



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis y Caracterización de Compuestos Tipo Pinza
Pd(II)-SCS Derivados de Mercaptanos. Evaluación
Catalítica en Reacciones de Acoplamiento C-C.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

Q U Í M I C A

PRESENTA

REBECA NAYELY OSORIO YÁÑEZ



México, D.F

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: Dra. Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

Vocal: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

Secretario: Dr. David Morales Morales

1er suplente: Dra. Martha Elena Sosa Torres

2º suplente: Dr. Juventino José García Alejandre

Sitio donde se desarrolló el tema:

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Tutor de Tesis

Dr. David Morales Morales

Supervisora técnica

Dra. Evelyn Paz Morales

Sustentante

Rebeca Nayely Osorio Yáñez

rebecaosorio@comunidad.unam.mx

*(...) Me di cuenta de que tenía que revolucionar;
aprender cosas nuevas para no quedarme atrás.
Me di cuenta y me rebelé.*

Jaime Sabines

ÍNDICE GENERAL

ABREVIATURAS	6
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	11
ÍNDICE DE COMPUESTOS.....	12
RESUMEN	13
OBJETIVOS.....	14
OBJETIVO GENERAL.....	14
OBJETIVOS PARTICULARES	14
INTRODUCCIÓN.....	15
HIPÓTESIS.....	18
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	19
1. QUÍMICA VERDE	20
1.1. LOS DOCE PRINCIPIOS.....	20
1.2. IMPORTANCIA DE LOS CATALIZADORES.....	22
1.3. USO DE MICROONDAS EN SÍNTESIS ORGÁNICA	23
2. TIPOS DE CATALIZADORES	27
2.1. COMPLEJOS TIPO PINZA AZUFRADOS	28
3. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO	32
3.1. REACCIÓN DE SUZUKI-MIYaura.....	34
3.2. ACOPLAMIENTO CRUZADO EN CONDICIONES VERDES	37
CAPÍTULO II. SÍNTESIS	39
1. LIGANTES.....	40

2. COMPLEJOS.....	44
CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN.....	47
1. COMPUESTO [C ₆ H ₂ -1,2,4,5-(CH ₂ S ^t BU) ₄] (I).....	48
2. COMPUESTO [C ₆ H ₂ -1,2,4,5-(CH ₂ S ⁱ BU) ₄] (II).....	56
3. COMPUESTO [C ₆ H ₂ -1,2,4,5-(CH ₂ S ^s BU) ₄] (III).....	61
4. COMPUESTO [PdCl{C ₆ H-1,2,4,5-(CH ₂ S ^t BU) ₄ }] (IV).....	66
5. COMPUESTO [PdCl{C ₆ H-1,2,4,5-(CH ₂ S ⁱ BU) ₄ }] (V).....	76
6. COMPUESTO [PdCl{C ₆ H-1,2,4,5-(CH ₂ S ^s BU) ₄ }] (VI).....	82
CAPÍTULO IV. EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	87
CONCLUSIONES.....	92
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
ANEXOS.....	99
1. PARTE EXPERIMENTAL.....	99
2. ESPECTROS DE CATÁLISIS.....	104
3. DATOS CRISTALOGRAFICOS.....	110

ABREVIATURAS

AcONa	Acetato de sodio
AcOEt	Acetato de etilo
MeCN	Acetonitrilo
EtOH	Etanol
THF	Tetrahidrofurano
FAB ⁺	Fast Atom Bombardment
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
DMF	Dimetil formamida
NEt ₃	Trietilamina
SM	Suzuki-Miyaura
Na ₂ CO ₃	Carbonato de Sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
Ph	Fenilo
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot Program
T.A	Temperatura Ambiente
TON	Turn Over Number

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Importancia del catalizador en síntesis orgánica

Figura 2.- Diferencia en perfil de temperatura: calentamiento por irradiación con microondas (izquierda), calentamiento térmico con baño de aceite (derecha)

Figura 3.- Estructura general de un compuesto tipo pinza YZY´.

Figura 4.- Algunos ligantes que se han empleado para preparar los compuestos tipo pinza SCS de Pd(II) sintetizados.

Figura 5.- Ejemplos de reacciones de acoplamiento que utilizan catalizadores de paladio.

Figura 6.- Mecanismo general de la reacción Suzuki-Miyaura.

Figura 7.- Esquema general de reacción de síntesis de los ligantes.

Figura 8.- Esquema general de reacción de síntesis de complejos.

Figura 9.- Compuesto $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4]$ (**I**).

Figura 10.- Espectro de masas (FAB⁺) de compuesto $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4]$ (**I**).

Figura 11.- RMN ¹H de compuesto $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4]$ (**I**) en CDCl₃, a 300MHz, T.A.

Figura 12.- RMN ¹³C{¹H} de compuesto $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4]$ (**I**) en CDCl₃ a 75MHz, T.A.

Figura 12.1.- Representación ORTEP al 70% del ligante $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4]$ (**I**).

Figura 12.2.- Arreglo a lo largo del eje a generado por interacciones C-H $\cdots\pi$. Son dibujados solo los átomos de hidrógeno que intervienen en la interacción.

Figura 13.- Compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄] **(II)**.

Figura 14.- Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄] **(II)**.

Figura 15.- RMN ¹H del compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄] **(II)** en CDCl₃ a 300MHz, T.A.

Figura 16.- RMN ¹³C{¹H} del compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄] **(II)** en Acetona-d₆ a 75MHz, T.A.

Figura 17.- Compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄] **(III)**.

Figura 18.- Espectro de masas (FAB⁺) de compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄] **(III)**.

Figura 19.- RMN ¹H de compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄] **(III)** en CDCl₃ a 300MHz, T.A .

Figura 20.- RMN ¹³C{¹H} de compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄] **(III)** en CDCl₃ a 75 MHz, T.A .

Figura 21.- Compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] **(IV)**.

Figura 22.- Espectro de masas (FAB⁺) de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] **(IV)**.

Figura 23.- RMN ¹H de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] **(IV)** en CDCl₃ a 300MHz, T.A .

Figura 24.- RMN ¹³C{¹H} de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] **(IV)** en CDCl₃ a 75 MHz, T.A .

Figura 25. Representación ORTEP al 50% del compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] **(IV)**.

Figura 26. Dímero generado por interacciones C-H $\cdots\pi$, los átomos de hidrógeno que no intervienen en la interacción se omiten para una mejor claridad.

Figura 27. Asociación de los dímeros por interacción C-H $\cdots\pi$, los átomos de hidrógeno así como los grupos tertbutilo se omiten para una mejor representación.

Figura 28. Representación de las interacciones C-H $\cdots\text{Cl}$, los átomos de hidrógeno que no intervienen en la interacción se omiten para una mejor claridad.

Figura 29.- Compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄}] (**V**).

Figura 30.- Espectro de masas (FAB⁺) de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄}] (**V**) .

Figura 31.- RMN ¹H de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄}] (**V**) en CDCl₃ a 300MHz, T.A .

Figura 32.- RMN ¹³C{¹H} de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄}] (**V**).

Figura 33.- Compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄}] (**VI**).

Figura 34.-Espectro de masas (FAB⁺) de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄}] (**VI**).

Figura 35.-RMN ¹H de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄}] (**VI**) en CDCl₃ a 300MHz, T.A .

Figura 36.-RMN ¹³C{¹H} de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄}] (**VI**) en CDCl₃ a 75 MHz, T.A.

Figura 37.-Condiciones de reacción para la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

Figura 38.-Gráfico de comparación de catalizadores.

Figura A1.- RMN ^1H de [1,1-bifenil]amina en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**.

Figura A2.- RMN ^1H de [1,1-bifenil]carbonitrilo en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**

Figura A3.- RMN ^1H de bifenilo en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**

Figura A4.- RMN ^1H de bifenil-4-carboxialdehído en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**

Figura A5.- RMN ^1H de 4-acetilbifenilo en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**

Figura A6.- RMN ^1H de 4-feniltolueno en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**

Figura A7.-Diagrama ORTEP al 50% del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4\}]$ (**IV**).

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Rendimientos de reacción de síntesis de los ligantes.

Tabla 2.- Rendimientos de reacción de síntesis de los complejos en base a la cantidad de ligante utilizada.

Tabla 3.- Datos cristalográficos seleccionados del ligante [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄](**I**).

Tabla 4. Datos cristalográficos seleccionados del compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] (**IV**).

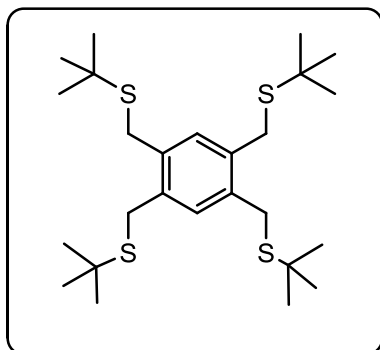
Tabla 5. Distancias y ángulos alrededor del átomo central del compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] (**IV**).

Tabla 6.- Sustituyentes de los *para*-bromobenzenos utilizados.

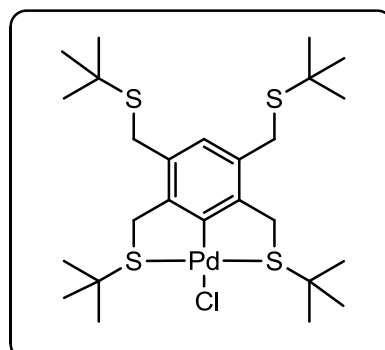
Tabla 7.- Porcentaje de conversión alcanzado para cada bromobenzeno *para*-sustituido de acuerdo al catalizador utilizado.

Tabla A1.- Datos de reactivos utilizados.

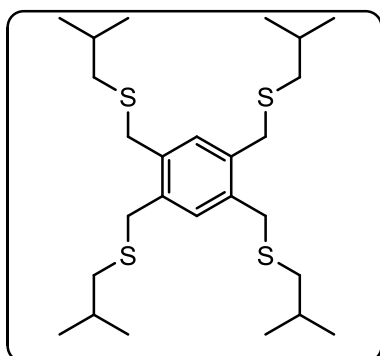
ÍNDICE DE COMPUESTOS



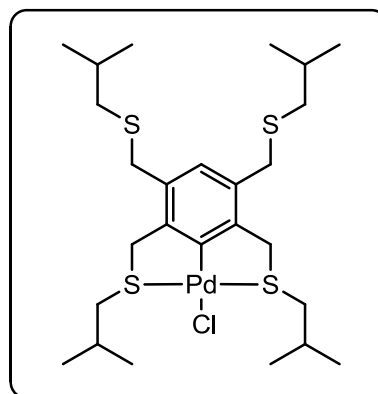
Compuesto $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4]$ (I)



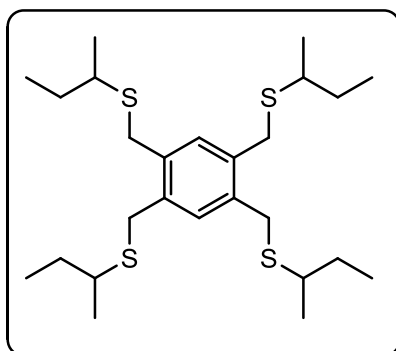
Compuesto $[PdCl\{C_6H-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4\}]$ (IV)



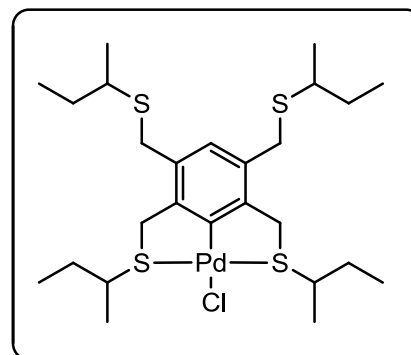
Compuesto $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^iBu)_4]$ (II)



Compuesto $[PdCl\{C_6H-1,2,4,5-(CH_2S^iBu)_4\}]$ (V)



Compuesto $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^iPr)_4]$ (III)



Compuesto $[PdCl\{C_6H-1,2,4,5-(CH_2S^iPr)_4\}]$ (VI)

RESUMEN

El presente trabajo aborda la síntesis de tres complejos tipo pinza-SCS de Pd(II) empleando ligantes potencialmente tetradentados cuya diferencia radica en que los brazos de la pinza contienen diferentes cadenas alquílicas isómeros del butilmercaptano. La caracterización de los compuestos obtenidos se realizó mediante técnicas espectroscópicas convencionales como espectrometría de masas y Resonancia Magnética Nuclear, siendo esta última técnica particularmente relevante dada la semejanza de los sustituyentes en los compuestos bajo estudio.

Se presenta además de manera comparativa la evaluación catalítica de dos de los complejos obtenidos en la reacción de Suzuki-Miyaura con diferentes bromobencenos *para*-sustituídos. Donde fue posible determinar las condiciones de reacción óptimas que permitieron obtener porcentajes de conversión adecuados. Concluyendo que el mejor catalizador es el $[PdCl\{C_6H-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4\}]$ (Compuesto **IV**).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar complejos de Pd(II) tipo pinza SCS potencialmente tetradentados derivados de tetrabromodureno y evaluar su actividad catalítica en la reacción de acoplamiento cruzado del tipo Suzuki-Miyaura haciendo una comparación objetiva del efecto del sustituyente sobre el átomo de azufre en los porcentajes de conversión de la reacción modelo entre bromobenceno y ácido fenilborónico.

OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar, purificar y caracterizar los ligantes tipo pinza-SCS tetradentados derivados del tetrabromodureno.

Sintetizar, purificar y caracterizar los complejos tipo pinza-SCS de Pd(II).

Evaluar la actividad catalítica de los complejos obtenidos en la reacción Suzuki-Miyaura utilizando como sustratos bromobencenos *para*-sustituidos y ácido fenilborónico.

INTRODUCCIÓN

Históricamente la síntesis orgánica ha jugado un papel preponderante en el desarrollo de la química. Dentro de los factores determinantes para su buen desarrollo, resulta fundamental el determinar las condiciones óptimas de síntesis considerando muchos factores como rendimientos, tiempos de reacción, generación de subproductos y costo energético. Hecho que ha llevado a los investigadores en el área a requerir procesos cada vez más limpios y amigables ó compatibles con el medio ambiente, y de manera irremediable al diseño de procesos catalíticos como un requerimiento fundamental para la generación de procesos cada vez más verdes y con altos rendimientos.

Una contribución muy importante a este respecto son las reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por paladio que han permitido desarrollar u optimizar procesos de síntesis para la generación de una gran variedad de fármacos y productos naturales, entre otros ^[1]. Una de las reacciones más ampliamente estudiadas debido a sus ventajas y potencial de síntesis ^[2] es la reacción de acoplamiento cruzado C-C tipo Suzuki-Miyaura que permite la síntesis de compuestos biarílicos a partir de compuestos fenilborónicos y halogenuros de arilo. (Capítulo I.3)

En general esta reacción procede en presencia de catalizadores a base de paladio para lo cual se han desarrollado a la fecha una gran variedad de compuestos, sin embargo los requerimientos energéticos y los diferentes sustratos, así como la tolerancia a diferentes grupos

funcionales y medios de reacción hacen del diseño de catalizadores para su empleo en esta reacción, un campo, ampliamente fértil y de continuo desarrollo para la comunidad química.

La mayoría de los catalizadores actualmente empleados contienen fosfinas en su estructura y resultan ser sensibles a la humedad y al aire por lo que para resolver este problema se han sintetizado catalizadores con elementos del grupo de los calcógenos que han demostrado que además de ser más estables a las condiciones atmosféricas, en algunos casos exhiben mayor actividad catalítica ^[3]. (Capítulo I.2)

La optimización de reacciones de síntesis mediante el uso de catalizadores está enteramente relacionada con la problemática ambiental actual, debido a la producción masiva de residuos y sustancias tóxicas no sólo para el humano sino para el planeta ^[4]. En consecuencia se ha advertido la necesidad de que el químico moderno desarrolle nuevas metodologías de investigación ó adapte las ya establecidas de acuerdo con los parámetros y principios que establece la denominada química verde. (Capítulo I.1)

Dentro de este contexto se presenta la síntesis y caracterización de tres catalizadores de Pd(II) tipo pinza azufrados, isómeros estructurales, con la finalidad de comparar su actividad catalítica en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura con base en los porcentajes de conversión obtenidos para cada caso en una reacción modelo.(Capítulo IV)

La síntesis de los catalizadores (compuestos **IV**, **V** y **VI**) se lleva a cabo a partir de los ligantes correspondientes (compuestos **I**, **II** y **III** respectivamente) los cuáles fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas como RMN-¹H y RMN-¹³C{¹H} en donde se presenta como evidencia contundente de la coordinación del metal, el desdoblamiento de todas la señales, en dichos espectros en comparación con aquellos observados para el ligante libre. Así mismo resultan de particular interés estos espectros debido a la isomería estructural de los sustituyentes en los compuestos. (Capítulos II y III)

HIPÓTESIS

Será posible sintetizar complejos tipo pinza SCS de Pd(II) derivados de tetrabromodureno y butilmercaptanos que serán estables en condiciones atmosféricas y presentarán actividad catalítica relevante en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1. QUÍMICA VERDE

Los términos de química verde, química limpia ó química ambientalmente amigable fueron utilizados por primera vez en 1991 por el entonces asesor científico de la EPA (por sus siglas en inglés *Environmental Protection Agency*), Dr. Paul T. Anastas, mismos que hoy en día se utilizan para describir un área de investigación científica novedosa y de gran actividad científica en todo el mundo ^[4]. El corazón de estas nuevas metodologías radica en la aplicación de los principios básicos que la rigen que además de asegurar la eficiencia de los procesos, propician su compatibilidad con el ser humano y su medio ambiente.

1.1. LOS DOCE PRINCIPIOS

Estos principios se enlistan a continuación:

1.- Preferir la prevención en la generación de residuos antes que su tratamiento ó limpieza.

- 2.- Diseñar metodologías de síntesis procurando la incorporación de todos los reactivos en el producto final (*i.e*: economía atómica).
- 3.- Diseñar metodologías sintéticas que usen y generen sustancias que posean una toxicidad mínima ó nula para el ser humano y su medio ambiente.
- 4.- Diseño de productos con las mismas propiedades a las ya existentes pero de menor toxicidad.
- 5.- Siempre que sea posible evitar el uso de sustancias ó reactivos auxiliares (*e.g*: disolventes, agentes de separación, etc.) en un proceso determinado y que de ser utilizados, éstos sean procesados para dar lugar a productos inocuos.
- 6.- Minimizar los requerimientos energéticos (presión y/ó temperatura) que deberán reconocerse por su impacto económico y ambiental. Preferir metodologías de síntesis utilizando condiciones atmosféricas de temperatura y presión.
- 7.- Preferir el uso de materias primas renovables siempre que sea técnica y económicamente factible.
- 8.- Evitar intermediarios en los pasos de síntesis (*e.g*: bloqueo de grupo, protección/desprotección, modificación temporal) siempre que sea posible.
- 9.- Uso de reactivos en cantidades catalíticas (lo más selectivos posible) en lugar de estequiométricas.
- 10.- Diseñar productos para que, finalizando su función, no persistan en el ambiente y se descompongan en productos de degradación inocuos.

11.- Desarrollar metodologías analíticas que permitan el análisis *in situ*, evitando la formación de sustancias peligrosas.

12.- Manipular sustancias de manera que se minimice el potencial de accidentes, explosiones e incendios.

1.2. IMPORTANCIA DE LOS CATALIZADORES

Cabe destacar la importancia del numeral 9, que especifica la preferencia de reactivos en cantidades catalíticas en lugar de estequiométricas, es decir justifica el uso de catalizadores preferiblemente selectivos y altamente eficientes, que sean importantes para la reacciones de síntesis evitando la generación de subproductos, aumentando la velocidad del proceso generando mayores porcentajes de rendimiento en menor tiempo ^[5].

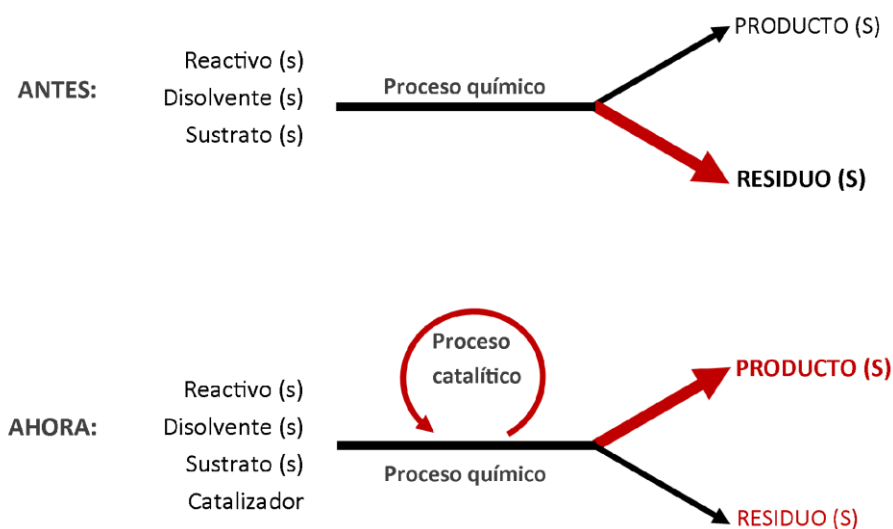


Figura 1.- Importancia del catalizador en síntesis orgánica.

Por esta razón con el presente trabajo se pretende hacer una contribución a la síntesis orgánica/química verde al sintetizar nuevos catalizadores que resulten más eficientes para reacciones de acoplamiento C-C como la de Suzuki-Miyaura que permite el uso de condiciones ambientalmente compatibles, complementando esto con el uso de fuentes alternativas de energía como el uso de calentamiento por irradiación con microondas y empleando agua como disolvente que, entre otras ventajas, facilita la purificación del producto debido a su insolubilidad en el medio de reacción.

1.3. USO DE MICROONDAS EN SÍNTESIS ORGÁNICA

Resaltando la importancia del numeral 6 de la sección 1.1, donde se recomienda el uso de fuentes de energía que dispongan de un impacto ambiental y económico favorable, se propone el uso de irradiación por microondas para llevar a cabo las reacciones de acoplamiento C-C.

En la actualidad, la síntesis promovida por microondas ha adquirido mucho interés ^[6]. La literatura en el área de síntesis orgánica asistida por microondas (MAOS por sus siglas en inglés, *Microwave Assisted Organic Synthesis*) es variada y abundante desde la publicación del reporte del uso de calentamiento por microondas para acelerar transformaciones orgánicas publicado en 1986 ^[7].

Las microondas como fuente alternativa de energía representan varias ventajas frente al proceso de calentamiento convencional debido a la notable reducción en los tiempos de reacción de horas a minutos además, se conoce que reduce las reacciones secundarias, incrementando los rendimientos y mejorando la reproducibilidad de las reacciones ^[8].

La irradiación de microondas es radiación electromagnética en el rango de frecuencia de 0.3 a 300 GHz, no obstante todos los microondas domésticos y los reactores para síntesis química operan a 2.45 GHz para evitar la interferencia con las telecomunicaciones. La energía del fotón del microondas (0.0016 eV) es muy pequeña como para romper enlaces químicos por lo que es claro que las microondas no pueden inducir reacciones químicas ^[9].

El mejoramiento de la química por irradiación con microondas se basa en el calentamiento eficiente de los materiales por el *calentamiento dieléctrico por microondas* mismo que es dependiente de las características de cada material (*i.e*: reactivo ó disolvente) para absorber energía de las microondas y convertirla en calor.

La componente eléctrica de un campo electromagnético provoca calentamiento por dos mecanismos principales: la polarización dipolar y la conducción iónica ^[10]. Al irradiar una muestra a las frecuencias de microondas, los dipolos ó iones se alinean con respecto al campo eléctrico aplicado, conforme el campo oscila el dipolo ó ion se intenta realinear a sí mismo con el campo eléctrico y, en el proceso, pierde energía en forma de calor a través de la fricción molecular. La cantidad de calor generada por este proceso es directamente proporcional a la habilidad de la matriz para alinearse a sí misma con la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Si el dipolo no tiene tiempo suficiente para reorientarse ó lo hace muy rápido entonces no ocurre calentamiento razón por la que se usa la frecuencia de 2.45GHz en todos los sistemas comerciales, que se encuentra entre estos dos extremos permitiendo la alineación del dipolo, pero no precisamente siguiendo la alternación.

Las características del calentamiento de un cierto material (e.g: disolvente) bajo condiciones de irradiación con microondas dependen de sus propiedades dieléctricas que se representan por el factor de pérdida ($\tan\delta$) que es indicativo de la eficiencia con la que la irradiación electromagnética se convierte en calor. En general, los disolventes se pueden clasificar en absorción de microondas alta ($\tan\delta > 0.5$), media ($\tan\delta 0.1-0.5$) y baja ($\tan\delta < 0.1$). El agua tiene un valor de $\tan\delta = 0.123$ por lo que se encuentra dentro de la clasificación media ^[11].

Tradicionalmente la síntesis orgánica se lleva a cabo utilizando una fuente externa de calor como un baño de aceite, este es un método significativamente más lento e ineficiente de calentamiento debido a que la transferencia de energía depende de la conductividad térmica de los materiales que se deben penetrar resultando en una temperatura del recipiente mayor a la de la reacción. En contraste, la radiación por microondas produce un calentamiento interno efectivo ^[12] tal como se ejemplifica en la figura 2.

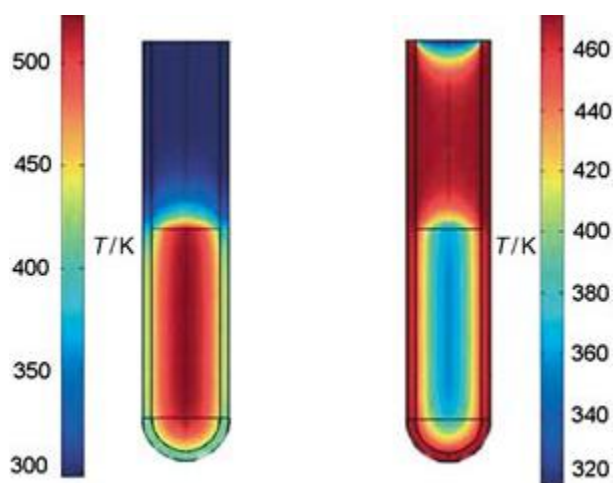


Figura 2.- Diferencia en perfil de temperatura: irradiación de microondas (izquierda), calentamiento con baño de aceite (derecha)

2. TIPOS DE CATALIZADORES

En la sección anterior se resaltó la importancia de los catalizadores para la síntesis orgánica dentro de los parámetros de la química verde. Estos se utilizan, entre otras cosas, en las reacciones de acoplamiento (sección 3) para las cuales, ya se han sintetizado una gran variedad de complejos con metales de transición como níquel, platino, paladio, rutenio, osmio, entre otros ^[13].

En la reacción de Suzuki-Miyaura se utilizan principalmente catalizadores de Pd(II), que han sido ampliamente estudiados ^[14], la mayoría de estos contienen ligantes voluminosos y ricos en electrones como fosfinas ó compuestos N-heterocíclicos ^[15]. Sin embargo, la gran mayoría son sensibles a la humedad y al aire, por lo que muchos grupos de investigación se han motivado a diseñar diferentes tipos de catalizadores utilizando las fuertes propiedades donadoras de fragmentos conteniendo elementos del grupo de los calcógenos (*i.e*: azufre, selenio, telurio y polonio). Los cuales han demostrado, además de ser más estables tanto al aire como a la humedad, en algunos casos una actividad catalítica notoriamente mayor ^[16].

La química de los ligandos azufrados es la más estudiada entre los calcógenos y ya han sido sintetizados muchos complejos de este tipo, clasificándose de manera general en tres categorías:

- Complejos tipo pinza azufrados.
- Bases de Schiff azufradas.
- Tioéteres

Debido a la relevancia para el proyecto, sólo se abarcará la descripción de los complejos tipo pinza azufrados.

2.1. COMPLEJOS TIPO PINZA AZUFRADOS

Estos ligandos pueden estabilizar un centro metálico (o incluso dos) y generalmente se refieren como pinza- YZY' (Figura 3) donde Z puede ser carbono ó nitrógeno y Y es del tipo SR pudiendo ser diferente o igual a Y' ^[17].

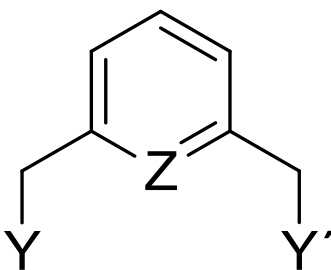


Figura 3.- Estructura general de un compuesto tipo pinza YZY' .

Los brazos laterales estabilizan a los complejos pinza y a través tanto del átomo donador como de sus sustituyentes así, afectan y permiten modular de manera fina las propiedades electrónicas del centro metálico [18].

Los ligantes generalmente se sintetizan vía sustitución nucleofílica a partir del 1,3-bis(bromometil)-benceno ó compuestos afines con aril ó alquil tioles. En general estas reacciones se llevan a cabo en DMF ó etanol en presencia de alguna base inorgánica como Na_2CO_3 , NaOH ó EtONa a temperaturas moderadas (70-80°C).

La síntesis para la obtención de compuestos organometálicos, es posible a través de varias rutas como la activación directa del enlace C-H, *trans*-ciclopaladación, adición oxidativa y transmetalación [19]. Ahora bien, la primera es la estrategia más común [20] para la síntesis siendo dependiente del carácter electrónico y el impedimento estérico de los sustituyentes en los brazos del ligante. Se puede realizar una activación exitosa del enlace C-H utilizando sales de paladio como PdCl_2 , $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2]$ y $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]$ [21] en presencia de una base como AcONa .

Ligantes tipo pinza asimétricos, con diferentes grupos donadores en los brazos también han sido reportados y representan variaciones importantes en la actividad catalítica de sus complejos resultantes. Los compuestos tipo pinza comúnmente usados tienen un enlace arílico y brazos simétricos. Una razón obvia para preferir este tipo de compuestos es su facilidad sintética.

En la figura 4, se presentan algunos ligandos que se han empleado para preparar complejos tipo pinza análogos a los reportados en este trabajo. Como se ha mencionado previamente la síntesis ocurre vía sustitución nucleofílica, sin embargo también se puede llevar a cabo con especies del tipo RSNa (R =alquil ó aril) sin necesidad de utilizar una base externa en una mezcla de reacción benceno/agua utilizando compuestos de transferencia de fase.

