sus respectivos puntos de fusión con un aparato digital **MEL-TEMP**, los resultados se reportan sin corrección.

Los espectros de IR se obtuvieron en estado sólido como pastilla de KBr, en un espectrómetro marca **Nicolet-Magna 750 FT - IR**, en un rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . La espectrometría de masas se realizó en modo de impacto electrónico en un equipo **JEOL JMS-SX102A**.

El análisis por RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz),  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 MHz),  $^{19}\text{F}$  (282 MHz), se realizó un espectrómetro **JEOL GX300m**, los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportan en ppm; utilizando al TMS como estándar interno, empleando como disolvente  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.27$  ppm. Mientras para los espectros de  $^{19}\text{F}$ ; el hexafluorobenceno ( $\text{C}_6\text{F}_6$ ) es utilizado como estándar externo.

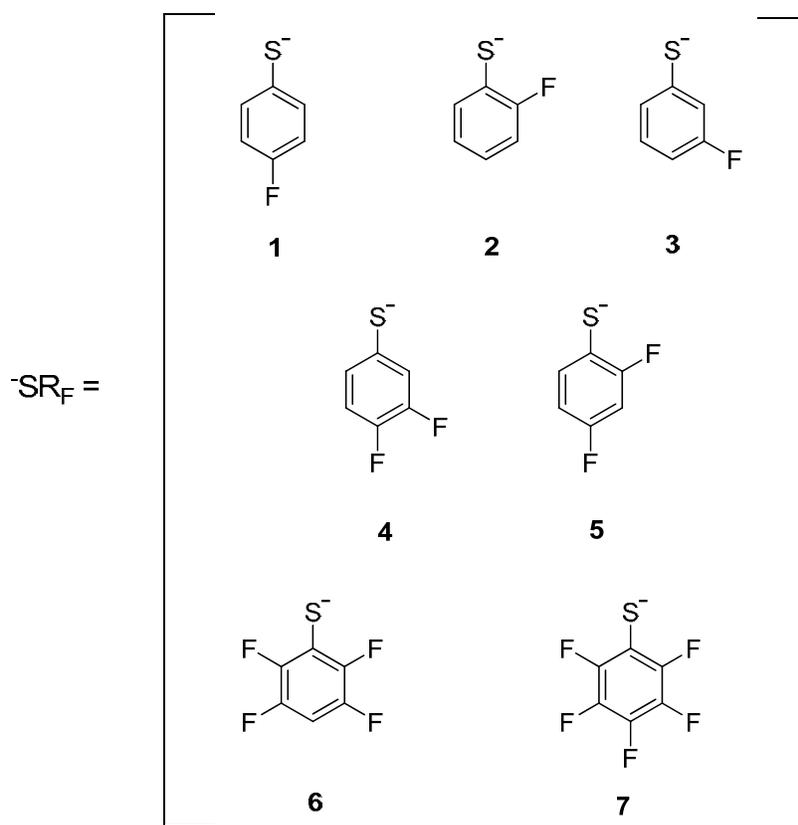
Cuando fue posible, se realizaron estudios de Difracción de Rayos X, de cristal único, para los ligantes propuestos, en un aparato **Bruker SMART APEX**.

La cuantificación de los productos de las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un cromatógrafo marca **Agilent 6890N**, con una columna capilar de 30.0 m, modelo DB-1MS Agilent, el cual está acoplado a un detector selectivo de masas marca Agilent.

## 6.2 Reacción general de síntesis de las sales de plomo [Pb(SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>]

La síntesis de las sales de plomo se realizó a partir del acetato de plomo, el cual es disuelto en agua y dependiendo de las características físicas del tiofenol, éste se le adiciona a la disolución anterior (ya sea líquido, disuelto ó en suspensión); en una relación estequímica de 1:2.

La sal de plomo precipita y se deja que la reacción proceda por 24 hrs, se filtra mientras que el ácido acético único subproducto de la reacción permanece en disolución. El rendimiento promedio de estas reacciones es de aproximadamente  $\geq 96\%$ .

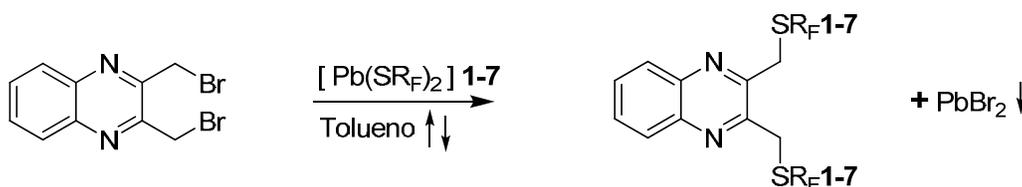


**Esquema 6.2** Procedimiento general para la síntesis de los precursores del fluorotiofenolatos de plomo empleados en este trabajo.

### 6.3 Síntesis de los ligantes tioéter fluorados derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina

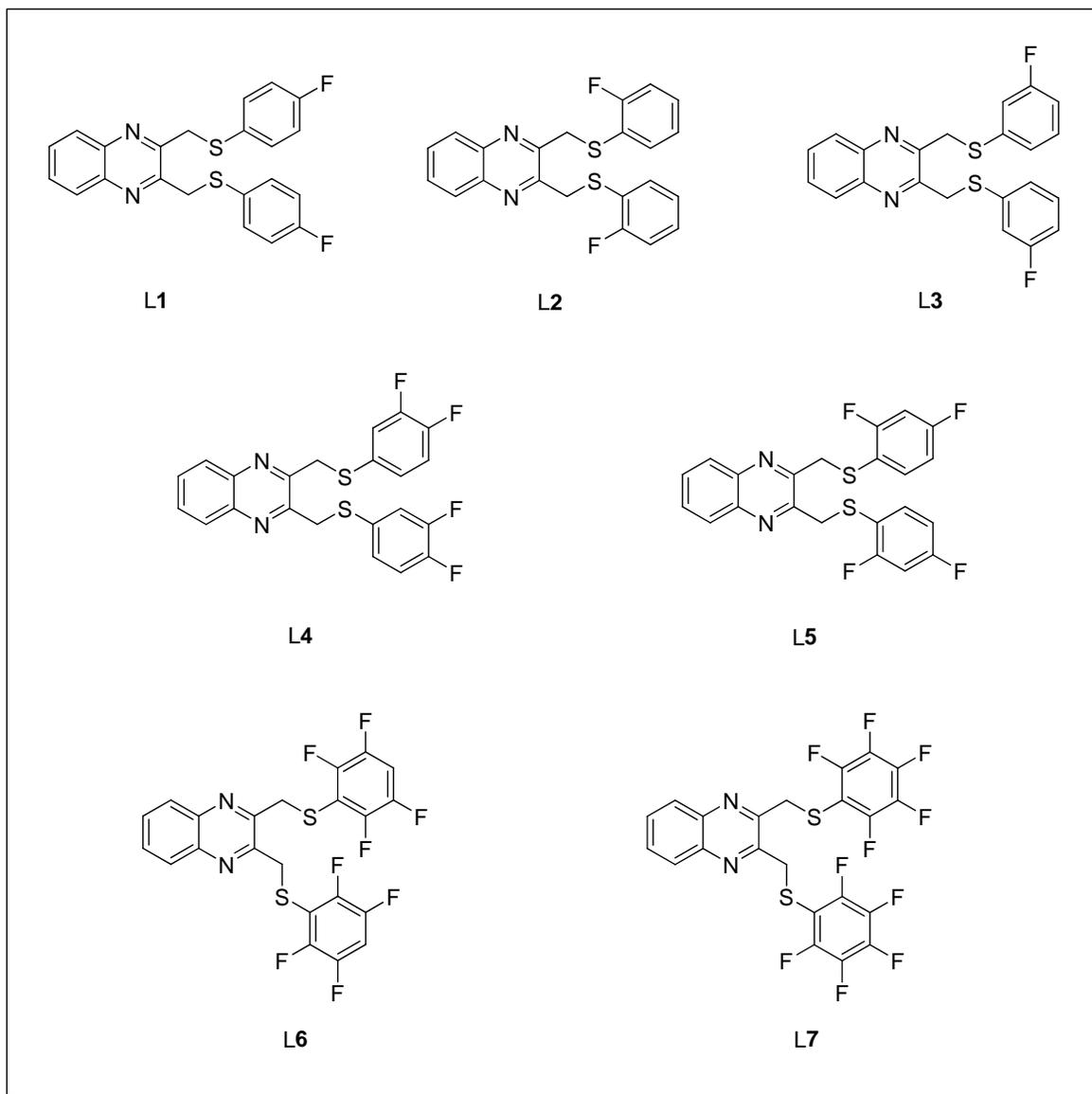
Los ligantes tioéter fluorados propuestos fueron sintetizados vía reacciones de metátesis entre la sal de plomo del tiofenolato fluorado correspondiente y la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina en una relación estequiométrica 1:1.

A una disolución 40 mL de 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina (341.2 mg, 1.07 mmol) en tolueno, se le adiciona una suspensión de la sal de plomo correspondiente,  $[Pb(SR_F)_2]$  **1-7**, (1.07mmol), en aprox. 10 mL del mismo disolvente, la mezcla resultante se mantiene en reflujo por aproximadamente 48 hrs.



**Esquema 6.3** Método general para la síntesis de los ligantes tioéter fluorados derivados de la 2,3-Bis(bromometil)quinoxalina

Concluido el tiempo de reacción, la disolución se enfría a temperatura ambiente y el sólido formado ( $PbBr_2$ ) se filtra a través de celita y desecha, posteriormente. La disolución resultante se evapora al vacío en un rotavapor y el producto crudo así obtenido se recristaliza de  $CH_2Cl_2$ /Hexano, obteniéndose en la mayoría de los casos sólidos microcristalinos de color amarillo ó blanquesinos, con excepción de los ligantes **L4** y **L7**, los cuales son sólidos amorfos. En algunos casos fue necesario, la posterior purificación del producto haciendo, pasar la mezcla de reacción a través de una columna de precolado, [silica gel (AcOEt/Hexano 1:2)].



**Esquema 6.3.1.** Estructura de cada uno de los ligandos tioéter fluorados sintetizados y su clave correspondiente.

### 6.3.1 Síntesis del ligante L1

El ligante L1 (1.55g, 82%) es un sólido cristalino color amarillo (0.3901 g, 88.92 %), con fórmula  $C_{22}H_{16}F_2N_2S_2$  y peso molecular 410 g/mol. Su punto de fusión es de  $>95$  °C (descompone). Es obtenido a partir de [0.412 g, (1.07 mmol)] de la 2,3-bis(bromometil)quinoxalina y [0.5 g (1.07 mmol)] de  $Pb(SC_6H_5F-4)_2$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3060.5, 2979.7, 2936.4, 1486.8 (C-F), 1262.2, 1087.6, 786.6 (C-S). RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 7.89-7.93 (m, 2H, H-5,8, BB'), 7.70-7.66 (m, 2H, H-6,7, AA'), 7.34-7.29 (m, 4H, H-14,18), 6.94-6.88 (m, 4H, H-15,17), 4.5 (s, 4H,  $CH_2$ ). RMN- $^{13}C$  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) [ $\delta$ , ppm]: 164.1-160.8 (C-F), 151.4 (C-2,3), 140.7 (C-9,10), 129.9 (C-8,5), 128.6 (C-7,6), 129.1 (C-*i*), 134.3 (C-*o*,  $^3J_{13C-19F} = 8.3$  Hz), 116 (C-*m*,  $^2J_{13C-19F} = 21.9$  Hz), 39.9 ( $CH_2$ ). RMN- $^{19}F$  (282 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: -116.9 (d, F,  $^4J_{19F-1H} = 5.6$  Hz).

### 6.3.2 Síntesis del ligante L2

El ligante L2 se obtuvo como un sólido cristalino color amarillo (0.3901 g, 88.92 %), con fórmula  $C_{22}H_{16}F_2N_2S_2$ , con peso molecular 410 g/mol, y p.f. de  $>98$  °C (descompone). A partir de [0.412 g, (1.07 mmol)] de la 2,3-bis(bromometil)quinoxalina y [0.5 g (1.07 mmol)] de  $Pb(SC_6H_5F-2)_2$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3057.5, 2974.0, 2928.7, 1469.5 (C-F), 1221.8, 819.0, 786.6 (C-S). RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 7.87-7.92 (m, 2H, H-5,8, BB'), 7.67-7.62 (m, 2H, H-6,7, AA'), 7.43-7.37 (td, 2H, H-16,23), 7.18-7.25 (m, 4H, H-14,15,21,22), 7.01-6.95 (m, 2H, H-17,24), 4.6 (s, 4H,  $CH_2$ ). RMN- $^{13}C$  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) [ $\delta$ , ppm]: 163.9-160.6 (C-F), 151.2 (C-2,3), 140.8 (C-9,10), 129.8 (C-8,5), 128.6 (C-7,6), 121.1 (C-*i*,  $^2J_{13C-19F} = 18.5$  Hz), 134.3 (C-*o*), 129.8 (C-*p*,  $^3J_{13C-19F} = 7.7$  Hz), 124.5 (C-*m*,  $^4J_{13C-19F} = 4.4$  Hz) 115.7 (C-*m*,  $^2J_{13C-19F} = 21.9$  Hz), 38.2 ( $CH_2$ ,  $^4J_{13C-19F} = 2.2$  Hz). RMN- $^{19}F$  (282 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: -108 (m, F,  $^3J_{19F-1H} = 7.3$  Hz,  $^4J_{19F-1H} = 4.8$  Hz).

