



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

**“SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO SUPRAMOLECULAR  
DE COMPUESTOS DEL TIPO  $[Pd(fen)(SR_F)_2]$  Y SUS SOLVATOS  
CON DISOLVENTES AROMÁTICOS ( $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_6$ )”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA

**Hugo Juárez Garrido**



MÉXICO, D.F.

AÑO 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:**      **PROFESOR:** MARTA EVA DE LOS ÁNGELES RODRÍGUEZ PÉREZ

**VOCAL:**            **PROFESOR:** JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET

**SECRETARIO:**    **PROFESOR:** DAVID MORALES MORALES

**1ER. SUPLENTE:** **PROFESOR:** CLAUDIA PAOLA GÓMEZ TAGLE CHÁVEZ

**2° SUPLENTE:**    **PROFESOR:** JORGE LUIS LÓPEZ ZEPEDA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. David Morales Morales**

\_\_\_\_\_

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

**Dra. Reyna Reyes Martínez**

\_\_\_\_\_

**SUSTENTANTE:**

**Hugo Juárez Garrido**

\_\_\_\_\_

## Contenido

ABREVIATURAS .....	3
COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	5
ÍNDICE DE TABLAS .....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
RESUMEN.....	10
INTRODUCCIÓN .....	11
OBJETIVOS .....	32
HIPÓTESIS.....	34
RESULTADOS .....	35
2.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS [Pd( <i>fen</i> )(SR <sub>F</sub> ) <sub>2</sub> ].....	35
2.2 CARACTERIZACIÓN DE [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] (1) .....	36
2.2.1 ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	37
2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE IR .....	37
2.2.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	40
RMN H <sup>1</sup> .....	40
RMN F <sup>19</sup> .....	40
2.3.1 ESPECTROMETRÍA DE MASAS .....	43
2.3.2 ESPECTROSCOPIA DE IR .....	43
2.3.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	46
RMN H <sup>1</sup> .....	46
RMN F <sup>19</sup> .....	46
ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO.....	49
3.1 COMPUESTO [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] •C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br (1•C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br) .....	52
3.2 COMPUESTO [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] (2) Y SUS SOLVATOMORFOS.....	62
CONCLUSIONES .....	98
METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN .....	99

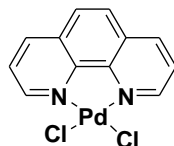
5.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS TIPO $SR_F$ .....	99
5.2 SÍNTESIS DE $[Pd(fen)Cl_2]$ .....	100
5.3 SÍNTESIS DE $[Pd(fen)(SC_6F_5)_2]$ (1).....	100
5.4 SÍNTESIS DE $[Pd(fen)(SC_6F_4-4-H)_2]$ (2).....	101
5.5 CRISTALIZACIÓN.....	101
ANEXO A .....	103
<u>   </u> DATOS CRISTALOGRÁFICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS .	103
BIBLIOGRAFÍA.....	155

## Abreviaturas

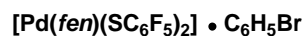
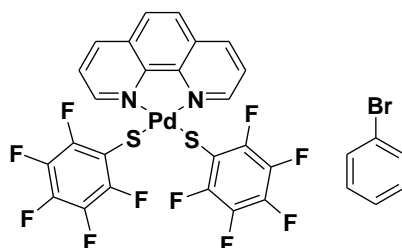
A	Aceptor
ADN	Ácido desoxirribonucleico (sangre)
AIM	Atoms in Molecules
CCD	Charge-Coupled Device
COOR	Dispersión de London
CSD	Cambridge Structural Database
CT	Carga-Transferencia
D	Donador
EM	Espectrometría de masas
ER	Intercambio-Repulsión
ES	Electrostática
HA	Ácido duro
HB	Base dura
IR	Infrarrojo
MOF's	Metal-Organic Framework
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SA	Ácido blando
SB	Base blanda
Pd(II)	Metal Paladio en estado de oxidación II
<i>fen</i>	1,10-fenantrolina
SR <sub>F</sub>	Bencentiolato fluorado

CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
X	Halógeno
R	Grupo arilo
π···π	Interacción aromática
π···π <sub>F</sub>	Interacción aromática Anillo Fluorado-Anillo Bencénico
C-F···H	Interacción Hidrógeno-Flúor
D-H···A	Interacción Hidrógeno-Átomo Aceptor
C-H···π	Interacción Hidrógeno-Anillo Aromático
C-H···F-C	Interacción Hidrógeno-Flúor
C-F···F-C	Interacción Flúor-Flúor
C-F···π	Interacción Flúor-Anillo Aromático
Å	Angstroms
Kcal	Kilocalorías
IR	Infrarrojo
T. A.	Temperatura ambiente
°C	Grados Centígrados
m/z	Relación masa-carga
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo rápido de átomos
ν	Número de onda
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
MHz	Megahertz

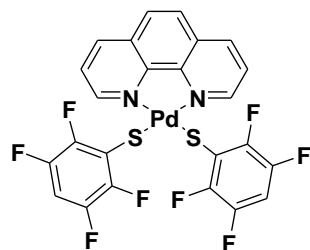
## Compuestos sintetizados



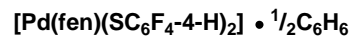
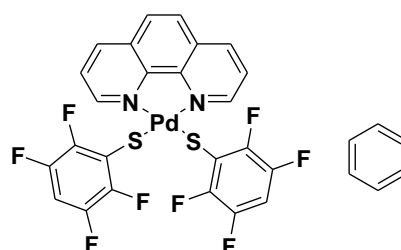
1,10-fenantrolin dicloro paladio (II)



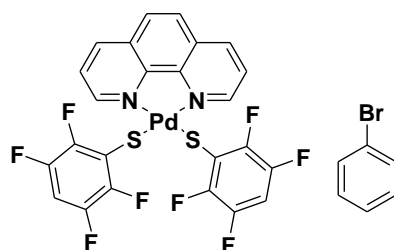
bis(pentafluorobencentiolato) de 1,10-fenantrolin paladio (II) bromobenceno solvato



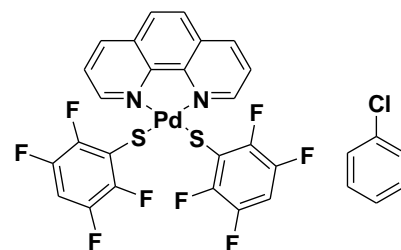
bis(tetrafluorobencentiolato) de 1,10-fenantrolin paladio (II)



bis(tetrafluorobencentiolato) de 1,10-fenantrolin paladio (II) benceno solvato



$[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4-4-\text{H})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$   
bis(tetrafluorobencentiolato) de 1,10-fenantrolin paladio (II) bromobenceno solvato



$[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4-4-\text{H})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$   
bis(tetrafluorobencentiolato) de 1,10-fenantrolin paladio (II) clorobenceno solvato



## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Cuatro tipos de enlaces de hidrógeno.....	19
<b>Tabla 2.</b> Electronegatividades de la escala de Pauling .....	23
<b>Tabla 3.</b> Geometrías de dímeros de hexafluorobenceno-benceno, sus distancias y energías de interacción.....	28
<b>Tabla 4.</b> Datos cristalográficos de los compuestos [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] (1) y [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] (2).....	50
<b>Tabla 5.</b> Datos de distancias y ángulos alrededor del átomo central del compuesto <b>1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b> . .....	53
<b>Tabla 6.</b> Interacciones π-π intra e intermoleculares en el compuesto <b>1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b> ..	58
<b>Tabla 7.</b> Valores de interacciones del tipo C-H···X (X = Cl, F) y C-L···Cg (L = H, F) en el compuesto <b>1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b> . .....	61
<b>Tabla 8.</b> Datos de distancias y ángulos alrededor del átomo central de los compuestos [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] (2), <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> , <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl</b> y <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b> .....	67
<b>Tabla 9.</b> Interacciones π-π intra e intermoleculares en el compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] (2).....	73
<b>Tabla 10.</b> Valores de interacciones de enlace de hidrógeno del tipo C-H···F en el compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] (2). .....	75
<b>Tabla 11.</b> Interacciones π-π intra e intermoleculares en el compuesto <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> ....	80
<b>Tabla 12.</b> Valores de interacciones puente de hidrógeno del tipo C-H···X (X=S, F) del compuesto <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> . .....	83
<b>Tabla 13.</b> Interacciones π-π intra e intermoleculares en el compuesto <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl</b> . 90	
<b>Tabla 14.</b> Valores de interacciones puente de hidrógeno del tipo C-H···X (X=S, F) del compuesto <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl</b> . .....	93
<b>Tabla 15.</b> Valores de interacciones puente de hidrógeno del tipo C-H···X (X=S, F) del compuesto <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b> . .....	96

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Doble hélice del ADN, con puentes de hidrógeno.....	13
<b>Figura 2.</b> Desarrollo de un sistema supramolecular (a) anfitrión-huésped; (b) red cristalina; (c) auto ensamblaje entre moléculas complementarias. ....	14
<b>Figura 3.</b> Grupo de cristales microscópicos capaces de atrapar 80 veces su volumen en CO <sub>2</sub> .....	16
<b>Figura 4.</b> Varios tipos de geometrías en enlaces de hidrógeno: a) linear; b) doblado; c) donador bifurcado; d) aceptor bifurcado; e) trifurcado; f) bifurcado con tres centros .....	18
<b>Figura 5.</b> Tipos de interacciones aromáticas .....	20
<b>Figura 6.</b> Ejemplos de ligantes quelato aromáticos. ....	22
<b>Figura 7.</b> Ejemplos de medicamentos con sustitución de H por F. A) Efavirenz, B) Prozac.....	25
<b>Figura 8.</b> Representación de la interacción entre a) benceno, b) fluorobenceno y c) benceno-fluorobenceno.....	27
<b>Figura 9.</b> Distancias (F...H) y ángulos (X-H...F): C-F...H-C (1475 compuestos) .	30
<b>Figura 10.</b> Espectro de masas del compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) por la técnica de FAB <sup>+</sup> .....	38
<b>Figura 11.</b> Espectro de IR del Compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ) en pastilla de KBr. ....	39
<b>Figura 12.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ), CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz a 25 °C.....	41
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F del compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1</b> ), CDCl <sub>3</sub> , 282 MHz a 25 °C.....	42
<b>Figura 14.</b> Espectro de masas del Compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ) por la técnica de FAB <sup>+</sup> .....	44
<b>Figura 15.</b> Espectro de IR del Compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ) en pastilla de KBr.....	45
<b>Figura 16.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ), CDCl <sub>3</sub> , 300 MHz a 25 °C .....	47
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F del compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ), CDCl <sub>3</sub> , 282 MHz a 25 °C. ....	48
<b>Figura 18.</b> Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad del compuesto 1•C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br. .	52
<b>Figura 19.</b> Interacciones π <sub>F</sub> -π <sub>F</sub> y C-H...F en la unidad asimétrica.....	54
<b>Figura 20.</b> Arreglo en cadena por interacciones π-π de los anillos pentafluorados. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad. ....	56
<b>Figura 21.</b> Interacciones π-π entre los ligantes <i>fen</i> en el compuesto 1•C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br. .	57