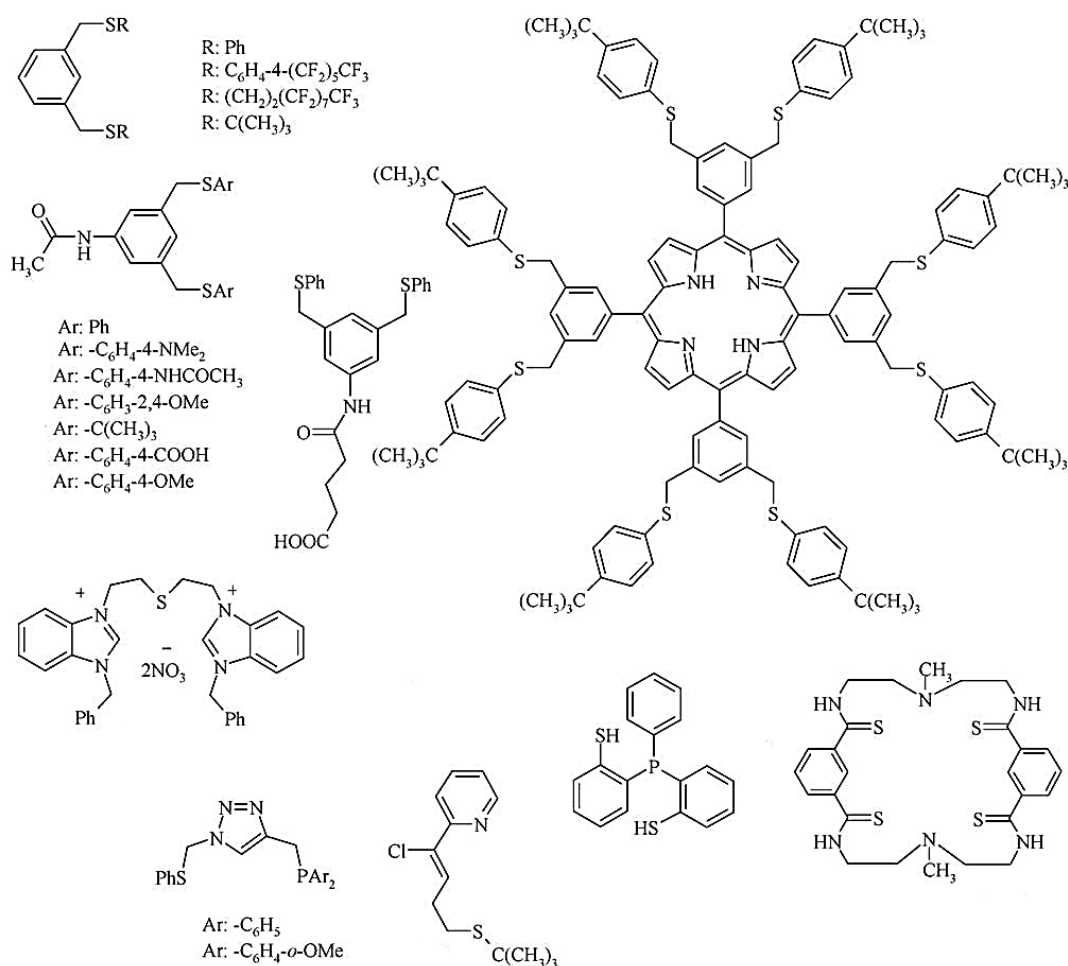


Figura 4.- Algunos ligandos que se han empleado para preparar los compuestos tipo pinza SCS de Pd(II) sintetizados.

La presencia de sustituyentes en la posición *meta* al brazo del ligante tienen cierto efecto en la activación del enlace C_{Ph}-H durante el proceso de paladación.

Indudablemente, la gran mayoría de compuestos pinza utilizados como catalizadores son simétricos, pero los compuestos de Pd(II) de aquellos ligantes asimétricos resultan prometedores pues es de suponer que sus propiedades catalíticas serán diferentes a las de sus análogos simétricos. Por consiguiente este tipo de síntesis continúa siendo un reto debido a que las metodologías de síntesis involucran múltiples pasos de síntesis y/o separaciones complicadas lo cual desemboca en bajos rendimientos.

Los compuestos de Pd(II) derivados de mercaptanos no son tan eficientes sin embargo algunos de ellos son significativamente mejores que los catalizadores derivados de fosfinas. Las observaciones comunes concernientes a los complejos de Pd(II) derivados de mercaptanos son su relativa estabilidad a condiciones atmosféricas y que tienen mejores valores de TON para reacciones con yoduros y bromuros de arilo a altas temperaturas y generalmente con adición de algún agente estabilizante.

3. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO

Una de las aplicaciones más relevantes de los catalizadores de paladio, son las reacciones de acoplamiento que hacen posible la síntesis de una gran variedad de compuestos para uso farmacéutico, industrial, productos naturales entre otros ^[22]. Destacándose los compuestos biarílicos que han tenido diversas aplicaciones como esqueletos fundamentales de diversos materiales ó como compuestos biológicamente activos. En consecuencia, las reacciones de acoplamiento resaltan en la síntesis orgánica sobre todo a nivel industrial ^[23].

Dichas reacciones se dividen en dos categorías, cuya diferencia principal radica en la naturaleza de las materias primas, si son iguales se les llama homoacoplamientos y si son diferentes se les conoce como reacciones de acoplamiento cruzado. La química organometálica es una herramienta fundamental que ha provisto nuevos métodos para llevar a cabo diferentes reacciones de acoplamiento (Figura 4).

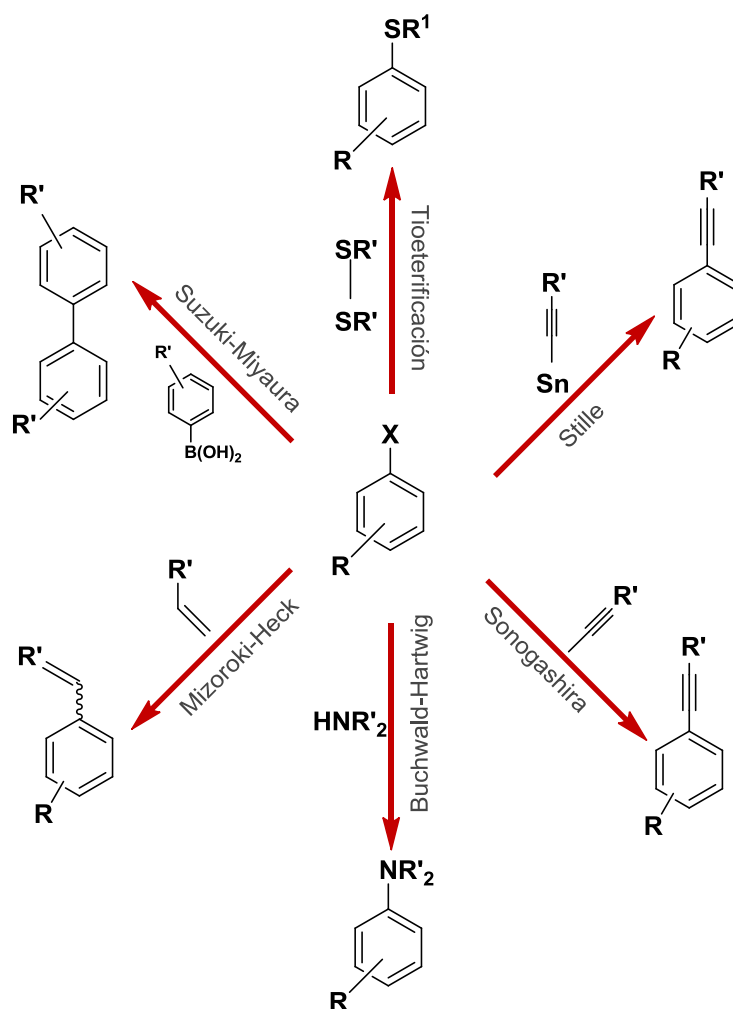


Figura 5.- Ejemplos de reacciones de acoplamiento que utilizan catalizadores de paladio.

El método por excelencia para llevar a cabo la formación de una gran variedad de enlaces como C-C, C-H, C-N, C-O, C-S ó C-P involucra reacciones de acoplamiento cruzado de reactivos organometálicos con electrófilos orgánicos en la presencia de catalizadores de los grupos metálicos 8 -10, notablemente con complejos de níquel y paladio^[24].

3.1. REACCIÓN DE SUZUKI-MIYAUURA

Entre estas transformaciones, indudablemente el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura se ubica como uno de los métodos más poderosos para la construcción de enlaces C-C ^[25]. Aunque se han desarrollado otros métodos (e.g acoplamiento de Kharash, Negishi, Stille, Himaya, Liebeskind-Srogl y Kumada) viables para este propósito, ésta reacción ha demostrado ser la más popular en la actualidad para la síntesis de compuestos biarílicos. Su preferencia no es incidental, las ventajas clave de los acoplamientos Suzuki-Miyaura son las condiciones de reacción "suaves" y la disposición comercial de una amplia variedad de ácidos fenilborónicos, que además resultan ambientalmente amigables en comparación con otros reactivos organometálicos empleados en otras reacciones de acoplamiento ^[26]. Además, la facilidad de manejo y separación de los subproductos de la reacción, que contienen boro, es considerablemente mejor comparada con otros reactivos organometálicos, especialmente en la síntesis a gran escala ^[27].

En general, en la reacción tipo Suzuki-Miyaura se utilizan disolventes orgánicos como tetrahidrofurano y dietil éter en presencia de catalizadores de Pd(II) ó Pd(0) solubles en estos disolventes. Sustratos como halogenuros de arilo (bromuros ó yoduros) y triflatos sustituidos con grupos electroattractores son excelentes para esta reacción. Sin embargo se prefiere utilizar los halogenuros de arilo debido a su facilidad sintética y estabilidad térmica.

Existe una diferencia significativa en la velocidad de acoplamiento comparando iodobenceno contra bromobenceno representando ventajas sintéticas que repercuten en la dirección del curso de la reacción.

La base más comúnmente empleada es Na_2CO_3 aunque frecuentemente no es tan efectiva con sustratos estéricamente impedidos [28]. En esos casos, es posible utilizar hidróxido de bario ó fosfato de potasio obteniendo altos porcentajes de conversión. La presencia de la base juega un papel muy importante en el proceso de acoplamiento, siendo parte importante en la esfera de coordinación del paladio y en la formación del compuesto $\text{ArPdL}_2\text{-OR}$, acelerando la reacción de transmetalación.

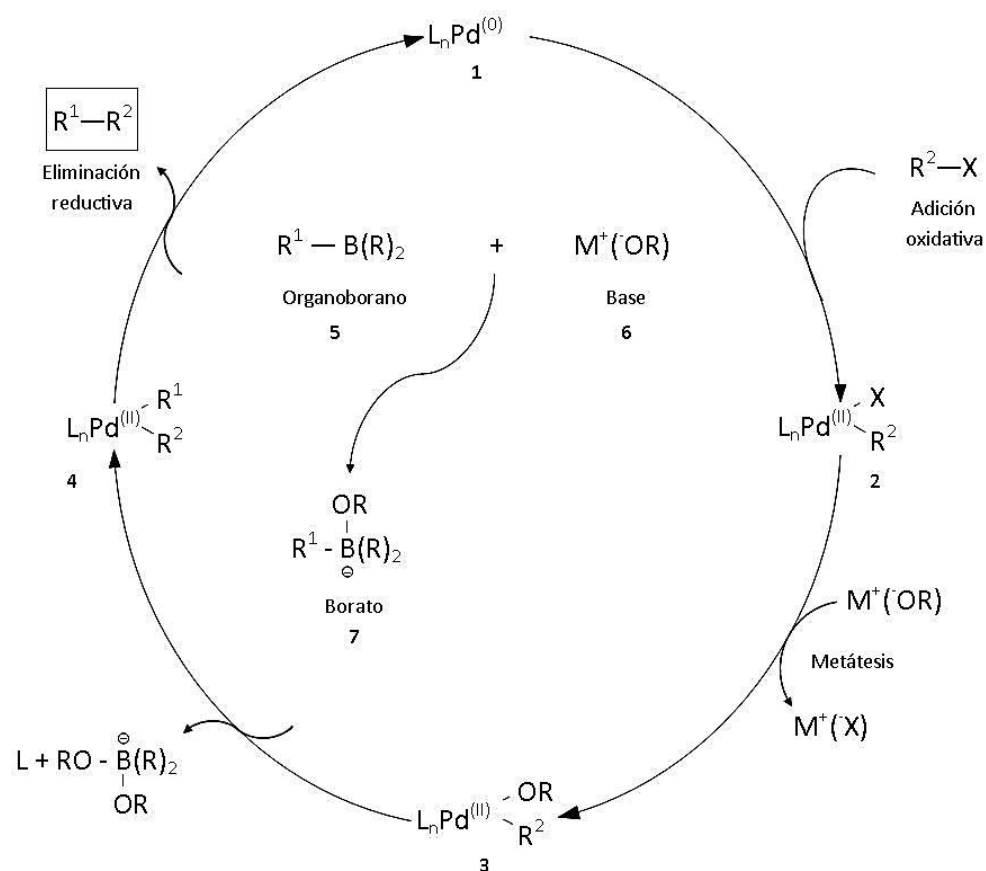


Figura 6.- Mecanismo general de la reacción Suzuki-Miyaura [29].

La adición oxidativa de los halogenuros arílicos a un complejo de Pd(0) ofrece la posibilidad de formación de un complejo trans- σ -Pd(II) estable [30]. La reacción procede con retención de la configuración para halogenuros alquílicos y con inversión de configuración para halogenuros bencílicos y alílicos. Los halogenuros alquílicos con un hidrógeno- β no son comunes debido a que el paso de adición oxidativa es muy lento y compite con una β -eliminación del complejo organopaladio(II). Usualmente, este es el paso determinante del ciclo catalítico, la reactividad decrece en el orden de I > OTf > Br >> Cl. Además, en general los halogenuros arílicos y alquílicos se activan más por la presencia de grupos electroattractores que por la presencia de grupos electrodonadores [31].

El proceso de eliminación reductiva en **4** regenera el complejo de Pd(0)^[32], aquí el proceso procede directamente del compuesto *cis*-**4** y el isómero *trans*-**4** reacciona sólo después su correspondiente isomerización al complejo *cis*. El orden de reactividad es diaril-> (alquil)aril->dipropil->dietil->dimetilpaladio(II) sugiriendo la participación del orbital π del arilo durante la formación del enlace [33].

Aparentemente la transmetalación entre los intermediarios **3** y **5** no ocurre debido a la baja nucleofilia del grupo orgánico unido al átomo de boro, no obstante esta nucleofilia se puede mejorar por la cuaternización del boro (**7**) con alguna base cargada negativamente (**6**). De hecho se ha reportado que este complejo puede realizar una reacción de acoplamiento "limpia" con los halogenuros orgánicos [33].

Existen ciertas desventajas debidas al uso del catalizador de paladio(II) para esta reacción entre las que destacan que únicamente se pueden utilizar bromuros y yoduros de arilo pues los cloruros de arilo reaccionan muy lentamente, reacciones de homoacoplamiento, reacciones secundarias por la presencia de algún grupo fenilo en la estructura del catalizador, saponificación de esterres, mezclas racémicas ó incluso condensaciones aldólicas ^[24]. En algunas casos, éstas desventajas se pueden evitar utilizando atmósfera libre de oxígeno.

La combinación exacta de la base, disolvente y catalizador de paladio(II) es crucial para que la reacción proceda en altos porcentajes de conversión.

3.2. ACOPLAMIENTO CRUZADO EN CONDICIONES VERDES

Las principales desventajas de la reacción Suzuki-Miyaura es que generalmente utiliza disolventes orgánicos caros y catalizadores de paladio que son difícilmente recuperables y reutilizables sin embargo ya se han comenzado a investigar otro tipo de condiciones dentro del marco de la química verde, empleando agua como disolvente.

Las reacciones de acoplamiento C-C típicamente necesitan de horas ó días para llevarse a cabo con un calentamiento tradicional bajo condiciones de reflujo y frecuentemente requieren atmósfera inerte, no obstante se ha demostrado que se puede mejorar considerablemente la velocidad de reacción al utilizar calentamiento por irradiación con microondas en contenedores sellados que no necesitan atmósfera inerte [34].

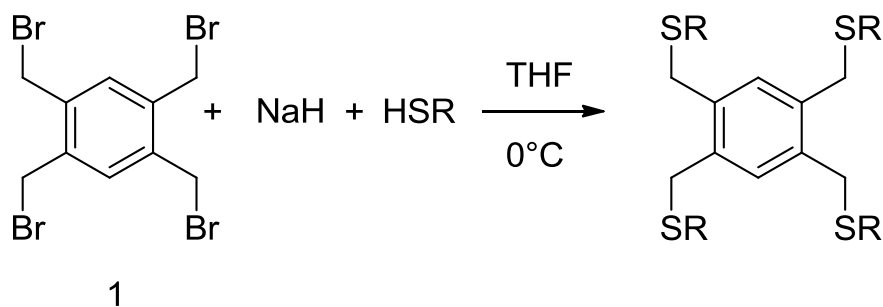
Un avance significativo en esta química es el hecho de que los acoplamientos de tipo Suzuki-Miyaura se pueden efectuar utilizando agua como disolvente en conjunto con calentamiento por irradiación con microondas [35]. El agua, siendo barata, disponible, no tóxica y no inflamable tiene ventajas claras como disolvente para la síntesis orgánica además de que su relativamente alto factor de pérdida $\tan\delta=0.123$ (Sección 1.1) lo convierte en un disolvente potencialmente útil para síntesis asistida por microondas. Adicionalmente facilita la recuperación del catalizador y/o el producto debido a su insolubilidad en el medio de reacción.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS

CAPÍTULO II. SÍNTESIS

1. LIGANTES

Mediante una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular se llevó a cabo la síntesis de los ligantes derivados del tetrabromo dureno (**1**) (Figura 7).



Equivalentes: **1** **4.4** **4**

En donde R:

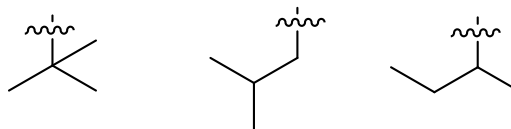


Figura 7.- Esquema general de reacción de síntesis de los ligantes.

La desprotonación del tiol para formar el nucleófilo correspondiente ocurre en presencia de hidruro de sodio dando lugar a la formación de hidrógeno molecular y el ion sodio que posteriormente, en la sustitución nucleofílica bimolecular, propicia la formación de la sal NaBr con el bromuro que actúa como grupo saliente (Figura 7).

1.



2.

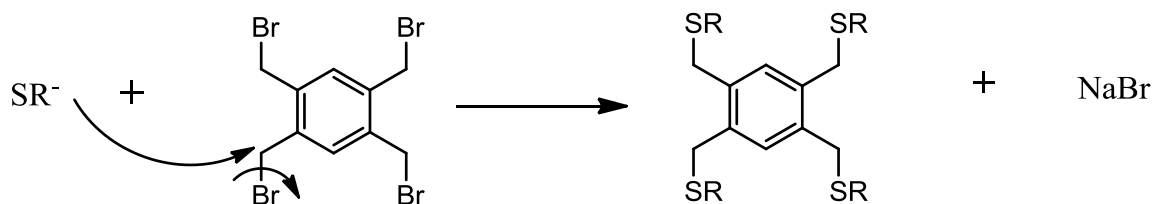


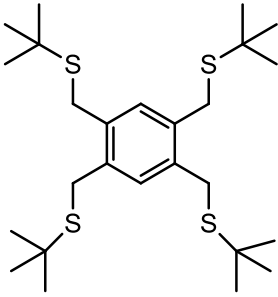
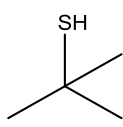
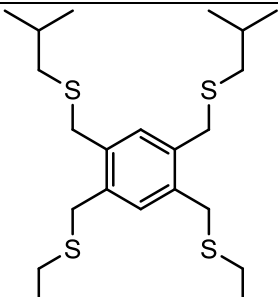
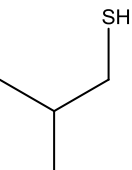
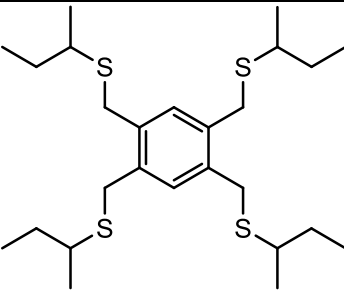
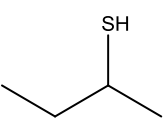
Figura 7.- (Continuación) Esquema de reacción de síntesis de los ligantes.

El tetrahidrofurano, se escogió como disolvente por su naturaleza aprótica y polar que juega un papel importante en la velocidad de la reacción. Debe estar seco y se utiliza a baja temperatura para controlar la reacción con el hidruro de sodio, el cuál es pirofórico.

La reacción se monitorea por cromatografía en capa fina, consumida la materia prima después de 3 horas se añade agua para eliminar el remanente de hidruro de sodio y finalmente se filtra a vacío sobre una cama de celita para quitar el bromuro de sodio obteniéndose una disolución incolora en THF que se evapora a sequedad.

El crudo de reacción se purifica por cromatografía flash eluyendo primero con hexano y posteriormente con una mezcla hexano/acetato de etilo (7:1) obteniendo el ligante deseado en rendimientos cuantitativos (Tabla 1).

Tabla 1.- Rendimientos de reacción de síntesis de los ligantes.

Ligante	Tiol	% Rendimiento
 <p style="text-align: center;">(I)</p>	<p><i>tert</i>-Bu</p> 	97 %
 <p style="text-align: center;">(II)</p>	<p><i>iso</i>-Bu</p> 	98 %
 <p style="text-align: center;">(III)</p>	<p><i>sec</i>-Bu</p> 	98 %

En esta síntesis no se observa una diferencia sustancial en el rendimiento debida a los diferentes sustituyentes, pues el sustrato (metileno), siendo el factor que más afecta la velocidad de reacción, es igual en todos los casos.

2. COMPLEJOS

A través del método experimental descrito previamente se obtienen los compuestos **I**, **II** y **III** con los diferentes isómeros del butil tiol, los cuáles se hacen reaccionar con una fuente de paladio para la síntesis de los complejos **IV**, **V** y **VI** respectivamente. Para dicha síntesis se utilizaron diferentes condiciones de reacción cambiando el disolvente, la base y las fuentes de paladio hasta conseguir las condiciones óptimas (Figura 8).

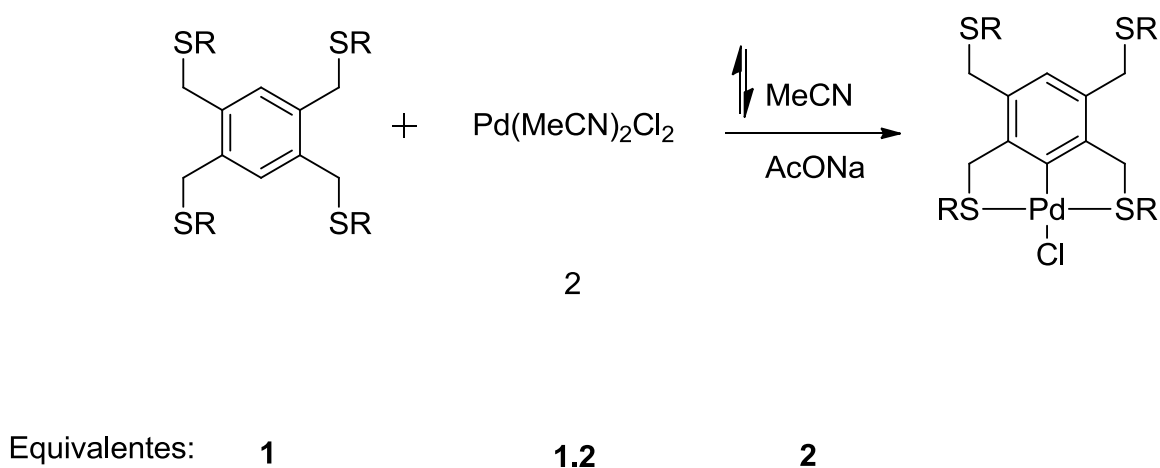


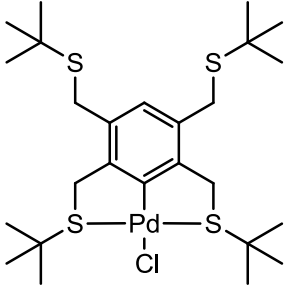
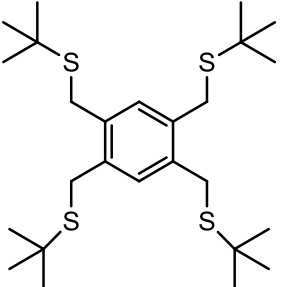
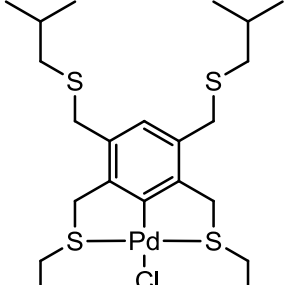
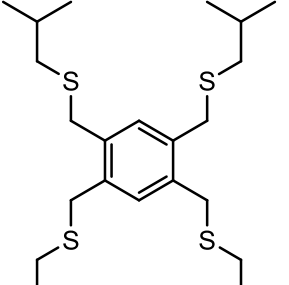
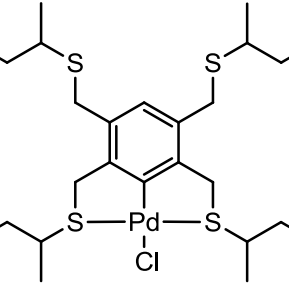
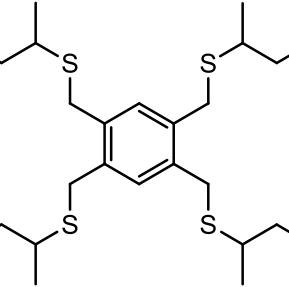
Figura 8.- Esquema general de reacción de síntesis de complejos.

El bis(acetonitrilo)dicloropaladio(II)^[42] es una excelente fuente de paladio pues los enlaces lábiles con el acetonitrilo se sustituyen fácilmente por los tioéteres del complejo tipo pinza. Como se mencionó previamente la presencia de la base es fundamental para la activación del enlace C-H.

Después de 8 horas de reacción se observa la formación del complejo pinza correspondiente; se filtran los remanentes sólidos provenientes de la base y la materia prima de paladio **2**. Obteniéndose una disolución con coloración naranja-amarilla conteniendo al ligante, el complejo deseado y un segundo producto en menor proporción por lo que resulta necesaria la purificación por columna cromatográfica.

Utilizando un sistema de elución 3:1 hexano/acetato de etilo es posible recuperar el ligante sin reaccionar y finalmente el complejo puro. Los rendimientos de reacción son buenos a excepción del caso del complejo **V** (Tabla 2).

Tabla 2.- Rendimientos de reacción de síntesis de los complejos en base a la cantidad de ligante utilizada.

Complejo	Ligante	% Rendimiento
 <p style="text-align: center;">IV</p>	 <p style="text-align: center;">I</p>	65 %
 <p style="text-align: center;">V</p>	 <p style="text-align: center;">II</p>	41 %
 <p style="text-align: center;">VI</p>	 <p style="text-align: center;">III</p>	63 %

En donde se observa la diferencia en el rendimiento de la reacción del complejo **V** debida probablemente al impedimento estérico que representa el grupo *iso* para el enlace Pd-Cl, así se propone una reactividad *tert*-Bu>*sec*-Bu>*iso*-Bu.

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN

CAPÍTULO III. CARACTERIZACIÓN

Todos los compuestos sintetizados se caracterizaron por espectroscopía de masas (FAB^+), Resonancia Magnética Nuclear ^1H -RMN, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN y cuando fue posible por difracción de rayos X de cristal único.

1. COMPUESTO $[\text{C}_6\text{H}_2\text{-}1,2,4,5\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_4]$ (I)

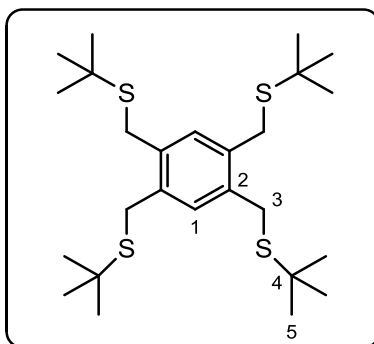


Figura 9.- Ligante $[\text{C}_6\text{H}_2\text{-}1,2,4,5\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_4]$ (I).

Rendimiento 97%, sólido blanco cristalino con punto de fusión de 36°C .
RMN de ^1H ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/300\text{MHz}$), δ : 7.14 (s, 2H), 3.77 (s, 8H), 1.32 (s, 36H).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}/75\text{MHz}$), δ : 135.2, 133.0, 42.9, 30.8, 30.1.

m/z ($\text{FAB}^+\text{-MS}$) 485 [M^+], calculado:486.25, encontrado: 486.

La masa exacta de los ligantes es 486.25 g/mol y es posible observar el ión molecular en el espectro de masas (Figura 10), así mismo se observan las pérdidas esperadas que corresponden a las pérdidas de las cadenas alquílicas unidas al azufre. Siendo el pico base el que aparece en 397 m/Z correspondiente a la pérdida de un grupo S^tBu.

Debido a la simetría en la molécula en el espectro de ¹H-RMN (Figura 11) solamente se observan tres singuletes, uno a campo bajo en δ7.14 ppm correspondientes a los protones H-1, otro en δ3.77 ppm de los H-3 y finalmente otro en δ1.32 ppm debidos a los protones H-5 con integrales de 2, 8 y 36 respectivamente.

Por otro lado en el espectro de ¹³C{¹H}-RMN (Figura 12) para este compuesto se observan 5 señales además de las correspondientes al disolvente deuterado (CDCl₃) en δ77.09(3) ppm que a campo bajo son las correspondientes a los carbonos de anillo aromático en δ135.29 ppm para el C-1 y en δ133.05 ppm para el C-2, la señal del C-3 aparece en δ42.95 ppm, mientras que las señales alquílicas aparecen a campo alto en δ30.83 ppm para el C-5 y en δ30.11 ppm para el C-4.