### 6.3.3 Síntesis del ligante L3

El ligante L3 es un sólido cristalino color café (0.4067 g, 92.7 %), con fórmula  $C_{22}H_{16}F_2N_2S_2$ , con peso molecular 410 g/mol, y p.f. de  $>98$  °C (descompone). Es obtenido partir de [0.412 g, (1.07 mmol)] de la 2,3-bis(bromometil)quinoxalina y [0.5 g (1.07 mmol)] de  $Pb(SC_6H_5F-3)_2$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3061.5, 2889.9, 1600.0, 1574.6, 1474.4, 1421.9 (C-F), 1213.5, 1090.5, 766.9 (C-S). RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 8.01-7.94 (m, 2H, H-5,8, BB'), 7.75-7.67 (m, 2H, H-6,7, AA'), 7.26-7.11 (m, 6H, H-14,16,17,20,22,23), 6.93-6.83 (m, 2H, H-18,24), 4.6 (s, 4H,  $CH_2$ ). RMN- $^{13}C$  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) [ $\delta$ , ppm]: 165.2-160.2 (C-F), 150.9 (C-2,3), 140.9 (C-9,10), 130.1 (C-8,5), 128.6 (C-7,6), 137.2 (C-*i*,  $^3J_{13C-19F} = 11.4$  Hz), 130.4 (C-*m*,  $^3J_{13C-19F} = 22.7$  Hz), 125.5 (C-*o*,  $^4J_{13C-19F} = 2.3$  Hz), 116.8 (C-*o*,  $^2J_{13C-19F} = 35.3$  Hz) 113.8 (C-*p*,  $^2J_{13C-19F} = 31.8$  Hz), 38.4 ( $CH_2$ ). RMN- $^{19}F$  (282 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: -110 (m, F).

### 6.3.4 Síntesis del ligante L4

El ligante L4 es un sólido blanquesino amorfo (0.4328 g, 90.69 %), con fórmula  $C_{22}H_{14}F_4N_2S_2$ , con peso molecular 446 g/mol, y p.f. de 123 °C. Es obtenido partir de [0.3178 g, (1.0 mmol)] de la 2,3- bis(bromometil)quinoxalina y [0.5 g (1.0 mmol)] de  $Pb(SC_6H_5F-3,4)_2$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3057.5, 2977.0, 1502.1, (C-F), 1272.3, 768.0 (C-S). RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 7.88-7.82 (m, 2H, H-5,8, BB'), 7.69-7.63 (m, 2H, H-6,7, AA'), 7.37-7.29 (m, 2H, H-16,24), 6.79-6.68 (m, 4H, H-13,14,20,21), 4.5 (s, 4H,  $CH_2$ ). RMN- $^{13}C$  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) [ $\delta$ , ppm]: 165.1-165 (C-Fp), 161.8-161.3 (C-Fm), 150.9 (C-2,3), 140.7 (C-9,10), 129.9 (C-8,5), 128.5 (C-7,6), 116.1 (dd, C-i,  $^3J_{13C-19F} = 9.8$  Hz,  $^4J_{13C-19F} = 3.3$  Hz), 111.8 (dd, C-m,  $^2J_{13C-19F} = 21.3$  Hz,  $^3J_{13C-19F} = 9.8$  Hz), 136.7 (dd, C-o,  $^3J_{13C-19F} = 9.8$  Hz,  $^4J_{13C-19F} = 3.3$  Hz), 104.5 (C-o), 38.8 ( $CH_2$ ). RMN- $^{19}F$  (282 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: -103.3 (m, 2F), -103.3 (m, 2F).

### 6.3.5 Síntesis del ligante L5

El ligante L5 es un sólido cristalino color amarillento (0.4159 g, 87.15 %), con fórmula  $C_{22}H_{14}F_4N_2S_2$ , con peso molecular 446 g/mol, y p.f. >115 °C (descompone). Es obtenido partir de [0.3178 g, (1.0 mmol)] de la 2,3- bis(bromometil)quinoxalina y [0.5 g (1.0 mmol)] de  $Pb(SC_6H_5F-2,4)_2$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3057.5, 2977.0, 1502.1, (C-F), 1272.3, 768.0 (C-S). RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 7.87-7.81 (m, 2H, H-5,8, BB'), 7.70-7.63 (m, 2H, H-6,7, AA'), 7.39-7.26 (m, 2H, H-9), 6.82-6.66 (m, 4H, H-11,12), 4.5 (s, 4H,  $CH_2$ ). RMN- $^{13}C$  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) [ $\delta$ , ppm]: 165.9-165.3 (C-Fp), 161-160.4 (C-Fo), 150.9 (C-2,3), 140.7 (C-9,10), 129.9 (C-8,5), 128.5 (C-7,6), 115.9 (dd, C-i,  $^2J_{13C-19F} = 28$  Hz,  $^3J_{13C-19F} = 6$  Hz), 136.6 (d, C-o,  $^3J_{13C-19F} = 13$  Hz), 111.8 (dd, C-m,  $^2J_{13C-19F} = 32$  Hz,  $^4J_{13C-19F} = 6$  Hz), 104.4 (C-m), 38.8 ( $CH_2$ ). RMN- $^{19}F$  (282 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: -136.8 (m, 2F), -139.4 (m, 2F).

### 6.3.6 Síntesis del ligante L6

El ligante L6 es un sólido cristalino color café (0.4839 g, 87.32 %), con fórmula  $C_{22}H_{10}F_8N_2S_2$ , con peso molecular 518 g/mol, y p.f. >112 °C (descompone). Es obtenido partir de [0.2745 g, (0.868 mmol)] de la 2,3- bis(bromometil)quinoxalina y [0.5 g (0.868 mmol)] de  $Pb(SC_6F_4H-4)_2$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3072.8, 2928.4, 1488.8, (C-F), 917.2, 772.7, 711.0 (C-S). RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 7.87-7.81 (m, 2H, H-5,8, BB'), 7.70-7.65 (m, 2H, H-6,7, AA'), 7.07-6.96 (m, 2H, H-p), 4.6 (s, 4H,  $CH_2$ ). RMN- $^{13}C$  (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) [ $\delta$ , ppm]: 145.7 (C-Fo), 147.6 (C-Fm), 149.8 (C-2,3), 140.7 (C-9,10), 130.3 (C-8,5), 128.5 (C-7,6), 130.6 (C-l), 107.1 (C-p), 38 ( $CH_2$ ). RMN- $^{19}F$  (282 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: -133.5 (m, 4F, Fo), -138.8 (m, 4F, Fm).

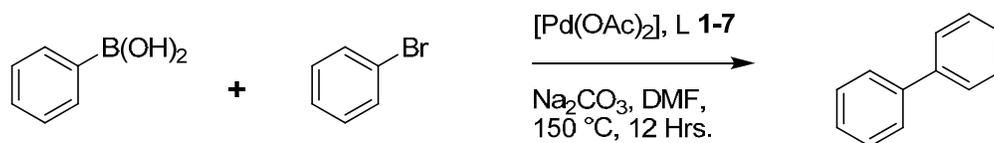
### 6.3.7 Síntesis del ligante L7

El ligante L6 es un sólido cristalino color café (0.5176 g, 85.76 %), con fórmula  $C_{22}H_8F_{10}N_2S_2$ , con peso molecular 554 g/mol, y p.f.  $>113\text{ }^\circ\text{C}$  (descompone). Es obtenido partir de [0.2576 g, (0.81 mmol)] de la 2,3- bis(bromometil)quinoxalina y [0.5 g (0.81 mmol)] de  $Pb(SC_6F_5)_2$ . IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2964.0, 2905.6, 1488.4, (C-F), 1094.8, 980.7, 762.5 (C-S). RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 7.9-7.8 (m, 2H, H-5,8, BB'), 7.73-7.68 (m, 2H, H-6,7, AA'), 4.5 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) [ $\delta$ , ppm]: 146.3 (C-*FO*), 135.8 (C-*Fm*), 139.3 (C-*Fp*), 149.7 (C-2,3), 140.7 (C-9,10), 130.5 (C-8,5), 128.5 (C-7,6), 140.7 (C-*l*), 38.2 ( $\text{CH}_2$ ). RMN- $^{19}\text{F}$  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: -134.9 (dd, 4F, *FO*,  $^3J_{19\text{F}-19\text{F}} = 22\text{ Hz}$ ,  $^4J_{19\text{F}-19\text{F}} = 6.2\text{ Hz}$ ), -164.2 (td, 4F, *Fm*,  $^3J_{19\text{F}-19\text{F}} = 22\text{ Hz}$ ,  $^4J_{19\text{F}-19\text{F}} = 6\text{ Hz}$ ), -154.3 (t, 2F, *Fp*,  $^3J_{19\text{F}-19\text{F}} = 22\text{ Hz}$ ).

#### 6.4 Procedimiento general para la reacción de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura: Selección del mejor ligante auxiliar tioéter fluorado

En la reacción modelo de acoplamiento C-C de tipo Suzuki, se utilizó ácido fenil-borónico, (89 mg, 1 mmol), bromobenceno (0.0769mL, 1 mmol) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base, (93 mg, 1.2-% mol). Se peso la cantidad correspondiente de cada uno de los ligantes tioéter fluorados **L1-L7** (1 mol-%) y de acetato de paladio [ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ], 2% mol, disueltos en 3 mL, de DMF.

Se preparo también un tubo testigo. El cual contenía en la misma relación que los tubos anteriores: ácido fenil-borónico, bromobenceno y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base; como especie catalítica únicamente cuenta con acetato de paladio [ $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ], 2% mol. Los cuales fueron disueltos en 3 mL, de DMF.



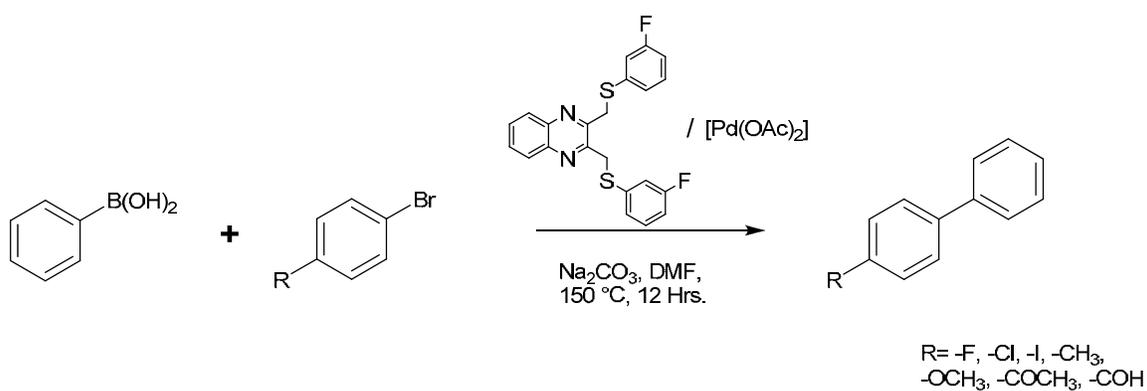
**Esquema 6.4** Reacción modelo de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, para la selección del mejor ligante auxiliar. Donde **L1-L7** simboliza a los ligantes tioéter fluorados sintetizados.

Cada uno de los tubos de catálisis es colocado en un baño de aceite a 150 °C, por 12 hrs. Al concluir el tiempo establecido de reacción, la mezcla resultante se dejo enfriar a temperatura ambiente y se le adicionan 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se agita y filtra la disolución obtenida, de ésta última disolución se toma una alícuota de 0.5 mL, la cual es analizada por técnicas de CG-EM, para la cuantificación de los productos de reacción.