<b>Figura 22.</b> Interacciones de enlace de hidrógeno en el arreglo $\pi_F-\pi_F$ .....	59
<b>Figura 23.</b> Representación de las interacciones C-H $\cdots\pi$ y C-F $\cdots\pi$ de las moléculas de disolventes. ....	60
<b>Figura 24.</b> Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad del compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ) y sus solvatomorfos ( <b>2</b> •C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , <b>2</b> •C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl y <b>2</b> •C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br). El desorden es omitido para una mejor claridad.....	65
<b>Figura 25.</b> Unidad asimétrica del compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ) donde se observa las interacciones $\pi-\pi$ intramoleculares entre las moléculas A y B. ....	68
<b>Figura 26.</b> Interacciones $\pi-\pi$ de las moléculas <b>A</b> generando un arreglo en cadena a lo largo del eje <i>b</i> .....	70
<b>Figura 27.</b> Interacciones $\pi-\pi$ entre los sistemas arilfluorados de las moléculas <b>B</b> . 71	
<b>Figura 28.</b> Arreglo generado por la combinación de las interacciones $\pi-\pi$ intermoleculares.....	72
<b>Figura 29.</b> Interacción C-H $\cdots$ F en el compuesto [Pd( <i>fen</i> )(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] ( <b>2</b> ). Los átomos de hidrógeno que no intervienen en interacciones se omiten para una mejor representación. ....	74
<b>Figura 30.</b> Representación de las interacciones C-H $\cdots$ F presentes en la molécula B. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten para mejor representación. ....	76
<b>Figura 31.</b> Unidad asimétrica del compuesto <b>2</b> •C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> donde se observa las interacciones $\pi-\pi$ intramoleculares entre las moléculas A y B. ....	78
<b>Figura 32.</b> Interacciones $\pi_F-\pi_F$ intermoleculares de los anillos tetrafluorados en el compuesto <b>2</b> •C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . ....	79
<b>Figura 33.</b> Interacciones $\pi-\pi$ intermoleculares de los ligantes <i>fen</i> en dirección del eje <i>a</i> . Los átomos de hidrógeno se suprimen para una mejor representación. ....	81
<b>Figura 34.</b> Arreglo de zig-zag a lo largo del eje <i>b</i> . ....	82
<b>Figura 35.</b> Interacciones C-H $\cdots$ F que dan origen a la formación de dímeros de las moléculas A y B. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten para mejor representación. ....	84
<b>Figura 36.</b> Arreglo por interacciones $\pi-\pi$ de los ligantes <i>fen</i> complementado por las interacciones C-H $\cdots$ F de la figura 35.....	85
<b>Figura 37.</b> Interacciones $\pi-\pi$ intra e intermoleculares presentes en la unidad asimétrica del compuesto <b>2</b> •C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl.....	87
<b>Figura 38.</b> Interacciones $\pi-\pi$ intermoleculares en dirección del eje <i>a</i> . Los átomos de hidrógeno se suprimen para una mejor representación.....	88
<b>Figura 39.</b> Interacciones $\pi_F-\pi_F$ intramoleculares e intermoleculares de los sistemas arilfluorados de las moléculas <b>A</b> y <b>B</b> , los átomos de hidrógeno se omiten. ....	89

<b>Figura 40.</b> Interacciones C-H...F que dan origen a la formación de dímeros de las moléculas A y B. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten para mejor representación. ....	91
<b>Figura 41.</b> Interacciones C-H...F de la molécula de clorobenceno con las moléculas A y B. ....	92
<b>Figura 42.</b> Unidad asimétrica del polimorfo <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b> mostrando la interacción del bromobenceno y el ligante <i>fen</i> . ....	94
<b>Figura 43.</b> Representación de los tetrámeros por interacciones π-π en el compuesto <b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b> . ....	95

## Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de compuestos de coordinación de Pd(II) tipo  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SR}_F)_2]$  ( $\text{fen} = 1,10\text{-fenantrolina}$ ;  $\text{SR}_F = \text{SC}_6\text{F}_5$  y  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ) mediante reacciones de metátesis del compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{Cl})_2]$  con las sales de plomo(II)  $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$  de los bencentiolatos fluorados correspondientes. Los compuestos fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas y posteriormente el cristalizados en distintos disolventes aromáticos: tolueno, benceno, clorobenceno y bromobenceno; obteniendo estructuras cristalinas solvatadas, las cuáles se caracterizaron por difracción de rayos-X de monocristal.

Los resultados de los experimentos de difracción de rayos-X muestran que el cristal del compuesto que incluye bencentiolatos pentafluorados exhibe un sistema triclinico, mientras que los que incluyen el tiolato tetrafluorado son monoclinicos y presentan dos moléculas cristalográficamente distintas en la unidad asimétrica. Se observó la presencia de los disolventes aromáticos en el arreglo cristalino del compuesto con bencentiolatos tetrafluorados, excepto cuando se utiliza tolueno.

En todos los cristales se lograron identificar interacciones del tipo  $\pi \cdots \pi$ ,  $\pi_F \cdots \pi_F$  y  $\text{C-F} \cdots \text{H}$ .

## Introducción

Parte importante de las características en estado sólido de los compuestos son las interacciones inter e intramoleculares no covalentes, ya que se pueden crear compuestos orgánicos con una mejora notable en propiedades específicas, como la bioactividad. Esto es posible al modificar los grupos funcionales en la molécula dando origen a la formación de las interacciones comunes del grupo funcional utilizado; estas interacciones presentan propiedades de fuerza de enlace y direccionalidad, así como también confieren distintas propiedades a la molécula.

Los átomos de halógenos han llamado la atención porque forman interacciones que dan lugar a sintones supramoleculares bien definidos, especialmente los compuestos fluorados que tienen actividad biológica y son resistentes a la degradación metabólica, lo que abre las posibilidades a crear medicamentos con estructuras predeterminadas y mayor resistencia a la degradación.

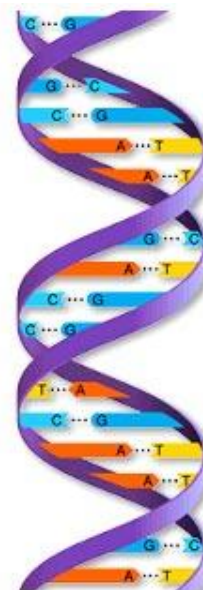
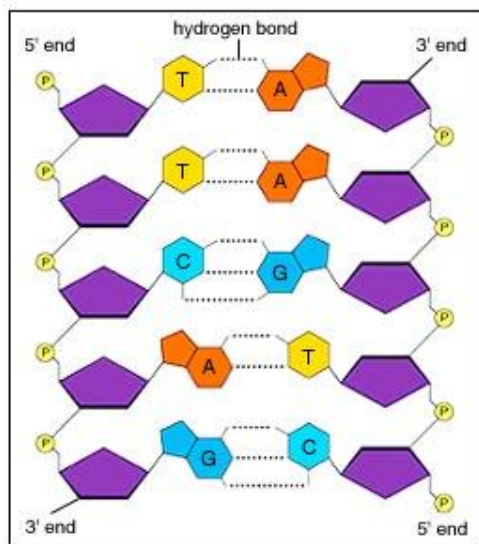
Por esta razón es importante la síntesis y estudio supramolecular de compuestos orgánicos fluorados con diferentes metales y ligantes bloqueadores como la fenantrolina, que es el objetivo de este trabajo.

## Antecedentes

### 1.1 Química Supramolecular

En la actualidad un área de gran interés en química es la **química supramolecular**, que agrupa el análisis cristalográfico, autoensamblaje y reconocimiento molecular. Por esta razón es necesario definir algunos conceptos importantes que forman parte del trabajo que se muestra más adelante.

La química supramolecular se define como "*la química más allá de la molécula*"<sup>1</sup> y estudia los agregados formados por dos o más especies a través de interacciones no covalentes. Algunas de las interacciones no covalentes más comunes son: enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , interacciones electrostáticas y fuerzas de Van Der Waals. Estas interacciones son de gran importancia en la naturaleza siendo de los ejemplos más destacados la estructura secundaria de las proteínas y la doble hélice del ADN (Figura 1).



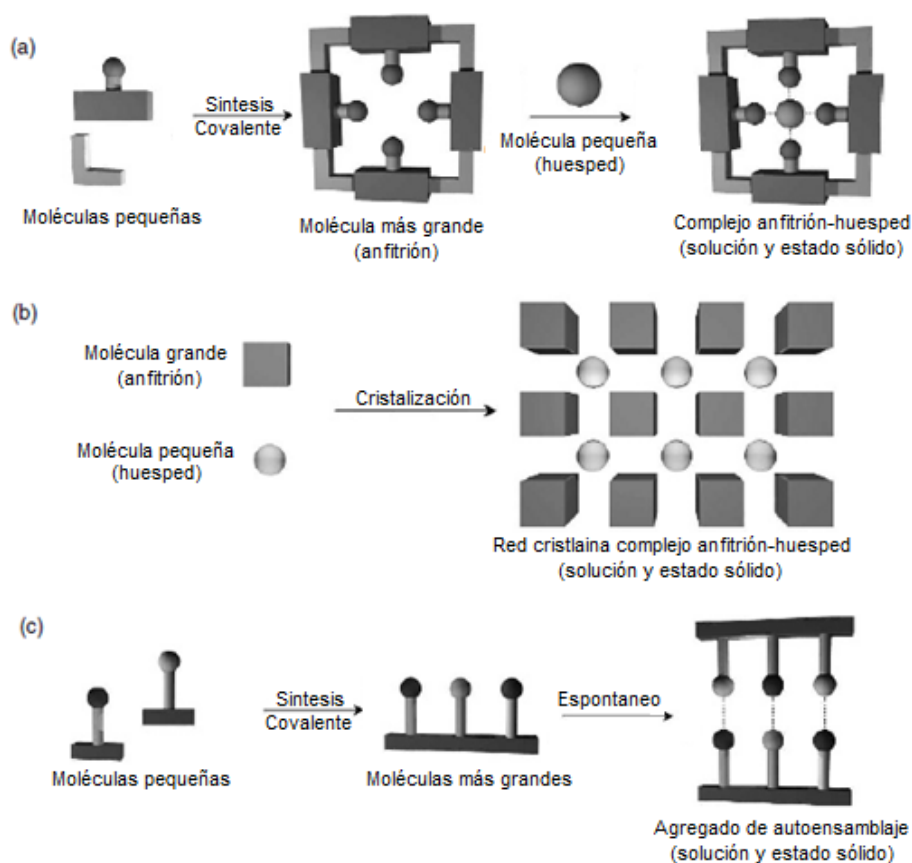
**Figura 1.** Doble hélice del ADN, con puentes de hidrógeno.