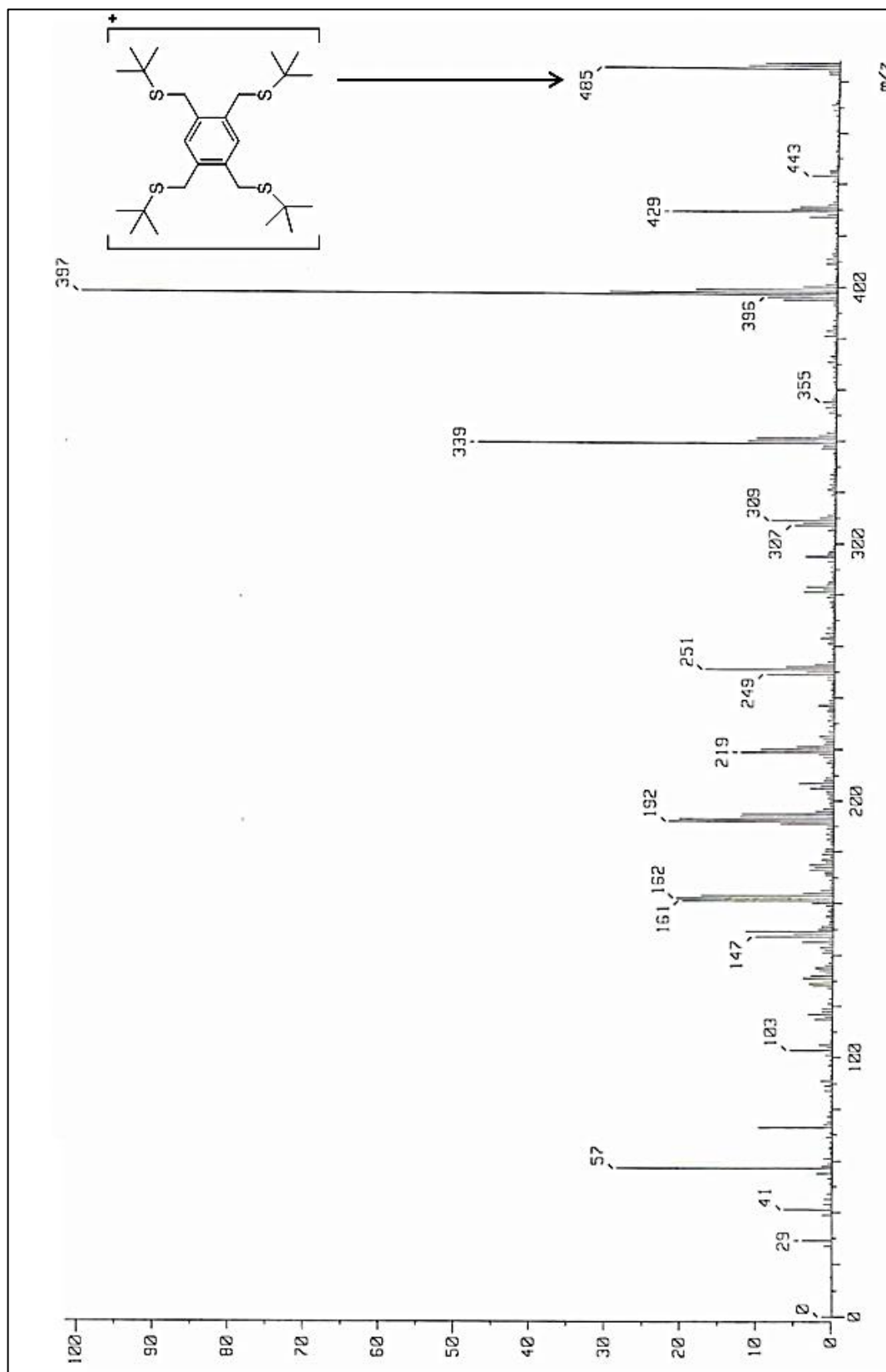


Figura 10.- Espectro de masas (FAB⁺) de compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄] (**I**).

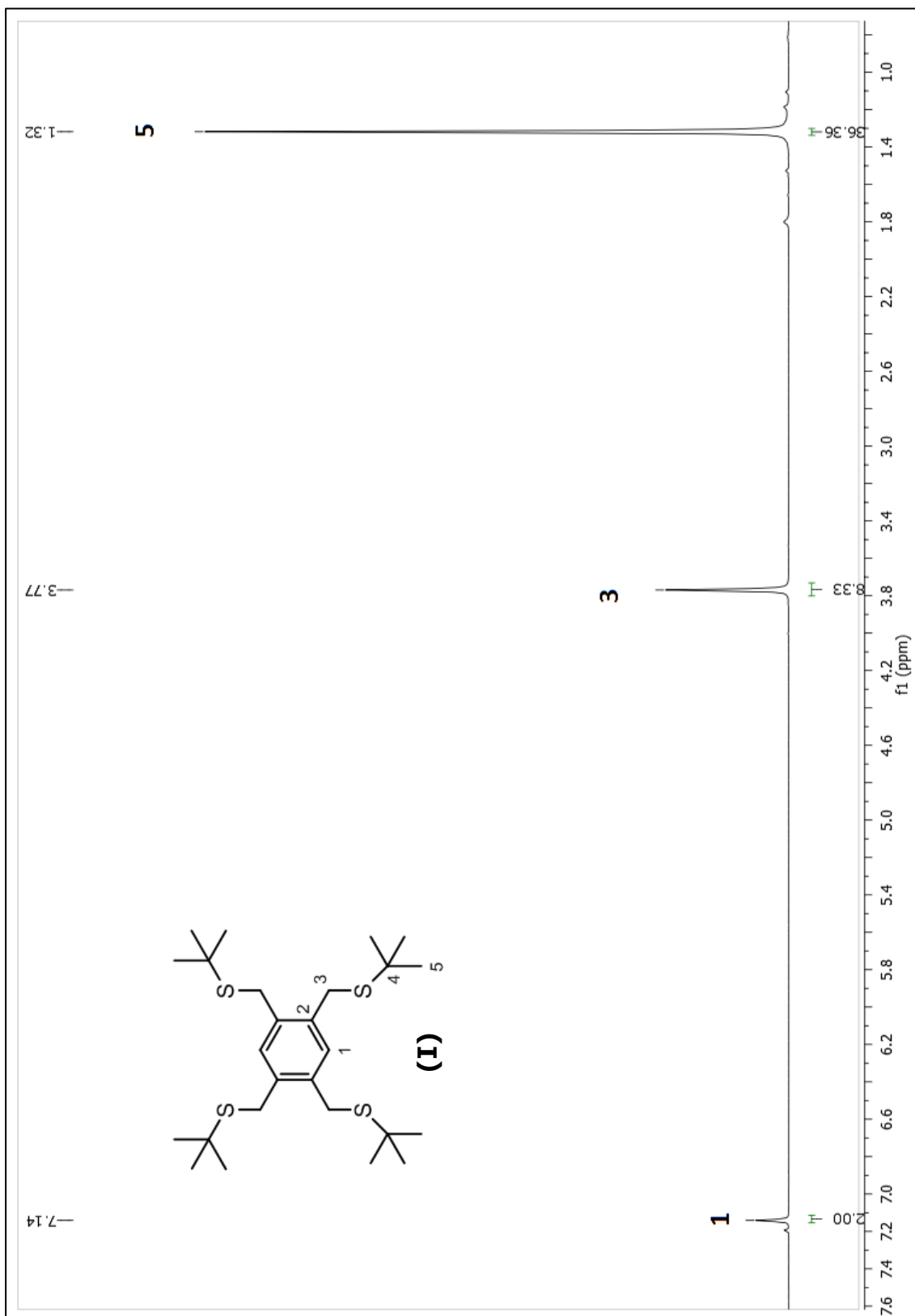


Figura 11.- RMN ^1H de compuesto $[\text{C}_6\text{H}_2-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4]$ **(I)** en CDCl_3 a 300MHz, T.A.

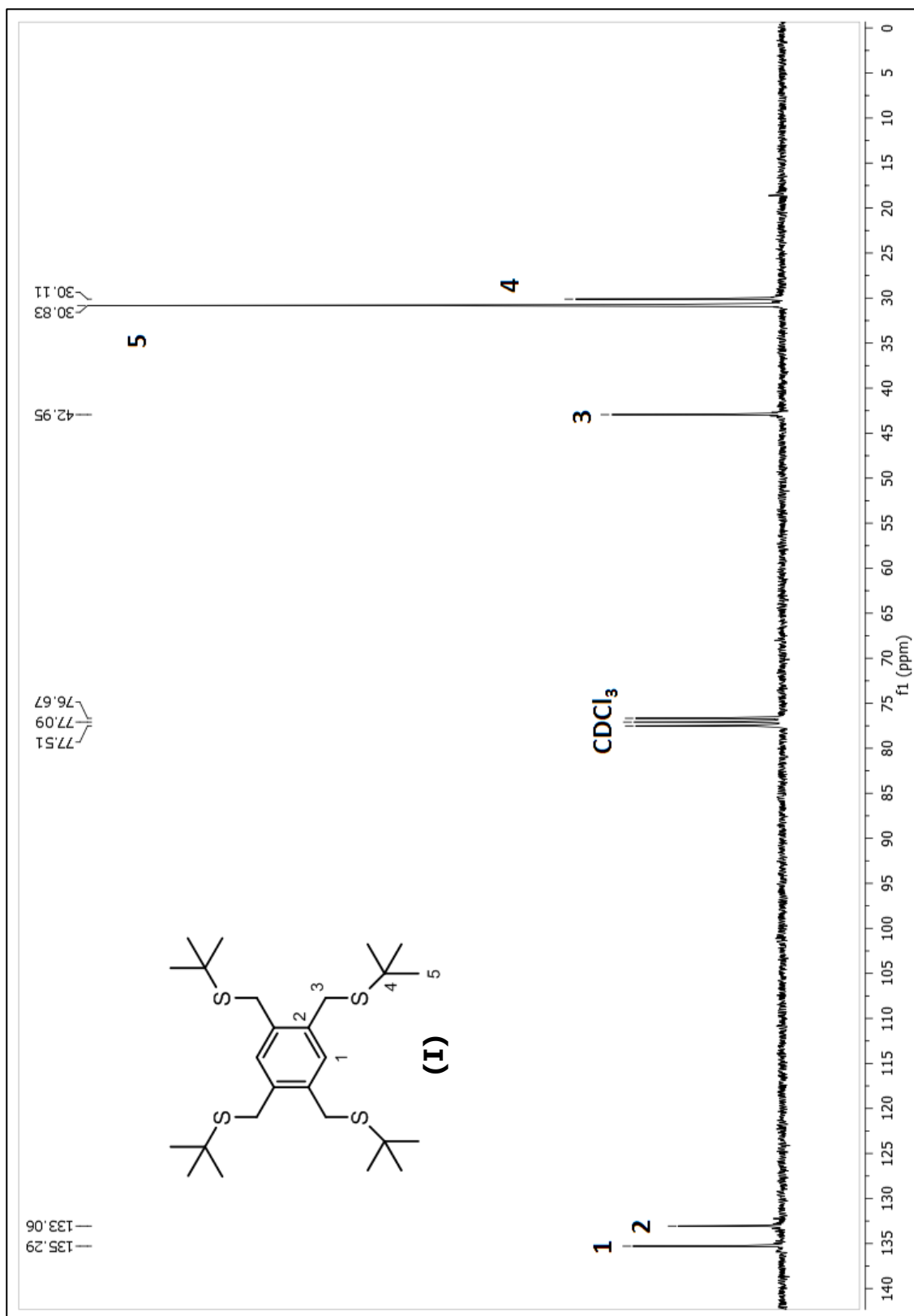


Figura 12.- RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de compuesto $[\text{C}_6\text{H}_2\text{-}1,2,4,5\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_4]$ **(I)** en CDCl_3 a 75MHz, T.A.

El ligante $[\text{C}_6\text{H}_2-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (**I**) cristalizó en un sistema triclinico, con la mitad de la molécula en la unidad asimétrica con un centro de inversión necesario para completar la molécula, y una molécula por celda unitaria. La estructura molecular se presenta en la siguiente figura.

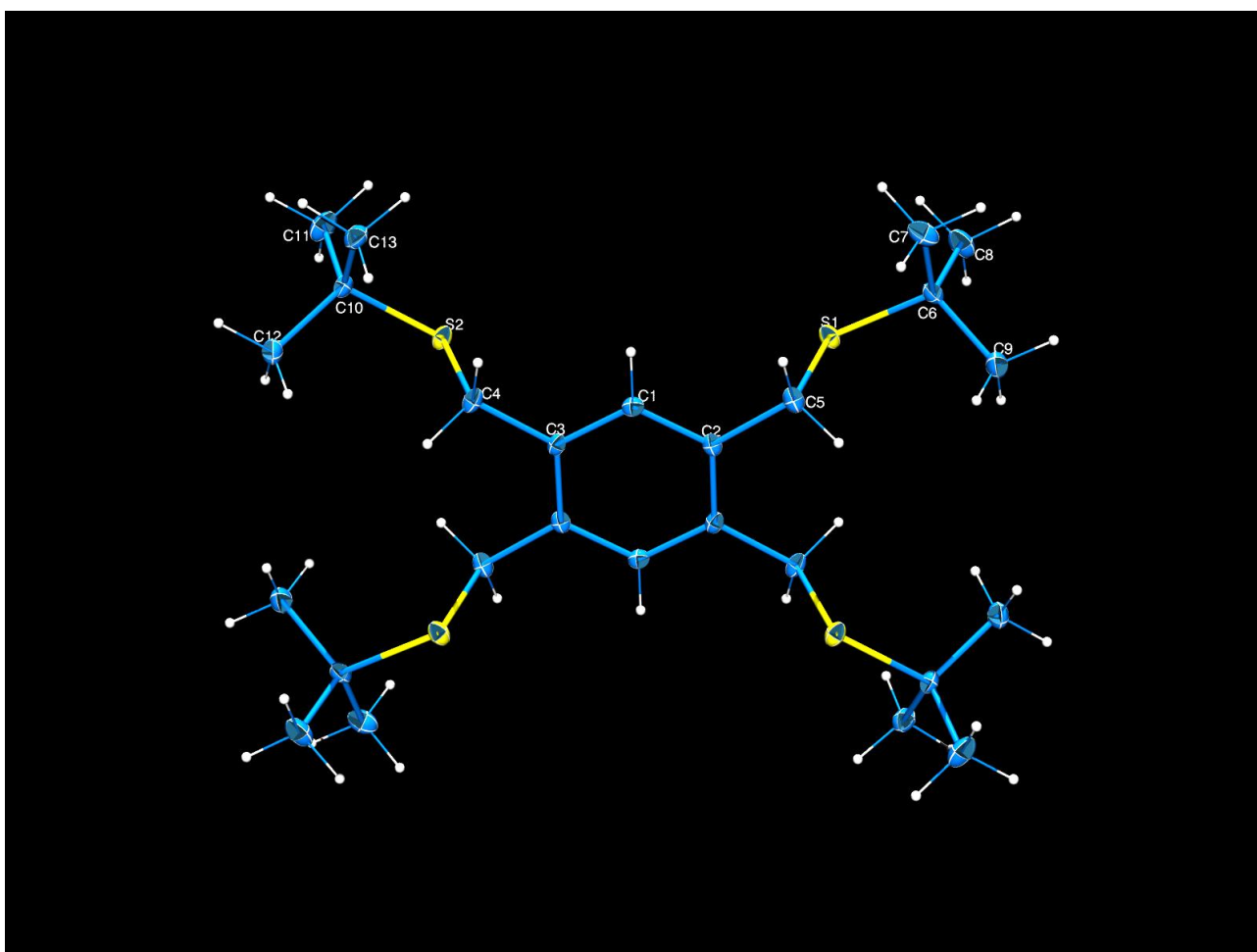


Figura 12.1.- Representación ORTEP al 70% del ligante $[\text{C}_6\text{H}_2-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4]$ (**I**). CH_2Cl_2 SOLVATO.

Tabla 3.- Datos cristalográficos seleccionados del ligante [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄](**I**).

Fórmula	Parámetros de celda	
C ₂₆ H ₄₆ S ₄	a (Å)	6.2788(3)
	b (Å)	10.2378(5)
Peso Molecular:	c (Å)	11.8653(6)
486.91 g/mol	α (°)	96.172(4)
	β (°)	104.836(4)
Sistema cristalino:	γ (°)	98.184(4)
Triclínico	V (Å ³)	721.47(6)
	ρ (g/cm ³)	1.121
Grupo espacial:	Z	1
P-1	R (%)	2.6

Los grupos tiolato presentan distancias de enlace C-S en el intervalo de valores 1.82 a 1.84 Å con ángulos de torsión de los sistemas tiolato de 176.6 °.

En la estructura cristalina fue posible detectar una interacción C-H ...π entre el hidrógeno H13A de un metilo con el sistema aromático del ligante. La distancia medida entre el átomo de hidrógeno y el centroide Cg1 (C1, C2, C3, C1, C2, C3) fue de 2.96 Å. Esta interacción genera un arreglo en cadena que crece a lo largo del eje *a*.

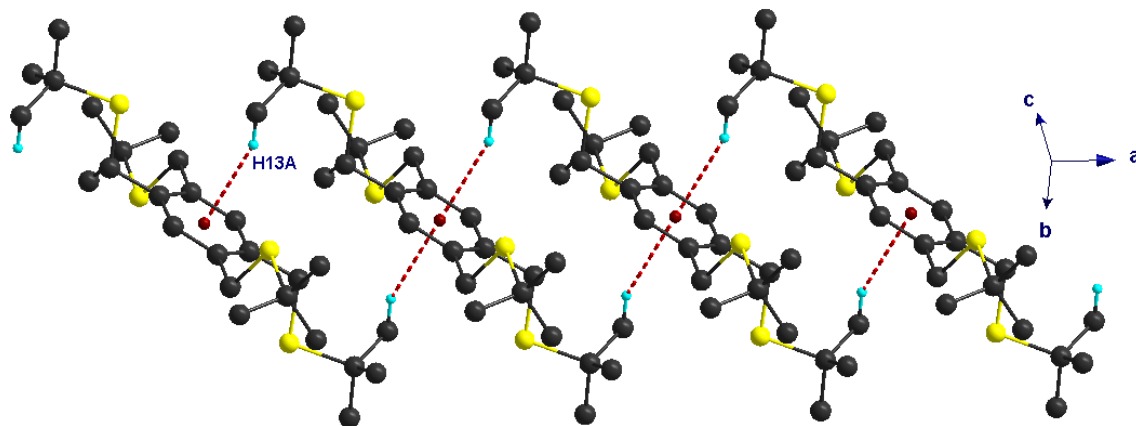


Figura 12.2.- Arreglo a lo largo del eje c generado por interacciones C-H $\cdots\pi$. Son dibujados solo los átomos de hidrógeno que intervienen en la interacción.

2. COMPUESTO [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄] (II)

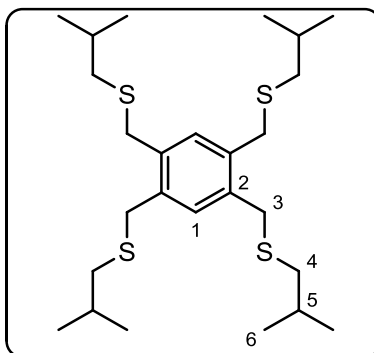


Figura 13.- Compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄] (II).

Rendimiento 98%, sólido blanco cristalino con punto de fusión de 36°C.

RMN de ¹H (CDCl₃/TMS/300MHz), δ: 7.24 (s, 2H), 3.90 (s, 8H), 2.38 (d, 8H, J= 6Hz), 1.80 (m, 4H, J= 6Hz), 0.98 (d, 24H, J= 9Hz).

RMN de ¹³C{¹H} (CO(CD₃)₂/TMS/75MHz), δ: 135.5, 132.7, 40.7, 33.1, 28.2, 21.4.

m/z (FAB⁺-MS) 485 [M⁺], calculado:486.25, encontrado: 486.

Siendo el sustituyente sobre el azufre un isómero estructural del compuesto anterior evidentemente la masa exacta del ligante es 486.25 g/mol igual que sus isómeros **I** y **III** (*vide infra*) siendo posible observar en el espectro de masas (Figura 14) tanto el ión molecular como las pérdidas esperadas que corresponden a las rupturas de las cadenas alquílicas unidas al azufre. El pico base corresponde a la pérdida de un grupo -SⁱBu.

En el espectro de ^1H -RMN (Figura 15) se observan más señales en comparación con el compuesto **I** pues a pesar de la simetría de la molécula, en este caso los protones de la parte alquílica no se encuentran en un ambiente químico similar excepto por los hidrógenos H-6.

En consecuencia se observan 5 señales para esta molécula y una señal en $\delta 2.84$ ppm debida a la presencia de agua en la muestra. Así, aparece un singulete a campo bajo en $\delta 7.24$ ppm correspondiente al protón del anillo aromático (H-1), un singulete en $\delta 3.90$ ppm correspondiente a los protones H-3, un doblete en $\delta 2.40$ ppm correspondiente a los protones H-4, un septuplete en $\delta 1.80$ ppm del H-5 y un doblete en $\delta 0.98$ ppm correspondiente a los protones H-6 con integrales de 2, 8, 8, 4 y 24 respectivamente.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura 16) también se observan un mayor número de señales en comparación con el compuesto **I** (Figura 11), en este caso aparecen 6 señales además de las correspondientes al disolvente deuterado ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$) en $\delta 205.22$ ppm del carbonilo y en $\delta 29.02(7)$ ppm de los metilos. Las señales correspondientes a los carbonos en el anillo aromático del ligante aparecen a campo bajo en $\delta 135.55$ ppm para el C-1 y en $\delta 132.74$ ppm para el C-2, la señal de los C-3 aparece en $\delta 40.76$ ppm y las señales de la parte alquílica a campo alto en $\delta 33.17$ ppm correspondientes a los para los C-4 del metileno, en $\delta 28.24$ ppm para el C-5 y finalmente en $\delta 21.47$ ppm la señal correspondiente a los C-6.

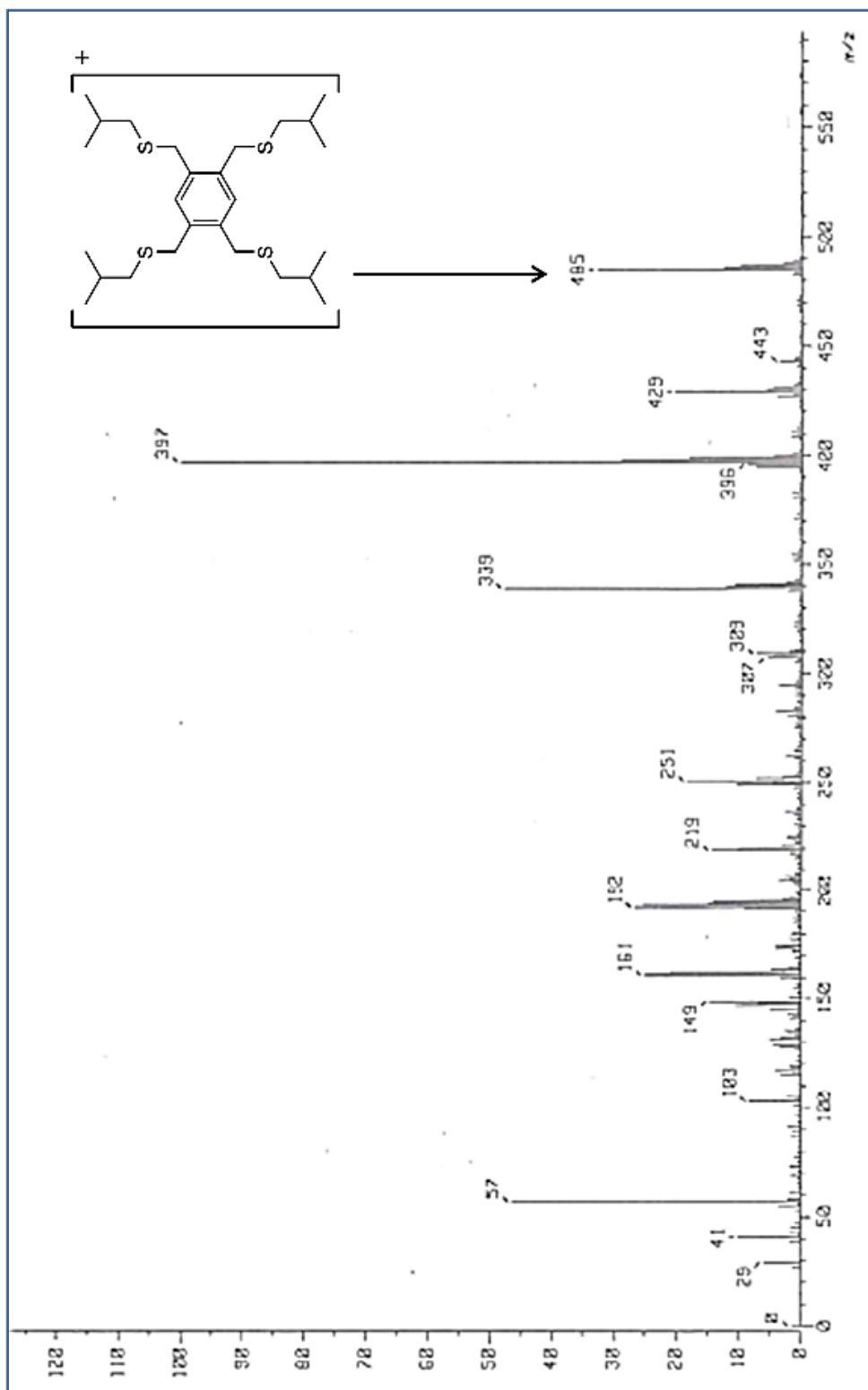


Figura 14.- Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄] (**II**).

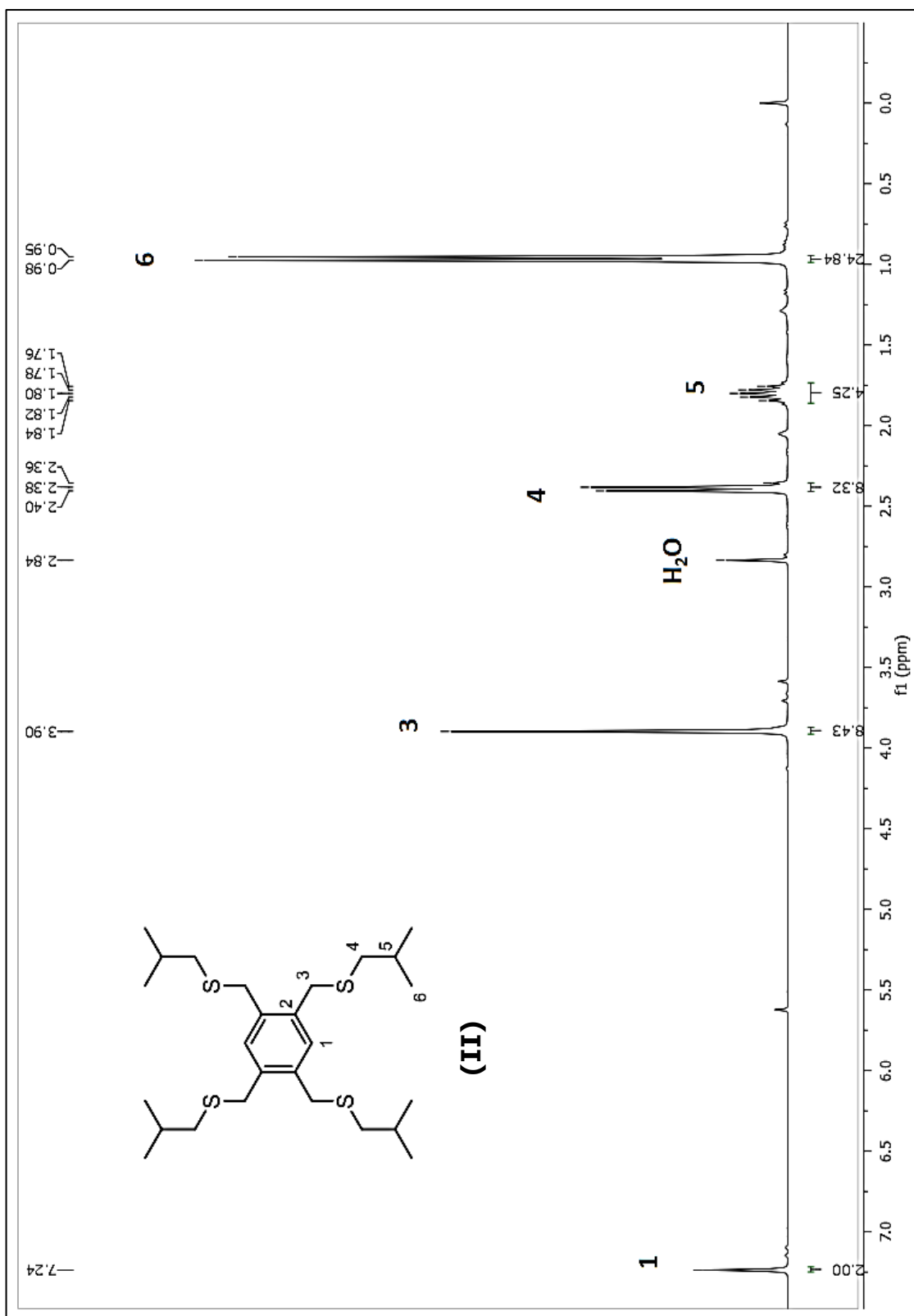


Figura 15.- RMN ^1H del compuesto $[\text{C}_6\text{H}_2-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^i\text{Bu})_4]$ (II) en CDCl_3 a 300MHz, T.A.