### 6.5 Preparación de la serie de reacciones de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura con el ligante auxiliar L3

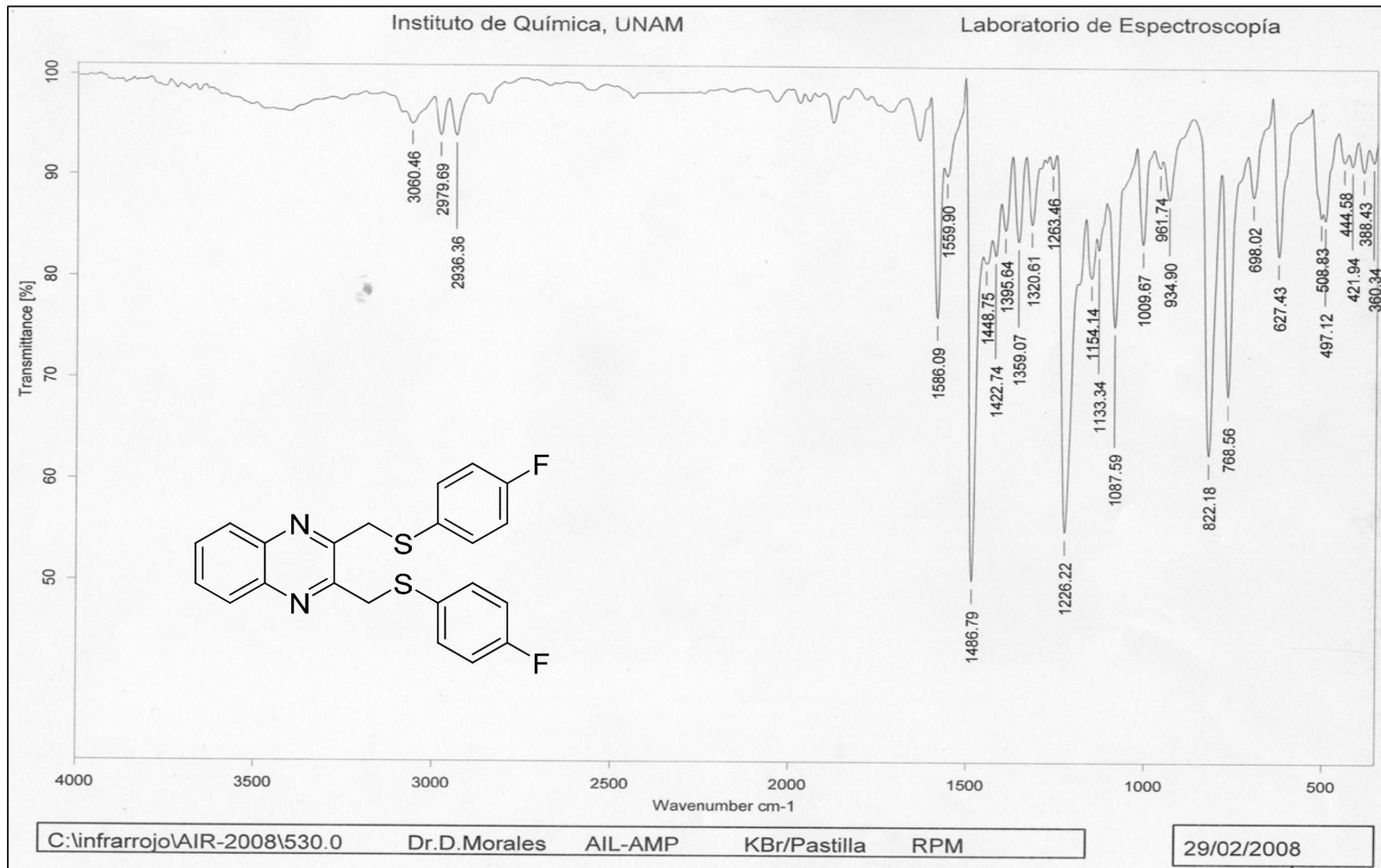
La serie de reacciones de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura, se realizó de la siguiente manera se colocó ácido fenil-borónico (89 mg, 1 mmol), un derivado del *para*-bromobenceno, (1 mmol) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base (93 mg, 1.2-% mol). Se pesó la cantidad correspondiente del ligante **L3** (1 mol-%) y de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (2% mol), los cuales son disueltos en 3 mL, de DMF.

Cada uno de los tubos de catálisis preparados, es colocado en un baño de aceite a 150 °C, por 12 hrs., al finalizar el tiempo son retirados del baño y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se les adicionan 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se agita y se filtra la mezcla resultante, a través de celita. Finalmente se toma una alícuota de 0.5 mL, la cual es analizada por CG-EM, para determinar el rendimiento de reacción.

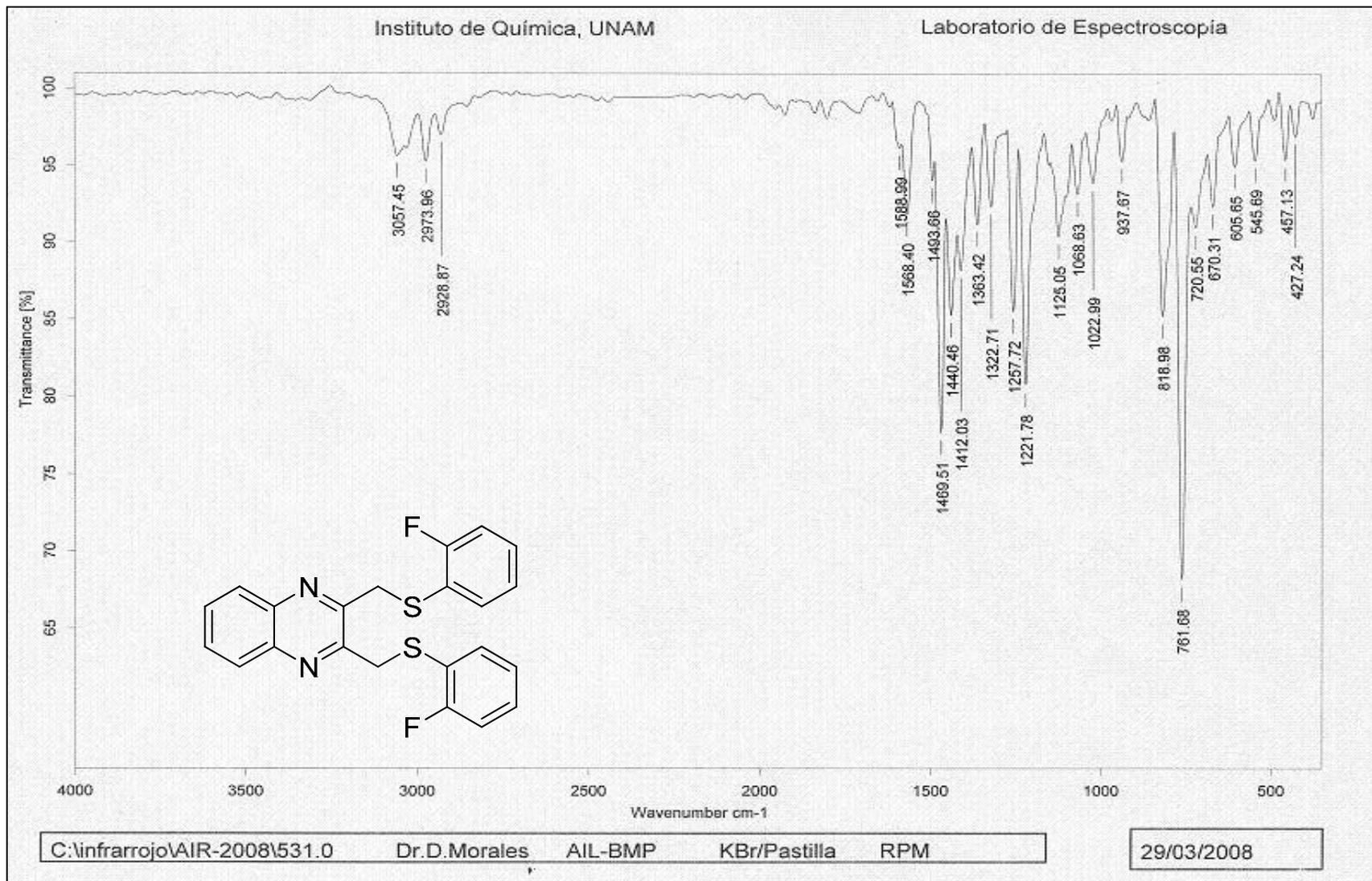


**Esquema 6.5** Reacción general de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, entre el ácido fenil-borónico y diferentes *para*-bromobencenos; catalizada por el sistema  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{L3}]$ .