Uno de los personajes más importantes en el desarrollo de la química supramolecular es Jean-Marie Lehn quien obtuvo el premio nobel de química en el año de 1987 por su contribución en este campo. Se puede mencionar que los inicios de esta área de la química datan desde 1810 con el descubrimiento del cloro hidrato, y su posterior propuesta estructural por Faraday en 1823, pasando por la determinación de la estructura del ADN en 1953 por Watson y Crick, hasta la actualidad con el amplio desarrollo en el estudio de moléculas como fullerenos, ciclodextrinas, MOF's, polímeros de coordinación entre otros.

La química supramolecular se puede dividir en dos grandes categorías: la química anfitrión-huésped y de auto-ensamblaje (Figura 2). La diferencia entre ellas es cuestión de tamaño y forma. Cuando no hay ninguna diferencia significativa en el tamaño y ninguna de las especies está actuando como un huésped para otro, la unión no covalente de dos o más especies se denomina



auto-ensamblaje. Estrictamente, el auto-ensamblaje es un equilibrio entre dos o más componentes moleculares para producir un agregado con una estructura que depende sólo de la información contenida dentro de los componentes químicos. Este proceso es usualmente espontáneo pero puede estar influenciado por la solvatación o en el caso de los sólidos por los procesos de nucleación y cristalización<sup>1</sup>.



**Figura 2.** Desarrollo de un sistema supramolecular (a) anfitrión-huésped; (b) red cristalina; (c) auto ensamblaje entre moléculas complementarias.

### 1.1.1 Ingeniería de cristales<sup>2,3</sup>

De acuerdo a Dunitz, el cristal es la supermolécula por excelencia, y el conocimiento y control de las interacciones intermoleculares es vital para la

síntesis del cristal, como lo es el control del enlace covalente en la síntesis molecular<sup>3</sup>.

La ingeniería de cristales es el diseño de moléculas sólidas funcionales a través del uso de interacciones intermoleculares para su síntesis, construidas por bloques neutrales o iónicos.

Los **sintones** supramoleculares son unidades estructurales que expresan las características principales de la estructura del cristal, los cuales encapsulan la esencia del cristal en términos de reconocimiento molecular. Consisten en fragmentos moleculares y la asociación supramolecular entre ellos, y estas asociaciones pueden ser puentes de hidrógeno, enlaces coordinados y otras interacciones menos direccionadas.

La ingeniería de cristales a pesar de tener una considerable superposición con la química supramolecular, cristalografía de rayos-X, la ciencia de los materiales y la química del estado sólido, es una disciplina distinta por sí misma.

El interés en el campo de la ingeniería de cristales se ha incrementado significativamente en los últimos años gracias a la predicción de estructuras cristalinas y el diseño de compuestos con propiedades específicas que puedan ser usadas para crear nuevos materiales, catalizadores, conductores, etc. Debido a esto, los datos obtenidos de la difracción de rayos X de alta resolución han sido ampliamente utilizados para entender las interacciones intra e intermoleculares más allá de los criterios de la simple geometría.



**Figura 3.** Grupo de cristales microscópicos capaces de atrapar 80 veces su volumen en  $\text{CO}_2$ .

La característica de las moléculas en el estado sólido de adoptar más de un arreglo y/o conformación en la red cristalina da lugar al fenómeno llamado **polimorfismo**. El polimorfismo en cristales moleculares puede ser dividido en 2 categorías: conformacional y polimorfismo de empaquetamiento. Las moléculas conformacionalmente flexibles adoptan más de una conformación en el estado sólido. El polimorfismo de empaquetamiento surge de diferentes posibles arreglos de empaquetamiento de moléculas conformacionalmente rígidas; por otro lado, los sólidos cristalinos que presentan moléculas de disolvente en la red cristalina son conocidos como solvatomorfos o pseudo-polimorfos<sup>4</sup>.

## 1.2 Interacciones no covalentes

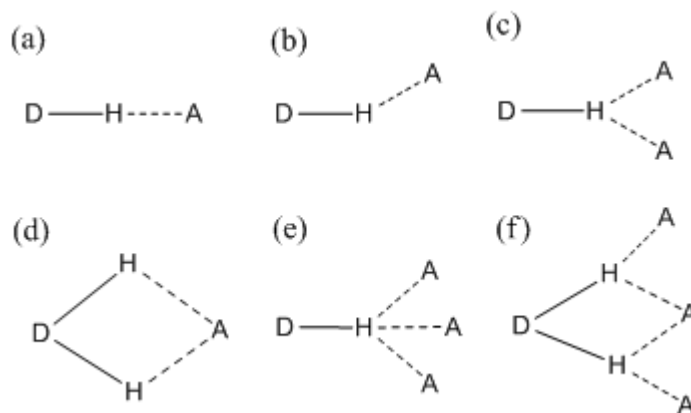
### 1.2.1 Enlace de Hidrógeno<sup>1</sup>

El enlace de hidrógeno es sin duda la interacción más importante de los enlaces no covalentes debido a que se encuentra presente como una parte fundamental de los seres vivos. Siendo el responsable de las estructuras primaria y secundaria de las proteínas, la doble hélice del ADN, de la asociación del agua con otras moléculas, y actualmente en el diseño de arquitecturas supramoleculares.

El enlace de hidrógeno puede ser considerado como una interacción particular del tipo dipolo-dipolo en la cual un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo electronegativo (grupo electroattractor) es atraído a un dipolo cercano de una molécula adyacente o grupo funcional.

Los enlaces de hidrógeno son comúnmente escritos como D-H...A y usualmente involucrando un átomo de H enlazado a un átomo electronegativo como O ó N como el donador (D) y un átomo similarmente electronegativo, a menudo con un par libre, como aceptor (A). También hay enlaces de hidrógeno que involucran H enlazados al carbono en lugar de átomos electronegativos como O ó N.

La fuerza de los enlaces de hidrógeno dependen del tipo de electronegatividad del átomo al que está unido y la geometría que el enlace de hidrógeno adopta en la estructura. Los tipos de geometrías que se pueden adoptar en un enlace de hidrógeno se resumen en la Figura 4.



**Figura 4.** Varios tipos de geometrías en enlaces de hidrógeno: a) lineal; b) angular; c) donador bifurcado; d) aceptor bifurcado; e) trifurcado; f) bifurcado con tres centros

Las geometrías mostradas en la Figura 4 se denominan interacciones primarias del enlace de hidrógeno, esto significa que hay una interacción directa entre el grupo donante y el grupo aceptor. Las cargas parciales sobre los átomos adyacentes pueden aumentar la resistencia de unión en virtud de la atracción entre cargas opuestas o disminuir la afinidad debido a la repulsión entre cargas iguales. La geometría de un enlace de hidrógeno, el tipo de donante y grupos aceptores determinan la resistencia, longitud y naturaleza de la interacción.

La naturaleza altamente direccional de las interacciones de enlace de hidrógeno, junto con la alineación específica de los donantes y aceptores, ha demostrado ser un activo fructífero para el diseño de sistemas supramoleculares.

En el diseño de estructuras que incluyen la presencia de un metal (compuestos organometálicos y de coordinación), se utilizan ligandos que posean los grupos funcionales adecuados para formar la mayor cantidad de enlaces de hidrógeno, los cuáles pueden ser de distintos tipos (Tabla 1). Los arreglos que se

pueden encontrar son de una, dos y tres dimensiones y dependerán también de la naturaleza del ion metálico<sup>5</sup>.

**Tabla 1.** Cuatro tipos de enlaces de hidrógeno<sup>6</sup>

	Energía kcal mol <sup>-1</sup>	ES <sup>a</sup>	ER	CT	COOR
HA/HB <sup>b</sup>	3-7	Importante	Importante	Moderado	Irrelevante
HA/SB	2-4	Importante	Moderado	Moderado	Irrelevante
SA/HB	2-4	Importante	Moderado	Moderado	Irrelevante
SA/SB	0.2-5	Irrelevante	Irrelevante	Moderado	Importante <sup>c</sup>

<sup>a</sup>ES: electrostática, ER: intercambio-repulsion, CT: carga-transferencia, CORR: dispersión de london. <sup>b</sup>HA: ácido duro, HB: base dura, SA: ácido blando, SB base blanda. <sup>c</sup>tema actual de controversia

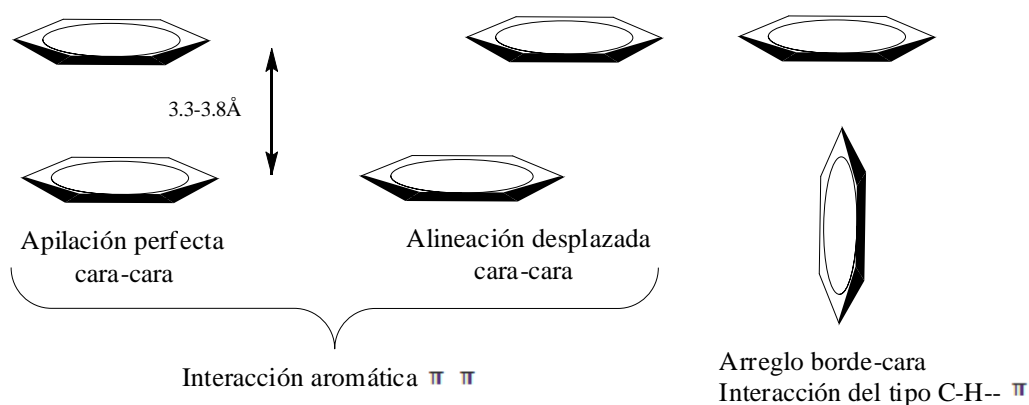
Los enlaces de hidrógeno gobiernan el ensamblaje del cristal, pero la eventual formación de un ensamble supramolecular es un equilibrio de todos los tipos de interacciones, débiles y fuertes, en el que las interacciones débiles más suaves y más flexibles también juegan un papel importante.