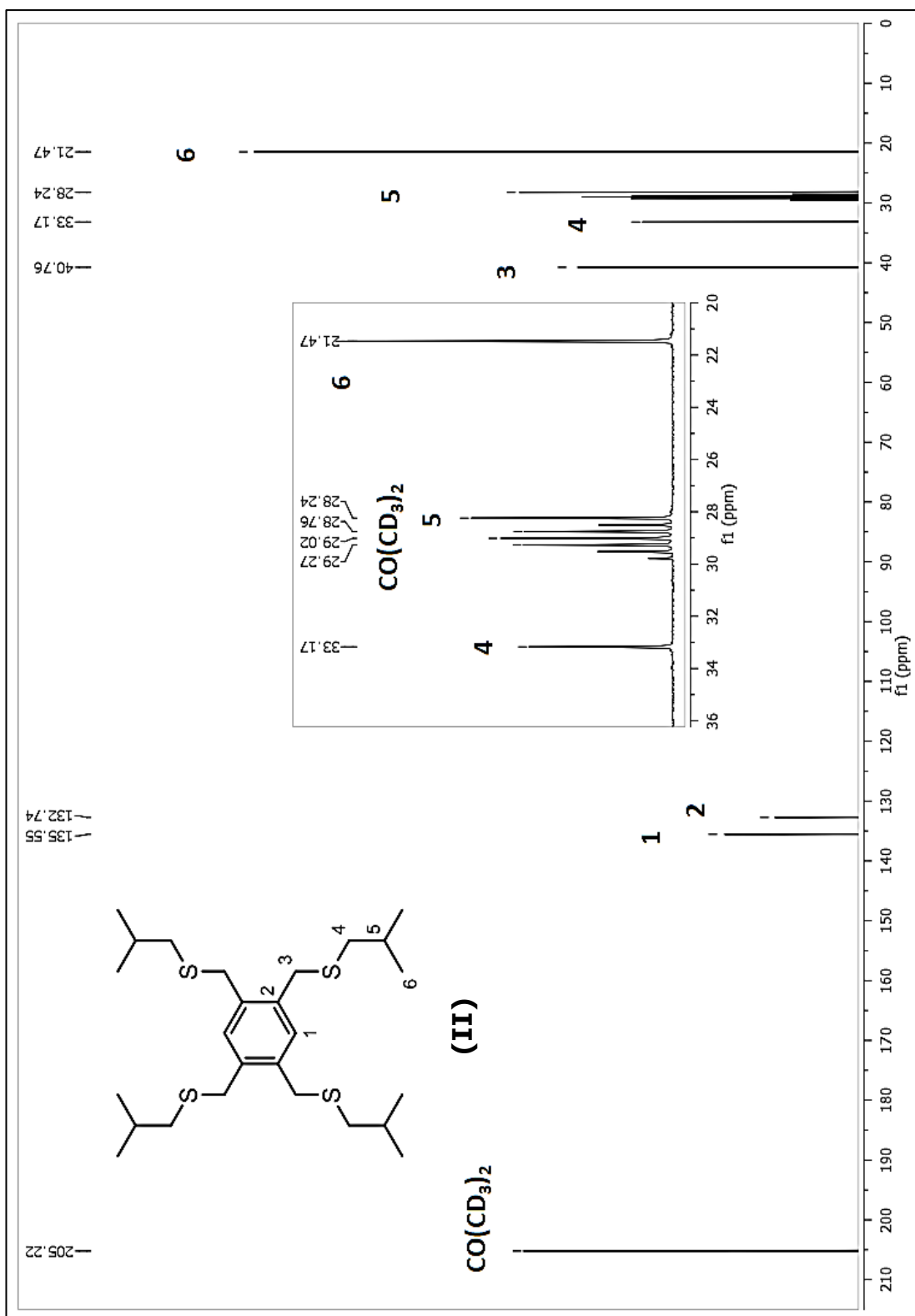


Figura 16.- RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{C}_6\text{H}_2\text{-}1,2,4,5\text{-(CH}_2\text{S}^i\text{Bu)}_4]$ **(II)** en Acetona- d_6 a 75MHz, T.A.

3. COMPUESTO [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄] (III)

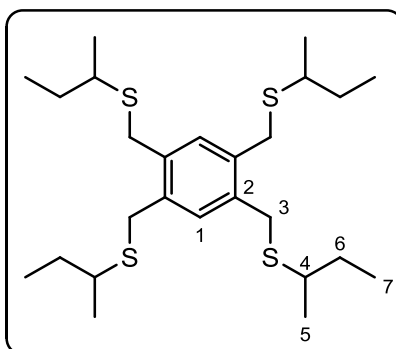


Figura 17.- Compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄] (**III**).

Rendimiento 98%, aceite incoloro.

RMN de ¹H (CDCl₃/TMS/300MHz), δ: 7.18 (s, 2H), 3.88 (s, 8H), 2.68 (m, 4H, *J*= 6Hz), 1.58 (m, 8H, *J*= 9Hz) señal doble debido a hidrógenos enantitópicos, 1.31 (d, 12H, *J*= 6Hz), 0.98 (t, 12H, *J*= 6Hz).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃/TMS/75MHz), δ: 134.4, 131.5, 40.8, 30.8, 28.5, 19.7, 10.3.

***m/z* (FAB⁺-MS)** 486 [M⁺], calculado:486.25, encontrado: 486.

La masa exacta del ligante es 486.25 g/mol igual que sus isómeros **I** y **II** siendo posible observar en el espectro de masas (Figura 18) tanto el ión molecular como las pérdidas esperadas que corresponden a las rupturas de las cadenas alquílicas unidas al azufre. El pico base se debe a la pérdida de un grupo S^sBu que aparece en 397 *m/z*.

Resaltando las diferencias con respecto a los espectros de ^1H -RMN mostrados previamente de los compuestos **I** y **II** (Figuras 11 y 15 respectivamente) en este caso se observan mayor número de señales debido a que en la cadena alquílica el ambiente químico es diferente para los hidrógenos en la molécula.

Así, en el espectro ^1H -RMN (Figura 19) se observan 6 señales; una señal simple en $\delta 7.18$ ppm que integra para dos hidrógenos correspondientes a los presentes en el anillo aromático, una señal simple en $\delta 3.88$ ppm que corresponde a los protones H-3, un sextuplete en $\delta 2.68$ ppm asignable a los protones H-4, un quintuplete en $\delta 1.63$ ppm que corresponde a los protones H-6 y finalmente, un doblete en $\delta 1.31$ ppm para los protones H-5 y un triplete en $\delta 0.98$ ppm de los protones H-7 los integran para de 2, 8, 4, 8, 12 y 12 hidrógenos respectivamente. Lo cual nos confirma la obtención del derivado deseado.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura 20) igualmente se observan más señales en comparación con los compuestos **I** y **II** (Figuras 12 y 16 respectivamente) observándose 7 señales además de las correspondientes al disolvente deuterado (CDCl_3) en $\delta 76.12(3)$ ppm. Las referidas a carbonos en el anillo aromático en $\delta 134.41$ ppm asignables a los carbonos C-1 y en $\delta 131.51$ ppm para los carbonos C-2, la señal del carbono C-3 aparece en $\delta 40.88$ ppm y las señales de la parte alquílica a campo alto en $\delta 30.80$ ppm son asignables a los carbonos C-4, en $\delta 28.57$ ppm para el carbono C-6, en $\delta 19.73$ ppm para el carbono C-5 y finalmente en $\delta 10.36$ ppm se observa una señal asignable al carbono C-7.

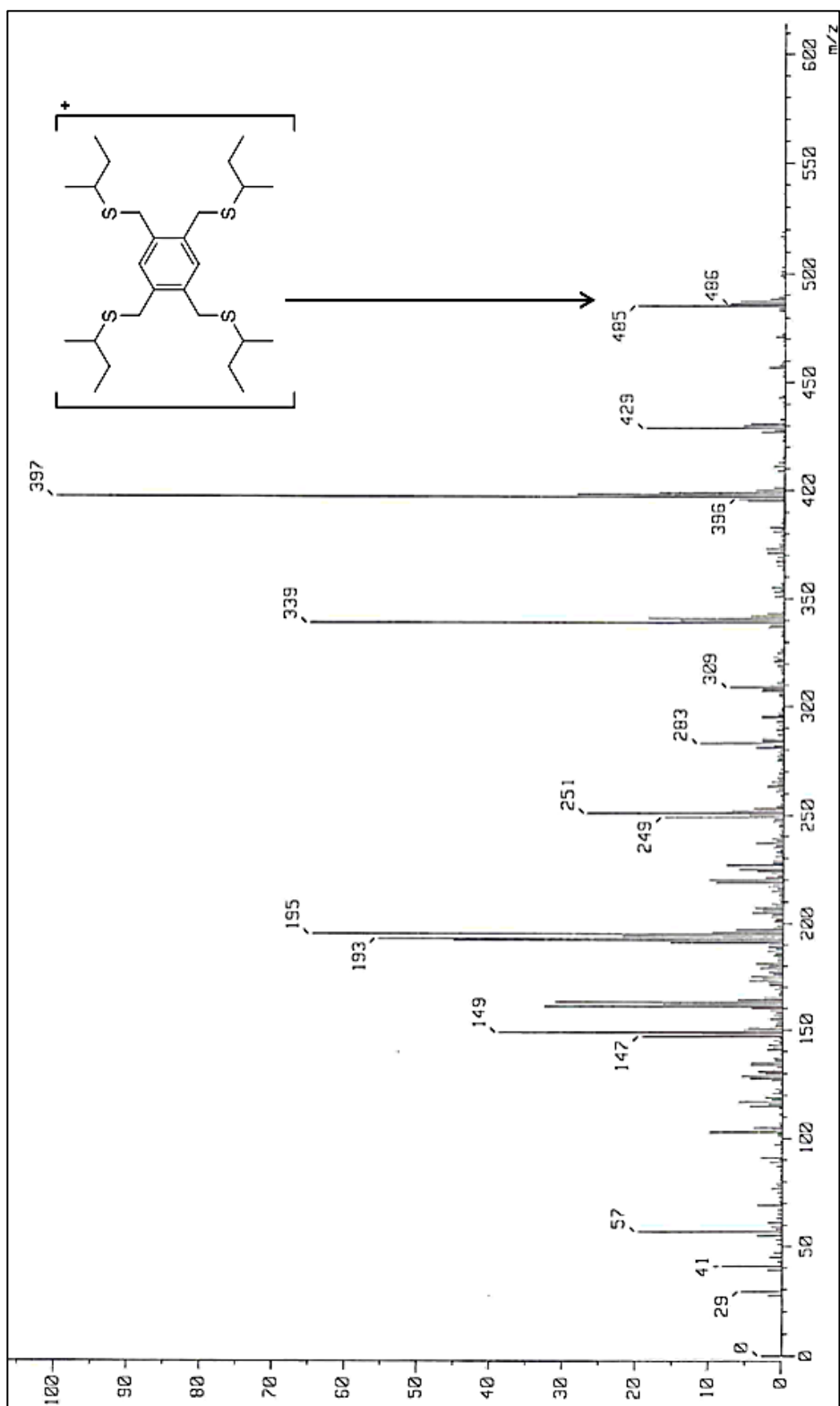


Figura 18.- Espectro de masas (FAB^+) de compuesto $[C_6H_2-1,2,4,5-(CH_2S^iBu)_4]$ (III).

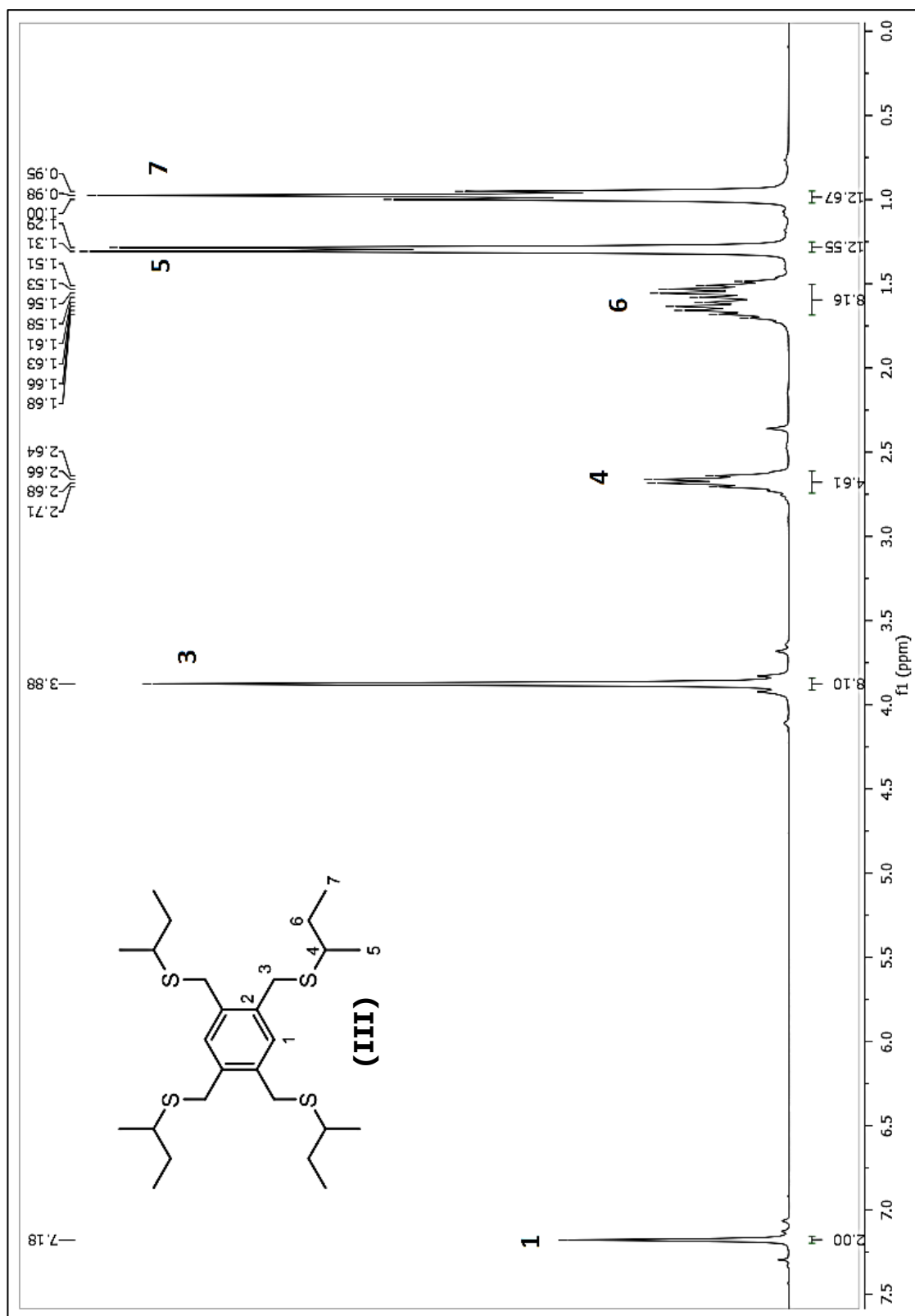


Figura 19.- RMN ¹H de compuesto [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄] **(III)** en CDCl₃ a 300MHz, T.A.

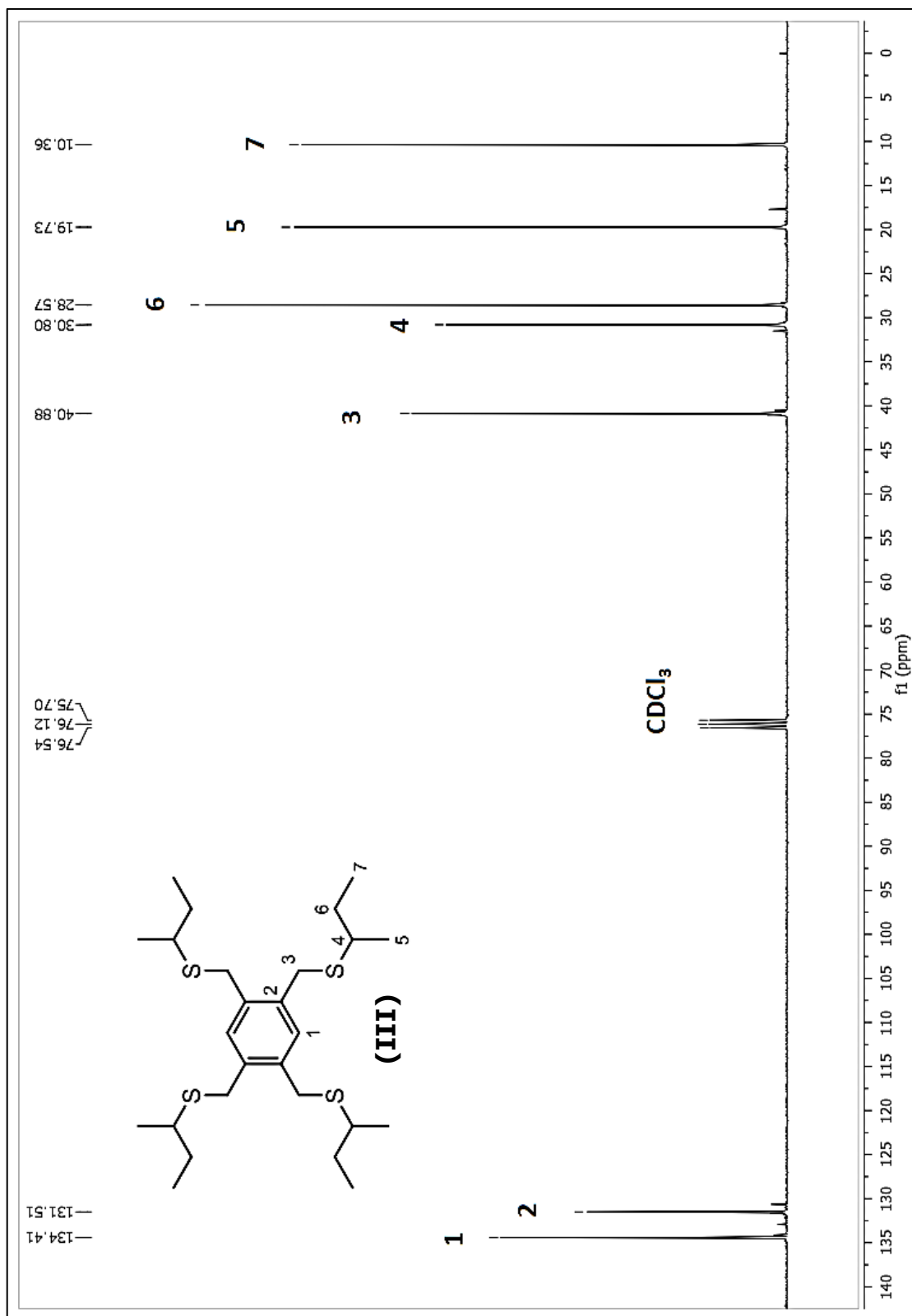


Figura 20.- RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de compuesto $[\text{C}_6\text{H}_2\text{-}1,2,4,5\text{-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_4]$ **(III)** en CDCl_3 a 75MHz, T.A.

4. COMPUESTO [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] (IV)

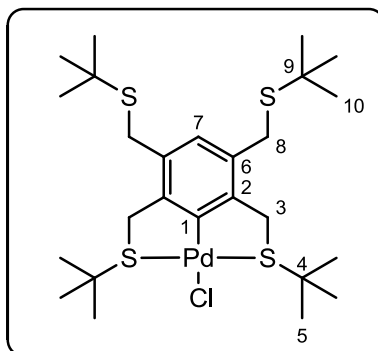


Figura 21.- Compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] (IV).

Rendimiento 65%, sólido color amarillo claro. Con punto de descomposición de 162 °C.

RMN de ¹H (CDCl₃/TMS/300MHz), δ: 6.70 (s, 1H), 4.27 (s, 4H), 3.53 (s, 4H), 1.50 (s, 18H).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃/TMS/75MHz), δ: 131.0, 127.5, 52.5, 43.1, 40.1, 33.1, 30.8, 30.7.

m/z (FAB⁺-MS) 591 [M⁺], calculado:628.11, encontrado: 591.

La masa exacta del complejo es 626.11 g/mol, sin embargo como prueba de la labilidad del enlace Pd-Cl, en el espectro de masas (Figura 22) el ion molecular es el mismo que el pico base en consecuencia de la pérdida de cloro (*i.e.*: 591 m/Z) pues el modo de ionización (FAB⁺) es lo suficientemente fuerte como para romper el enlace antes de que la molécula llegue al detector.

Como prueba contundente de la coordinación con el centro metálico se observan en ^1H -RMN (Figura 23), el desdoblamiento de las señales debido a la pérdida de la simetría molecular (Figura 11); así se observan en este caso 5 singuletes además del debido al disolvente deuterado (CDCl_3) en $\delta 7.20$ ppm.

Las señales correspondientes a la parte que no se encuentra unida al paladio se ubican en $\delta 6.70$ ppm del H-7, en $\delta 3.53$ ppm de para los protones H-8 y en $\delta 1.31$ ppm de los protones H-10 mientras que las señales correspondientes a los protones afectados por la coordinación al paladio se encuentran desplazados a campo más bajo como consecuencia de esa coordinación en $\delta 4.27$ ppm para los protones H-3 y en $\delta 1.50$ ppm para los protones H-5 con integraciones de 1, 4, 18, 4 y 18 respectivamente.

De igual manera, el comportamiento observado en el espectro de ^1H -RMN también se observa en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura 24) mostrando un desdoblamiento de las señales (Figura 12). Aparecen 8 señales de las 10 esperadas, así se observan dos señales en $\delta 132.05$ y $\delta 127.55$ ppm correspondientes a los carbonos en el anillo aromático C-6 y C-7.

A campo alto aparecen las señales de la parte alquílica en $\delta 52.54$ ppm correspondientes a los carbonos C-3, $\delta 43.09$ ppm debido a la presencia de los carbonos C-8, y las señales debidas a los tertbutilos en $\delta 40.09$ ppm la señal correspondiente a los C-4, en $\delta 33.12$ ppm para los carbonos C-9, en $\delta 30.82$ ppm para los C-5 y en $\delta 30.74$ ppm de los C-10.

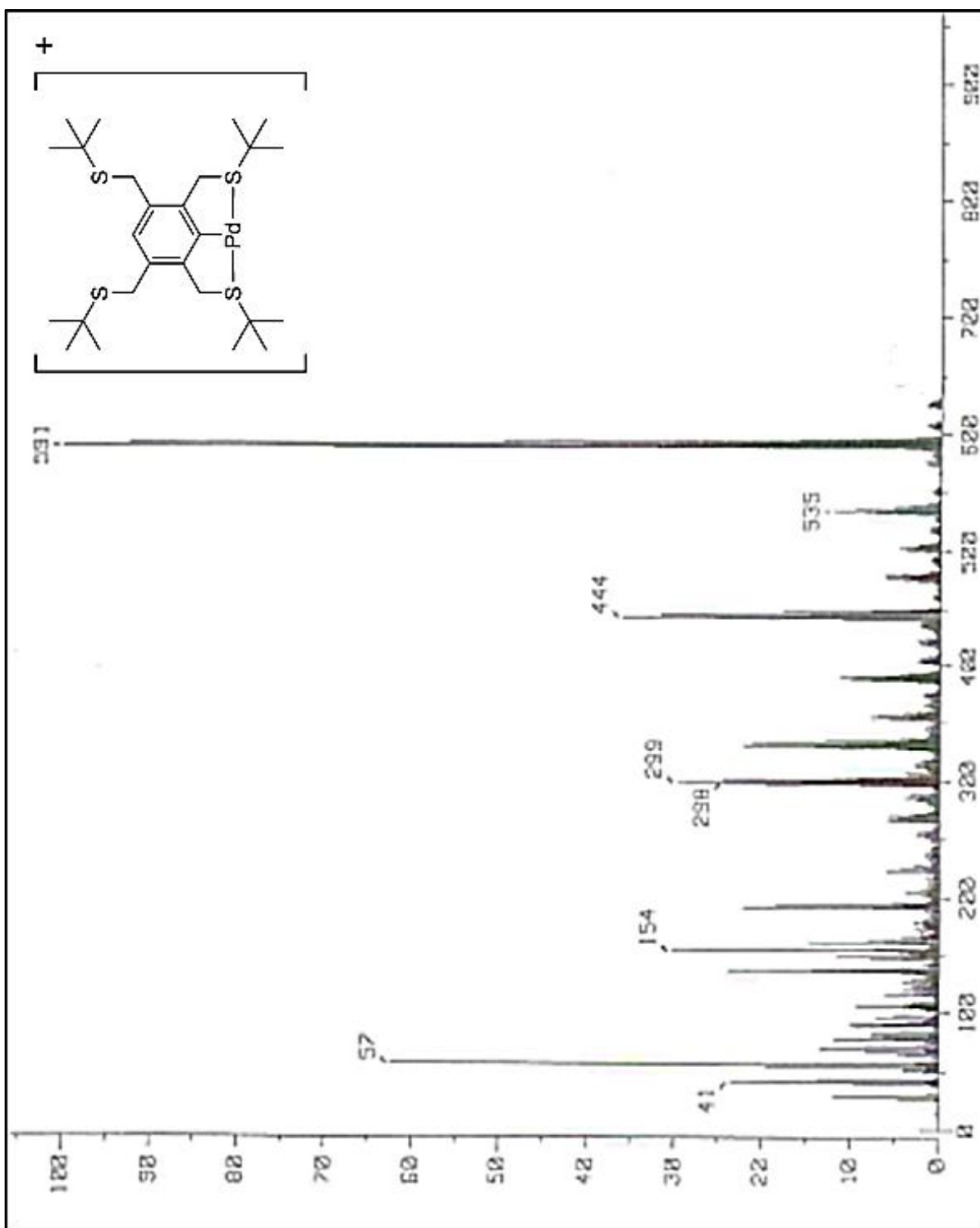


Figura 22.- Espectro de masas (FAB⁺) de compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}](IV).

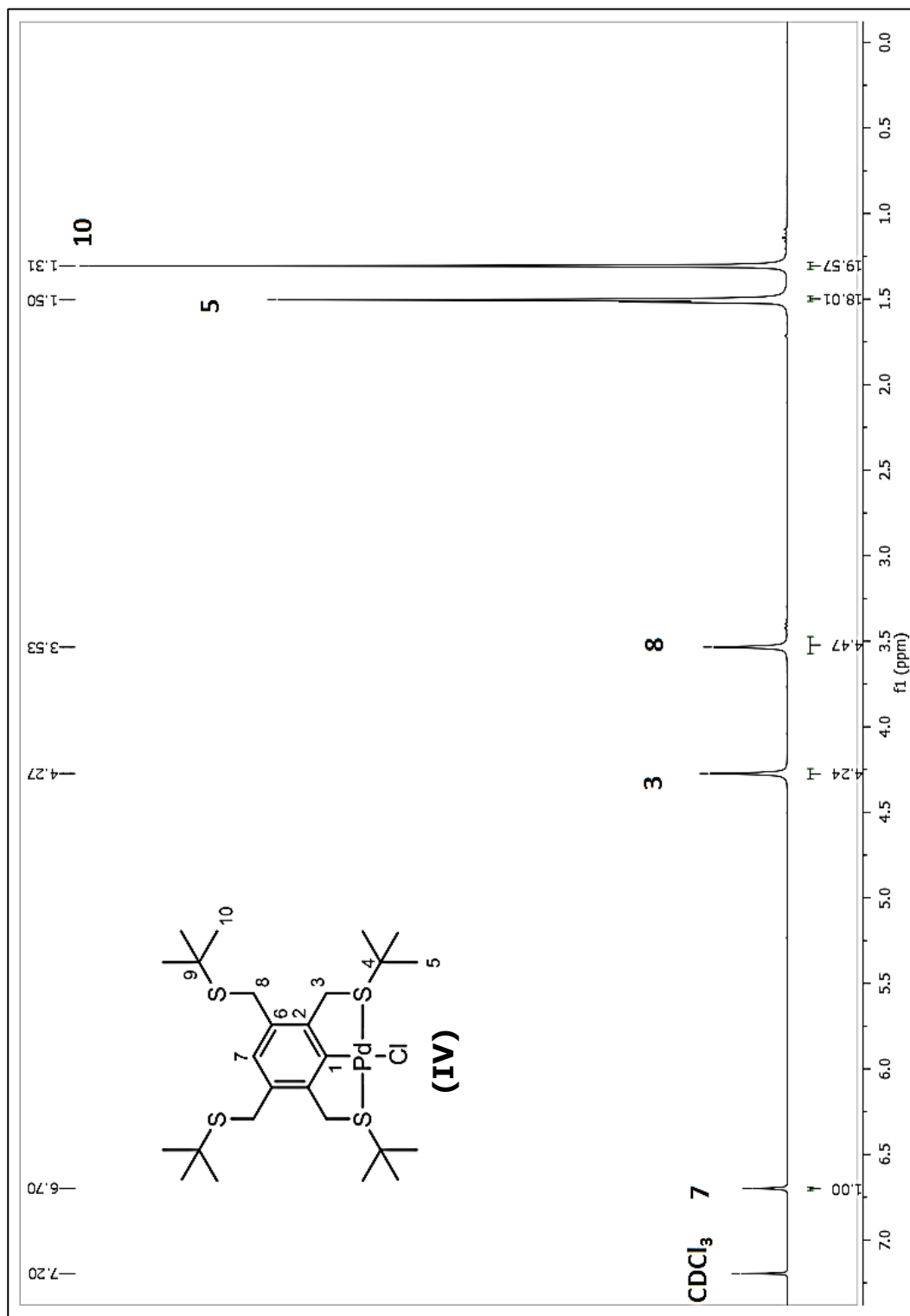


Figura 22.- Espectro de ¹H-RMN [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄ }](IV).