Espectro de IR para el ligante L1



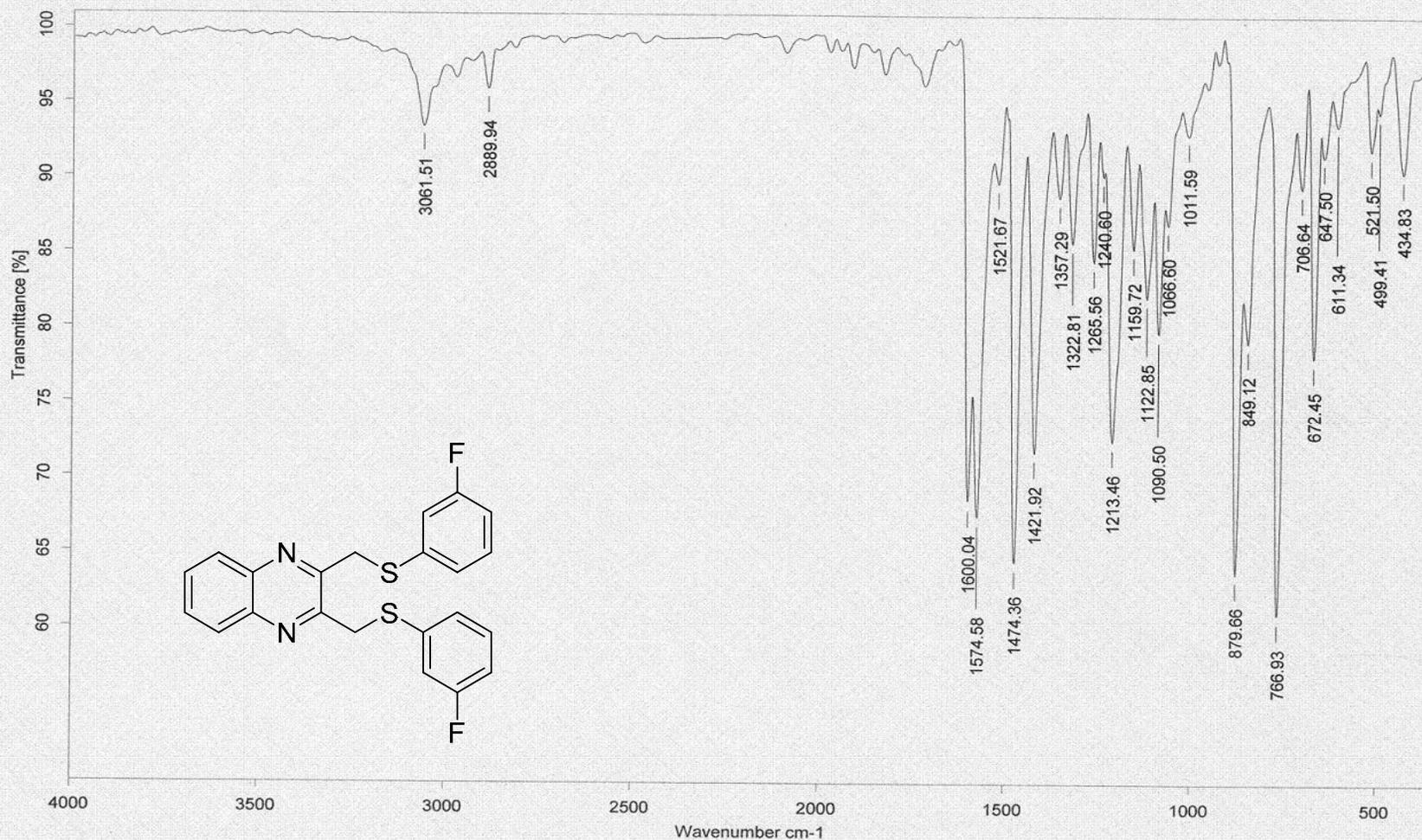
Espectro de IR para el ligante L2



# Espectro de IR para el ligante L3

Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía



C:\infrarrojo\AIR-2008\532.0

Dr.D.Morales

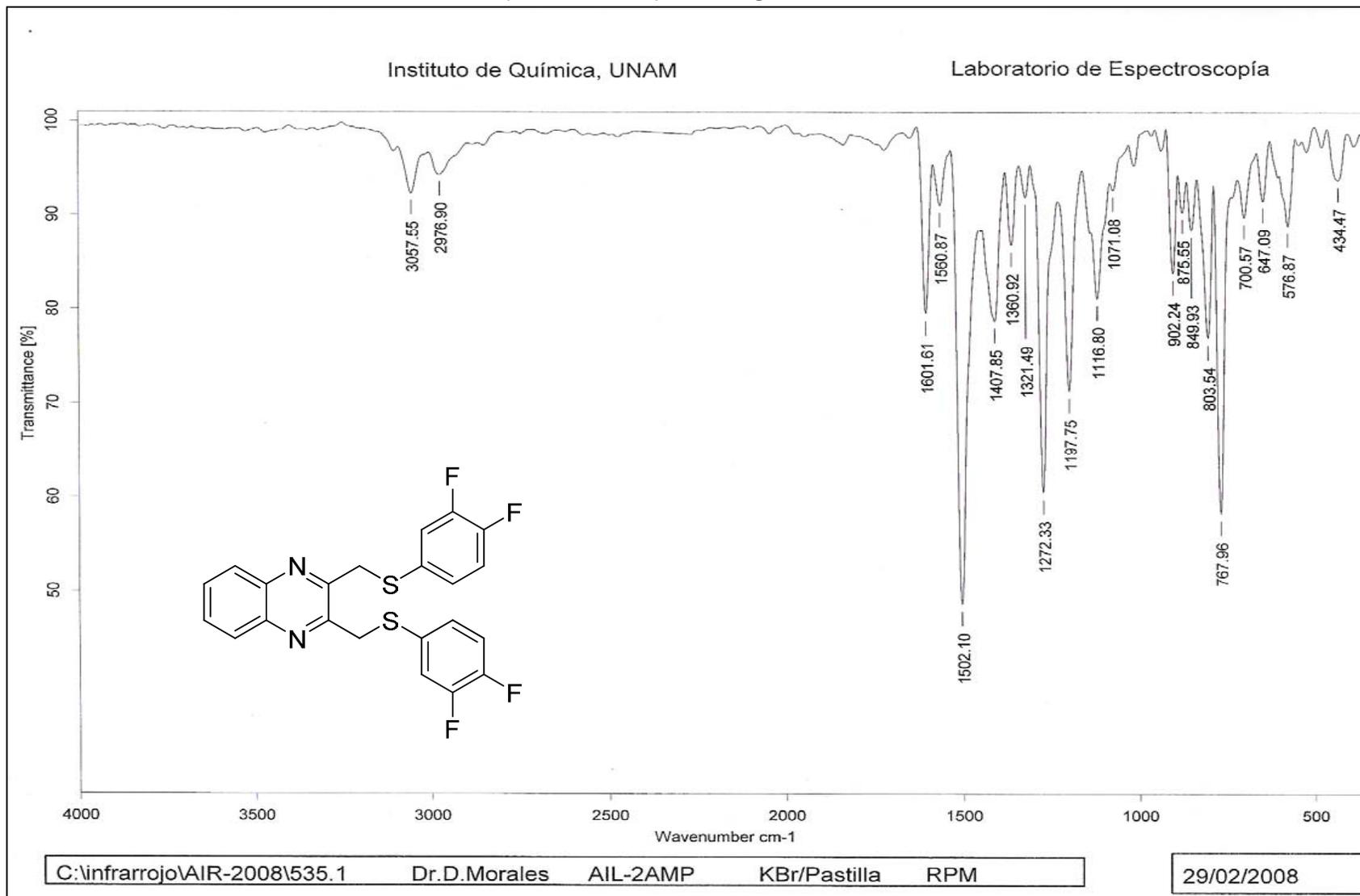
AIL-CMP

KBr/Pastilla

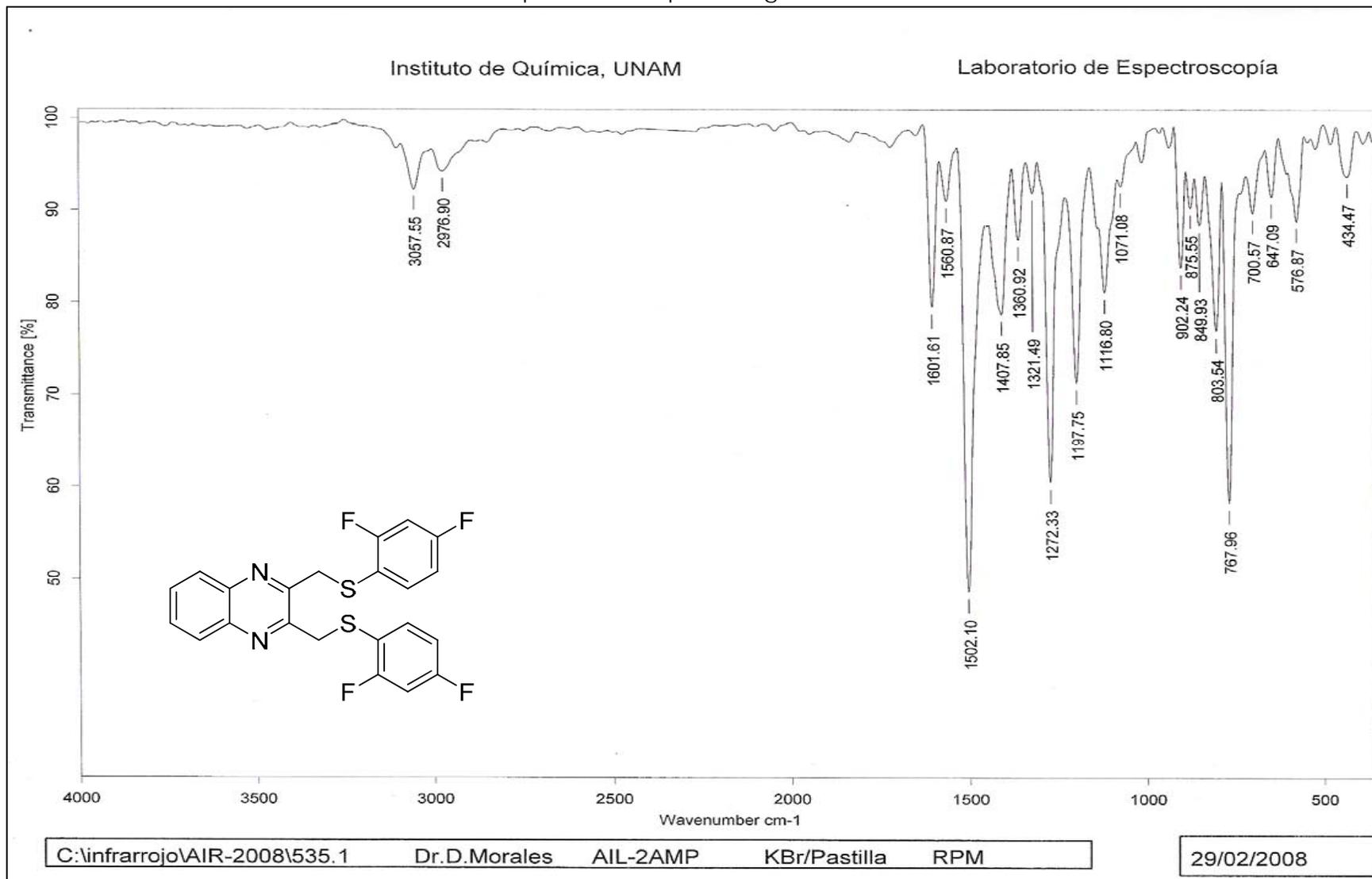
RPM

29/02/2008

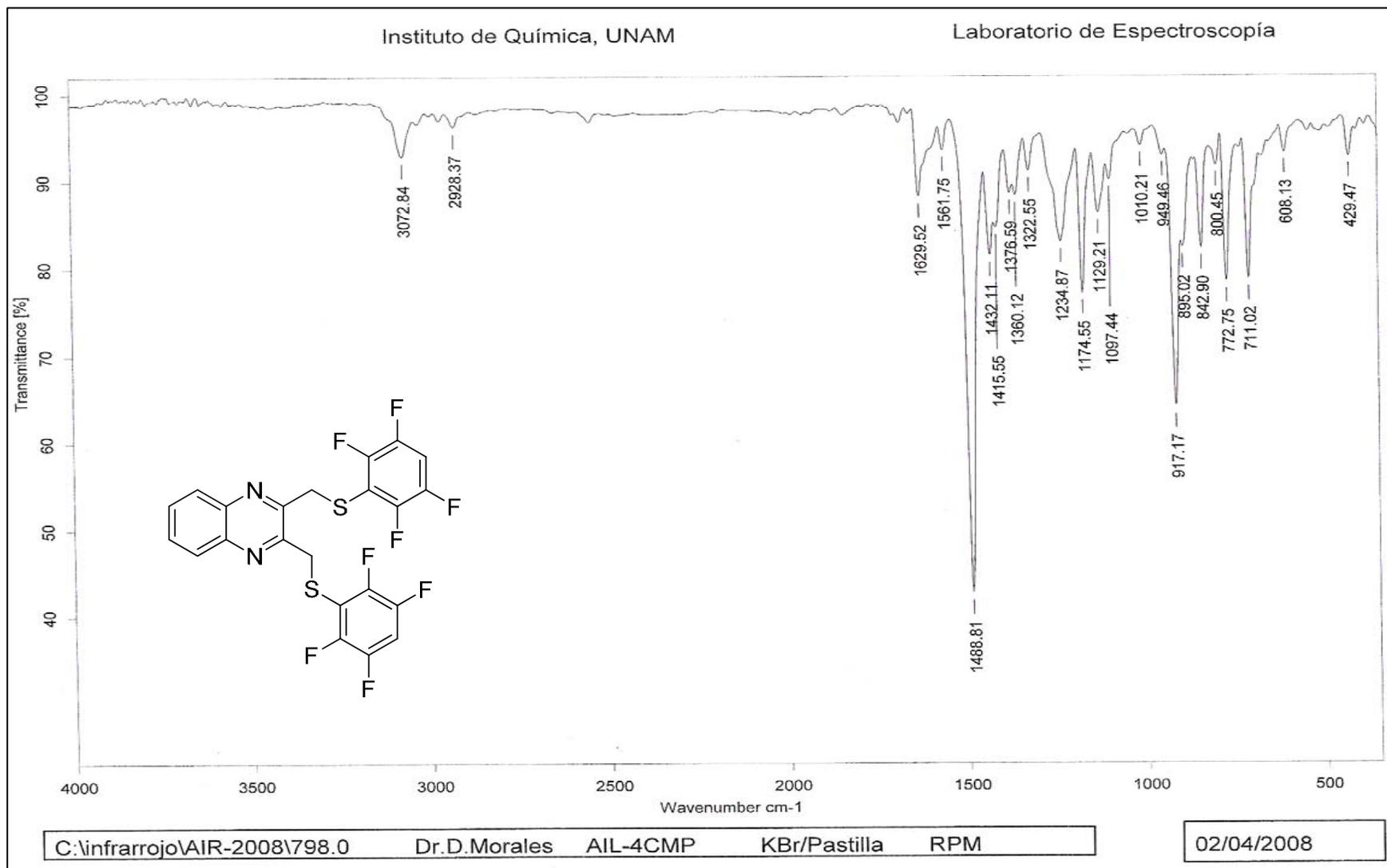
Espectro de IR para el ligante L4



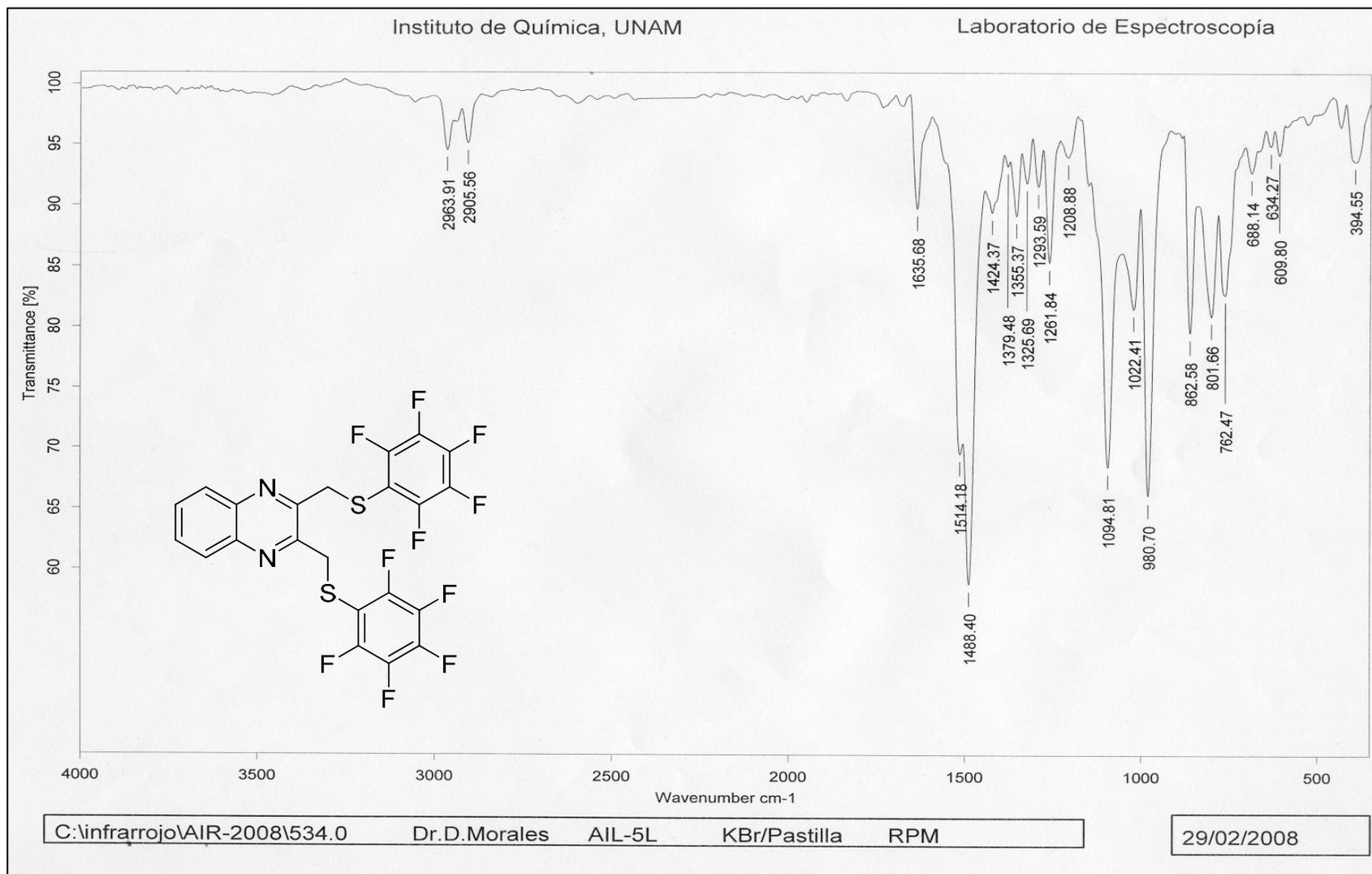
Espectro de IR para el ligante L5



Espectro de IR para el ligante L6



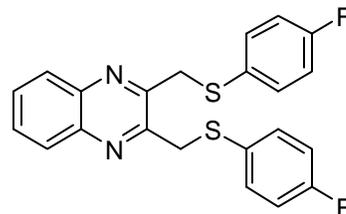
Espectro de IR para el ligante L7



### Ligante L1

Table 1. Crystal data and structure refinement for 010mmd08.

Identification code	010MMD08
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	410.49
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 8.2528(8) Å    alpha = 96.941(2) deg. b = 9.7623(9) Å    beta = 95.372(2) deg. c = 13.2977(12) Å    gamma = 113.684(2) deg.
Volume	961.94(16) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.417 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient F(000)	0.305 mm <sup>-1</sup> 424
Crystal size	0.234 x 0.136 x 0.114 mm
Theta range for data collection	2.31 to 25.41 deg.
Index ranges	-9<=h<=9, -11<=k<=11, -16<=l<=16
Reflections collected	10699
Independent reflections	3511 [R(int) = 0.0347]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9688 and 0.8523
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3511 / 0 / 253
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1272
R indices (all data)	R1 = 0.0805, wR2 = 0.1407



Largest diff. peak and hole 0.461 and -0.254 e.A<sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for O10mmd08. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	1055(1)	-1949(1)	7909(1)	68(1)
S(2)	2188(1)	1458(1)	5399(1)	63(1)
F(1)	-5945(2)	-4000(2)	9266(2)	88(1)
F(2)	8873(3)	5265(3)	4090(2)	122(1)
N(1)	5029(3)	1245(3)	8530(2)	49(1)
C(2)	3763(3)	650(3)	7723(2)	43(1)
C(3)	4170(3)	546(3)	6703(2)	40(1)
N(4)	5823(3)	1024(2)	6526(2)	40(1)
C(5)	8948(3)	2278(3)	7193(2)	49(1)
C(6)	10294(4)	2982(3)	8007(2)	56(1)
C(7)	9908(4)	3086(4)	8998(3)	64(1)
C(8)	8187(4)	2502(4)	9182(2)	60(1)
C(9)	6765(3)	1792(3)	8353(2)	43(1)
C(10)	7160(3)	1683(3)	7349(2)	39(1)
C(11)	1872(4)	75(3)	7946(2)	51(1)
C(12)	2747(3)	-56(3)	5776(2)	50(1)
C(13)	-1054(4)	-2455(3)	8317(2)	48(1)
C(14)	-1732(4)	-1442(3)	8692(2)	54(1)
C(15)	-3381(4)	-1962(3)	9023(2)	59(1)
C(16)	-4318(4)	-3479(4)	8961(2)	56(1)
C(17)	-3689(4)	-4507(3)	8606(2)	58(1)
C(18)	-2053(4)	-3996(3)	8279(2)	54(1)
C(19)	4211(4)	2612(3)	5006(2)	49(1)
C(20)	5568(4)	3753(3)	5705(2)	55(1)
C(21)	7152(4)	4649(4)	5405(3)	69(1)
C(22)	7328(5)	4386(4)	4397(3)	71(1)
C(23)	6008(5)	3285(4)	3686(3)	72(1)
C(24)	4436(4)	2399(3)	3994(2)	59(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 010mmd08.

---

S(1)-C(13)	1.766(3)
S(1)-C(11)	1.806(3)
S(2)-C(19)	1.768(3)
S(2)-C(12)	1.826(3)
F(1)-C(16)	1.353(3)
F(2)-C(22)	1.354(4)
N(1)-C(2)	1.316(3)
N(1)-C(9)	1.369(3)
C(2)-C(3)	1.429(4)
C(2)-C(11)	1.504(3)
C(3)-N(4)	1.308(3)
C(3)-C(12)	1.498(4)
N(4)-C(10)	1.365(3)
C(5)-C(6)	1.364(4)
C(5)-C(10)	1.398(3)
C(6)-C(7)	1.386(4)
C(7)-C(8)	1.361(4)
C(8)-C(9)	1.411(4)
C(9)-C(10)	1.405(4)
C(13)-C(14)	1.384(4)