### 1.2.2 Interacciones $\pi$ - $\pi$ <sup>7,8,9</sup>

Las interacciones aromáticas ó  $\pi$ - $\pi$  se dan entre anillos aromáticos de los cuáles uno es relativamente rico en densidad electrónica y el otro es pobre. Las interacciones aromáticas son frecuentemente combinadas con otras interacciones direccionales como los puentes de hidrógeno para generar nuevas estructuras para materiales supramoleculares.

En el arreglo de los anillos aromáticos se puede distinguir generalmente entre un arreglo apilado, cara a cara ó un arreglo borde a cara (forma de T). La conformación borde a cara es una interacción del tipo C-H...  $\pi$ . El apilamiento no

es necesariamente un alineamiento perfecto cara a cara, puede ser un apilamiento desfasado<sup>10</sup>.



**Figura 5.** Tipos de interacciones aromáticas

Muchos estudios cristalográficos reportan fuerte deformación de sistemas aromáticos para permitir interacciones favorables  $\pi$ - $\pi$ . Generalmente, son observadas distancias interplanares entre 3.4 y 3.6 Å para anillos aromáticos apilados paralelamente.

### 1.3 Ligantes quelato.

Los metales tienen diversas propiedades entre las cuales está la capacidad de formar una gran variedad de compuestos con distintas propiedades como la actividad catalítica y presentar bioactividad. Dentro de estos compuestos se encuentran los compuestos de coordinación que son especies formadas por un ion metálico unido a un cierto número de moléculas neutras o cargadas<sup>11</sup>.

Los compuestos de coordinación se encuentran en los sistemas vivos, y también tienen muchas aplicaciones en la industria y la medicina entre otras.

Las moléculas que rodean al metal en los compuestos de coordinación se denominan ligantes, y estos se unen al metal por medio de átomos donadores como: O, N, S. Según el número de átomos donadores presentes, los ligantes se clasifican en monodentados, bidentados y polidentados. Los ligantes bidentados o polidentados al unirse al metal forman anillos los cuales son denominados como anillos quelato y por lo tanto reciben el nombre de ligantes quelato.

### 1.3.1 Efecto quelato<sup>1</sup>

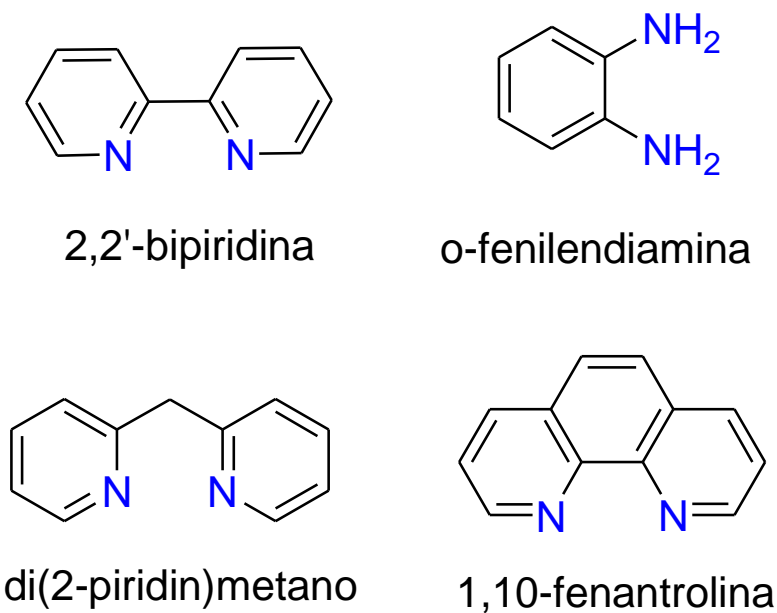
Experimentalmente se ha comprobado que los ligantes polidentados dan lugar a complejos más estables que los sistemas que contienen múltiples ligantes monodentados, debido a la cooperatividad entre los sitios de coordinación.

Un ejemplo es la diferencia entre el complejo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  con 6 ligantes monodentados y el complejo  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_2$  con tres ligantes bidentados. La naturaleza de la unión ligante-metal es casi idéntica en ambos casos (a través del átomo de nitrógeno); sin embargo, el complejo de etilendiamina es más estable que el complejo de amoníaco correspondiente. De hecho, en la práctica la etilendiamina desplaza al amoníaco a partir de un ion níquel.

La estabilidad de los complejos quelato de metal también está afectada significativamente por el tamaño del anillo quelato. Un anillo quelato es un anillo formado por el metal, dos átomos donantes y el esqueleto covalente que conecta estos donantes; el número de miembros dentro de un anillo quelato tiene un efecto sobre la unión del huésped. La geometría óptima es un anillo quelato de cinco



miembros tales como las formadas en los complejos de etilendiamina o la 1,10-fenantrolina.



**Figura 6.** Ejemplos de ligantes quelato aromáticos.

Como se mencionó anteriormente, los compuestos de coordinación tienen muchas aplicaciones; un ejemplo es el complejo formado por la 1,10-fenantrolina y cloruro de paladio, y su posible aplicación en la inhibición de la proteína prion causante de enfermedades de carácter crónico e irreversible que afectan al sistema nervioso central<sup>12</sup>.

## 1.4 Compuestos fluorados y su importancia.

### 1.4.1 Características y propiedades del flúor<sup>7</sup>

El flúor ocupa un lugar especial en la tabla periódica. Este elemento es el único caracterizado por su alta electronegatividad, el tamaño relativamente pequeño y

su baja polarizabilidad. Dentro de los halógenos, su orden de electronegatividad es  $F > Cl > Br > I$ , mientras que el orden de su tamaño es lo contrario.

Pauling le asigna el valor de electronegatividad más alto de todos los elementos. Esto se deriva después de considerar la fuerza de adhesión y el grado de carácter covalente/iónico en la unión de los sistemas heteronucleares diatómicos. Una apreciación de la electronegatividad de esta manera es útil para entender el caso extremo del flúor, ya que tiene el menor radio atómico de los elementos del período 2 y una contracción que se produce debido a su alta carga nuclear (nueve protones).

**Tabla 2.** Electronegatividades de la escala de Pauling

-> Radio atómico disminuye -> Energía de ionización aumenta -> Electronegatividad aumenta ->

18

Grupo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		
Período																			
1	H 2.1																		He
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		Ne
3	Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0		Ar
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8		Kr
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5		Xe
6	Cs 0.7	Ba 0.9	Lu	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2		Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.7	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus		Uuo

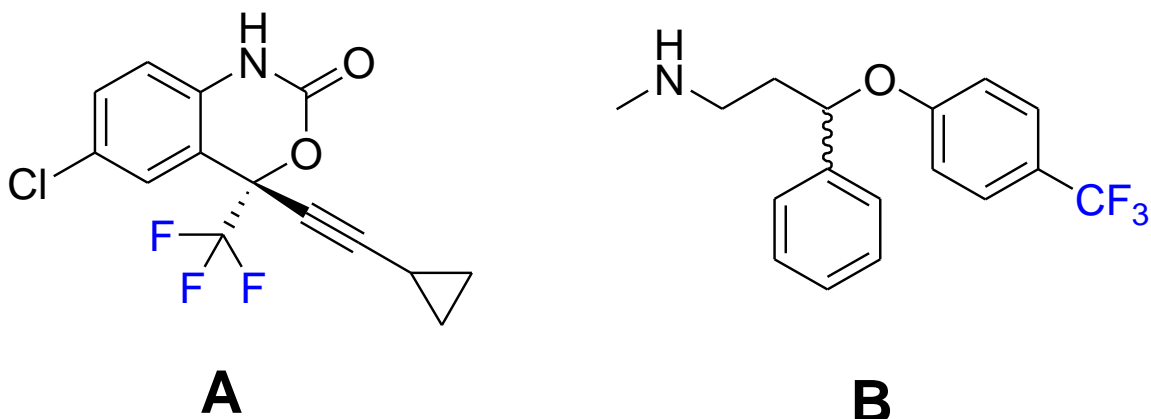
El flúor tiene muchas aplicaciones en la industria, el cuidado de la salud y otras áreas. Un ejemplo es el uso de fluoruro de sodio en el agua potable para reducir las caries dentales.

### 1.4.2 Importancia biológica

La comprensión del papel de las interacciones que implican flúor orgánico se ha convertido en una herramienta útil para la gestión molecular en los últimos años. Hay que tener en cuenta que a pesar de la fuerza débil de estas interacciones, la sustitución de un átomo de H por F altera las propiedades químicas y físicas, la reactividad química y la actividad biológica en comparación con los análogos no fluorados.

Los compuestos fluorados tienden a tener una actividad biológica similar a los análogos de hidrógeno, pero son más resistentes a la degradación metabólica. Por ejemplo, la ciclodextrina, es una molécula orgánica que aumenta la biodisponibilidad de los fármacos por muchas propiedades anfifílicas obtenidas a través de sustituciones por grupos perfluorados.

Desde la aparición del 5-fluorouracilo, la sustitución con flúor es comúnmente usada en la medicina contemporánea. El uso estratégico de la sustitución con flúor en el diseño de medicinas ha culminado con la producción de algunas medicinas clave disponibles en el mercado. Estas incluyen Fluoxetina o Prozac (antidepresivo), faslodex (anticancer), fluoritromicina (antibacterial) y efavirenz (antiviral).<sup>13</sup>



**Figura 7.** Ejemplos de medicamentos con sustitución de H por F. A) Efavirenz, B) Prozac.

Por otra parte, los éteres corona presentan bajos puntos de fusión y una afinidad para coordinar aniones tales como O o F. Se encontró que los éteres corona perfluorados no son tóxicos y son biológicamente inertes. Estas propiedades hacen concebible las aplicaciones médicas, por ejemplo, como transporte de oxígeno líquido.