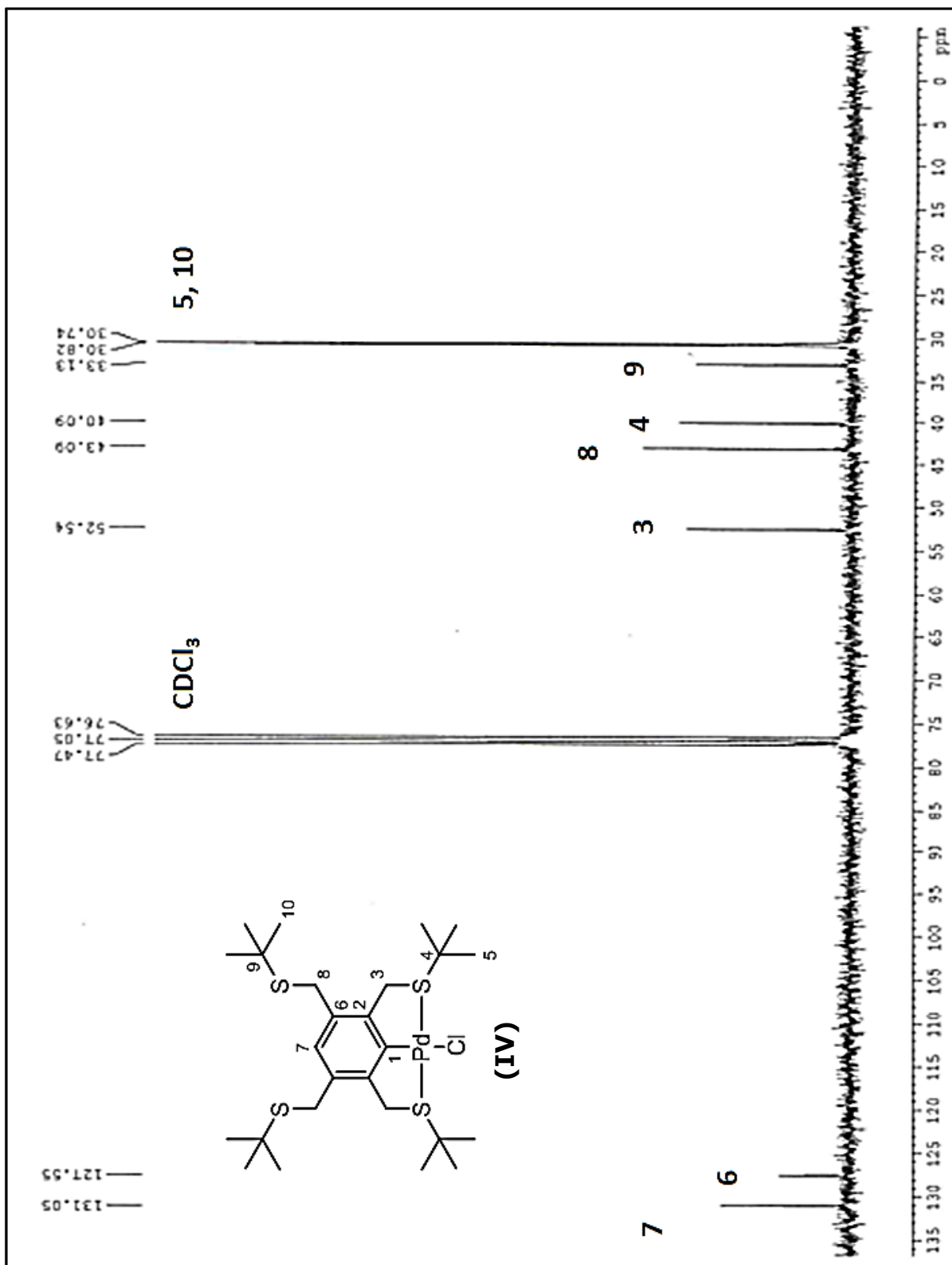


Figura 24.- RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4\}]$ (IV) en CDCl_3 a 75 MHz, T.A.

Este compuesto cristalizó en un sistema monoclinico con una molécula de CH_2Cl_2 en la unidad asimétrica y con cuatro unidades en la celda unitaria. El disolvente (CH_2Cl_2) y los grupos tertbutiltiolato libres muestran desorden. La estructura molecular, así como las etiquetas asignadas a los átomos del compuesto se presentan en la figura 25.

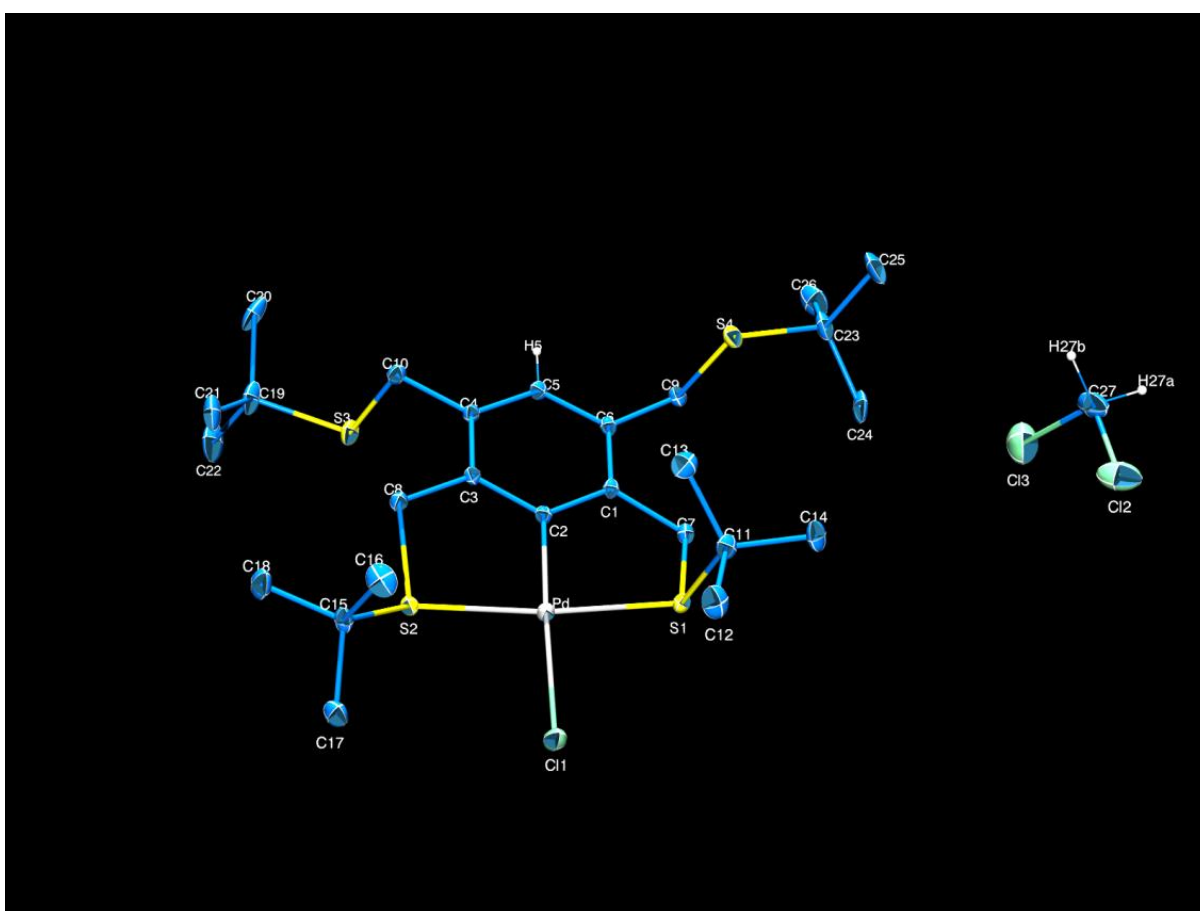


Figura 25. Representación ORTEP al 50% del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4\}](\text{IV})$, CH_2Cl_2 SOLVATO.

Tabla 3. Datos cristalográficos seleccionados del compuesto pinza.

Fórmula	Parámetros de celda	
C ₂₆ H ₄₅ ClPdS ₄ , CH ₂ Cl ₂	a (Å)	15.917(15)
	b (Å)	13.768(13)
Peso Molecular	c (Å)	17.808(16)
712.64	α (°)	90
	β (°)	105.216(15)
Sistema cristalino	γ (°)	90
Monoclínico	V (Å ³)	3766(6)
	Z	4
Grupo espacial	ρ (g/cm ³)	1.257
P21/n	R (%)	4.76

El compuesto pinza [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] (**IV**), presenta como centro metálico al átomo de paladio con una geometría de cuadrado plano distorsionado como lo demuestran los valores de los ángulos de la esfera de coordinación con valores entre 83 y 98 ° presentados en la tabla 4. La esfera de coordinación alrededor del átomo de paladio está compuesta por dos átomos de azufre provenientes de los grupos tiolato, un átomo de cloro y un átomo de carbono del ligante pinza. Las distancias Pd-S son de 2.333(2) y 2.326(2) para S1 y S2, respectivamente, la distancia Pd-C es de 2.442(3) mientras que la distancia Pd-Cl es de 2.442(3). Es interesante observar que mientras los grupos tertbutiltiolato unidos al átomo de Pd mantienen una geometría syn, los no acomplejados están en posición anti. Geometría adoptada para evitar interacciones estéricas.

Tabla 4. Distancias y ángulos alrededor del átomo central del compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] (**IV**) .

Enlaces	Å	Ángulos	(°)
Pd - Cl1	2.442(3)	∠Cl1-Pd-S1	92.10(4)
Pd - S1	2.326(2)	∠Cl1-Pd-S2	98.41(4)
Pd - S2	2.333(2)	∠S1-Pd-C2	85.31(10)
Pd - C2	2.022(4)	∠S2-Pd-C2	83.80(10)

El arreglo en estado sólido se encuentra estabilizado por interacciones C-H \cdots π y C-H \cdots Cl. Por interacciones C-H \cdots π entre el átomo H7B del metileno (-CH₂-) del pinza con el sistema aromático, se genera un arreglo de dímeros como se observa en la figura 26, dichas interacciones con distancias de 2.70 Å. Estos dímeros se asocian entre sí a través de otra interacción C-H \cdots π dando origen a arreglos laminares, la interacción la forma con el átomo H17A de un tertbutilo con distancias de 2.93 Å.

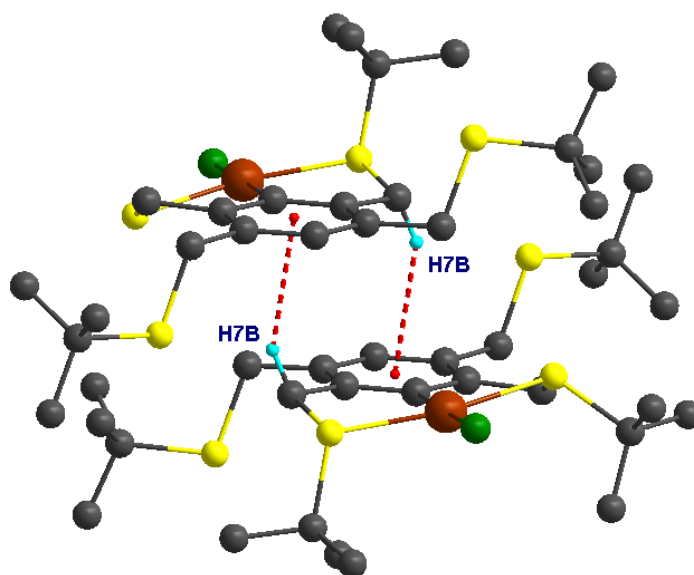


Figura 26. Dímero generado por interacciones $C-H\cdots\pi$, los átomos de hidrógeno que no intervienen en la interacción se omiten para una mejor claridad.

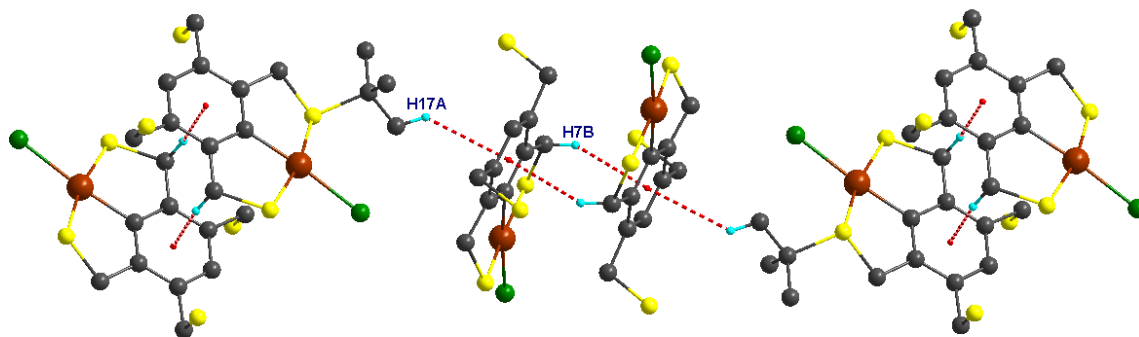


Figura 27. Asociación de los dímeros por interacción $C-H\cdots\pi$, los átomos de hidrógeno así como los grupos tertbutilo se omiten para una mejor representación.

El átomo de cloro del compuesto pinza forma interacciones $C-H\cdots Cl$ con un átomo de hidrógeno de grupos metileno ($-CH_2-$) dando origen a arreglos en cadena en dirección del eje b , con distancias de 2.83 \AA de la interacción.

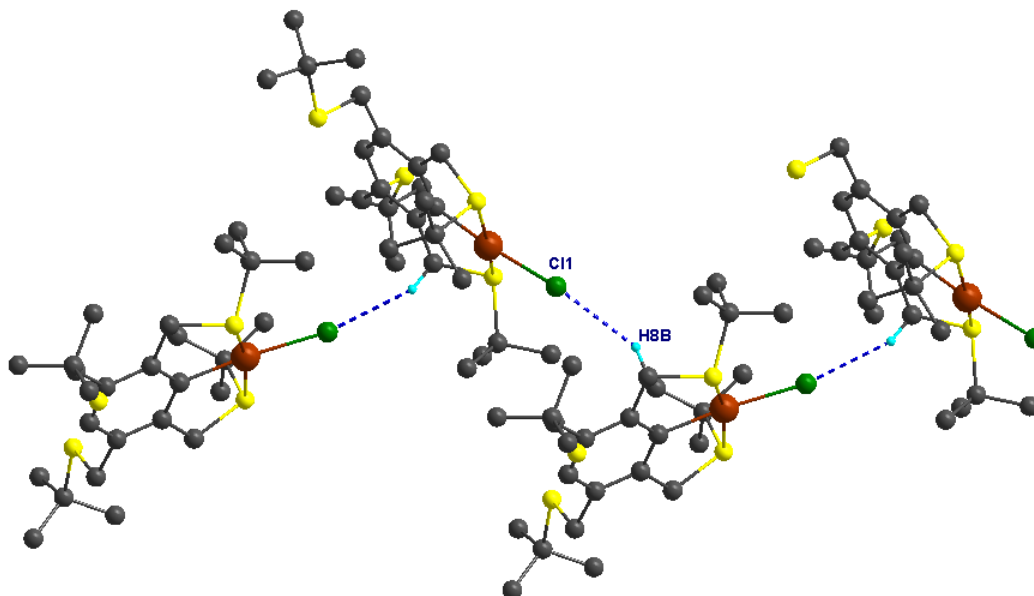


Figura 28. Representación de las interacciones C-H...Cl, los átomos de hidrógeno que no intervienen en la interacción se omiten para una mejor claridad.

Los valores de las interacciones encontradas están dentro de los valores reportados previamente^[43]. Para el análisis de las interacciones encontradas fueron utilizados los programas *Mercury*^[44] y *Platon*^[45], mientras que para la elaboración de las figuras de los arreglos cristalinos se utilizó el programa *Diamond 3.1*^[46].

5. COMPUESTO [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄}] (V)

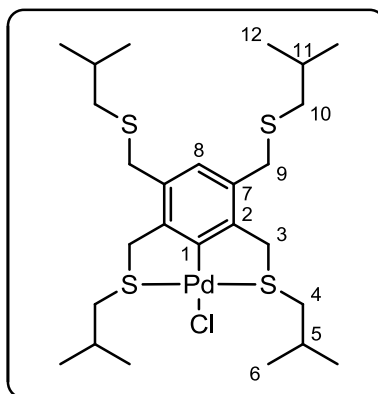


Figura 29.- Compuesto [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂SⁱBu)₄}] (V).

Rendimiento 41%, sólido de color amarillo claro. Con punto de fusión de 123-124 °C.

RMN de ¹H (CDCl₃/TMS/300MHz), δ: 6.58 (s, 1H), 4.31 (s, 4H), 3.49 (s, 4H), 3.06 (s, 4H), 2.25 (d, 4H, J= 6Hz), 2.04 (m, 2H, 6Hz), 1.72 (m, 2H, J= 6Hz), 1.04 (d, 12H, J= 6Hz), 0.98 (d, 12H, J= 6Hz).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃/TMS/75MHz), δ: 166.5, 146.8, 132.7, 127.6, 48.5, 45.3, 40.9, 36.9, 28.4, 28.29, 22.0.

m/z (FAB⁺-MS) 591 [M⁺], calculado:628.11, encontrado: 591.

De manera similar a su isómero el compuesto **IV**, la masa exacta del complejo es 626.11 g/mol, observándose en el espectro de masas (Figura 30) como consecuencia de la pérdida de átomo de cloro, el ión molecular y el pico base en 591 m/Z.

Como era de esperarse, en los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN (Figuras 28 y 29) aparecen más señales en comparación con los espectros (Figuras 23 y 24) de su isómero, el compuesto **IV**, como consecuencia de la pérdida de la simetría de la molécula en general debido a la coordinación al paladio y de la cadena alquílica en comparación con el grupo ^tBu .

De manera similar, se observa en el espectro de ^1H -RMN (Figura 31), el desdoblamiento de las señales (Figura 15) causada por la presencia del metal; por consiguiente se observan, además de la señal correspondiente al disolvente deuterado (CDCl_3) en $\delta 7.21$ ppm, 9 señales correspondientes al complejo, un singulete en $\delta 6.58$ ppm del H-8 y por parte de la sección con coordinación al metal un singulete en $\delta 4.31$ ppm de los H-3, un singulete en $\delta 3.49$ ppm de los H-4, un septuplete en $\delta 2.05$ ppm del H-5 y un doblete en $\delta 1.04$ ppm de los H-6; con respecto a la parte del ligante que no se encuentra coordinado al metal se observa un singulete en $\delta 3.06$ ppm de los H-9, un doblete en $\delta 2.23$ ppm de los H-10, un septuplete en $\delta 1.69$ ppm del H-11 y un doblete en $\delta 0.9$ ppm de los H-12. Con integrales de 1, 4, 4, 2, 12, 4, 4, 2 y 12 respectivamente, todo esto en concordancia con la estructura propuesta para el compuesto **(V)**.

Igualmente en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura 32) se observa el desdoblamiento de las señales (Figura 16) causada por la presencia del metal. Así como las concernientes al disolvente deuterado (CDCl_3) en $\delta 77.09(3)$ ppm. Para la sección con coordinación al metal aparecen señales en $\delta 166.59$ del átomo de carbono C-1, en $\delta 132.67$ ppm aquello del carbono C-2, en $\delta 48.55$ ppm para C-3, en $\delta 40.94$ ppm la señal del C-4, en $\delta 28.38$ ppm del C-5 y en $\delta 22.07$ ppm una señal traslapada correspondiente al C-6, con respecto a la sección sin la coordinación del metal se observan dos señales correspondientes a los carbonos en el anillo aromático, una en $\delta 146.79$ ppm del C-8 y otra en $\delta 132.67$ ppm del C-7, aparecen señales en $\delta 45.33$ ppm para el átomo de carbono C-9, en $\delta 36.83$ ppm para el C-10, una en $\delta 28.29$ ppm para el carbono C-11 y una señal traslapada en $\delta 22.07$ correspondiente a los carbonos C-12.

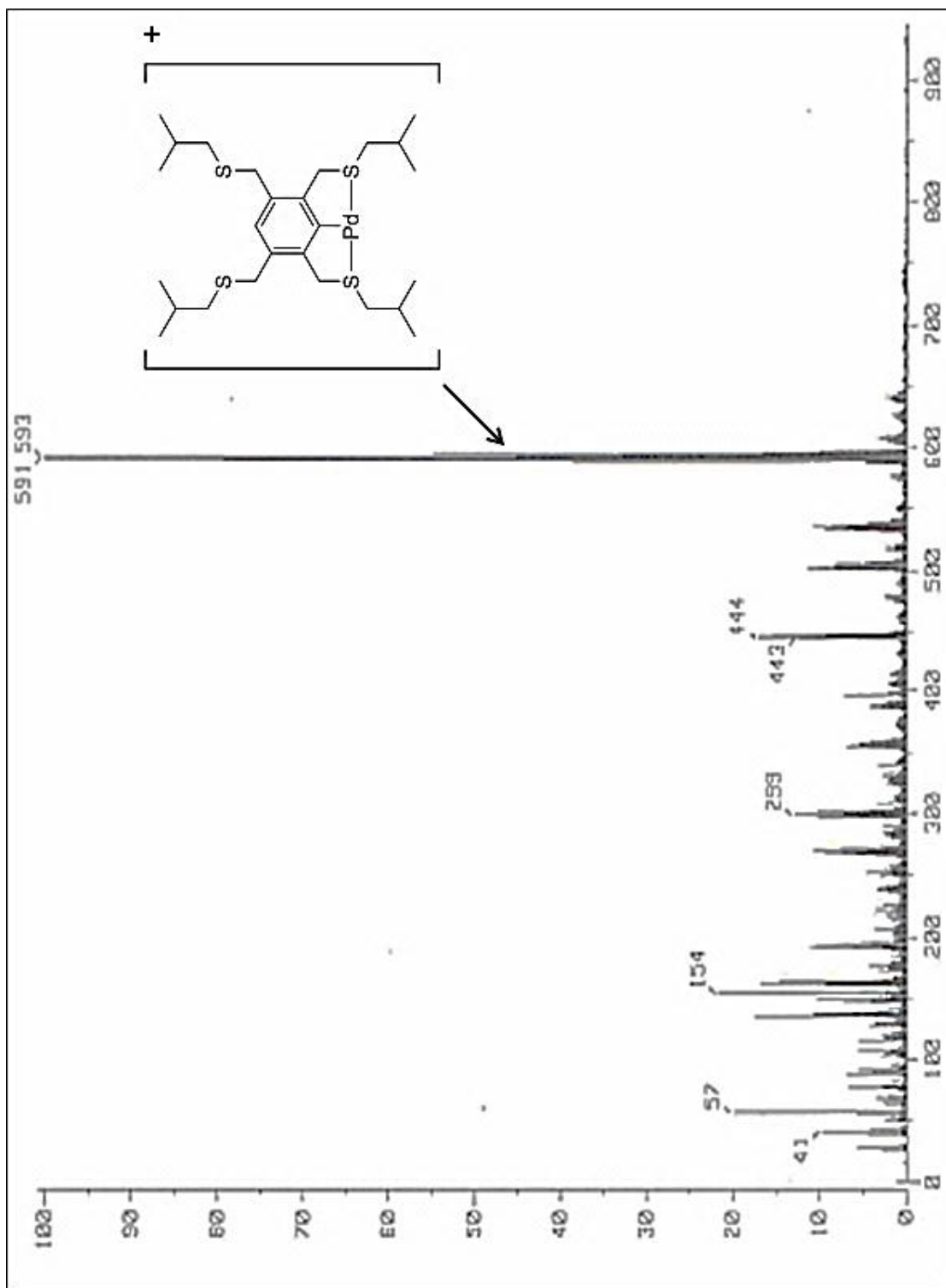


Figura 30.- Espectro de masas (FAB^+) de compuesto $[PdCl\{C_6H-1,2,4,5-(CH_2S^+Bu)_4\}]$ (v).

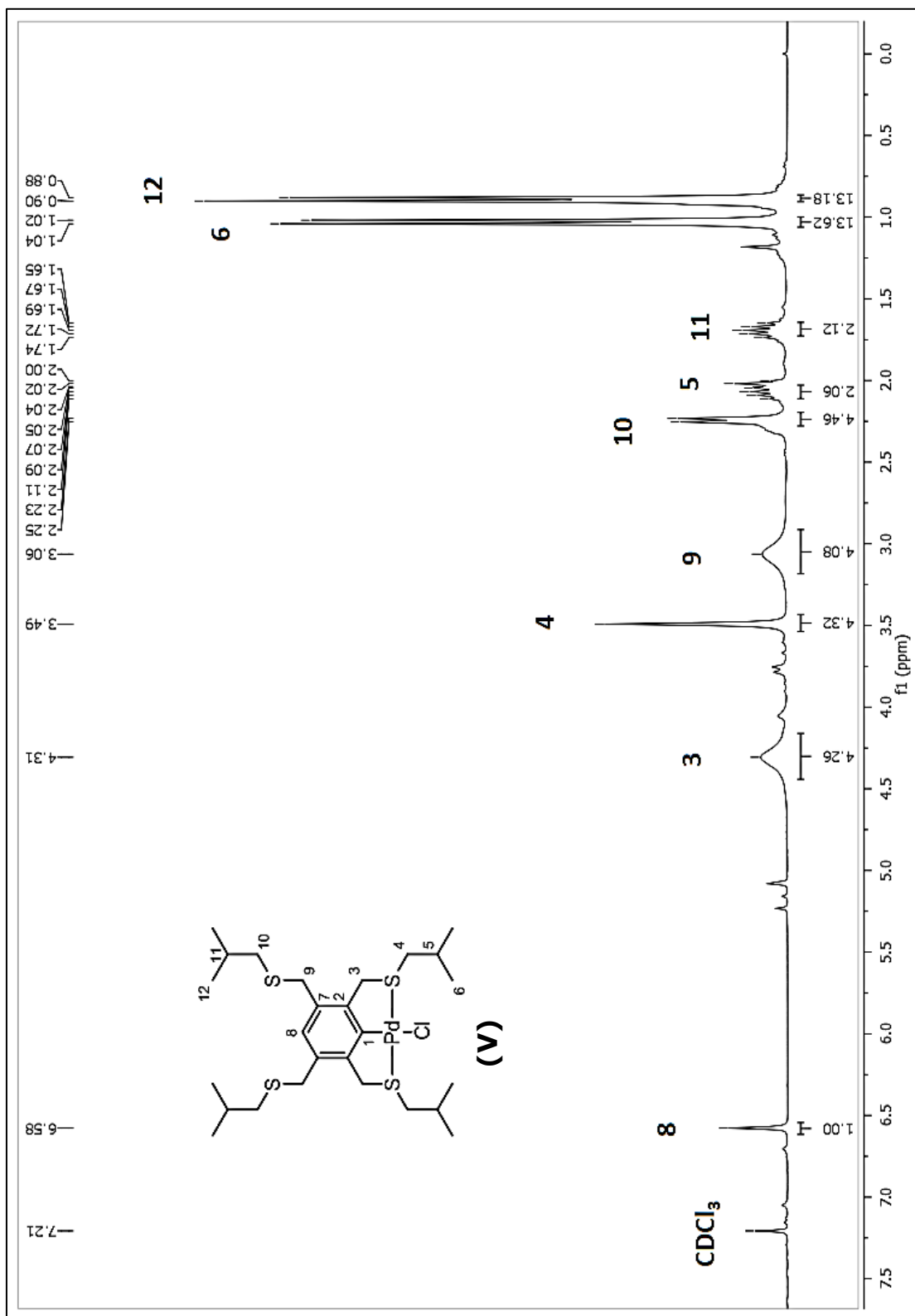


Figura 31.- RMN ^1H de compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^i\text{Bu})_4\}]\text{(V)}$ en CDCl_3 a 300 MHz, T.A.

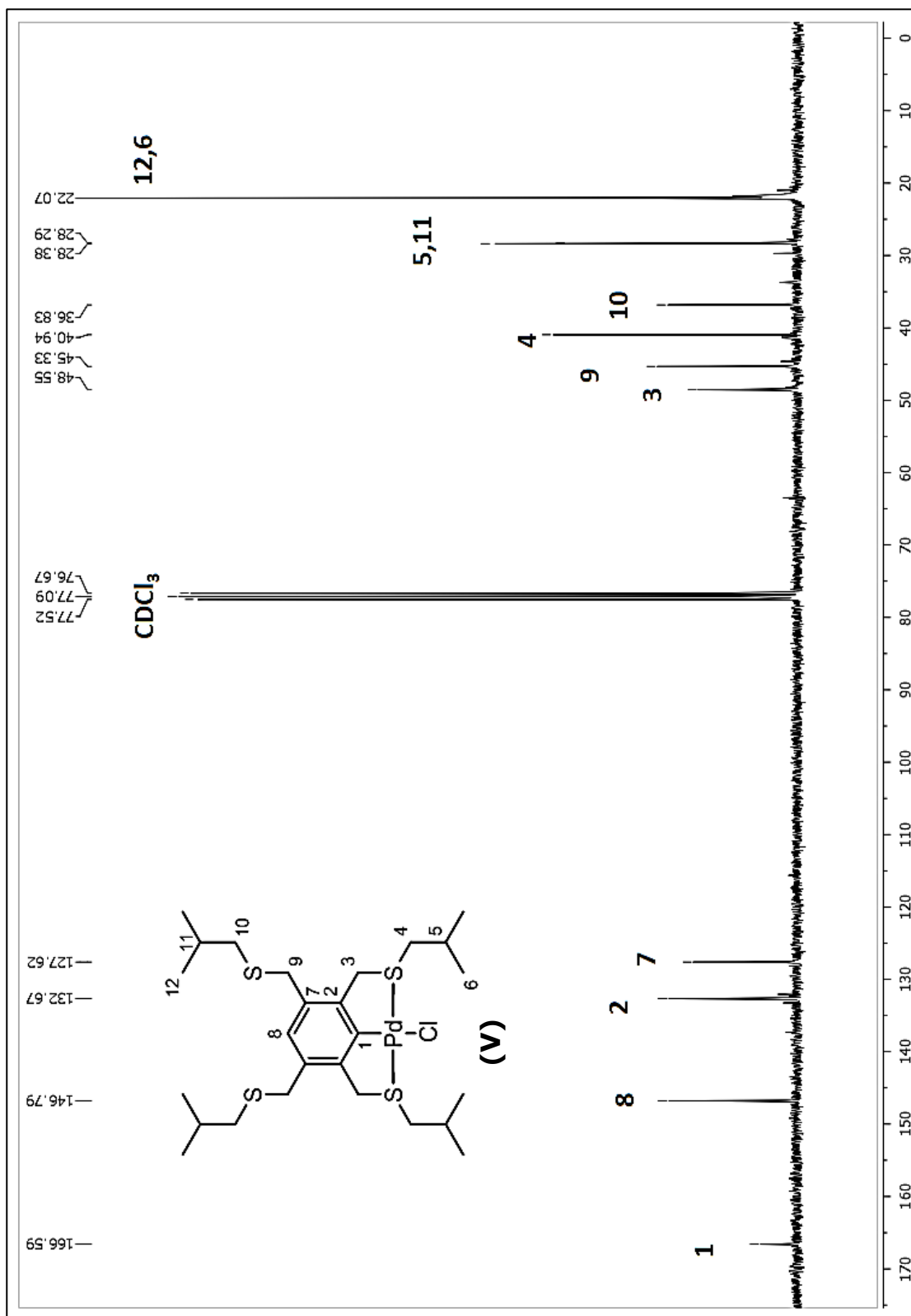


Figura 32.- RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,2,4,5\text{-(CH}_2\text{S}^i\text{Bu)}_4\}]$ **(V)** en CDCl_3 a 75 MHz, T.A.