C(13)-C(18)	1.387(4)
C(14)-C(15)	1.383(4)
C(15)-C(16)	1.355(4)
C(16)-C(17)	1.360(4)
C(17)-C(18)	1.371(4)
C(19)-C(24)	1.378(4)
C(19)-C(20)	1.383(4)
C(20)-C(21)	1.377(4)
C(21)-C(22)	1.366(5)
C(22)-C(23)	1.362(5)
C(23)-C(24)	1.372(4)
C(13)-S(1)-C(11)	103.77(13)
C(19)-S(2)-C(12)	100.56(12)
C(2)-N(1)-C(9)	117.2(2)
N(1)-C(2)-C(3)	121.8(2)
N(1)-C(2)-C(11)	115.7(2)
C(3)-C(2)-C(11)	122.5(2)
N(4)-C(3)-C(2)	121.6(2)
N(4)-C(3)-C(12)	116.0(2)
C(2)-C(3)-C(12)	122.4(2)
C(3)-N(4)-C(10)	117.6(2)
C(6)-C(5)-C(10)	120.2(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.5(3)
C(8)-C(7)-C(6)	121.0(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.7(3)
N(1)-C(9)-C(10)	120.8(2)
N(1)-C(9)-C(8)	120.1(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.1(3)
N(4)-C(10)-C(5)	119.6(2)
N(4)-C(10)-C(9)	120.9(2)

C(5)-C(10)-C(9)	119.4(2)
C(2)-C(11)-S(1)	107.87(18)
C(3)-C(12)-S(2)	110.42(19)
C(14)-C(13)-C(18)	118.9(3)
C(14)-C(13)-S(1)	125.3(2)
C(18)-C(13)-S(1)	115.8(2)
C(15)-C(14)-C(13)	120.4(3)
C(16)-C(15)-C(14)	118.5(3)
F(1)-C(16)-C(15)	119.0(3)
F(1)-C(16)-C(17)	118.3(3)
C(15)-C(16)-C(17)	122.7(3)
C(16)-C(17)-C(18)	118.9(3)
C(17)-C(18)-C(13)	120.5(3)
C(24)-C(19)-C(20)	119.4(3)
C(24)-C(19)-S(2)	120.2(2)
C(20)-C(19)-S(2)	120.4(2)
C(21)-C(20)-C(19)	120.7(3)
C(22)-C(21)-C(20)	118.0(3)
F(2)-C(22)-C(23)	118.6(4)
F(2)-C(22)-C(21)	118.6(4)
C(23)-C(22)-C(21)	122.8(3)
C(22)-C(23)-C(24)	118.7(3)
C(23)-C(24)-C(19)	120.4(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 010mmd08.  
 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
S(1)	61(1)	60(1)	100(1)	34(1)	45(1)	31(1)
S(2)	39(1)	84(1)	74(1)	31(1)	10(1)	28(1)
F(1)	53(1)	90(1)	107(2)	18(1)	38(1)	9(1)
F(2)	87(2)	128(2)	176(3)	96(2)	62(2)	41(2)
N(1)	45(1)	56(1)	43(1)	9(1)	12(1)	19(1)
C(2)	40(2)	44(2)	49(2)	11(1)	12(1)	18(1)
C(3)	37(1)	40(1)	44(2)	11(1)	8(1)	16(1)
N(4)	36(1)	43(1)	40(1)	10(1)	7(1)	14(1)
C(5)	40(2)	52(2)	54(2)	11(1)	12(1)	16(1)
C(6)	36(2)	58(2)	69(2)	9(2)	5(2)	14(1)
C(7)	49(2)	73(2)	60(2)	7(2)	-8(2)	19(2)
C(8)	58(2)	73(2)	43(2)	6(2)	2(2)	25(2)
C(9)	43(2)	44(1)	43(2)	10(1)	6(1)	17(1)
C(10)	38(1)	39(1)	43(2)	10(1)	7(1)	16(1)
C(11)	45(2)	53(2)	59(2)	14(1)	19(1)	20(1)
C(12)	37(2)	57(2)	50(2)	14(1)	7(1)	11(1)
C(13)	45(2)	55(2)	44(2)	17(1)	14(1)	19(1)
C(14)	47(2)	47(2)	66(2)	15(1)	22(1)	14(1)
C(15)	52(2)	59(2)	66(2)	9(2)	21(2)	20(2)
C(16)	41(2)	65(2)	53(2)	12(2)	15(1)	9(1)
C(17)	54(2)	47(2)	56(2)	12(1)	8(2)	3(1)
C(18)	61(2)	52(2)	51(2)	15(1)	13(1)	21(2)
C(19)	47(2)	57(2)	51(2)	17(1)	4(1)	28(1)
C(20)	57(2)	59(2)	54(2)	17(2)	7(2)	28(2)
C(21)	61(2)	60(2)	84(3)	24(2)	-1(2)	22(2)
C(22)	59(2)	69(2)	102(3)	48(2)	32(2)	30(2)
C(23)	94(3)	82(2)	71(2)	39(2)	39(2)	57(2)
C(24)	73(2)	58(2)	54(2)	13(2)	9(2)	34(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 010mmd08.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	9220	2194	6531	59
H(6)	11479	3395	7897	68
H(7)	10841	3563	9546	77
H(8)	7948	2570	9852	72
H(11A)	1125	290	7438	61
H(11B)	1844	573	8617	61
H(12A)	1685	-859	5925	60
H(12B)	3168	-483	5214	60
H(14)	-1075	-406	8722	65
H(15)	-3837	-1285	9281	71
H(17)	-4357	-5539	8585	69
H(18)	-1611	-4687	8031	65
H(20)	5410	3917	6386	66
H(21)	8074	5410	5874	83
H(23)	6170	3138	3005	86
H(24)	3517	1650	3516	71

## Ligante L2

Table 1. Crystal data and structure refinement for 013mmd08.