### 1.4.3 Interacciones de sistemas fluorados<sup>14</sup>

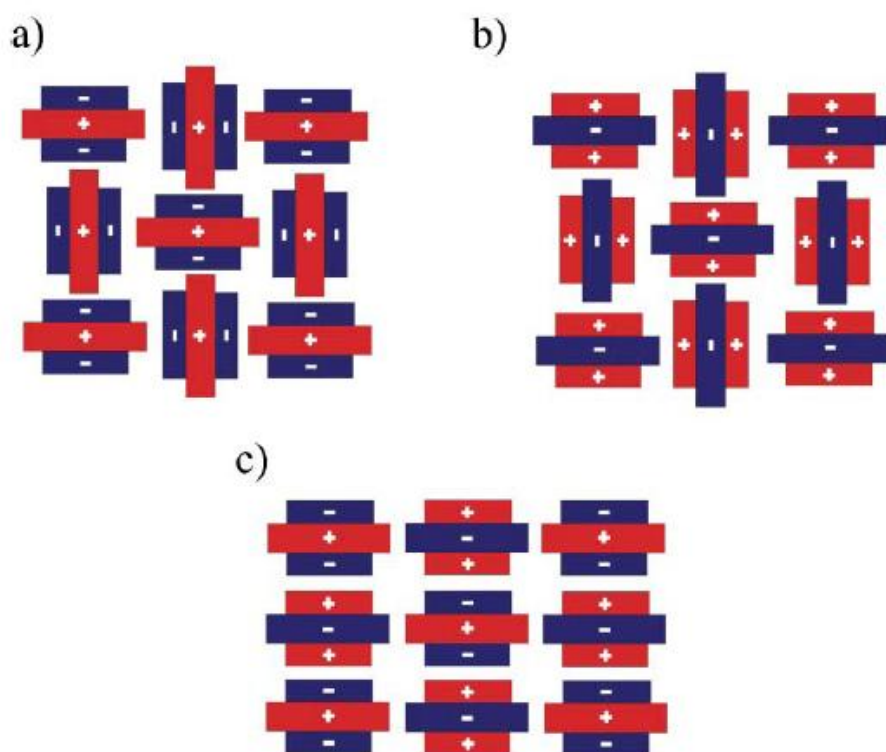
En la literatura reciente, importantes estudios se han realizado por diversos investigadores hacia la comprensión de las interacciones que implican el flúor orgánico y el papel que desempeñan en la generación de diferentes motivos de ensamblaje de las moléculas en la red cristalina.

De hecho, las interacciones entre los átomos de flúor y de los grupos C-H o sistemas  $\pi$ , es decir, C-H...F-C, C-F...F-C y C-F... $\pi$ , aunque son débiles, también contribuyen a la estabilidad de la estructura cristalina, especialmente en la

ausencia de las interacciones fuertes. Además también hay indicadores para la formación de contactos C-F...F-C los cuales han sido exploradas en términos de estudios experimentales de densidad de carga de alta resolución usando datos de rayos X.

#### **1.4.3.1 Interacciones $\pi$ F- $\pi$ , $\pi$ F- $\pi$ F**

En cristales puros de benceno o hexafluorobenceno, prevalecen las orientaciones perpendiculares de los anillos aromáticos (Figura 8a y 8b). En contraste, el empaquetamiento paralelo alternando anillos es característico de los co-cristales benceno-perfluorobenceno (Figura 8c), los cuales resultan en un arreglo columnar. La distancia interplanar entre los anillos aromáticos está entre los valores de 3.4 y 3.8 Å. Además de que en las interacciones de apilamiento, los cristales supramoleculares perfluorobenceno-benceno se estabilizan por abundantes interacciones C-H...F-C.



**Figura 8.** Representación de la interacción entre a) benceno, b) fluorobenceno y c) benceno-fluorobenceno<sup>15</sup>.

En las mezclas binarias hexafluorobenceno-benceno, los complejos no sólo se suelen formar con estequiometría 1:1, sino también, a veces se obtienen complejos 2:1. Algo importante en el diseño de las estructuras de cristales es la forma general de la molécula, los enlaces que conectan las fracciones de benceno y hexafluorobenceno, así como otros sustituyentes unidos que influyen en el empaquetamiento del cristal. Las moléculas que contienen más de dos fracciones de aromáticos, pueden presentar combinación de apilamiento en paralelo hexafluorobenceno-benceno, y de interacciones perpendiculares benceno-benceno, lo que resulta en una mayor complejidad de la disposición espacial en tres dimensiones, variando sus distancias y energías de interacción

(Tabla 1). Este tipo de motivos de apilamiento se observaron en muchos otros complejos fenil-hexafluorofenil.

**Tabla 3.** Geometrías de dímeros de hexafluorobenceno-benceno, sus distancias y energías de interacción.

	a) paralelo-desplazado	b) cara a cara	c) forma de T	d) forma invertida de T
D [Å] =	3.6	3.5	5.0	6.0
$\Delta E$ [Kcal mol <sup>-1</sup> ]	-5.38	-5.07	-1.74	-0.88

### 1.4.3.2 Interacciones C-H...F<sup>16</sup>

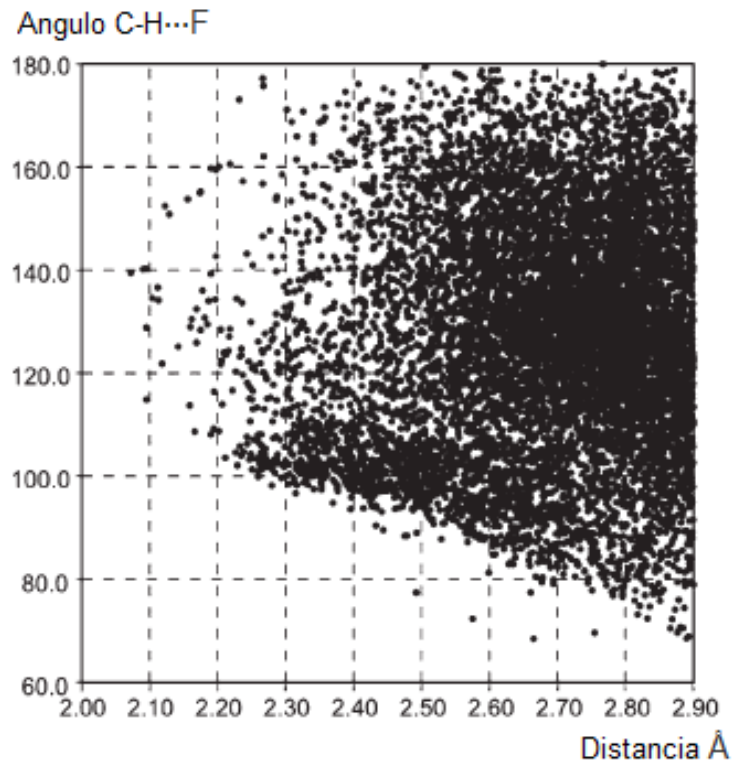
La naturaleza sustancialmente iónica del enlace C-F da lugar a un gran momento dipolar ( $\mu$ ). En fluorometano esto es 1.85 D y en difluorometano el valor aumenta a 1.97 D (Tabla 4). El dipolo del enlace C-F juega un papel importante en determinar el comportamiento conformacional de los compuestos organofluorados.

De acuerdo con el principio de Pauling, la fuerza del enlace de hidrógeno debe aumentar con el incremento de la electronegatividad del átomo aceptor. En este sentido, el flúor está predestinado a formar una fuerte interacción del hidrógeno. De hecho, la interacción F...H es uno de los mejores puentes de

hidrógeno confirmado experimental y teóricamente. En contraste, el grupo C-F casi nunca acepta la formación de enlaces de hidrógeno, "sólo interacciones débiles en comparación con el típico puente de H", como el oxígeno o el nitrógeno.

Estudios de base de datos proporcionan detalles para interacciones F...H mediante la aplicación de diferentes criterios geométricos. La suma de los radios de van der Waals de flúor y el hidrógeno es de unos 2.67 Å. Por consiguiente, se han considerado distancias de hasta 2.9 Å como interacciones F...H. La combinación de distancias (intra-e intermoleculares) y ángulos (X-H...F) encontrados en el CSD se resumen en la Figura 9. Sin embargo, estos contactos son causados no sólo por las interacciones de hidrógeno, sino también por el ensamblaje del cristal.





**Figura 9.** Distancias (F...H) y ángulos (X-H...F): C-F...H-C (1475 compuestos)

### 1.4.3.3 Interacciones C-F... $\pi$

Las interacciones par libre- $\pi$  (entre una molécula del tipo R-X y un anillo aromático de seis miembros) son significativas si la distancia entre el átomo rico en electrones y el anillo de seis miembros es menor a la suma de sus radios de Van Der Waals.

Una interacción p- $\pi$  fuerte es caracterizada por un ángulo  $\alpha$  (átomo rico en electrones-centroide-plano del anillo) en un intervalo de 75 a 90°.

Cuando X = F, las distancias entre el flúor y el centroide varían de 3.012 a 3.242 Å, dependiendo del anillo. Estos valores sugieren la ocurrencia de

interacciones de fuertes a moderadas dependiendo de la cercanía a la suma de los radios de Van Der Waals del C + F y N + F.

Para el benceno, las distancias con el centroide muestran que la interacción es mayormente débil; sin embargo una cantidad significativa de interacciones corresponden de moderadas a fuertes. Para el anillo de la piridina el leve incremento de la deficiencia de electrones del anillo aromático no lleva a una notable mejoría para la interacción lp- $\pi$ .

La contribución del átomo de flúor a la interacción lp- $\pi$  no está involucrada con el enlace de hidrógeno; por lo tanto esta interacción es puramente lp- $\pi$ , y es remarcable que el flúor en esta interacción genera una cadena supramolecular.