6. COMPUESTO [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄}] (VI)

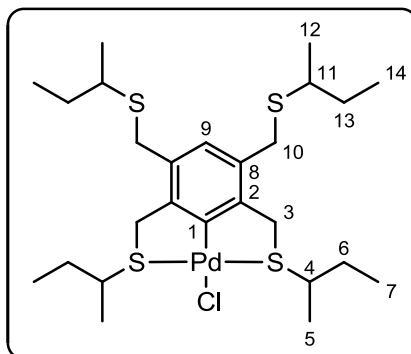


Figura 33.- Compuesto [Pd{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^sBu)₄}] (**VI**).

Rendimiento 63%, sólido de color amarillo claro. Con punto de fusión de 127-128 °C.

RMN de ¹H (CDCl₃/TMS/300MHz), δ: 6.68 (s, 1H), 4.35 (s, 4H), 3.61 (s, 4H), 3.33 (m, 2H), 2.60 (m, 2H, *J*= 6Hz), 1.82 (m, 4H, *J*= 6Hz), 1.62 (d, 6H, *J*= 6Hz), 1.58 (m, 4H, *J*= 6Hz), 1.29 (d, 6H, *J*= 6Hz), 1.09 (t, 6H, *J*= 6Hz), 0.97 (t, 6H, *J*= 6Hz).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃/TMS/75MHz), δ: 163.1, 147.9, 132.1, 127.0, 49.2, 41.5, 34.8, 29.4, 29.2, 29.1, 20.7, 20.4, 12.0, 11.3.

***m/z* (FAB⁺-MS)** 591 [M⁺], calculado:628.11, encontrado: 591.

De manera similar a sus isómeros **IV** y **V**, la masa exacta del complejo es 626.11 g/mol, y se puede observar en el espectro de masas (Figura 31) el ion molecular y el pico base en 591 *m/z* como consecuencia de la pérdida del átomo de cloro.

Por lo anteriormente discutido para los compuestos **IV** y **V** los espectros de ^1H -RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figuras 35 y 36 respectivamente) para **VI** también exhiben más señales que en los espectros anteriores debido tanto al diferente ambiente químico de los protones de la cadena alquílica como a la pérdida de la simetría molecular en consecuencia de la coordinación con el metal (Figuras 19 y 20 respectivamente).

Así pues, en el espectro de ^1H -RMN (Figura 35), además de la señal correspondiente al del disolvente deuterado (CDCl_3) en $\delta 7.29$ ppm, se observa una señal simple en $\delta 6.68$ ppm debido al protón H-9 para el único protón en el anillo aromático, por parte de la coordinación con el centro metálico un singulete en $\delta 4.35$ ppm para el protón H-3, un multiplete en $\delta 3.33$ ppm para el H-4, un quintuplete en $\delta 1.80$ ppm del H-6, un doblete traslapado en $\delta 1.60$ ppm para H-5 y un triplete en $\delta 1.09$ ppm para H-7; con respecto a la parte sin coordinación al metal se observa un singulete en $\delta 3.61$ ppm para los protones H-10, un multiplete en $\delta 2.60$ ppm debido al protón H-11, un quintuplete traslapado en $\delta 1.55$ ppm de para los H-13, un doblete en $\delta 1.27$ ppm de los H-12 y un triplete en $\delta 0.99$ ppm de los protones H-14, con integrales de 1, 4, 2, 4, 6, 6, 4, 2, 4, 6 y 6 respectivamente.

En el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura 36) el comportamiento es similar a lo observado en los compuestos anteriores para los compuestos **IV** y **V** observándose 13 señales. Para la mitad conteniendo al metal se observan señales en $\delta 163.15$ ppm (C-1), en $\delta 147.82$ ppm (C-2), en $\delta 49.24$ ppm (C-3), en $\delta 34.84$ ppm (C-4), en $\delta 29.17$ ppm (C-6), en $\delta 20.75$ ppm (C-5) y una más en $\delta 12.03$ ppm para el C-7; mientras que para la mitad del ligante que no se encuentra coordinado al metal se

observan señales en $\delta 132.09$ ppm (C-9), en $\delta 127.02$ ppm (C-8), en $\delta 41.49$ ppm (C-10), en $\delta 29.43$ ppm (C-13), en $\delta 29.13$ ppm (C-11), en $\delta 20.42$ ppm (C-12) y finalmente en $\delta 11.30$ ppm para el átomo de carbono C-14.

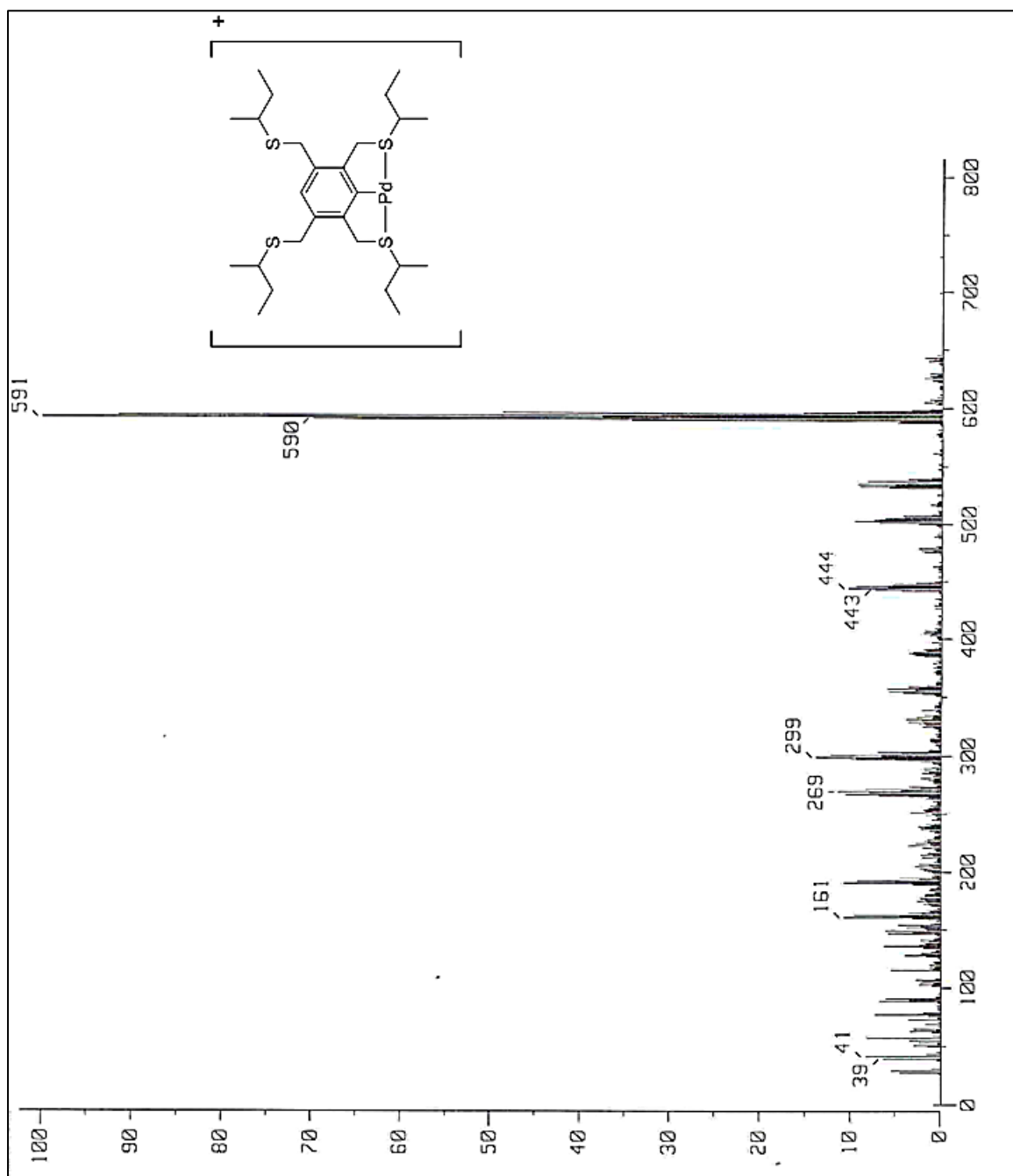


Figura 34.-Espectro de masas (FAB⁺) de compuesto [Pd{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^{Bu})₄}]**(VI)**.

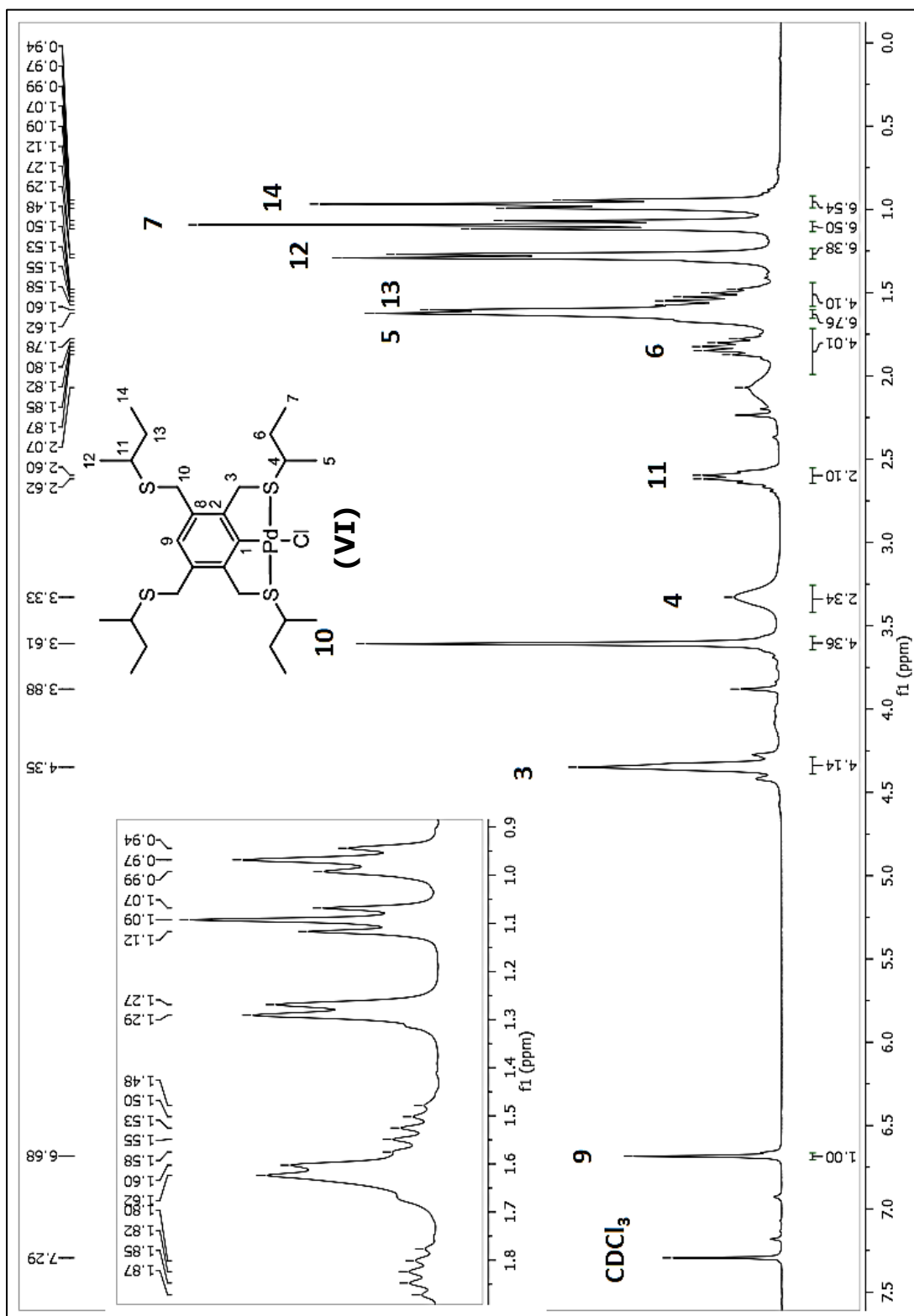


Figura 35.-RMN ¹H de compuesto [Pd{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] (**VI**) en CDCl₃ a 300 MHz, T.A.

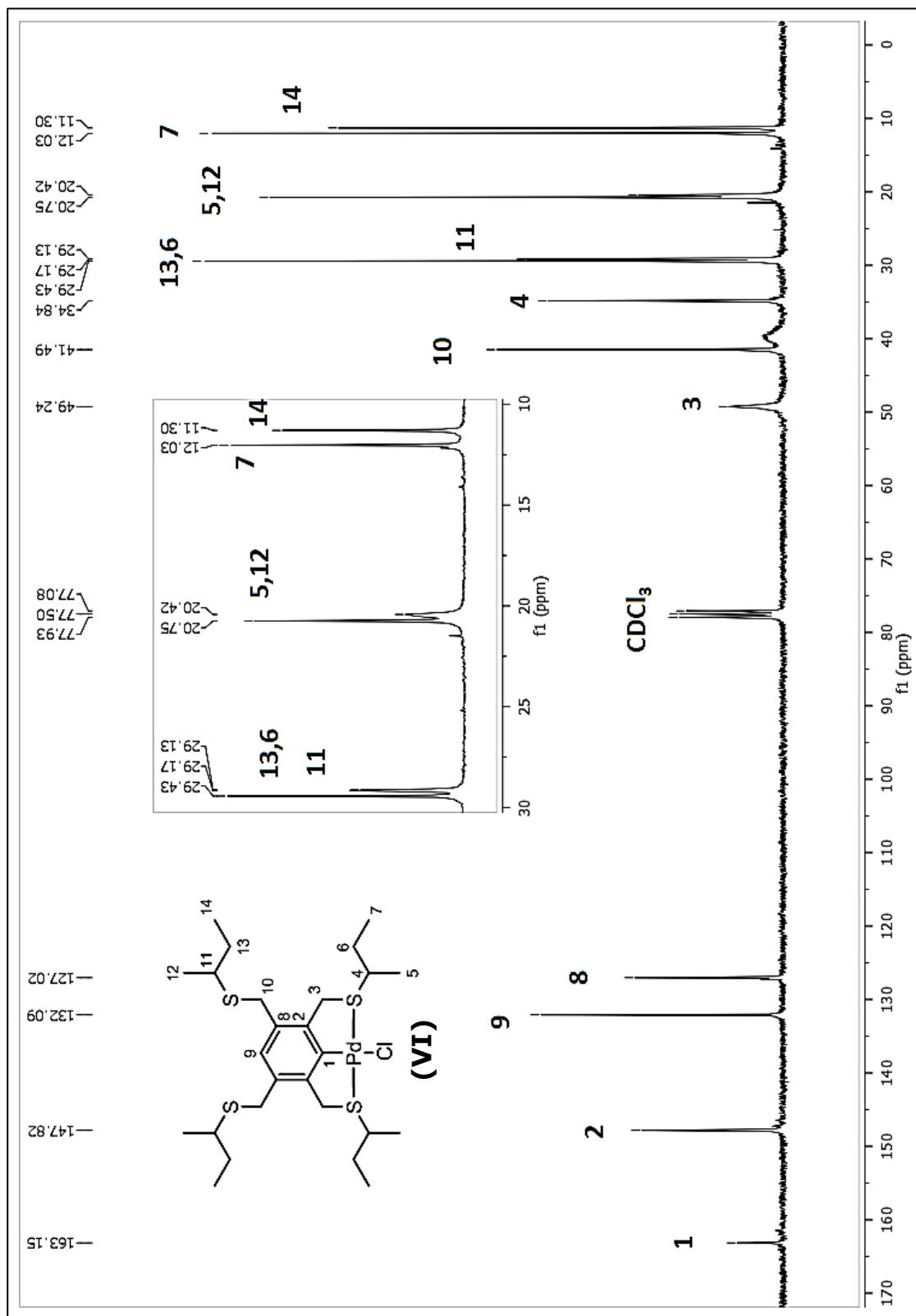
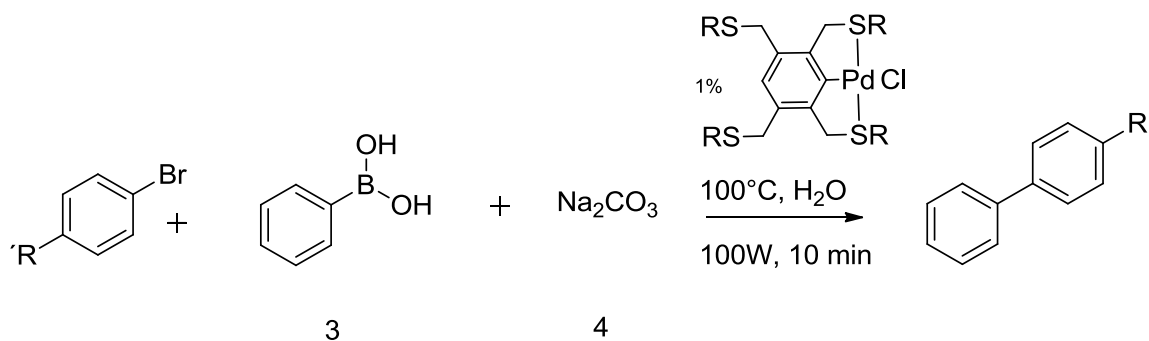


Figura 36.-RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de compuesto $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4\}]$ (**VI**) en CDCl_3 a 75 MHz, T.A.

CAPÍTULO IV. EVALUACIÓN CATALÍTICA

CAPÍTULO IV. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Con la finalidad de hacer una comparación entre dos de los complejos tipo pinza-SCS de Pd(II) sintetizados (**IV** y **V**), se realizan 6 experimentos de catálisis en la reacción de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura con bromobencenos *para*-sustituidos con las condiciones de reacción descritas en la Figura 37.



Equivalentes: 1 1.3 2

Figura 37.- Condiciones de reacción para la reacción de acoplamientos C-C tipo Suzuki-Miyaura.

En donde:

R'	$\sigma_p^{[2]}$
-NH ₂	-0.66
-Me	-0.17
-H	0
-CHO	0.42
-COMe	0.5
-CN	0.66

Tabla 3.- Sustituyentes en los *para*-bromobencenos utilizados con sus correspondientes valores de parámetro de Hammett.

Dichas condiciones se escogieron después de llevar a cabo varios experimentos variando la base, así como los equivalentes de cada reactivo, siendo las anteriores en donde se observó el mejor porcentaje de conversión para ambos catalizadores.

En la Tabla 5 se presentan los porcentajes de conversión obtenidos para cada bromobenceno *para*-sustituído, en la parte anexa se pueden consultar los espectros de RMN ^1H teóricos y los obtenidos experimentalmente para cada producto de reacción de acoplamiento cruzado C-C con cada catalizador.

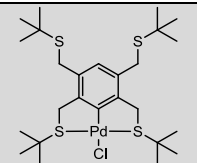
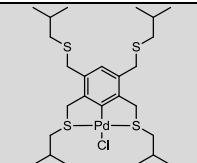
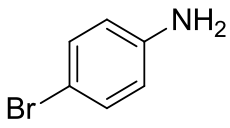
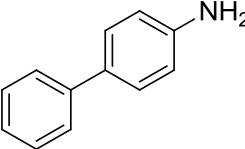
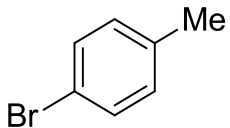
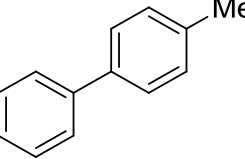
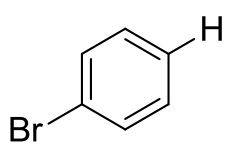
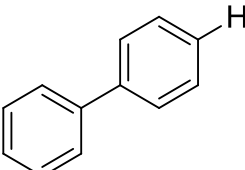
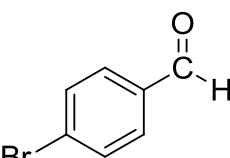
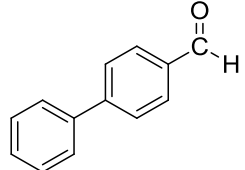
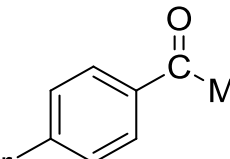
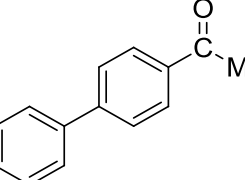
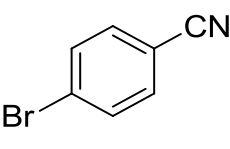
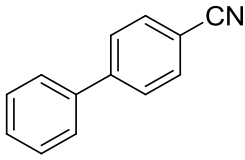
Catalizador utilizado:			
<i>para</i> -bromobenceno	Producto	% Conversión	% Conversión
		>99 %	86.4 %
		85 %	46.4 %
		95 %	>99 %
		>99 %	>99 %
		91 %	<1 %
		90 %	>99 %

Tabla 5.- Porcentaje de conversión alcanzado para cada bromobenceno *para*-sustituído de acuerdo al catalizador utilizado.

Los porcentajes de conversión son altos pero no siguen la tendencia esperada (Sección 1.3) en la cual se especifica que en presencia de grupos electroattractores los porcentajes de conversión deberán ser mayores (i.e: siguen una tendencia de crecimiento de acuerdo a los parámetros de Hammett) (Figura 38). Esto puede deberse a que dicho parámetro sólo considera el efecto inductivo del sustituyente y en algunos casos también existe el efecto resonante, o bien razones más sencillas como problemas en el proceso de aislamiento y cuantificación de los productos de reacción.

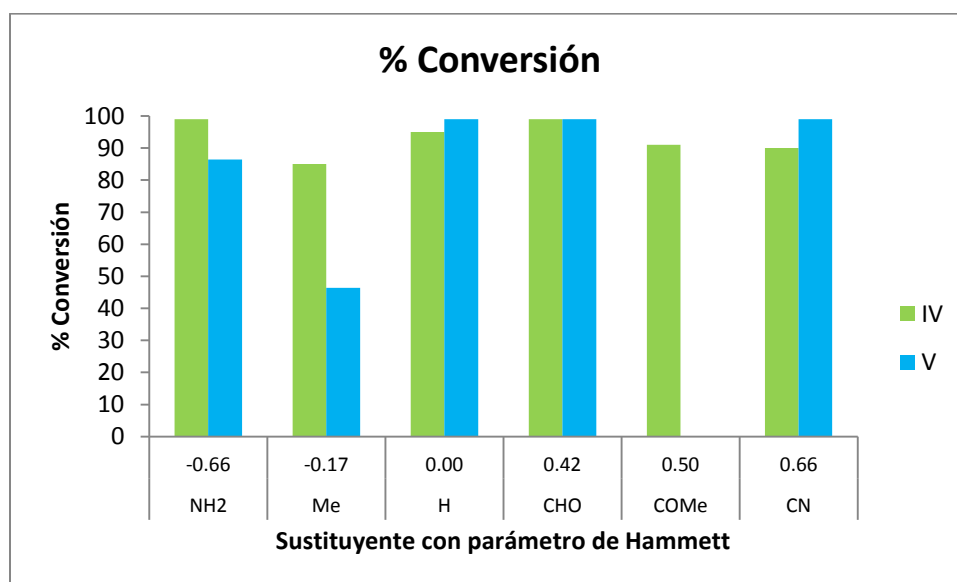
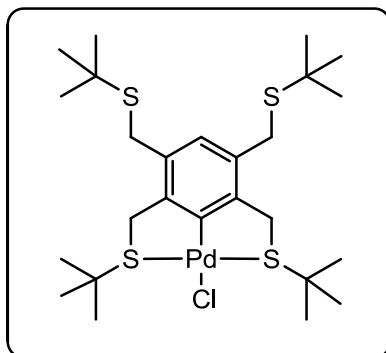


Figura 38.-Gráfico de comparación de catalizadores.

CONCLUSIONES

Fue posible efectuar la síntesis y caracterización de los compuestos propuestos, en función de las metodologías de síntesis presentadas. Haciendo notoria la diferencia observada en los experimentos de RMN en las que fue posible observar diferencias significativas para cada isómero en presencia y ausencia de la coordinación con el centro metálico.

Los complejos sintetizados resultaron ser estables en condiciones atmosféricas durante la síntesis, manipulación y para la evaluación de la actividad catalítica donde resultó ser un catalizador más eficiente el compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}-1,2,4,5-(\text{CH}_2\text{S}^t\text{Bu})_4\}](\mathbf{IV})$.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- A. de Meijere, *Fine Feathers Make Fine Birds-The Heck Reaction in Modern Garb*, *Angew. Chem., Ed. Engl.*, **(1994)**, 33, 2379.
- 2.- S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Recent applications of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis*, *Tetrahedron* **(2002)**, 58, 9633.
- 3.- A. Kumar, G. K. Rao, A.K. Singh, *Organochalcogen ligands and their palladium(II) complexes: Synthesis to catalytic activity for Heck coupling*. Royal Soc. Chem. RSC Advances **(2012)**.
- 4.- P.T. Anastas, J.C Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 2^a ed., USA, **(2000)**, 152 páginas.
- 5.-R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley VCH, Alemania, 1^a ed., **(2007)**, 448 páginas.
- 6.- D. Adam, *Microwave chemistry: Out of the kitchen*, *Nature* **(2003)**, 421,571.
- 7.- R. Geyde, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisiera, L. Laberge, J. Rousell, *The use of microwave ovens for rapid organic synthesis*, *Tetrahedron Lett.* **(1986)**, 27, 279.
- 8.- C.O. Kappe, *Controlled Microwave in Modern Organic Synthesis*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **(2004)**, 43, 6520.
- 9.-A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, 3^a ed, Alemania, **(2002)**, 499 páginas.

- 10.- D.V. Stass, J.R. Woodward, C.R. Timmel, P.J. Hore, K.A. McLauchlan, *Radiofrequency magnetic field effects on chemical reaction yields*, Chem. Phys. Lett., **(2000)**, 329, 15.
- 11.- B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews NC, **(2002)**.
- 12.- F. Langa, P. de la Cruz, A. de la Hoz, A. Díaz-Ortíz, E. Díez-Barra, *Microwave irradiation: more than just a method for accelerating reactions*, Contemp. Org. Synth., **(1997)**, 4, 373.
- 13.- N. Miyaura, *Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide (Topics in Current Chemistry)*, Springer, 1^a ed., Alemania, **(2002)**, 258 páginas.
- 14.- N.J. Whitcombe, K.K. Hii, S.E. Gibson, *Advances in the Heck chemistry of aryl bromides and chlorides*, Tetrahedron, **(2001)**, 57, 7449.
- 15.- A.M. Trzeciak, J.J. Ziolkowski, *Structural and Mechanistic studies of Pd-catalyzed C-C bond formation: The case of carbonylation and Heck reaction*, Coord. Chem. Rev., **(2005)**, 249, 2308.
- 16.- Q. Yao, E.P. Kinney, C. Zheng, *Selenium-ligated palladium(II) complexes as highly active catalyst for carbon-carbon coupling reactions: the Heck reaction*, Org. Lett., **(2004)**, 17, 2997.
- 17.- J. Dupont, M. Pfeffer, *Palladacycles*, Wiley-VCH, 1^a ed., Alemania, **(2008)**, 417 páginas.
- 18.- M. Mazzeo, M. Lamberti, A. Massa, A. Scettri, C. Pellicchia, J.C. Peters, *Phosphido Pincer Complexes of Palladium as New Efficient Catalyst for Allylation of Aldehydes*, Organometallics, **(2008)**, 27, 5741.
- 19.-D. Morales-Morales, C.M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, 1^a ed., Holanda, **(2007)**, 450 páginas.

- 20.-A. Baber, R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, S. J. Coles, M. F. Haddow, M. B. Hursthouse, *Chiral palladium bis(phosphite) PCP-pincer complexes via ligand C-H activation*, Chem. Commun. **(2006)**, 3880.
- 21.- R.B. Bedford, S.M. Draper, P.N.Scully, S.L. Welch, *Palladium bis(phospinite) 'PCP'- Pincer complexes and their application as catalyst in the Suzuki reaction*. *New J. Chem*, **(2000)**, 24, 745.
- 22.- A.B. Dounay, L.E. Overman, *The asymmetric intramolecular Heck reaction in natural product total synthesis*. Chem. Rev. **(2003)**, 103, 2945.
- 23.-P. Lloyd-Williams; E. Giralt, *Atropisomerism, biphenyls and the Suzuki coupling: peptide antibiotics*, Chem. Soc. Rev. **(2001)**, 30, 145.
- 24.- F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, 1^a ed., Alemania, **(1998)**, 518 páginas.
- 25.- S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Recent applications of the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis*, Tetrahedron, **(2002)**, 58, 9633.
- 26.- A. Suzuki, *Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles*, J. Organomet. Chem. **(1999)**, 576, 147.
- 27.-N. Miyaura, *Advances in Metal-Organic Chemistry*; Libeskind, L. S., Ed.; JAI Press London, **(1998)**, 6, 187.
- 28.- S. P. Stanforth, *Catalytic cross-coupling reactions in biaryl synthesis*, Tetrahedron, **(1998)**, 54, 263.
- 29.- A. Suzuki, *Organoboron compounds in new synthetic reactions*, Pure & Appl. Chem. **(1985)**, 57, 1749.

- 30.- L.S.Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Sciences Books, Mill Valley, Ca, **(1994)**, 350 páginas.
- 31.-A. Gillie,J.K.Stille,,*Mechanism of 1,1-reductive elimination from palladium*, J. Am. Chem. Soc.**(1980)**, 102, 4933.
- 32.- A. Yamamoto, R.Kakino,I. Shimizu, *Synthesis of Trifluoromethyl Ketones by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Phenyl Trifluoroacetate with Organoboron Compounds* , Chem. Soc. Jpn. **(2001)**, 371.
- 33.- A. Aliprantis, J. Canary, *Observation of Catalytic Intermediates in the Suzuki reaction by Electrospray Mass Spectrometry*, J. Am. Chem. Soc. **(1994)**, 116,6985.
- 34.- A.Fini, A. Breccia, *Chemistry by microwaves*, Pure Appl. Chem., **(1990)**, 71, 573.
- 35.- N. E. Leadbeater, M. Marco,., *Ligand-Free Palladium Catalysis of the Suzuki Reaction in Water Using microwave Heating*, Org. Lett. **(2002)**, 4, 2973.
- 36.- N. Miyaura, A. Suzuki, *Palladium-Catalyzed Cross.Coupling Reactions of Organoboron Compounds*, Chem. Rev. **(1995)**, 95, 2457.
- 37.- S.R. Narahari, B. R. Reguri, R. Redamala, *Eco-Friendly Synthesis of 3-(Benzo[d] Thiazol-2-yl)-2-methyl-5-arylthiazolidin-4-ones. Devoid of Solvent and Catalyst*. Pharmanest, **(2012)**, 5, 333.
- 38.- S.J. Loeb, G. K. Shimizu, J.A. Wisner, *Mono-versus Dipalladation of the Durene-Based Tetrathioether Ligand 1,2,4,5-(tBuSCH₂)₄C₆H₂. Structures of [PdCl((tBuSCH₂)₄C₆H)]and [Pd₂((tBuSCH₂)₄C₆)(MeCN)₂][BF₄]₂*, Organometallics, **(1998)**, 17, 2324.