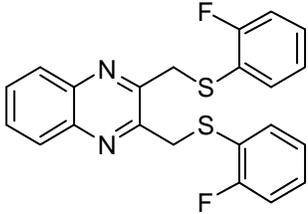
Identification code	013mmd08	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	410.49	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 29.227(3) Å    alpha = 90 deg. b = 6.9053(7) Å    beta = 117.325(2) deg. c = 21.905(2) Å    gamma = 90 deg.	
Volume	3927.6(7) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.388 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient F(000)	0.299 mm <sup>-1</sup> 1696	
Crystal size	0.32 x 0.12 x 0.02 mm	
Theta range for data collection	1.57 to 25.38 deg.	
Index ranges	-35<=h<=34, -8<=k<=8, -26<=l<=26	
Reflections collected	15649	
Independent reflections	3610 [R(int) = 0.0736]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9940 and 0.9103	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3610 / 0 / 253	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.031	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1169	
R indices (all data)	R1 = 0.1036, wR2 = 0.1336	
Largest diff. peak and hole	0.329 and -0.220 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 013mmd08.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	2402(1)	6282(1)	1085(1)	58(1)
S(2)	1883(1)	2187(1)	-654(1)	55(1)
F(1)	1550(1)	5904(4)	1459(2)	113(1)
F(2)	1253(1)	5274(3)	-1619(1)	100(1)
N(1)	1139(1)	7656(3)	-210(1)	43(1)
C(2)	1450(1)	6171(4)	-89(2)	37(1)
C(3)	1264(1)	4213(4)	-198(2)	39(1)
N(4)	772(1)	3819(4)	-440(1)	43(1)
C(5)	-86(1)	5010(5)	-814(2)	52(1)
C(6)	-414(1)	6524(6)	-931(2)	59(1)
C(7)	-229(1)	8425(6)	-808(2)	61(1)
C(8)	279(1)	8798(5)	-572(2)	55(1)
C(9)	624(1)	7261(5)	-449(2)	44(1)
C(10)	443(1)	5351(4)	-570(2)	39(1)
C(11)	2009(1)	6641(5)	170(2)	47(1)
C(12)	2148(1)	8072(5)	1420(2)	46(1)
C(13)	1761(1)	7695(6)	1589(2)	64(1)
C(14)	1577(2)	9013(8)	1890(2)	83(1)
C(15)	1784(2)	10825(7)	2013(2)	83(1)
C(16)	2174(2)	11285(6)	1856(2)	75(1)
C(17)	2358(1)	9914(5)	1565(2)	59(1)
C(18)	1619(1)	2521(4)	-50(2)	46(1)
C(19)	1331(1)	1911(5)	-1430(2)	50(1)
C(20)	1074(2)	3456(5)	-1840(2)	63(1)
C(21)	651(2)	3296(7)	-2461(2)	79(1)
C(22)	463(2)	1493(8)	-2704(2)	80(1)
C(23)	703(2)	-108(7)	-2318(2)	76(1)
C(24)	1134(2)	85(5)	-1687(2)	64(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 013mmd08.

---

S(1)-C(12)	1.764(3)
S(1)-C(11)	1.814(3)
S(2)-C(19)	1.735(4)
S(2)-C(18)	1.827(3)
F(1)-C(13)	1.353(4)
F(2)-C(20)	1.361(4)
N(1)-C(2)	1.313(4)
N(1)-C(9)	1.375(4)
C(2)-C(3)	1.436(4)
C(2)-C(11)	1.498(4)
C(3)-N(4)	1.313(4)
C(3)-C(18)	1.496(4)
N(4)-C(10)	1.370(4)
C(5)-C(6)	1.361(5)
C(5)-C(10)	1.403(4)
C(6)-C(7)	1.398(5)
C(7)-C(8)	1.356(4)
C(8)-C(9)	1.402(4)
C(9)-C(10)	1.401(4)
C(12)-C(13)	1.366(5)
C(12)-C(17)	1.384(5)
C(13)-C(14)	1.371(5)
C(14)-C(15)	1.362(6)
C(15)-C(16)	1.370(6)
C(16)-C(17)	1.383(5)
C(19)-C(20)	1.374(5)
C(19)-C(24)	1.394(5)
C(20)-C(21)	1.360(5)
C(21)-C(22)	1.366(6)
C(22)-C(23)	1.373(6)
C(23)-C(24)	1.383(5)
C(12)-S(1)-C(11)	100.97(15)
C(19)-S(2)-C(18)	102.20(15)
C(2)-N(1)-C(9)	117.2(3)
N(1)-C(2)-C(3)	121.8(3)
N(1)-C(2)-C(11)	116.1(3)
C(3)-C(2)-C(11)	122.1(3)
N(4)-C(3)-C(2)	121.6(3)
N(4)-C(3)-C(18)	116.5(3)
C(2)-C(3)-C(18)	121.9(3)
C(3)-N(4)-C(10)	117.3(3)
C(6)-C(5)-C(10)	120.0(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.6(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.7(3)
N(1)-C(9)-C(10)	120.8(3)
N(1)-C(9)-C(8)	119.2(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.0(3)
N(4)-C(10)-C(9)	121.3(3)
N(4)-C(10)-C(5)	119.7(3)

C(9)-C(10)-C(5)	119.0(3)
C(2)-C(11)-S(1)	114.6(2)
C(13)-C(12)-C(17)	116.6(3)
C(13)-C(12)-S(1)	122.4(3)
C(17)-C(12)-S(1)	120.8(3)
F(1)-C(13)-C(12)	118.2(3)
F(1)-C(13)-C(14)	117.8(4)
C(12)-C(13)-C(14)	124.1(4)
C(15)-C(14)-C(13)	117.9(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.2(4)
C(16)-C(17)-C(12)	120.6(4)
C(3)-C(18)-S(2)	115.0(2)
C(20)-C(19)-C(24)	115.9(3)
C(20)-C(19)-S(2)	122.5(3)
C(24)-C(19)-S(2)	121.5(3)
C(21)-C(20)-F(2)	117.1(4)
C(21)-C(20)-C(19)	124.3(4)
F(2)-C(20)-C(19)	118.6(4)
C(20)-C(21)-C(22)	118.8(4)
C(21)-C(22)-C(23)	119.6(4)
C(22)-C(23)-C(24)	120.7(4)
C(23)-C(24)-C(19)	120.6(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 013mmd08.  
 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
S(1)	45(1)	57(1)	63(1)	-8(1)	15(1)	8(1)
S(2)	51(1)	54(1)	63(1)	-9(1)	29(1)	6(1)
F(1)	99(2)	93(2)	171(3)	-19(2)	82(2)	-39(2)
F(2)	144(2)	45(1)	90(2)	0(1)	35(2)	5(1)
N(1)	46(2)	32(2)	50(2)	-2(1)	22(1)	-4(1)
C(2)	42(2)	33(2)	39(2)	-4(1)	22(2)	-2(2)
C(3)	43(2)	36(2)	40(2)	0(1)	22(2)	2(2)
N(4)	45(2)	38(2)	45(2)	-2(1)	20(1)	-1(1)
C(5)	45(2)	56(2)	49(2)	-9(2)	17(2)	-11(2)
C(6)	40(2)	77(3)	57(2)	1(2)	19(2)	0(2)
C(7)	48(2)	65(3)	64(2)	5(2)	22(2)	12(2)
C(8)	46(2)	44(2)	69(2)	1(2)	22(2)	7(2)
C(9)	43(2)	46(2)	42(2)	0(2)	18(2)	-2(2)
C(10)	38(2)	42(2)	36(2)	-2(1)	17(2)	-2(2)
C(11)	46(2)	40(2)	62(2)	-7(2)	29(2)	-7(2)
C(12)	40(2)	47(2)	45(2)	-2(2)	14(2)	-1(2)
C(13)	52(2)	59(3)	80(3)	-7(2)	29(2)	-13(2)
C(14)	69(3)	107(4)	88(3)	-2(3)	49(3)	13(3)
C(15)	93(4)	76(3)	71(3)	-1(2)	31(3)	32(3)
C(16)	104(4)	50(2)	59(3)	-6(2)	27(3)	-6(2)
C(17)	69(2)	49(2)	51(2)	-4(2)	21(2)	-6(2)
C(18)	53(2)	35(2)	49(2)	2(2)	23(2)	0(2)
C(19)	60(2)	41(2)	60(2)	-1(2)	37(2)	7(2)
C(20)	81(3)	48(2)	62(3)	-8(2)	35(2)	1(2)
C(21)	83(3)	85(3)	61(3)	5(2)	26(3)	21(3)
C(22)	65(3)	111(4)	55(3)	-6(3)	22(2)	-7(3)
C(23)	80(3)	73(3)	79(3)	-17(3)	41(3)	-22(3)
C(24)	75(3)	52(2)	65(3)	-7(2)	32(2)	-9(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 013mmd08.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	-212	3750	-896	62
H(6)	-764	6291	-1094	71
H(7)	-458	9445	-888	73
H(8)	399	10067	-493	65
H(11A)	2038	7982	61	57
H(11B)	2144	5843	-74	57
H(14)	1318	8680	2006	99
H(15)	1660	11758	2205	99
H(16)	2315	12523	1946	90
H(17)	2626	10231	1465	70
H(18A)	1434	1355	-49	55
H(18B)	1902	2674	408	55
H(21)	492	4395	-2716	95
H(22)	174	1351	-3127	95
H(23)	576	-1335	-2483	91
H(24)	1293	-1014	-1433	77

### Ligante L3

Table 1. Crystal data and structure refinement for 016mmd08.

Identification code	016MMD08
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	410.49
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 15.022(2) Å    alpha = 90 deg. b = 8.1547(13) Å    beta = 104.020(3) deg. c = 16.038(3) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1906.1(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.430 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient F(000)	0.308 mm <sup>-1</sup> 848
Crystal size	0.218 x 0.186 x 0.148 mm
Theta range for data collection	2.62 to 25.36 deg.
Index ranges	-18<=h<=18, -9<=k<=9, -19<=l<=19
Reflections collected	15015
Independent reflections	3484 [R(int) = 0.0556]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9576 and 0.9329
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3484 / 287 / 326
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0731, wR2 = 0.2096
R indices (all data)	R1 = 0.0912, wR2 = 0.2266
Largest diff. peak and hole	0.360 and -0.480 e.Å <sup>-3</sup>

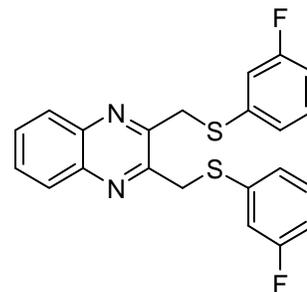


Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 016mmd08.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	6790(1)	4311(1)	2396(1)	57(1)
F(1)	6812(2)	9495(3)	4049(2)	83(1)
N(1)	6192(2)	1447(4)	1561(2)	47(1)
C(2)	6772(2)	2085(4)	1161(2)	43(1)
C(3)	7033(3)	1229(4)	467(2)	45(1)
N(4)	6675(2)	-194(4)	198(2)	49(1)
C(5)	5648(3)	-2383(5)	329(3)	56(1)
C(6)	5049(3)	-3055(5)	743(3)	61(1)
C(7)	4821(3)	-2267(5)	1447(3)	57(1)
C(8)	5197(3)	-787(5)	1711(2)	50(1)
C(9)	5825(2)	-45(4)	1292(2)	44(1)
C(10)	6056(2)	-867(4)	601(2)	45(1)
C(11)	7153(3)	3764(4)	1444(2)	49(1)
C(12)	7708(3)	1935(5)	15(3)	60(1)
C(13)	7213(2)	6327(4)	2614(2)	43(1)
C(14)	6880(3)	7129(4)	3236(2)	49(1)
C(15)	7167(3)	8712(5)	3448(2)	52(1)
C(16)	7757(3)	9533(5)	3082(3)	56(1)
C(17)	8085(3)	8720(6)	2471(3)	62(1)
C(18)	7821(3)	7136(5)	2232(3)	57(1)
S(2)	8893(1)	1990(3)	657(2)	68(1)
C(19)	9244(3)	-72(6)	792(3)	57(1)
C(20)	8788(3)	-1369(6)	330(3)	61(1)
C(21)	9171(4)	-2921(6)	535(4)	68(1)
C(22)	9939(4)	-3248(8)	1122(4)	80(1)
C(23)	10372(5)	-1968(9)	1578(5)	95(2)
C(24)	10045(4)	-358(8)	1420(4)	80(1)
F(2)	8731(3)	-4185(5)	159(4)	132(2)
S(2B)	8863(15)	2380(30)	510(30)	72(4)
C(19B)	9300(20)	410(40)	820(20)	69(3)
C(20B)	8830(30)	-1050(40)	600(30)	65(3)
C(21B)	9300(30)	-2510(40)	880(30)	74(3)
C(22B)	10150(30)	-2590(50)	1380(40)	81(3)
C(23B)	10570(30)	-1170(60)	1600(40)	84(3)
C(24B)	10170(30)	360(50)	1360(30)	75(3)
F(2B)	9000(30)	-3990(40)	860(40)	97(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 016mmd08.