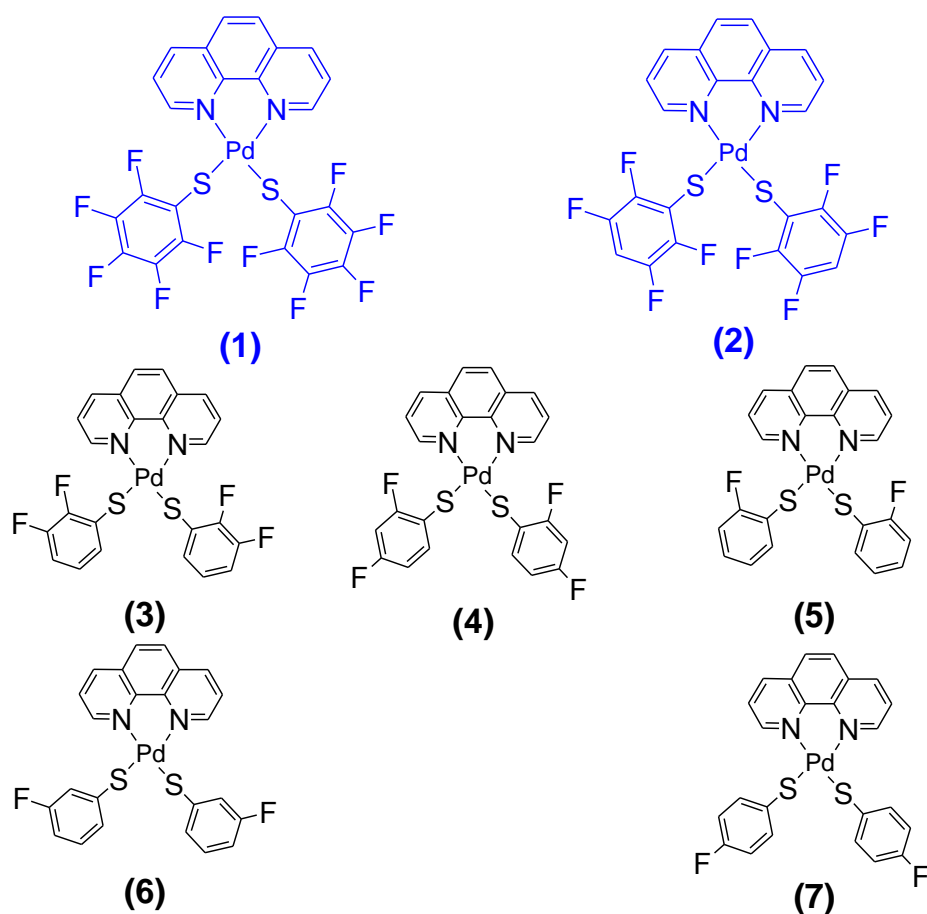
#### **1.4.3.4 Interacciones F...F**

Un artículo reciente<sup>15</sup> sobre las interacciones F...F de un gran número de compuestos aromáticos, han concluido, sobre la base de la teoría de los átomos en moléculas (AIM), que la unión F...F se produce en compuestos polifluorados aromáticos con una separación internuclear de 2.3 a 2.8 Å. Además, concluyen que la densidad de electrones en el punto crítico disminuye con la distancia y la interacción es una típica interacción de capa cerrada en términos de las propiedades topológicas tales como el laplaciano y densidades de energía.

## Objetivos

De acuerdo a las propiedades de los compuestos fluorados y las propias características de la fenantrolina como ligante, se plantea como objetivo general lo siguiente:

**Sintetizar y caracterizar compuestos del tipo  $[Pd(fen)(SR_F)_2]$ , ( $fen = 1,10$ -fenantrolina y  $SR_F = SC_6F_5$ ,  $SC_6F_4-4-H$ ,  $SC_6H_3-2,3-F_2$ ,  $SC_6H_3-2,4-F_2$ ,  $SC_6H_4-2-F$ ,  $SC_6H_4-3-F$ ,  $SC_6H_4-4-F$ ) (Esquema 1).**



**Esquema 1.** Representación de los compuestos a sintetizar: A)  $SC_6F_5$ , B)  $SC_6F_4-4-H$ , C)  $SC_6H_3-2,3-F_2$ , D)  $SC_6H_3-2,4-F_2$ , E)  $SC_6H_4-2-F$ , F)  $SC_6H_4-3-F$ , G)  $SC_6H_4-4-F$

Como objetivos particulares se plantean los siguientes:

- Sintetizar la materia prima  $[\text{Pd}(\text{fen})\text{Cl}_2]$  que será utilizada en reacciones de metátesis para obtener los compuestos  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SR}_F)_2]$ .
- Caracterizar por técnicas comunes los compuestos  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SR}_F)_2]$ ; las técnicas a emplear serán Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ , Infrarojo (IR) y espectrometría de masas (EM).
- Encontrar las condiciones adecuadas para obtener cristales y poder realizar la caracterización por difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos obtenidos. Ello se realizará utilizando diferentes disolventes y mezclas de ellos.
- Realizar el análisis de los arreglos supramoleculares de los compuestos que se hayan caracterizado por difracción de rayos-X de monocristal.

## Hipótesis

Debido a las condiciones utilizadas será posible obtener los compuestos  $[Pd(fen)(SR_F)_2]$  a través de un método de síntesis sencillo y rápido.

Los ligantes  $SR_F$  presentan en su estructura un sistema aromático y átomos de flúor, por lo tanto se espera que presente interacciones del tipo  $\pi_F \cdots \pi_F$ ,  $C-H \cdots F$  y  $F \cdots F$ , al tener como ligante también la fenantrolina es posible que se presenten interacciones  $\pi \cdots \pi$ ,  $\pi \cdots \pi_F$ .

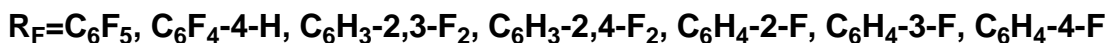
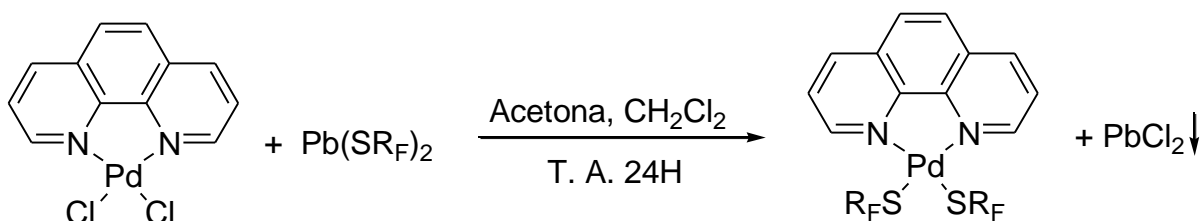
Los compuestos  $[Pd(fen)(SR_F)_2]$  incluyen cinco anillos aromáticos por lo tanto, para su cristalización se emplearán disolventes aromáticos como lo son: benceno, tolueno,  $C_6H_5X$  con  $X = Cl, Br$ ; esperando que se integren como parte de la estructura del cristal por medio de interacciones aromáticas.

## Resultados

### 2.1 Síntesis de los compuestos $[Pd(fen)(SR_F)_2]$

Los compuestos  $[Pd(fen)(SR_F)_2]$  fueron obtenidos a través de reacciones de metátesis del compuesto  $[Pd(fen)Cl_2]$  con los compuestos de plomo (II) de los tioles correspondientes como se muestra en el esquema 2.

Como subproductos de la reacción se obtiene  $PbCl_2$  que es insoluble en el medio de reacción, desplazando así el equilibrio hacia los productos (Principio de Le Chatelier).



Esquema 2. Esquema general de la reacción de metátesis

Tras la eliminación del precipitado ( $PbCl_2$ ) por filtración a través de celita, los **compuestos 1** y **2** se caracterizaron por diferentes técnicas analíticas que se discuten más adelante. En estas reacciones se obtuvieron rendimientos del 76 ( $SC_6F_5$ ) y 65 ( $SC_6F_4-4-H$ ) % en base a  $[Pd(fen)Cl_2]$  respectivamente. Se aprecia que la síntesis no implica calentamiento y se obtiene en un tiempo relativamente corto (12 hrs).

La reacción con las sales de plomo con los sustituyentes di y monofluorados, no mostraron el mismo comportamiento; obteniéndose una mezcla de compuestos insolubles, probablemente especies poliméricas puenteadas por azufre. Este resultado es debido a que la disminución de los átomos de flúor en el anillo repercute de manera importante en la capacidad donadora del azufre, llevando en estos casos a comportarse como el tiofenol, promoviendo la formación de especies oligoméricas.

Debido a que estas especies quedan fuera del contexto y objetivos de este trabajo, los compuestos obtenidos de estas reacciones no fueron estudiadas en más detalle.

## **2.2 Caracterización de [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (1)**

Después de la síntesis, el compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) se dejó cristalizar en el medio de reacción obteniendo un sólido de color rojo, soluble en diclorometano cuyo punto de fusión es de 230°C; el compuesto es estable al aire y humedad. Su peso molecular es de 684.4 g/mol.

### 2.2.1 Espectrometría de masas

Por espectrometría de masas se identificó el pico correspondiente al ion molecular en 684 m/z con una abundancia relativa del 6%.

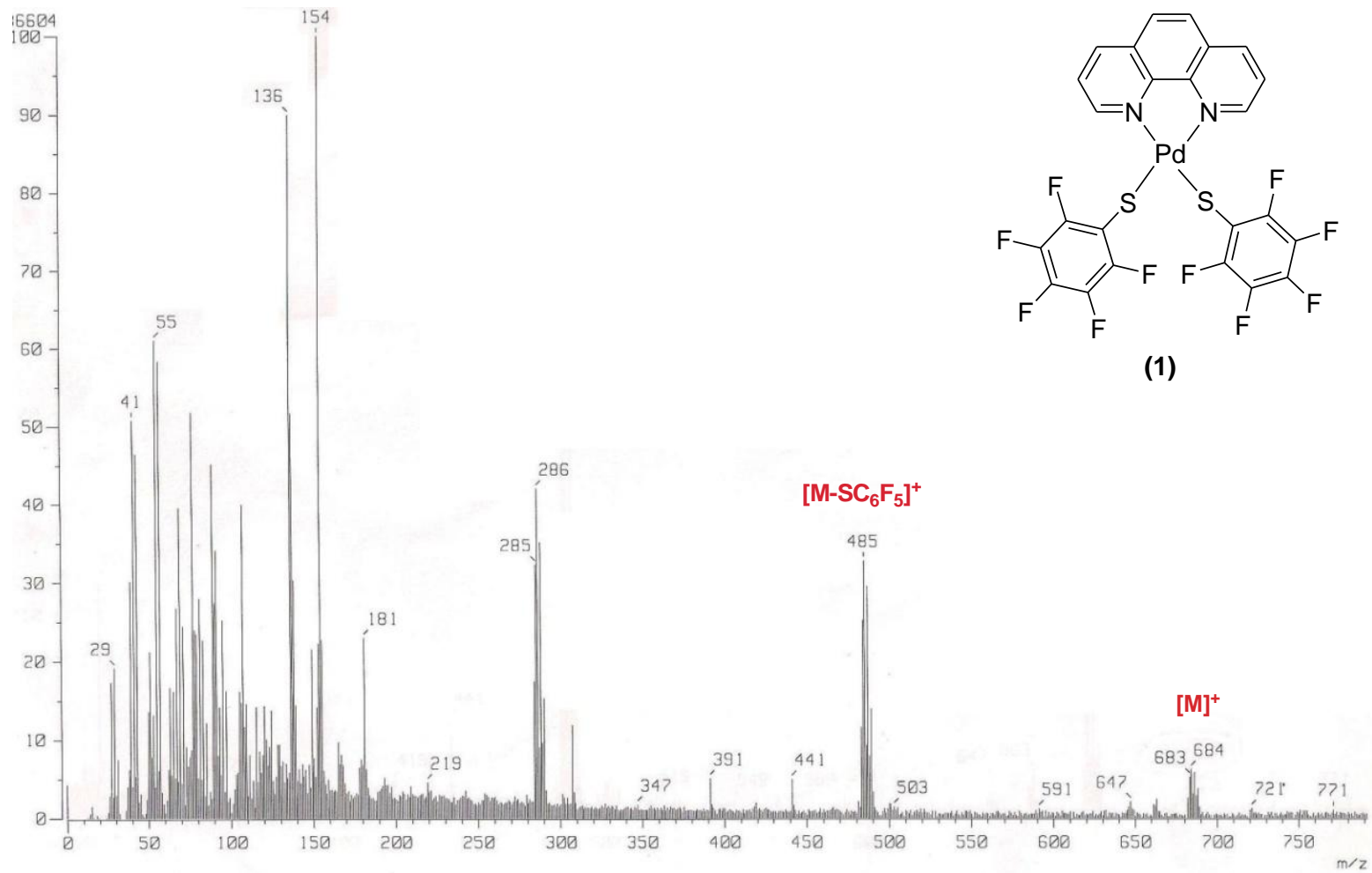
En 485 m/z se observa el pico correspondiente a la pérdida del ión tiolato con una abundancia relativa del 35 %, como se observa en el espectro representado en la Figura 10.