- 39.- C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance Field Parameters*, Chem. Rev., **(1991)**, 91, 165.
- 40.-H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A.Nudelman, *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*, J. Org. Chem., **(1997)**, 62, 7512.
- 41.-G.R.Fulmer, A.J.Miller, N.H.Sherden, H.E.Gottlieb, *NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist*, Organometallics, **(2010)**, 29, 2176.
- 42.- C. J. Mathews, P.J Smith, T. Welton, *Novel palladium imidazole catalysts for Suzuki cross coupling reactions*. J. Mol. Catal. A: Chemical, **(2003)**, 206, 77.
- 43.- (a) P. M. Pihko, *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, **(2009)**. (b) G. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, **(2001)**.
- 44.- Mercury, Crystal Structure Visualization Version Mercury 2.3 (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>).
- 45.- PLATON is designed as a Multipurpose Crystallographic Tool. (C) 1980-2011 Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands. A. L. Spek, Acta Cryst., **(2009)**, D65, 148.
- 46.- *DIAMOND*, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Alemania, **(2006)**.
- 47.-L.P. Hammett, *The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*. J. Am. Chem. Soc., **(1937)**, 59, 96.

- 48.- C. Hansch, A. Leo, R.W. Taft, *A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters*. Chem. Rev, **(1991)**, 91, 165.
- 49.-Y. Hatanaka; T. Hiyama, *Cross-coupling of organosilanes with organic halides mediated by a palladium catalyst and tris(diethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate*, J. Org. Chem.**(1988)**, 53, 918.
- 50.-R. F. Heck; Jr. Nolley, *Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides* .J. Org. Chem.**(1972)**, 37, 2320.
- 51.-K. Sonogashira, *Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp^2 -carbon halides* ,J. Organomet. Chem.**(2002)**, 653, 46.
- 52.-J.F. Hartwig, *Approaches to catalyst discovery. New carbon-heteroatom and carbon-carbon bond formation*, Pure Appl. Chem,**(1999)**, 71, 1416.
- 53.- E. Mieczynska, A.M. Trzeciak, *Selective Heck Arylation of Cyclohexene with Homogeneous and Heterogeneous Palladium Catalysts*, Molecules, **(2010)**, 15, 2166.54.-
- 54.- L.Qun-Li, T. Jian-Ping, L. Zhi-Fu, N. Wen-Hui , X. Dong-Rong, *Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl Iodides, Bromides, and Chlorides Catalyzed by Bis(thiazole) Pincer Palladium Complexes*, J. Org. Chem. **(2012)**, 77, 8332.
- 55.- D. Perrin, W. L. F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals or Reagents*, Pergamon Press, 3^a ed., Reino Unido, **(1998)**, 743 páginas.

1. PARTE EXPERIMENTAL

- **Material y reactivos**

Para la síntesis de los compuestos se utilizaron matraces bola de vidrio PYREX secados previamente en la estufa en conjunto con una barra magnética, trampas para rotavapor y para la purificación columnas cromatográficas. Para las reacciones de catálisis se utilizan tubos para microondas con barras de agitación y embudos de separación de 50mL. Además de material complementario como embudos de vidrio con filtro poroso fibra de vidrio, adaptadores, capilares, matraces Erlenmeyer, placas para cromatografía, pipetas, jeringas de plástico, jeringas de teflón y septums.

Todos los disolventes empleados fueron grado reactivo, acetato de etilo, hexano, acetonitrilo, THF y cloruro de metileno se adquirieron comercialmente de J.T Baker. El THF fue purificado, secado y destilado de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura^[55]. Los disolventes deuterados empleados para RMN , así como los alquiltioles, acetato de sodio, carbonato de sodio, hidruro de sodio, cloruro de paladio(II), sulfato de sodio, ácido fenil borónico y los bromobenzenos *para*-sustituídos se obtuvieron comercialmente de Sigma Aldrich (Fluka) (Tabla A1). El 1,2,3,4 tetrakis(bromometil)benzeno se adquirió de Acros Organics.

La purificación de los productos por medio de cromatografía en columna se realizó utilizando columnas empacadas con gel de sílice Merck-60 malla 230-400nm. El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo por medio de cromatografía en capa fina con cromatoplasas comerciales de gel de sílice 60 de MACHEREY-NAGEL con nombre de DC-Fertigfolien Alugram Xtra SIL G/U utilizando una lámpara de luz UV ó vainillina para su revelado.

Reactivo	Procedencia	Lote	Pureza
4- bromofenol	Aldrich	B75808	99 %
4-bromoacetofenona	Fluka	124771031206137	98 %
4-bromobezonitrilo	Fluka	16380	98 %
4-bromotolueno	Fluka	18510	98 %
Bromobenceno	Aldrich	B57702	99 %
4-bromobenzaldehído	Aldrich	B57400	99 %
4-bromoanilina	Aldrich	MKBC5722V	97 %
Cloruro de Paladio(II)	Aldrich	0550CC	99.9 %
1,2,4,5 tetrakis(bromometil)benceno	Acros Organics	370920250	95 %
2-metil-1-propanotiol	Aldrich	31696EJ	92 %
1-bromo-4-nitrobenceno	Fluka	17720	98 %
Acetona-d ₆	Aldrich	MKBK6832V	99.9%
Cloroformo-d	Aldrich	01305KJ	99.8%
NaH	Aldrich		95%
Ácido Fenil borónico	Aldrich	06620EJ	95%

Tabla A1.- Datos de reactivos utilizados.

- **Instrumentos**

Se utilizó una balanza analítica OHAUS modelo EXPLORER PRO de precisión de 0.0001 g, microscopio LEICA MZ6 y para las reacciones de catálisis un microondas CEM Discover acoplado a un brazo mecánico CEM Explorer. Para evaporar el disolvente se utilizó un rotavapor BÜCHI R-114 con un baño de agua BÜCHI B480.

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C se realizaron en un equipo BRUKER AVANCE III 300 en disolventes deuterados. Los espectros de masas FAB^+ se realizaron con ionización por Bombardeo de Átomos Rápidos positivos (FAB^+) (Xenon a 3keV) en un espectrofotómetro Jeol JMS-SX102A en voltaje de 10kV.

- **Procedimiento general de la reacción para la síntesis de los ligantes (I), (II) y (III).**

En un matraz provisto de una barra de agitación magnética y bajo atmósfera de N_2 se adicionan 0.235g (9.8 mmol) de NaH y 30 mL de THF seco, recién destilado; el matraz de reacción se coloca en un baño de hielo y se adiciona lentamente 1 mL (8.9 mmol) del tiol correspondiente. Después de 30 minutos, se adiciona 1g (2.22 mmol) del tetrabromodureno disuelto en 10mL de THF seco. Después de 3 horas de reacción con la finalidad de eliminar los remanentes sólidos el crudo de reacción se filtra sobre una capa de celita a vacío, el disolvente se concentra en un rotavapor y el crudo se purifica por cromatografía en columna.

- **Procedimiento de síntesis del complejo bis(acetonitrilo) dicloropaladio(II)**

En un matraz provisto de un agitador magnético se coloca 1g (5.7 mmol) de cloruro de paladio(II) y 50 mL de acetonitrilo grado reactivo.

La mezcla de reacción se somete a reflujo ($\sim 80^{\circ}\text{C}$). Una vez finalizada la reacción se obtiene un precipitado amarillo canario, se filtra y se seca.

- **Procedimiento general para la reacción de síntesis de los complejos IV, V y VI.**

En un matraz provisto de un agitador magnético se adicionan 1g (2.053 mmol) del ligante puro adicionando, 0.337g (4.1 mmol) de acetato de sodio, 0.637 g (2.46 mmol) de bis(acetonitrilo) dicloropaladio(II) y 30 mL de acetonitrilo. La mezcla de reacción se calienta a reflujo por 8 horas. Se concentra a presión reducida y se purifica por cromatografía en columna utilizando como eluyente hexano/AcOEt (3:1).

- **Procedimiento general de la reacción de acoplamiento S-M.
Evaluación catalítica**

En un tubo de catálisis para microondas provisto de una barra de agitación magnética, se colocaron: 0.0744 g (0.516 mmol) de ácido fenilborónico, 0.099g (0.937 mmol) de carbonato de sodio, 0.003g (0.00479 mmol) de catalizador, 5mL de agua como disolvente y 0.0867g (0.469 mmol) del bromobenceno *para*-sustituído. El tubo tapado se coloca en el microondas por 10 minutos a 100°C, a una potencia de 100W en secuencia de pulsos. Al finalizar la reacción se extrae con acetato de etilo (10 mL x 3), la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio, se filtra, se concentra y se analiza por RMN-¹H.

2. ESPECTROS DE CATÁLISIS

- [1,1-bifenil]amina

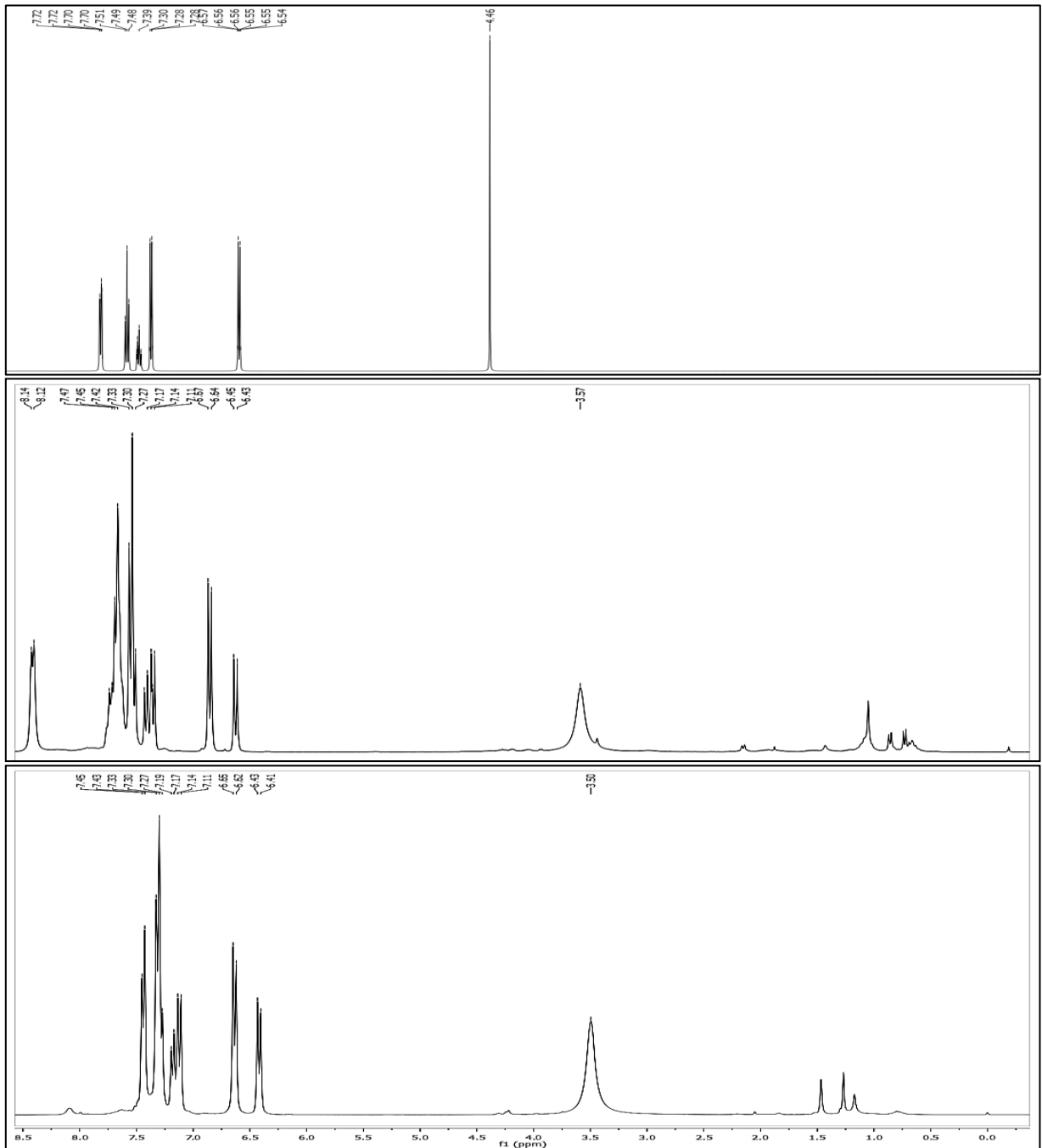
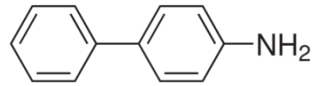


Figura A1.- RMN ^1H de [1,1-bifenil]amina en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**.

- Bifenilo

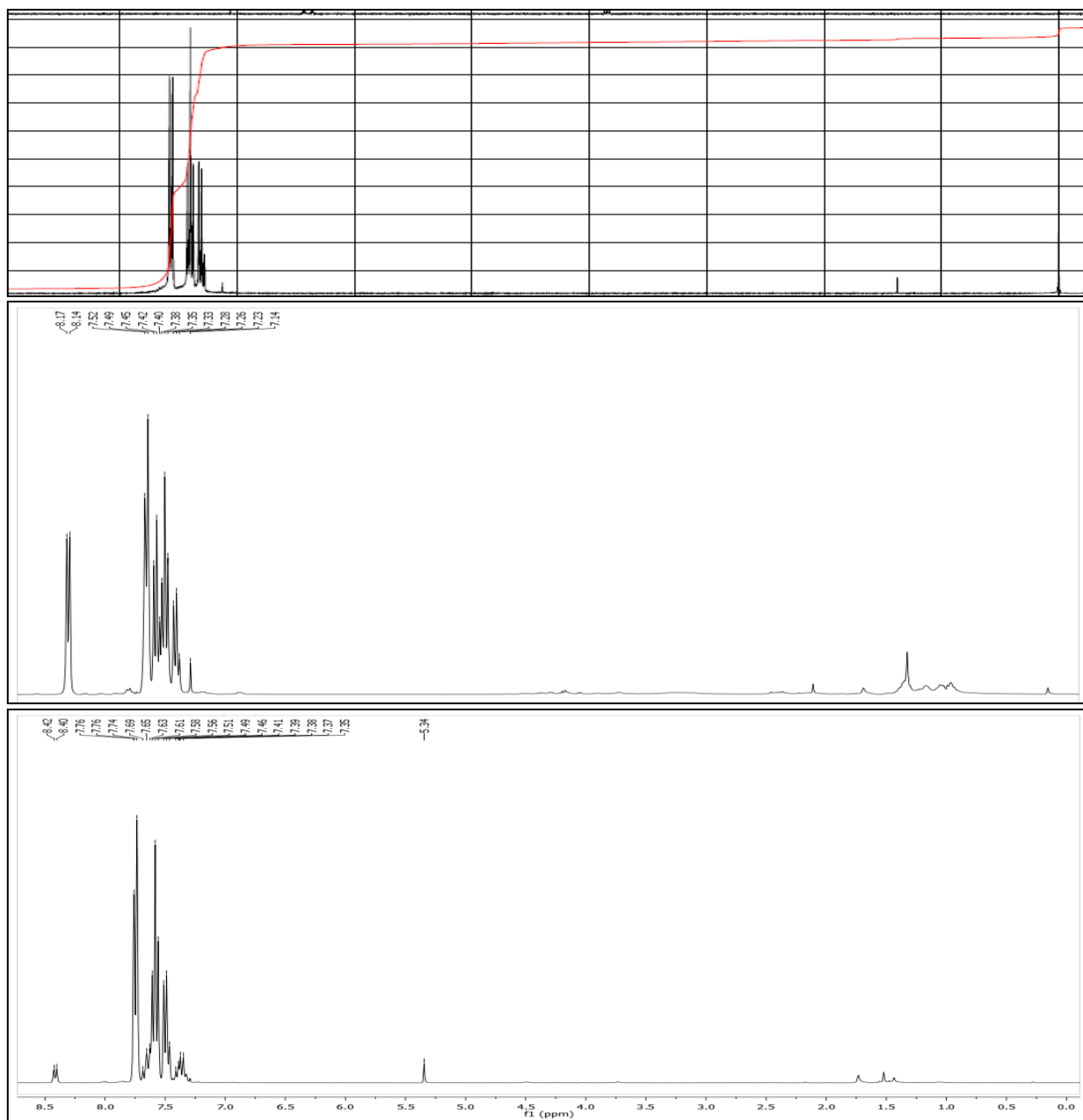
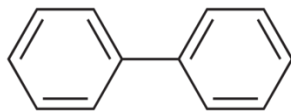


Figura A3.- RMN ^1H de bifenilo en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**.

- **Bifenil-4-carboxaldehído**

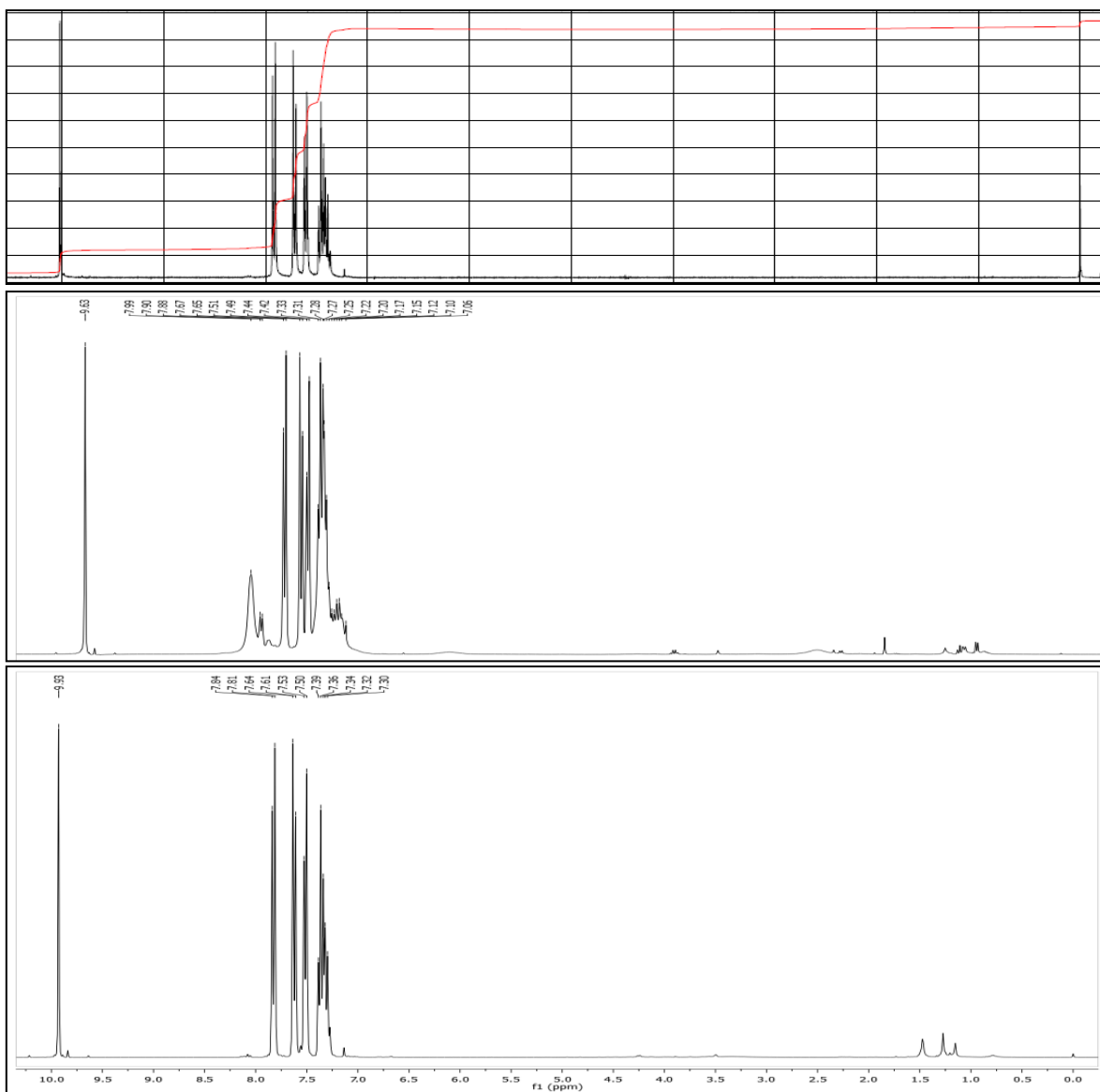
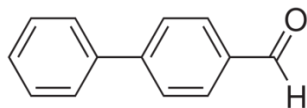


Figura A4.- RMN ^1H de bifenil-4-carboxaldehído en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**.

- 4-acetilbifenilo

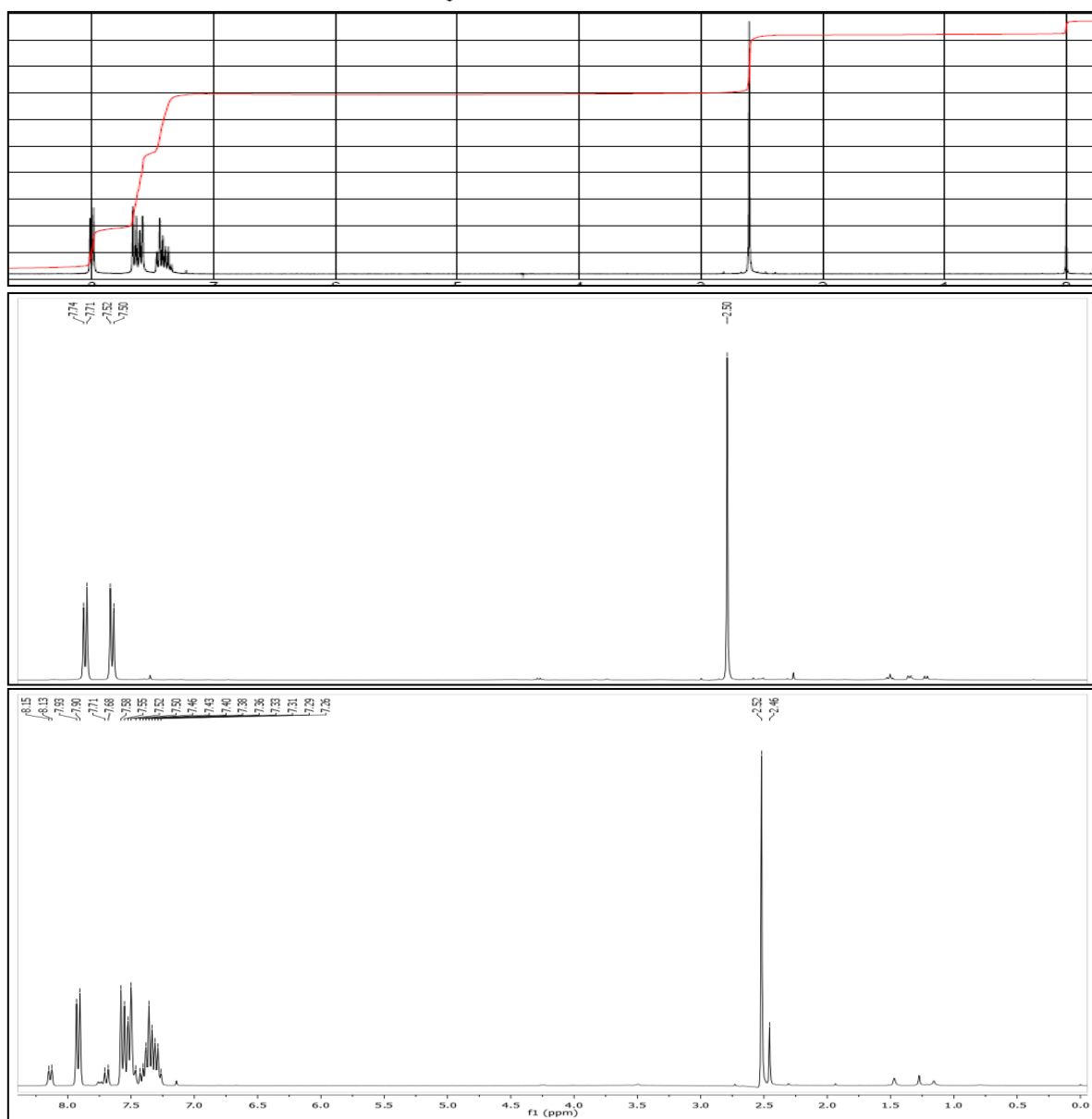
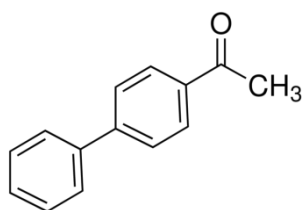


Figura A5.- RMN ^1H de 4-acetil-bifenilo en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **IV** c) catalizador **V**.

- **4-feniltolueno**

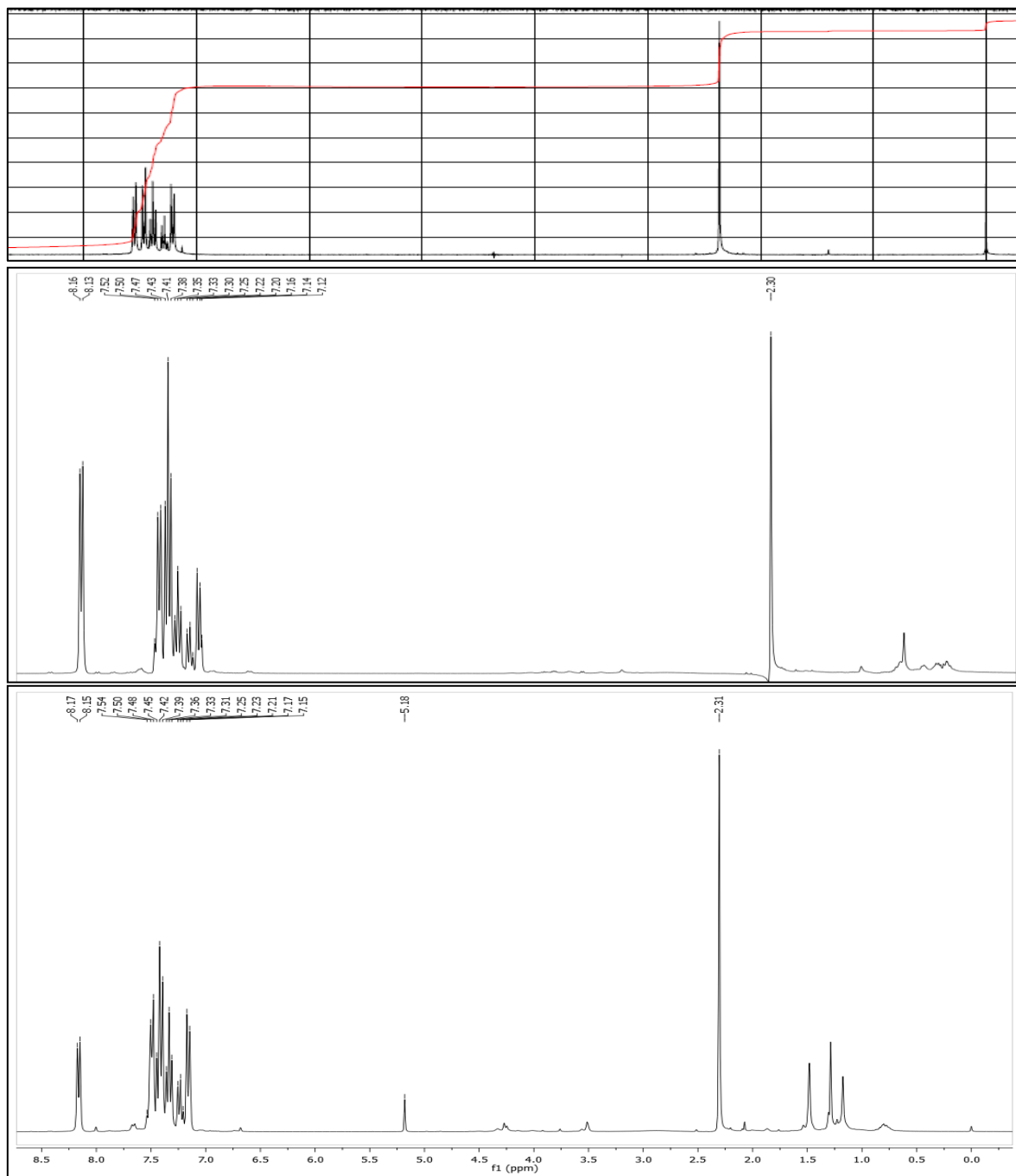
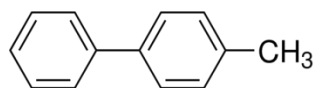


Figura A6.- RMN ^1H de 4-feniltolueno en CDCl_3 : a) teórico y experimentales utilizando b) catalizador **VI** c) catalizador **V**.

3.DATOS CRISTALOGRAFICOS

Table 1. Crystal data and structure refinement for [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄] (I).

Identification code	[C ₆ H ₂ -1,2,4,5-(CH ₂ S ^t Bu) ₄] (I).	
Empirical formula	C13 H23 S2	
Formula weight	243.43	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.2788(3) Å	∠ = 96.172(4)°.
	b = 10.2378(5) Å	∠ = 104.836(4)°.
	c = 11.8653(6) Å	∠ = 98.184(4)°.
Volume	721.47(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.121 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.340 mm ⁻¹	
F(000)	266	
Theta range for data collection	3.39 to 26.05°.	
Index ranges	-7<=h<=7, -12<=k<=12, -14<=l<=14	
Reflections collected	14596	
Independent reflections	2861 [R(int) = 0.0281]	
Completeness to theta = 26.05°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2861 / 0 / 142	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0266, wR2 = 0.0629	
R indices (all data)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0659	
Largest diff. peak and hole	0.250 and -0.180 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for eve-25i. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C (1)	3245 (2)	4152 (1)	4204 (1)	18 (1)
C (2)	5034 (2)	4715 (1)	3820 (1)	18 (1)
C (3)	3165 (2)	4423 (1)	5365 (1)	17 (1)
C (4)	1128 (2)	3812 (1)	5698 (1)	21 (1)
C (5)	5010 (2)	4374 (1)	2550 (1)	22 (1)
C (6)	6486 (2)	2749 (1)	873 (1)	22 (1)
C (7)	4114 (3)	2425 (2)	55 (1)	33 (1)
C (8)	7695 (3)	1571 (2)	753 (1)	34 (1)
C (9)	7798 (3)	3996 (2)	609 (1)	32 (1)
C (10)	-1173 (2)	1692 (1)	6531 (1)	20 (1)
C (11)	-1007 (3)	308 (2)	6878 (2)	36 (1)
C (12)	-1557 (3)	2619 (2)	7526 (1)	29 (1)
C (13)	-3053 (2)	1601 (2)	5407 (1)	26 (1)
S (1)	6429 (1)	2952 (1)	2423 (1)	22 (1)
S (2)	1571 (1)	2274 (1)	6290 (1)	21 (1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [C₆H₂-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄] (I).

C (1) -C (2)	1.3904 (18)
C (1) -C (3)	1.3908 (18)
C (1) -H (1)	0.9500
C (2) -C (3) #1	1.4021 (18)
C (2) -C (5)	1.5057 (18)
C (3) -C (2) #1	1.4021 (18)
C (3) -C (4)	1.5062 (17)
C (4) -S (2)	1.8201 (13)
C (4) -H (4A)	0.9900
C (4) -H (4B)	0.9900
C (5) -S (1)	1.8237 (13)
C (5) -H (5A)	0.9900
C (5) -H (5B)	0.9900
C (6) -C (7)	1.523 (2)
C (6) -C (9)	1.5254 (19)
C (6) -C (8)	1.5261 (19)
C (6) -S (1)	1.8385 (13)
C (7) -H (7A)	0.9800
C (7) -H (7B)	0.9800
C (7) -H (7C)	0.9800
C (8) -H (8A)	0.9800
C (8) -H (8B)	0.9800
C (8) -H (8C)	0.9800
C (9) -H (9A)	0.9800
C (9) -H (9B)	0.9800
C (9) -H (9C)	0.9800
C (10) -C (13)	1.5222 (19)
C (10) -C (12)	1.5244 (19)
C (10) -C (11)	1.5274 (19)
C (10) -S (2)	1.8450 (13)
C (11) -H (11A)	0.9800
C (11) -H (11B)	0.9800
C (11) -H (11C)	0.9800
C (12) -H (12A)	0.9800

C (12) -H (12B)	0.9800
C (12) -H (12C)	0.9800
C (13) -H (13A)	0.9800
C (13) -H (13B)	0.9800
C (13) -H (13C)	0.9800
C (2) -C (1) -C (3)	122.41 (12)
C (2) -C (1) -H (1)	118.8
C (3) -C (1) -H (1)	118.8
C (1) -C (2) -C (3) #1	118.89 (12)
C (1) -C (2) -C (5)	119.54 (12)
C (3) #1 -C (2) -C (5)	121.56 (12)
C (1) -C (3) -C (2) #1	118.69 (11)
C (1) -C (3) -C (4)	119.08 (12)
C (2) #1 -C (3) -C (4)	122.21 (12)
C (3) -C (4) -S (2)	110.51 (9)
C (3) -C (4) -H (4A)	109.5
S (2) -C (4) -H (4A)	109.5
C (3) -C (4) -H (4B)	109.5
S (2) -C (4) -H (4B)	109.5
H (4A) -C (4) -H (4B)	108.1
C (2) -C (5) -S (1)	108.37 (9)
C (2) -C (5) -H (5A)	110.0
S (1) -C (5) -H (5A)	110.0
C (2) -C (5) -H (5B)	110.0
S (1) -C (5) -H (5B)	110.0
H (5A) -C (5) -H (5B)	108.4
C (7) -C (6) -C (9)	110.91 (12)
C (7) -C (6) -C (8)	110.37 (12)
C (9) -C (6) -C (8)	109.99 (12)
C (7) -C (6) -S (1)	110.46 (10)
C (9) -C (6) -S (1)	110.77 (10)
C (8) -C (6) -S (1)	104.16 (9)
C (6) -C (7) -H (7A)	109.5
C (6) -C (7) -H (7B)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7B)	109.5

C (6) -C (7) -H (7C)	109.5
H (7A) -C (7) -H (7C)	109.5
H (7B) -C (7) -H (7C)	109.5
C (6) -C (8) -H (8A)	109.5
C (6) -C (8) -H (8B)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8B)	109.5
C (6) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8B) -C (8) -H (8C)	109.5
C (6) -C (9) -H (9A)	109.5
C (6) -C (9) -H (9B)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9B)	109.5
C (6) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9B) -C (9) -H (9C)	109.5
C (13) -C (10) -C (12)	110.17 (12)
C (13) -C (10) -C (11)	110.55 (12)
C (12) -C (10) -C (11)	110.53 (12)
C (13) -C (10) -S (2)	110.84 (9)
C (12) -C (10) -S (2)	110.50 (9)
C (11) -C (10) -S (2)	104.12 (9)
C (10) -C (11) -H (11A)	109.5
C (10) -C (11) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11B)	109.5
C (10) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11B) -C (11) -H (11C)	109.5
C (10) -C (12) -H (12A)	109.5
C (10) -C (12) -H (12B)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12B)	109.5
C (10) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12B) -C (12) -H (12C)	109.5
C (10) -C (13) -H (13A)	109.5
C (10) -C (13) -H (13B)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13B)	109.5

C (10) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13B) -C (13) -H (13C)	109.5
C (5) -S (1) -C (6)	103.36 (6)
C (4) -S (2) -C (10)	101.68 (6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for eve-25i. The anisotropic

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

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C (1)	14 (1)	18 (1)	19 (1)	2 (1)	2 (1)	3 (1)
C (2)	18 (1)	19 (1)	17 (1)	5 (1)	6 (1)	8 (1)
C (3)	15 (1)	17 (1)	22 (1)	7 (1)	7 (1)	5 (1)
C (4)	16 (1)	22 (1)	28 (1)	10 (1)	9 (1)	5 (1)
C (5)	24 (1)	26 (1)	18 (1)	4 (1)	7 (1)	9 (1)
C (6)	30 (1)	20 (1)	16 (1)	1 (1)	7 (1)	6 (1)
C (7)	38 (1)	32 (1)	23 (1)	-3 (1)	0 (1)	7 (1)
C (8)	48 (1)	29 (1)	29 (1)	2 (1)	14 (1)	17 (1)
C (9)	45 (1)	27 (1)	29 (1)	5 (1)	20 (1)	6 (1)
C (10)	18 (1)	22 (1)	22 (1)	6 (1)	8 (1)	1 (1)
C (11)	35 (1)	29 (1)	47 (1)	19 (1)	15 (1)	5 (1)
C (12)	26 (1)	36 (1)	26 (1)	1 (1)	12 (1)	1 (1)
C (13)	19 (1)	30 (1)	27 (1)	4 (1)	5 (1)	-2 (1)
S (1)	30 (1)	23 (1)	16 (1)	4 (1)	7 (1)	10 (1)
S (2)	17 (1)	22 (1)	28 (1)	9 (1)	9 (1)	6 (1)

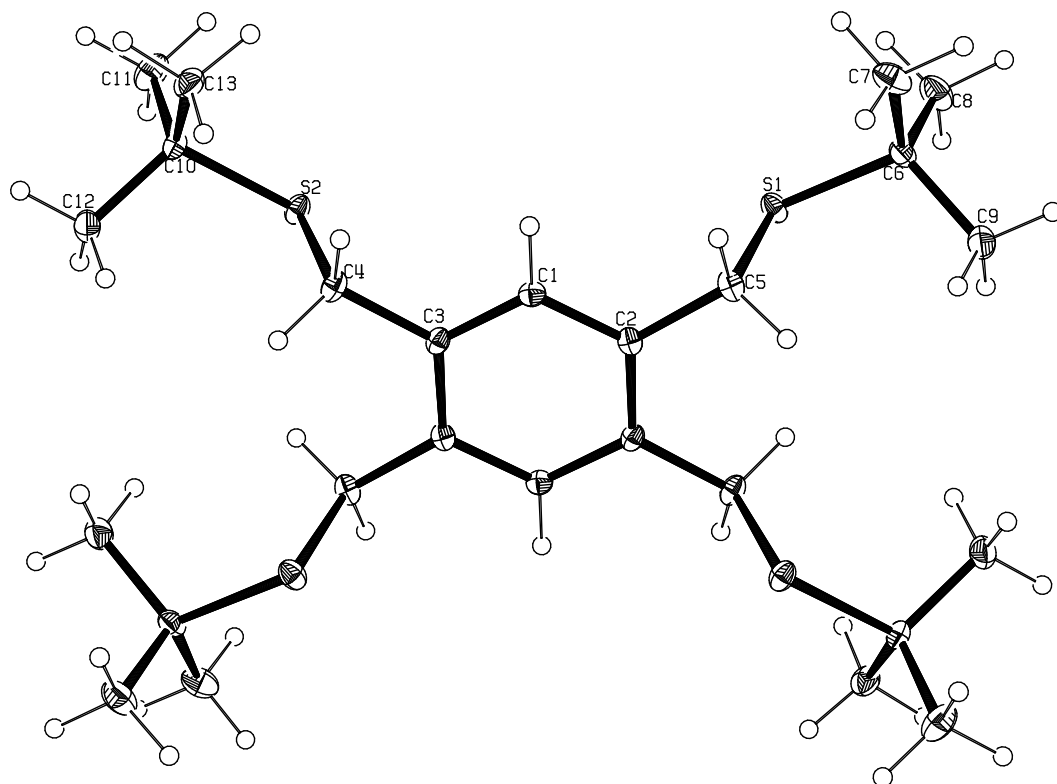


Figura A7.-Diagrama ORTEP al 50% del compuesto $C_6H-1,2,4,5-(CH_2S^tBu)_4$ (**I**).

Table 1. Crystal data and structure refinement for [PdCl{C₆H-1,2,4,5-(CH₂S^tBu)₄}] (IV).

Identification code	177mmd12	
Empirical formula	C ₂₇ H ₄₇ Cl ₃ Pd S ₄	
Formula weight	712.64	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 15.917(15) Å	alpha = 90 deg.
	b = 13.768(13) Å	beta = 105.216(15) deg.
	c = 17.808(16) Å	gamma = 90 deg.
Volume	3766(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.257 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.941 mm ⁻¹	
F(000)	1480	
Crystal size	0.27 x 0.22 x 0.15 mm	
Theta range for data collection	1.99 to 25.02 deg.	
Index ranges	-18<=h<=18, -16<=k<=16, -20<=l<=20	
Reflections collected	28207	
Independent reflections	6570 [R(int) = 0.0657]	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.5932	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6570 / 291 / 406	
Goodness-of-fit on F ²	1.026	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1026	
R indices (all data)	R1 = 0.0676, wR2 = 0.1098	
Largest diff. peak and hole	0.636 and -0.243 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 177MMD12. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd	3866(1)	10811(1)	3195(1)	44(1)
Cl(1)	3758(1)	12374(1)	2530(1)	79(1)
S(1)	5344(1)	10682(1)	3271(1)	49(1)
S(2)	2459(1)	10745(1)	3356(1)	48(1)
S(3)	2335(1)	8396(1)	5399(1)	70(1)
S(4)	6234(1)	7228(1)	4197(1)	62(1)
C(1)	4886(2)	9199(3)	4161(2)	42(1)
C(2)	4033(2)	9564(3)	3817(2)	39(1)
C(3)	3296(2)	9071(3)	3951(2)	43(1)
C(4)	3422(2)	8228(3)	4436(2)	44(1)
C(5)	4270(2)	7883(3)	4761(2)	47(1)
C(6)	5011(2)	8349(3)	4626(2)	44(1)
C(7)	5669(2)	9770(3)	4048(2)	47(1)
C(8)	2386(2)	9439(3)	3549(2)	52(1)
C(9)	5909(2)	7917(3)	4969(2)	49(1)
C(10)	2641(2)	7715(3)	4616(2)	53(1)
C(11)	5483(3)	10033(3)	2379(2)	63(1)
C(12)	5103(4)	10728(4)	1686(3)	95(2)
C(13)	4989(3)	9058(4)	2249(3)	85(2)
C(14)	6471(3)	9881(4)	2493(3)	87(2)
C(15)	1526(2)	10958(3)	2465(2)	61(1)
C(16)	1716(3)	10506(4)	1738(3)	98(2)
C(17)	1440(3)	12083(4)	2396(3)	87(2)
C(18)	705(3)	10526(4)	2631(3)	93(2)
C(19)	1205(3)	7963(4)	5345(3)	100(2)
C(20)	1243(12)	6833(5)	5442(11)	113(3)
C(21)	584(8)	8249(16)	4531(7)	112(4)
C(22)	923(15)	8477(12)	6022(10)	142(4)
C(20A)	1010(30)	6851(9)	5220(20)	119(6)
C(21A)	545(19)	8580(30)	4730(20)	120(6)
C(22A)	1220(30)	8280(30)	6194(11)	125(6)
C(23)	7421(3)	7020(3)	4609(3)	89(1)
C(24)	7840(11)	8059(7)	4636(12)	97(3)
C(25)	7747(14)	6346(11)	4031(11)	120(4)
C(26)	7646(13)	6563(17)	5444(7)	118(4)
C(24A)	8068(18)	7877(18)	4898(18)	112(5)
C(25A)	7590(20)	6530(20)	3868(13)	108(5)
C(26A)	7470(20)	6253(19)	5270(14)	108(5)
Cl(2)	8993(11)	9229(8)	1142(5)	148(3)
Cl(3)	8721(9)	8710(11)	2647(7)	176(3)
C(27)	9079(19)	8314(12)	1845(13)	113(5)
Cl(2A)	8750(20)	9294(16)	1197(14)	172(7)
Cl(3A)	8410(20)	8350(30)	2547(12)	185(6)
C(27A)	8900(40)	8240(20)	1770(20)	104(6)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 177MMD12.

Pd-C(2)	2.022(4)
Pd-S(1)	2.326(2)
Pd-S(2)	2.333(2)
Pd-Cl(1)	2.441(2)
S(1)-C(7)	1.839(4)
S(1)-C(11)	1.887(4)
S(2)-C(8)	1.839(4)
S(2)-C(15)	1.890(4)
S(3)-C(10)	1.849(4)
S(3)-C(19)	1.873(5)
S(4)-C(9)	1.852(4)
S(4)-C(23)	1.861(5)
C(1)-C(6)	1.418(5)
C(1)-C(2)	1.427(5)
C(1)-C(7)	1.530(5)
C(2)-C(3)	1.428(5)
C(3)-C(4)	1.429(5)
C(3)-C(8)	1.525(5)
C(4)-C(5)	1.405(5)
C(4)-C(10)	1.534(5)
C(5)-C(6)	1.418(5)
C(6)-C(9)	1.521(5)
C(11)-C(13)	1.542(6)
C(11)-C(14)	1.546(6)
C(11)-C(12)	1.553(6)
C(15)-C(18)	1.534(6)
C(15)-C(16)	1.536(6)
C(15)-C(17)	1.557(6)
C(19)-C(22)	1.562(6)
C(19)-C(21A)	1.563(7)
C(19)-C(20)	1.564(6)
C(19)-C(20A)	1.565(8)
C(19)-C(22A)	1.570(7)
C(19)-C(21)	1.574(6)
C(23)-C(24A)	1.561(7)
C(23)-C(26)	1.566(7)
C(23)-C(26A)	1.567(7)
C(23)-C(25A)	1.572(7)
C(23)-C(25)	1.572(6)
C(23)-C(24)	1.574(6)
Cl(2)-C(27)	1.755(8)
Cl(3)-C(27)	1.759(8)
Cl(2A)-C(27A)	1.755(10)
Cl(3A)-C(27A)	1.757(10)
C(2)-Pd-S(1)	85.33(10)
C(2)-Pd-S(2)	83.78(10)
S(1)-Pd-S(2)	168.00(4)
C(2)-Pd-Cl(1)	175.31(10)
S(1)-Pd-Cl(1)	92.10(4)
S(2)-Pd-Cl(1)	98.41(4)
C(7)-S(1)-C(11)	103.7(2)
C(7)-S(1)-Pd	100.17(11)
C(11)-S(1)-Pd	109.11(14)

C (8) -S (2) -C (15)	103.53 (19)
C (8) -S (2) -Pd	99.85 (12)
C (15) -S (2) -Pd	117.30 (14)
C (10) -S (3) -C (19)	103.9 (2)
C (9) -S (4) -C (23)	103.79 (18)
C (6) -C (1) -C (2)	120.9 (3)
C (6) -C (1) -C (7)	120.4 (3)
C (2) -C (1) -C (7)	118.6 (3)
C (1) -C (2) -C (3)	119.5 (3)
C (1) -C (2) -Pd	120.4 (3)
C (3) -C (2) -Pd	120.0 (3)
C (2) -C (3) -C (4)	119.7 (3)
C (2) -C (3) -C (8)	119.0 (3)
C (4) -C (3) -C (8)	121.3 (3)
C (5) -C (4) -C (3)	119.4 (3)
C (5) -C (4) -C (10)	120.1 (3)
C (3) -C (4) -C (10)	120.5 (3)
C (4) -C (5) -C (6)	122.0 (3)
C (1) -C (6) -C (5)	118.5 (3)
C (1) -C (6) -C (9)	122.1 (3)
C (5) -C (6) -C (9)	119.4 (3)
C (1) -C (7) -S (1)	111.8 (2)
C (3) -C (8) -S (2)	108.3 (3)
C (6) -C (9) -S (4)	108.6 (2)
C (4) -C (10) -S (3)	108.2 (3)
C (13) -C (11) -C (14)	111.3 (4)
C (13) -C (11) -C (12)	109.9 (4)
C (14) -C (11) -C (12)	111.0 (4)
C (13) -C (11) -S (1)	111.8 (3)
C (14) -C (11) -S (1)	107.1 (3)
C (12) -C (11) -S (1)	105.7 (3)
C (18) -C (15) -C (16)	111.8 (4)
C (18) -C (15) -C (17)	109.8 (4)
C (16) -C (15) -C (17)	111.7 (4)
C (18) -C (15) -S (2)	107.4 (3)
C (16) -C (15) -S (2)	111.1 (3)
C (17) -C (15) -S (2)	104.7 (3)
C (22) -C (19) -C (21A)	91.2 (13)
C (22) -C (19) -C (20)	112.0 (5)
C (21A) -C (19) -C (20)	128.4 (15)
C (22) -C (19) -C (20A)	117.7 (19)
C (21A) -C (19) -C (20A)	111.5 (7)
C (20) -C (19) -C (20A)	16.9 (14)
C (22) -C (19) -C (22A)	20.5 (13)
C (21A) -C (19) -C (22A)	111.3 (7)
C (20) -C (19) -C (22A)	100.4 (16)
C (20A) -C (19) -C (22A)	111.0 (7)
C (22) -C (19) -C (21)	111.0 (5)
C (21A) -C (19) -C (21)	21.6 (13)
C (20) -C (19) -C (21)	110.4 (5)
C (20A) -C (19) -C (21)	93.8 (13)
C (22A) -C (19) -C (21)	131.5 (13)
C (22) -C (19) -S (3)	106.4 (8)
C (21A) -C (19) -S (3)	108.7 (14)
C (20) -C (19) -S (3)	107.6 (7)
C (20A) -C (19) -S (3)	117.9 (17)
C (22A) -C (19) -S (3)	95.3 (13)

C (21) -C (19) -S (3)	109.3 (6)
C (24A) -C (23) -C (26)	91.4 (10)
C (24A) -C (23) -C (26A)	111.3 (6)
C (26) -C (23) -C (26A)	20.5 (10)
C (24A) -C (23) -C (25A)	111.0 (6)
C (26) -C (23) -C (25A)	125.2 (15)
C (26A) -C (23) -C (25A)	110.7 (6)
C (24A) -C (23) -C (25)	111.1 (16)
C (26) -C (23) -C (25)	110.6 (5)
C (26A) -C (23) -C (25)	97.7 (14)
C (25A) -C (23) -C (25)	15.0 (16)
C (24A) -C (23) -C (24)	20.9 (10)
C (26) -C (23) -C (24)	110.3 (5)
C (26A) -C (23) -C (24)	130.7 (10)
C (25A) -C (23) -C (24)	104.7 (14)
C (25) -C (23) -C (24)	110.3 (5)
C (24A) -C (23) -S (4)	121.8 (14)
C (26) -C (23) -S (4)	113.0 (8)
C (26A) -C (23) -S (4)	104.2 (12)
C (25A) -C (23) -S (4)	96.8 (13)
C (25) -C (23) -S (4)	107.9 (9)
C (24) -C (23) -S (4)	104.5 (8)
Cl (2) -C (27) -Cl (3)	112.1 (5)
Cl (2A) -C (27A) -Cl (3A)	111.7 (7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 177MMD12.

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	40 (1)	43 (1)	50 (1)	1 (1)	13 (1)	-2 (1)
Cl (1)	62 (1)	61 (1)	111 (1)	31 (1)	16 (1)	1 (1)
S (1)	45 (1)	48 (1)	58 (1)	1 (1)	19 (1)	-6 (1)
S (2)	43 (1)	50 (1)	50 (1)	-3 (1)	12 (1)	3 (1)
S (3)	54 (1)	93 (1)	69 (1)	-7 (1)	28 (1)	-11 (1)
S (4)	55 (1)	69 (1)	64 (1)	-14 (1)	18 (1)	9 (1)
C (1)	39 (2)	51 (2)	38 (2)	-3 (2)	15 (2)	-2 (2)
C (2)	42 (2)	41 (2)	37 (2)	-1 (2)	14 (2)	1 (2)
C (3)	39 (2)	45 (2)	47 (2)	-3 (2)	15 (2)	3 (2)
C (4)	41 (2)	47 (2)	46 (2)	-3 (2)	16 (2)	-2 (2)
C (5)	51 (2)	48 (2)	46 (2)	5 (2)	21 (2)	3 (2)
C (6)	43 (2)	51 (2)	41 (2)	-5 (2)	16 (2)	4 (2)
C (7)	38 (2)	58 (3)	46 (2)	-3 (2)	13 (2)	0 (2)
C (8)	43 (2)	52 (3)	63 (2)	8 (2)	16 (2)	-2 (2)
C (9)	46 (2)	56 (3)	47 (2)	3 (2)	15 (2)	7 (2)
C (10)	51 (2)	53 (3)	58 (2)	10 (2)	17 (2)	-4 (2)
C (11)	65 (3)	76 (3)	55 (2)	2 (2)	29 (2)	-4 (2)
C (12)	100 (4)	123 (5)	68 (3)	17 (3)	37 (3)	11 (3)
C (13)	99 (4)	94 (4)	72 (3)	-24 (3)	39 (3)	-18 (3)
C (14)	72 (3)	116 (4)	90 (4)	2 (3)	52 (3)	8 (3)
C (15)	40 (2)	75 (3)	63 (3)	9 (2)	4 (2)	9 (2)
C (16)	102 (4)	129 (5)	54 (3)	-9 (3)	5 (3)	18 (4)
C (17)	66 (3)	84 (4)	104 (4)	20 (3)	11 (3)	19 (3)
C (18)	46 (3)	112 (5)	111 (4)	20 (3)	3 (3)	0 (3)
C (19)	62 (3)	157 (4)	96 (3)	-6 (3)	47 (2)	-22 (3)
C (20)	91 (8)	157 (5)	96 (7)	8 (4)	33 (6)	-70 (5)
C (21)	45 (4)	178 (9)	117 (5)	-12 (6)	30 (4)	6 (5)
C (22)	83 (9)	241 (9)	125 (6)	-30 (7)	67 (6)	-8 (7)
C (20A)	94 (13)	165 (6)	88 (11)	11 (8)	5 (11)	-55 (9)
C (21A)	69 (10)	176 (11)	128 (9)	-6 (10)	47 (9)	8 (10)
C (22A)	70 (13)	215 (13)	114 (6)	-24 (8)	65 (8)	-18 (10)
C (23)	51 (3)	121 (4)	100 (3)	-23 (3)	30 (3)	18 (2)
C (24)	28 (6)	155 (5)	107 (8)	-38 (5)	17 (6)	-14 (5)
C (25)	81 (8)	147 (7)	144 (7)	-33 (7)	50 (7)	45 (7)
C (26)	87 (8)	144 (9)	103 (5)	-8 (6)	-11 (6)	41 (7)
C (24A)	43 (10)	168 (9)	115 (12)	-38 (8)	2 (9)	-1 (7)
C (25A)	73 (10)	135 (11)	125 (8)	-36 (7)	43 (9)	41 (9)
C (26A)	82 (11)	129 (10)	89 (8)	-13 (7)	-19 (8)	42 (8)
Cl (2)	184 (7)	102 (3)	134 (3)	-36 (3)	1 (4)	1 (4)
Cl (3)	126 (5)	218 (7)	196 (4)	-15 (4)	60 (4)	-3 (5)
C (27)	69 (12)	82 (5)	165 (6)	-26 (5)	-8 (7)	15 (6)
Cl (2A)	190 (14)	102 (7)	178 (10)	10 (7)	-35 (7)	41 (7)
Cl (3A)	122 (11)	254 (16)	191 (7)	-39 (9)	62 (8)	42 (9)
C (27A)	72 (16)	85 (8)	145 (8)	-18 (7)	11 (10)	12 (9)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 177MMD12.

	x	y	z	U (eq)
H (5)	4347	7332	5073	56
H (7A)	6081	9323	3920	56
H (7B)	5957	10092	4532	56
H (8A)	1997	9333	3880	63
H (8B)	2157	9092	3064	63
H (9A)	5896	7488	5398	59
H (9B)	6326	8430	5165	59
H (10A)	2795	7053	4781	64
H (10B)	2156	7698	4154	64
H (12A)	5158	10434	1212	142
H (12B)	5418	11330	1768	142
H (12C)	4500	10848	1650	142
H (13A)	4376	9176	2159	128
H (13B)	5188	8656	2702	128
H (13C)	5096	8735	1805	128
H (14A)	6683	9415	2900	130
H (14B)	6769	10487	2632	130
H (14C)	6574	9646	2017	130
H (16A)	1257	10671	1288	147
H (16B)	1751	9812	1795	147
H (16C)	2259	10752	1678	147
H (17A)	1006	12249	1929	130
H (17B)	1989	12358	2380	130
H (17C)	1272	12335	2838	130
H (18A)	656	10749	3128	139
H (18B)	742	9830	2634	139
H (18C)	202	10729	2233	139
H (20A)	1444	6548	5029	170
H (20B)	672	6591	5423	170
H (20C)	1635	6668	5934	170
H (21A)	764	7916	4126	167
H (21B)	613	8938	4457	167
H (21C)	-3	8069	4515	167
H (22A)	890	9165	5933	213
H (22B)	1343	8343	6506	213
H (22C)	363	8238	6044	213
H (20D)	1409	6493	5629	179
H (20E)	1090	6656	4728	179
H (20F)	426	6721	5239	179
H (21D)	563	8385	4213	180
H (21E)	698	9257	4798	180
H (21F)	-32	8488	4784	180
H (22D)	1622	7884	6561	188
H (22E)	645	8204	6270	188
H (22F)	1390	8949	6270	188
H (24A)	7718	8320	4119	145
H (24B)	8459	8012	4850	145
H (24C)	7600	8479	4957	145

H (25A)	7607	6638	3524	180
H (25B)	7468	5724	4002	180
H (25C)	8367	6264	4214	180
H (26A)	7395	5925	5418	177
H (26B)	7413	6964	5781	177
H (26C)	8266	6518	5643	177
H (24D)	8018	8339	4485	169
H (24E)	8652	7631	5054	169
H (24F)	7930	8189	5334	169
H (25D)	7200	5991	3711	162
H (25E)	8183	6293	3988	162
H (25F)	7504	6991	3454	162
H (26D)	7079	5727	5073	162
H (26E)	7310	6554	5698	162
H (26F)	8054	6007	5444	162
H (27A)	9682	8108	2023	135
H (27B)	8736	7758	1610	135
H (27C)	9513	8112	1972	125
H (27D)	8640	7690	1446	125

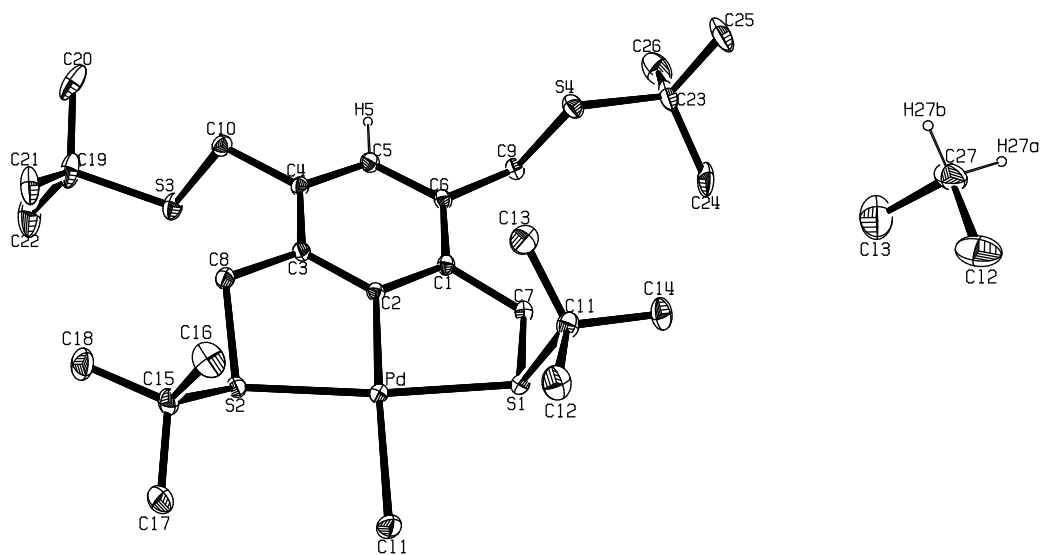


Figura A8.-Diagrama ORTEP al 50% del compuesto $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H-1,2,4,5-(CH}_2\text{S}^t\text{Bu)}_4\}]$