---

S(1)-C(13)	1.767(4)
S(1)-C(11)	1.797(4)
F(1)-C(15)	1.367(4)
N(1)-C(2)	1.310(5)
N(1)-C(9)	1.362(5)
C(2)-C(3)	1.445(5)
C(2)-C(11)	1.510(5)
C(3)-N(4)	1.308(5)
C(3)-C(12)	1.497(5)
N(4)-C(10)	1.369(5)
C(5)-C(6)	1.357(6)
C(5)-C(10)	1.401(5)
C(6)-C(7)	1.411(6)
C(7)-C(8)	1.357(5)
C(8)-C(9)	1.420(5)
C(9)-C(10)	1.408(5)
C(12)-S(2B)	1.763(19)
C(12)-S(2)	1.828(5)
C(13)-C(14)	1.383(5)
C(13)-C(18)	1.384(5)
C(14)-C(15)	1.377(5)
C(15)-C(16)	1.354(6)
C(16)-C(17)	1.369(6)
C(17)-C(18)	1.379(6)
S(2)-C(19)	1.760(5)
C(19)-C(20)	1.375(6)
C(19)-C(24)	1.389(7)
C(20)-C(21)	1.396(6)
C(21)-F(2)	1.293(6)
C(21)-C(22)	1.327(7)
C(22)-C(23)	1.348(8)
C(23)-C(24)	1.403(8)
S(2B)-C(19B)	1.767(18)
C(19B)-C(20B)	1.377(16)
C(19B)-C(24B)	1.386(16)
C(20B)-C(21B)	1.398(16)
C(21B)-F(2B)	1.290(19)
C(21B)-C(22B)	1.337(17)
C(22B)-C(23B)	1.330(17)
C(23B)-C(24B)	1.396(17)
C(13)-S(1)-C(11)	103.33(17)
C(2)-N(1)-C(9)	117.8(3)
N(1)-C(2)-C(3)	121.4(3)
N(1)-C(2)-C(11)	117.5(3)
C(3)-C(2)-C(11)	121.1(3)
N(4)-C(3)-C(2)	121.1(3)
N(4)-C(3)-C(12)	117.0(3)
C(2)-C(3)-C(12)	121.9(3)
C(3)-N(4)-C(10)	118.2(3)
C(6)-C(5)-C(10)	119.7(4)

C(5)-C(6)-C(7)	121.7(4)
C(8)-C(7)-C(6)	119.4(4)
C(7)-C(8)-C(9)	120.4(3)
N(1)-C(9)-C(10)	121.1(3)
N(1)-C(9)-C(8)	119.7(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.2(3)
N(4)-C(10)-C(5)	120.1(3)
N(4)-C(10)-C(9)	120.4(3)
C(5)-C(10)-C(9)	119.5(4)
C(2)-C(11)-S(1)	108.1(2)
C(3)-C(12)-S(2B)	124.8(14)
C(3)-C(12)-S(2)	114.7(3)
C(14)-C(13)-C(18)	119.1(3)
C(14)-C(13)-S(1)	114.0(3)
C(18)-C(13)-S(1)	126.9(3)
C(15)-C(14)-C(13)	118.4(3)
C(16)-C(15)-F(1)	118.9(3)
C(16)-C(15)-C(14)	123.7(4)
F(1)-C(15)-C(14)	117.4(3)
C(15)-C(16)-C(17)	117.2(4)
C(16)-C(17)-C(18)	121.6(4)
C(17)-C(18)-C(13)	120.0(4)
C(19)-S(2)-C(12)	105.6(2)
C(20)-C(19)-C(24)	119.5(5)
C(20)-C(19)-S(2)	125.0(4)
C(24)-C(19)-S(2)	115.5(4)
C(19)-C(20)-C(21)	116.6(5)
F(2)-C(21)-C(22)	115.4(5)
F(2)-C(21)-C(20)	118.6(5)
C(22)-C(21)-C(20)	126.0(5)
C(21)-C(22)-C(23)	116.8(5)
C(22)-C(23)-C(24)	121.6(6)
C(19)-C(24)-C(23)	119.5(5)
C(12)-S(2B)-C(19B)	101.2(15)
C(20B)-C(19B)-C(24B)	119(2)
C(20B)-C(19B)-S(2B)	125.7(19)
C(24B)-C(19B)-S(2B)	115.5(18)
C(19B)-C(20B)-C(21B)	118(2)
F(2B)-C(21B)-C(22B)	104(2)
F(2B)-C(21B)-C(20B)	130(3)
C(22B)-C(21B)-C(20B)	124(2)
C(23B)-C(22B)-C(21B)	116(2)
C(22B)-C(23B)-C(24B)	124(2)
C(19B)-C(24B)-C(23B)	119(2)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 016mmd08.  
 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
S(1)	82(1)	39(1)	61(1)	-9(1)	37(1)	-8(1)
F(1)	106(2)	60(2)	98(2)	-36(1)	55(2)	-20(1)
N(1)	52(2)	44(2)	47(2)	-5(1)	12(1)	4(1)
C(2)	52(2)	38(2)	40(2)	1(1)	13(2)	8(2)
C(3)	59(2)	38(2)	39(2)	3(1)	10(2)	10(2)
N(4)	65(2)	40(2)	42(2)	2(1)	14(2)	10(1)
C(5)	66(2)	46(2)	57(2)	-12(2)	18(2)	1(2)
C(6)	63(2)	46(2)	71(3)	-13(2)	12(2)	-3(2)
C(7)	56(2)	50(2)	64(2)	0(2)	16(2)	0(2)
C(8)	50(2)	49(2)	51(2)	-6(2)	14(2)	1(2)
C(9)	48(2)	38(2)	43(2)	-1(2)	6(2)	7(2)
C(10)	47(2)	42(2)	44(2)	0(2)	8(2)	10(2)
C(11)	61(2)	40(2)	49(2)	-4(2)	20(2)	1(2)
C(12)	92(3)	42(2)	53(2)	8(2)	36(2)	9(2)
C(13)	49(2)	37(2)	41(2)	-1(1)	8(2)	1(2)
C(14)	56(2)	42(2)	53(2)	-2(2)	21(2)	-5(2)
C(15)	58(2)	46(2)	53(2)	-9(2)	19(2)	-4(2)
C(16)	61(2)	46(2)	59(2)	-2(2)	11(2)	-11(2)
C(17)	63(3)	66(3)	62(3)	3(2)	21(2)	-18(2)
C(18)	65(2)	55(2)	57(2)	-6(2)	27(2)	-6(2)
S(2)	74(1)	45(1)	96(2)	-7(1)	41(1)	-14(1)
C(19)	58(2)	53(2)	71(2)	-5(2)	38(2)	-5(2)
C(20)	62(2)	53(2)	71(3)	0(2)	25(2)	4(2)
C(21)	76(3)	54(2)	82(3)	1(2)	30(2)	5(2)
C(22)	77(3)	73(3)	93(3)	5(2)	25(2)	23(2)
C(23)	86(3)	92(4)	102(4)	-6(3)	13(3)	20(3)
C(24)	71(3)	80(3)	88(3)	-19(3)	20(2)	-1(2)
F(2)	133(3)	71(2)	166(5)	-12(2)	-12(3)	6(2)
S(2B)	86(8)	56(5)	90(9)	2(8)	52(6)	-14(6)
C(19B)	68(5)	63(4)	83(5)	-9(5)	33(5)	-4(4)
C(20B)	66(5)	58(4)	78(5)	-4(5)	29(5)	2(4)
C(21B)	74(5)	65(4)	86(5)	-1(5)	24(5)	9(4)
C(22B)	78(5)	74(5)	92(6)	-4(6)	20(5)	14(5)
C(23B)	79(5)	82(5)	91(6)	-10(6)	21(5)	4(4)
C(24B)	72(5)	73(5)	84(6)	-11(6)	30(5)	-8(5)
F(2B)	100(9)	63(5)	119(10)	-4(9)	7(9)	8(7)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for 016mmd08.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	5788	-2925	-133	67
H(6)	4781	-4061	558	73
H(7)	4416	-2759	1727	68
H(8)	5042	-254	2169	60
H(11A)	6926	4560	994	58
H(11B)	7817	3747	1565	58
H(12A)	7520	3044	-164	71
H(12B)	7687	1296	-499	71
H(12C)	7460	2962	-228	71
H(12D)	7718	1217	-456	71
H(14)	6472	6611	3503	59
H(16)	7933	10605	3239	67
H(17)	8496	9250	2212	75
H(18)	8051	6611	1814	68
H(20)	8252	-1220	-96	73
H(22)	10167	-4310	1214	96
H(23)	10901	-2157	2008	114
H(24)	10362	511	1733	96
H(20B)	8229	-1057	281	78
H(22B)	10429	-3588	1568	98
H(23B)	11173	-1190	1936	101
H(24B)	10484	1323	1557	89

## Ligante L5

Table 1. Crystal data and structure refinement for 062mmd08.

Identification code	062MMD08
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	446.47
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 14.5971(17) Å    alpha = 90 deg. b = 13.9505(16) Å    beta = 94.527(2) deg. c = 9.6828(11) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1965.6(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.509 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient F(000)	0.320 mm <sup>-1</sup> 912
Crystal size	0.336 x 0.292 x 0.036 mm
Theta range for data collection	2.02 to 25.37 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -16<=k<=16, -11<=l<=11
Reflections collected	7942
Independent reflections	1809 [R(int) = 0.0326]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9885 and 0.9112
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1809 / 0 / 136
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.036
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.1077
R indices (all data)	R1 = 0.0604, wR2 = 0.1151
Largest diff. peak and hole	0.416 and -0.193 e.Å <sup>-3</sup>

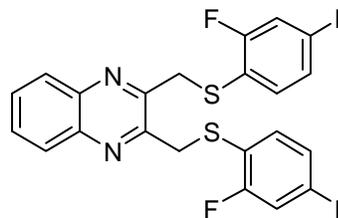


Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 062mmd08.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	1644(1)	-2(1)	2616(1)	51(1)
F(1)	2525(1)	1236(1)	512(1)	69(1)
F(2)	4350(1)	3068(1)	3670(2)	91(1)
C(1)	338(1)	1416(2)	2000(2)	39(1)
N(2)	667(1)	2217(1)	1528(2)	44(1)
C(3)	334(1)	3058(2)	2016(2)	42(1)
C(4)	665(2)	3935(2)	1549(3)	58(1)
C(5)	332(2)	4774(2)	2017(3)	66(1)
C(6)	721(2)	509(2)	1453(2)	46(1)
C(7)	2421(2)	961(2)	2887(2)	45(1)
C(8)	2793(2)	1464(2)	1836(2)	49(1)
C(9)	3434(2)	2179(2)	2060(3)	59(1)
C(10)	3722(2)	2375(2)	3418(3)	62(1)
C(11)	3395(2)	1893(2)	4506(3)	65(1)
C(12)	2734(2)	1195(2)	4236(3)	57(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 062mmd08.

---

S(1)-C(7)	1.765(2)
S(1)-C(6)	1.830(2)
F(1)-C(8)	1.349(3)
F(2)-C(10)	1.342(3)
C(1)-N(2)	1.312(3)
C(1)-C(1)#1	1.435(4)
C(1)-C(6)	1.498(3)
N(2)-C(3)	1.368(3)
C(3)-C(4)	1.404(3)
C(3)-C(3)#1	1.406(4)
C(4)-C(5)	1.358(4)
C(5)-C(5)#1	1.400(6)
C(7)-C(8)	1.381(3)
C(7)-C(12)	1.388(3)
C(8)-C(9)	1.374(4)
C(9)-C(10)	1.376(4)
C(10)-C(11)	1.366(4)
C(11)-C(12)	1.382(4)
C(7)-S(1)-C(6)	103.22(11)
N(2)-C(1)-C(1)#1	121.70(12)
N(2)-C(1)-C(6)	115.97(19)
C(1)#1-C(1)-C(6)	122.32(12)
C(1)-N(2)-C(3)	117.33(18)
N(2)-C(3)-C(4)	119.7(2)
N(2)-C(3)-C(3)#1	120.97(12)
C(4)-C(3)-C(3)#1	119.29(14)
C(5)-C(4)-C(3)	120.2(2)
C(4)-C(5)-C(5)#1	120.51(16)
C(1)-C(6)-S(1)	112.87(15)
C(8)-C(7)-C(12)	117.1(2)
C(8)-C(7)-S(1)	124.19(18)
C(12)-C(7)-S(1)	118.59(19)
F(1)-C(8)-C(9)	117.6(2)
F(1)-C(8)-C(7)	118.7(2)
C(9)-C(8)-C(7)	123.7(2)
C(8)-C(9)-C(10)	116.6(3)
F(2)-C(10)-C(11)	119.3(3)
F(2)-C(10)-C(9)	118.0(3)
C(11)-C(10)-C(9)	122.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.8(3)
C(11)-C(12)-C(7)	121.1(3)

---

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 062mmd08.  
 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
S(1)	44(1)	42(1)	66(1)	1(1)	6(1)	4(1)
F(1)	70(1)	89(1)	49(1)	-7(1)	12(1)	-18(1)
F(2)	73(1)	67(1)	129(2)	-12(1)	-28(1)	-14(1)
C(1)	32(1)	46(1)	39(1)	-3(1)	-2(1)	-2(1)
N(2)	38(1)	48(1)	46(1)	-3(1)	7(1)	-3(1)
C(3)	34(1)	46(1)	47(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(4)	51(2)	53(2)	71(2)	3(1)	18(1)	-4(1)
C(5)	57(2)	47(2)	94(2)	6(1)	14(2)	-5(1)
C(6)	40(1)	51(1)	48(1)	-10(1)	5(1)	-2(1)
C(7)	39(1)	47(1)	49(1)	-3(1)	7(1)	6(1)
C(8)	44(1)	57(2)	46(1)	-7(1)	2(1)	1(1)
C(9)	52(2)	53(2)	72(2)	4(1)	2(1)	1(1)
C(10)	50(2)	45(1)	88(2)	-14(1)	-9(2)	4(1)
C(11)	60(2)	70(2)	63(2)	-18(2)	-14(1)	12(1)
C(12)	55(2)	65(2)	52(2)	-4(1)	3(1)	13(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 062mmd08.

	x	y	z	U(eq)
H(4)	1114	3942	919	69
H(5)	548	5352	1693	79
H(6A)	956	639	562	56
H(6B)	231	42	1309	56
H(9)	3662	2515	1331	71
H(11)	3614	2033	5411	78
H(12)	2494	876	4971	69

## Ligante L6

Table 1. Crystal data and structure refinement for 063mmd08.