### 2.2.2 Espectroscopia de IR

En el espectro de infrarrojo (Figura 11) se pueden observar bien definidas las bandas características correspondientes a los distintos grupos presentes en la molécula.

A una longitud de onda de  $\nu$  3055  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda correspondiente a los grupos aromáticos, mientras que en  $\nu$  716  $\text{cm}^{-1}$  está la banda de los dos anillos fluorados pentasustituidos; en  $\nu$  857  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda correspondiente al enlace C-S; en  $\nu$  1145  $\text{cm}^{-1}$  la banda correspondiente al enlace C-F y en  $\nu$  1477  $\text{cm}^{-1}$  la banda del enlace C=N.





**Figura 10.** Espectro de masas del compuesto  $[Pd(fen)(SC_6F_5)_2]$  (1) por la técnica de FAB<sup>+</sup>.

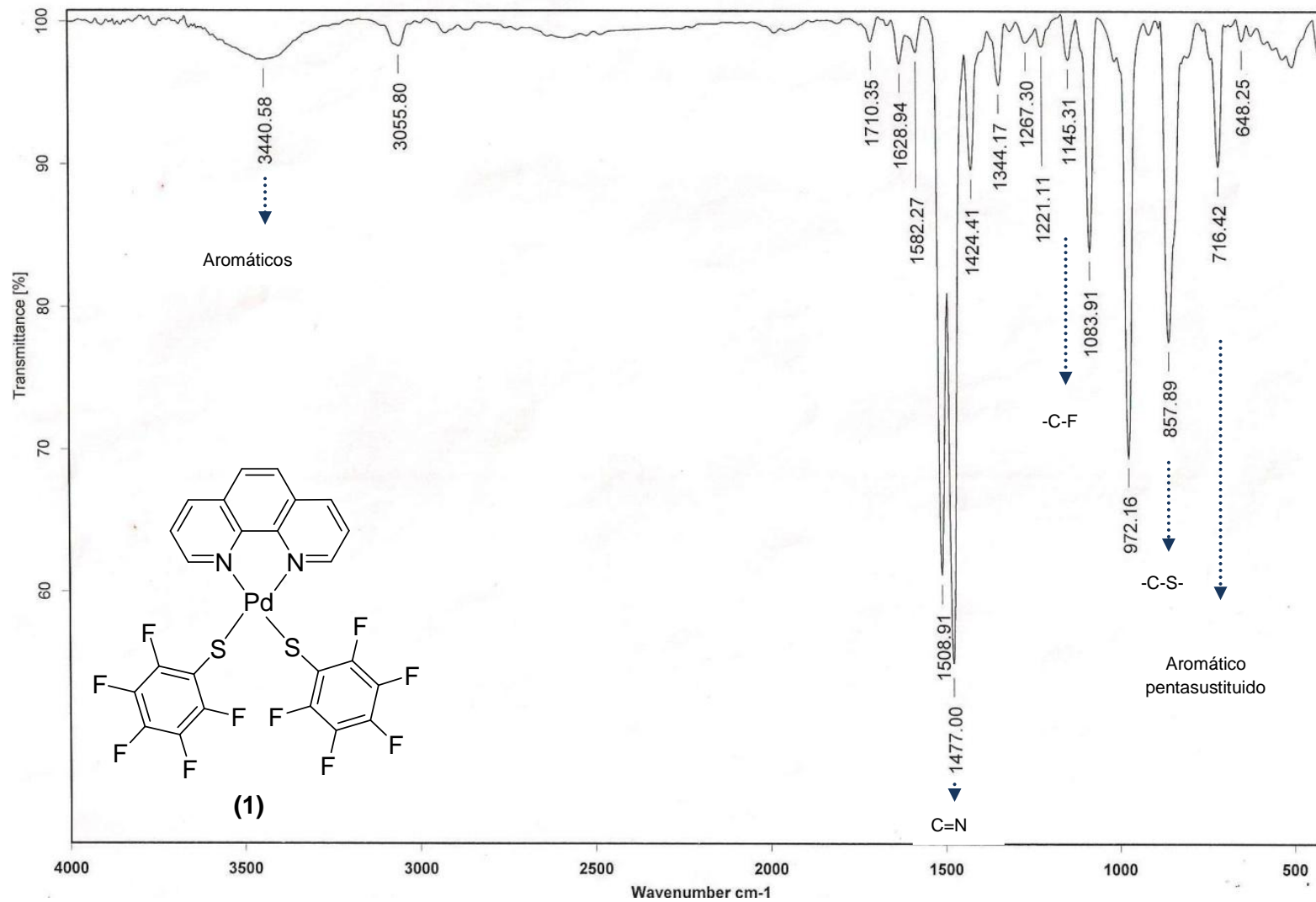


Figura 11. Espectro de IR del Compuesto  $[Pd(fen)(SC_6F_5)_2]$  (**1**) en pastilla de KBr.

## 2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear

### RMN $H^1$

En el espectro de resonancia de protón, además de las señales esperadas se encuentran señales de los disolventes. Los hidrógenos en la región aromática son correspondientes a la fenantrolina.

Se observa un triplete en  $\delta$  7.96 ppm que integra a los hidrógenos en posición meta al nitrógeno y están etiquetados como "H2"; en  $\delta$  8.07 ppm se encuentra un singulete correspondiente a los hidrógenos del anillo central de la fenantrolina etiquetado como "H4"; sigue un doblete en  $\delta$  8.63 ppm de los hidrógenos en posición *para* al nitrógeno "H3" y por ultimo un doblete en  $\delta$  9.72 ppm correspondiente a los hidrógenos en posición *orto* al nitrógeno.

### RMN $F^{19}$

Para el espectro de RMN de flúor, se distinguen 3 señales intensas correspondientes al anillo fluorado. La primera es un sextuplete en  $\delta$  -164 ppm correspondiente al flúor en posición *meta* al azufre; la segunda es un triplete en  $\delta$  -160 ppm correspondiente al flúor en posición *para* al azufre y la última señal del flúor en posición *orto*, y se encuentra en  $\delta$  -132 ppm. Las señales de menor intensidad corresponden a pequeñas impurezas debido a la presencia de materia prima remanente.