Identification code	063mmd08
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	518.44
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 29.142(3) Å    alpha = 90 deg. b = 8.309(1) Å    beta = 101.425(2) deg. c = 17.437(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4138.5(8) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.664 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient F(000)	0.343 mm <sup>-1</sup> 2080
Crystal size	0.35 x 0.22 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.38 to 25.34 deg.
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 34, -9 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	16499
Independent reflections	3777 [R(int) = 0.0550]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3777 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.868
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0717
R indices (all data)	R1 = 0.0732, wR2 = 0.0785
Largest diff. peak and hole	0.294 and -0.192 e.Å <sup>-3</sup>

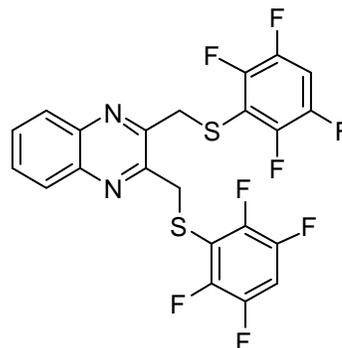


Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 063mmd08.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
S(1)	2323(1)	2313(1)	2457(1)	62(1)
S(2)	4089(1)	3675(1)	2129(1)	63(1)
F(1)	1484(1)	4279(2)	1882(1)	78(1)
F(2)	986(1)	4527(2)	442(1)	90(1)
F(3)	2029(1)	1037(2)	-470(1)	83(1)
F(4)	2533(1)	777(2)	976(1)	69(1)
F(5)	4817(1)	4819(2)	3514(1)	70(1)
F(6)	5345(1)	3021(2)	4599(1)	95(1)
F(7)	4716(1)	-1638(2)	3280(1)	122(1)
F(8)	4165(1)	162(2)	2219(1)	89(1)
N(1)	3028(1)	2448(2)	3762(1)	50(1)
C(2)	3188(1)	3165(3)	3196(1)	44(1)
C(3)	3612(1)	4075(3)	3346(1)	42(1)
N(4)	3873(1)	4180(2)	4047(1)	48(1)
C(5)	3998(1)	3412(3)	5399(1)	58(1)
C(6)	3845(1)	2654(3)	5988(2)	66(1)
C(7)	3411(1)	1867(3)	5855(2)	65(1)
C(8)	3137(1)	1820(3)	5131(1)	59(1)
C(9)	3292(1)	2559(3)	4499(1)	46(1)
C(10)	3722(1)	3387(3)	4642(1)	46(1)
C(11)	2905(1)	2955(3)	2385(1)	56(1)
C(12)	2028(1)	2531(3)	1478(1)	47(1)
C(13)	1629(1)	3464(3)	1307(2)	54(1)
C(14)	1369(1)	3578(3)	568(2)	60(1)
C(15)	1494(1)	2791(3)	-44(2)	64(1)
C(16)	1891(1)	1860(3)	113(2)	57(1)
C(17)	2150(1)	1727(3)	854(2)	50(1)
C(18)	3791(1)	4967(3)	2719(1)	53(1)
C(19)	4459(1)	2549(3)	2847(1)	47(1)
C(20)	4776(1)	3221(3)	3459(2)	49(1)
C(21)	5052(1)	2282(4)	4011(2)	60(1)
C(22)	5039(1)	654(4)	3959(2)	74(1)
C(23)	4739(1)	-33(4)	3355(2)	73(1)
C(24)	4453(1)	900(4)	2811(2)	59(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 063mmd08.

---

S(1)-C(12)	1.762(2)
S(1)-C(11)	1.805(2)
S(2)-C(19)	1.754(2)
S(2)-C(18)	1.821(2)
F(1)-C(13)	1.344(3)
F(2)-C(14)	1.347(3)
F(3)-C(16)	1.351(3)
F(4)-C(17)	1.349(3)
F(5)-C(20)	1.335(3)
F(6)-C(21)	1.345(3)
F(7)-C(23)	1.340(3)
F(8)-C(24)	1.342(3)
N(1)-C(2)	1.315(3)
N(1)-C(9)	1.364(3)
C(2)-C(3)	1.427(3)
C(2)-C(11)	1.499(3)
C(3)-N(4)	1.310(3)
C(3)-C(18)	1.499(3)
N(4)-C(10)	1.373(3)
C(5)-C(6)	1.354(3)
C(5)-C(10)	1.403(3)
C(6)-C(7)	1.402(3)
C(7)-C(8)	1.355(3)
C(8)-C(9)	1.412(3)
C(9)-C(10)	1.406(3)
C(12)-C(13)	1.381(3)
C(12)-C(17)	1.381(3)
C(13)-C(14)	1.364(3)
C(14)-C(15)	1.361(3)
C(15)-C(16)	1.372(3)
C(16)-C(17)	1.365(3)
C(19)-C(24)	1.372(3)
C(19)-C(20)	1.382(3)
C(20)-C(21)	1.369(3)
C(21)-C(22)	1.355(4)
C(22)-C(23)	1.355(4)
C(23)-C(24)	1.373(4)
C(12)-S(1)-C(11)	100.72(10)
C(19)-S(2)-C(18)	101.85(11)
C(2)-N(1)-C(9)	117.3(2)
N(1)-C(2)-C(3)	121.6(2)
N(1)-C(2)-C(11)	116.4(2)
C(3)-C(2)-C(11)	122.0(2)
N(4)-C(3)-C(2)	122.0(2)
N(4)-C(3)-C(18)	115.2(2)
C(2)-C(3)-C(18)	122.8(2)
C(3)-N(4)-C(10)	117.2(2)
C(6)-C(5)-C(10)	119.6(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.9(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.9(2)

C(7)-C(8)-C(9)	119.6(3)
N(1)-C(9)-C(10)	121.1(2)
N(1)-C(9)-C(8)	119.8(2)
C(10)-C(9)-C(8)	119.1(2)
N(4)-C(10)-C(5)	119.5(2)
N(4)-C(10)-C(9)	120.6(2)
C(5)-C(10)-C(9)	119.9(2)
C(2)-C(11)-S(1)	108.56(16)
C(13)-C(12)-C(17)	116.0(2)
C(13)-C(12)-S(1)	119.61(19)
C(17)-C(12)-S(1)	124.2(2)
F(1)-C(13)-C(14)	118.1(2)
F(1)-C(13)-C(12)	119.9(2)
C(14)-C(13)-C(12)	122.0(2)
F(2)-C(14)-C(15)	119.7(3)
F(2)-C(14)-C(13)	118.8(3)
C(15)-C(14)-C(13)	121.4(3)
C(14)-C(15)-C(16)	117.5(3)
F(3)-C(16)-C(17)	118.7(3)
F(3)-C(16)-C(15)	120.0(3)
C(17)-C(16)-C(15)	121.3(2)
F(4)-C(17)-C(16)	118.8(2)
F(4)-C(17)-C(12)	119.5(2)
C(16)-C(17)-C(12)	121.7(2)
C(3)-C(18)-S(2)	113.26(16)
C(24)-C(19)-C(20)	116.1(2)
C(24)-C(19)-S(2)	119.9(2)
C(20)-C(19)-S(2)	123.9(2)
F(5)-C(20)-C(21)	119.0(2)
F(5)-C(20)-C(19)	119.6(2)
C(21)-C(20)-C(19)	121.4(3)
F(6)-C(21)-C(22)	120.7(3)
F(6)-C(21)-C(20)	118.1(3)
C(22)-C(21)-C(20)	121.2(3)
C(23)-C(22)-C(21)	118.5(3)
F(7)-C(23)-C(22)	120.5(3)
F(7)-C(23)-C(24)	118.8(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.7(3)
F(8)-C(24)-C(19)	119.6(3)
F(8)-C(24)-C(23)	118.4(3)
C(19)-C(24)-C(23)	122.1(3)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 063mmd08.  
 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
S(1)	48(1)	90(1)	49(1)	2(1)	13(1)	-12(1)
S(2)	51(1)	97(1)	42(1)	5(1)	13(1)	8(1)
F(1)	62(1)	93(1)	82(1)	-21(1)	22(1)	8(1)
F(2)	63(1)	89(1)	109(1)	4(1)	-5(1)	12(1)
F(3)	96(1)	95(1)	61(1)	-19(1)	25(1)	-17(1)
F(4)	63(1)	75(1)	73(1)	-9(1)	19(1)	10(1)
F(5)	59(1)	60(1)	88(1)	-7(1)	7(1)	-9(1)
F(6)	72(1)	116(1)	83(1)	-1(1)	-21(1)	-2(1)
F(7)	147(2)	57(1)	168(2)	0(1)	44(2)	3(1)
F(8)	91(1)	90(1)	89(1)	-37(1)	27(1)	-28(1)
N(1)	49(1)	58(1)	43(1)	4(1)	13(1)	-1(1)
C(2)	40(1)	52(2)	42(1)	2(1)	12(1)	6(1)
C(3)	37(1)	46(2)	45(2)	4(1)	14(1)	8(1)
N(4)	50(1)	50(1)	46(1)	1(1)	11(1)	4(1)
C(5)	69(2)	55(2)	48(2)	-2(1)	5(1)	1(1)
C(6)	96(2)	57(2)	42(2)	-3(1)	7(2)	8(2)
C(7)	90(2)	63(2)	49(2)	9(1)	27(2)	4(2)
C(8)	67(2)	63(2)	52(2)	9(1)	20(1)	1(1)
C(9)	50(2)	47(2)	43(1)	3(1)	15(1)	7(1)
C(10)	55(2)	43(2)	40(2)	0(1)	13(1)	9(1)
C(11)	46(1)	76(2)	49(2)	2(1)	12(1)	-8(1)
C(12)	40(1)	53(2)	50(2)	-2(1)	13(1)	-9(1)
C(13)	47(2)	57(2)	58(2)	-8(1)	14(1)	-7(1)
C(14)	46(2)	55(2)	76(2)	1(2)	3(2)	-2(1)
C(15)	62(2)	67(2)	57(2)	5(2)	0(2)	-18(2)
C(16)	65(2)	59(2)	50(2)	-13(1)	19(2)	-18(2)
C(17)	44(2)	51(2)	57(2)	0(1)	15(1)	-5(1)
C(18)	42(1)	62(2)	57(2)	12(1)	13(1)	6(1)
C(19)	37(1)	57(2)	49(2)	-3(1)	18(1)	-3(1)
C(20)	42(1)	48(2)	61(2)	-3(1)	17(1)	-3(1)
C(21)	44(2)	75(2)	59(2)	1(2)	4(1)	0(2)
C(22)	68(2)	72(2)	81(2)	18(2)	19(2)	13(2)
C(23)	82(2)	47(2)	96(3)	1(2)	35(2)	-1(2)
C(24)	53(2)	67(2)	59(2)	-17(2)	21(1)	-13(2)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 063mmd08.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	4284	3946	5495	70
H(6)	4030	2655	6488	79
H(7)	3309	1372	6270	78
H(8)	2848	1303	5050	71
H(11A)	3050	2156	2104	68
H(11B)	2889	3964	2101	68
H(15)	1318	2880	-548	76
H(18A)	4006	5797	2960	64
H(18B)	3530	5494	2379	64
H(22)	5232	24	4330	88