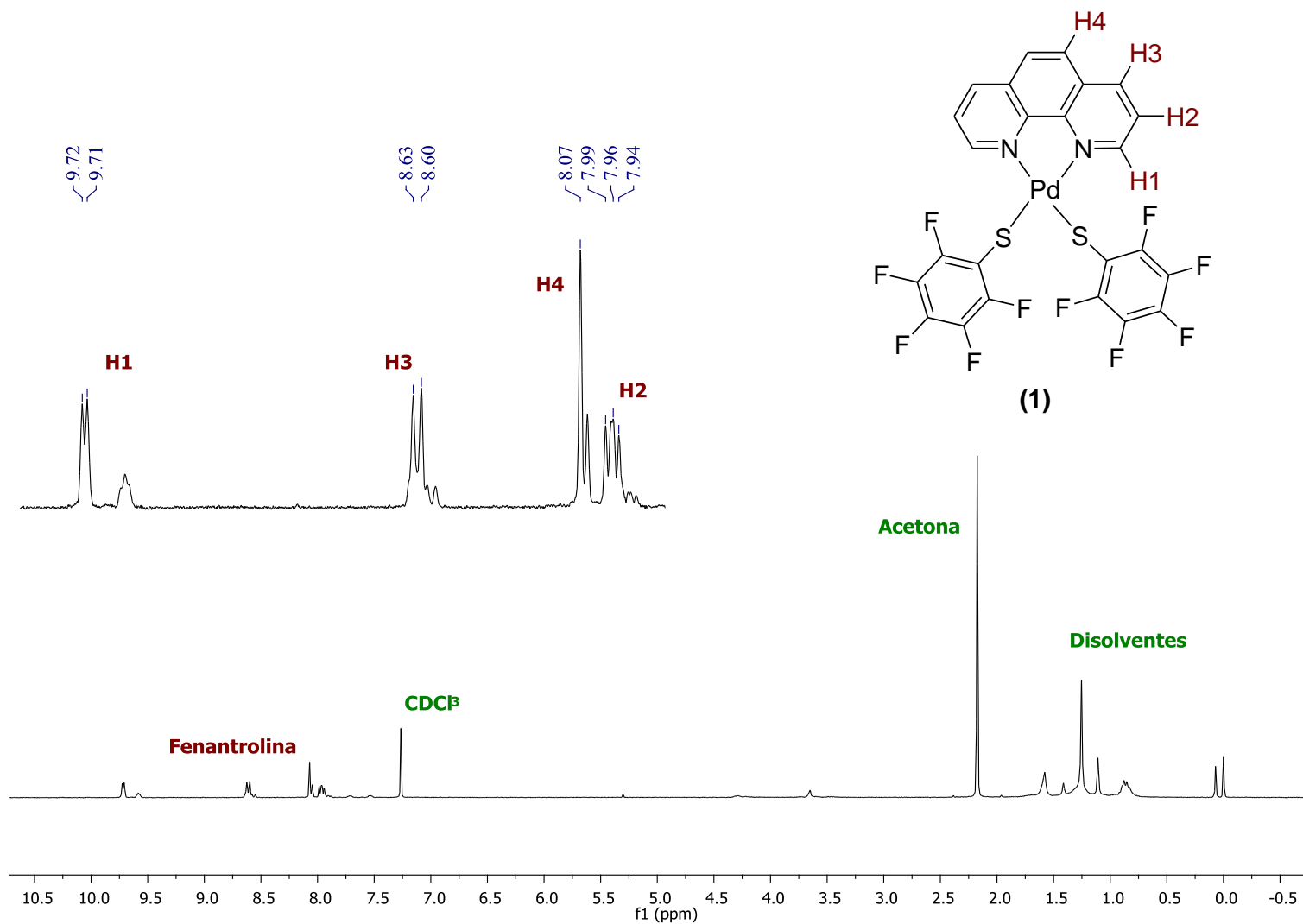
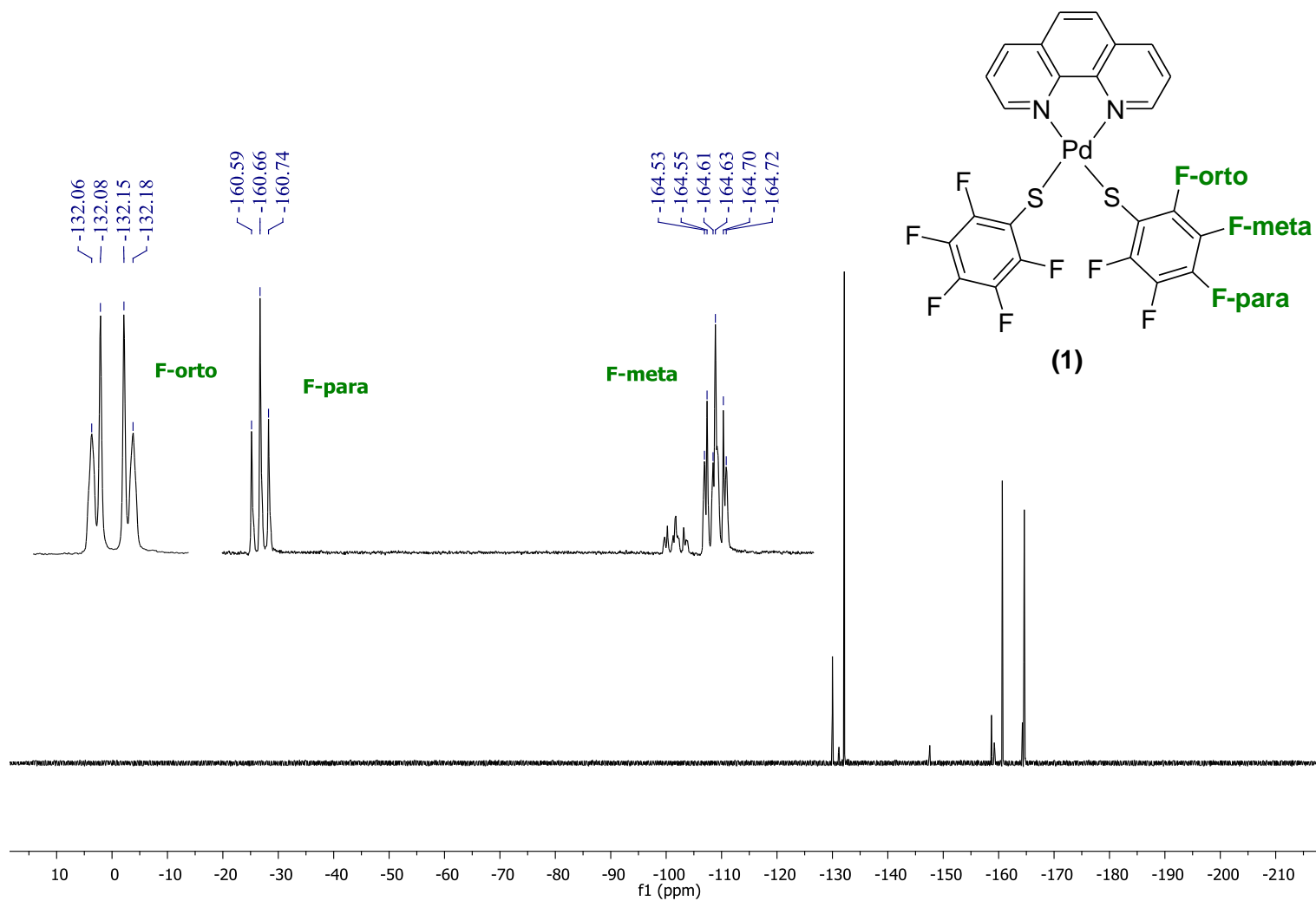


Figura 12. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (1),  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz a 25 °C



**Figura 13.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  **(1)**,  $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz a 25 °C

## 2.3 Caracterización de [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**)

El compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**) cristalizó en el medio de reacción obteniéndose un sólido de color rojo, soluble en acetona/diclorometano 1:3, cuyo punto de fusión es de 256 °C; el compuesto es estable al aire y humedad. Su peso molecular es de 648,4 g/mol.

### 2.3.1 Espectrometría de masas

Por espectrometría de masas, se puede identificar el pico correspondiente al ion molecular en 647 m/z, presentando una abundancia relativa del 2%. Cabe mencionar que el pico que se observa en 154 m/z corresponde a la matriz utilizada en la técnica (Figura 14).

### 2.3.2 Espectroscopia de IR

El espectro de infrarrojo (Figura 15) para el compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**), es muy similar al del compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) con excepción de los picos que aparecen entre  $\nu$  2854 y 3101 cm<sup>-1</sup>, que son distintos debido a que los anillos fluorados tienen un hidrógeno en posición *meta* al azufre. A una longitud de onda de  $\nu$  3101 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda correspondiente a los grupos aromáticos, mientras que en  $\nu$  712 cm<sup>-1</sup> esta la banda de los dos anillos fluorados tetraasustituidos; en  $\nu$ =885 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda correspondiente al enlace C-S; en  $\nu$  1167 cm<sup>-1</sup> la banda correspondiente al enlace C-F y en  $\nu$  1478 cm<sup>-1</sup> la banda del enlace C=N.

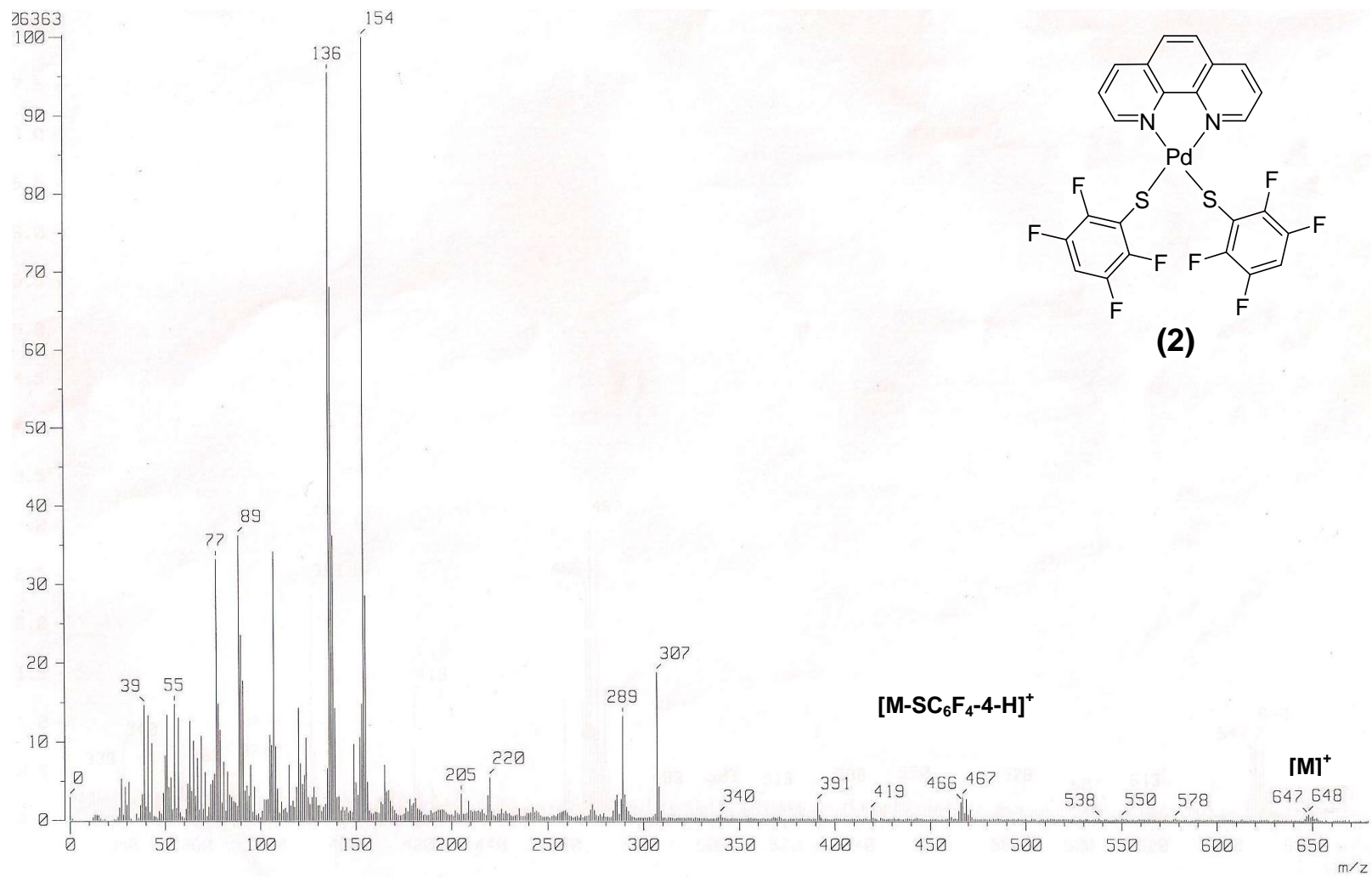


Figura 14. Espectro de masas del Compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (2) por la técnica de FAB<sup>+</sup>

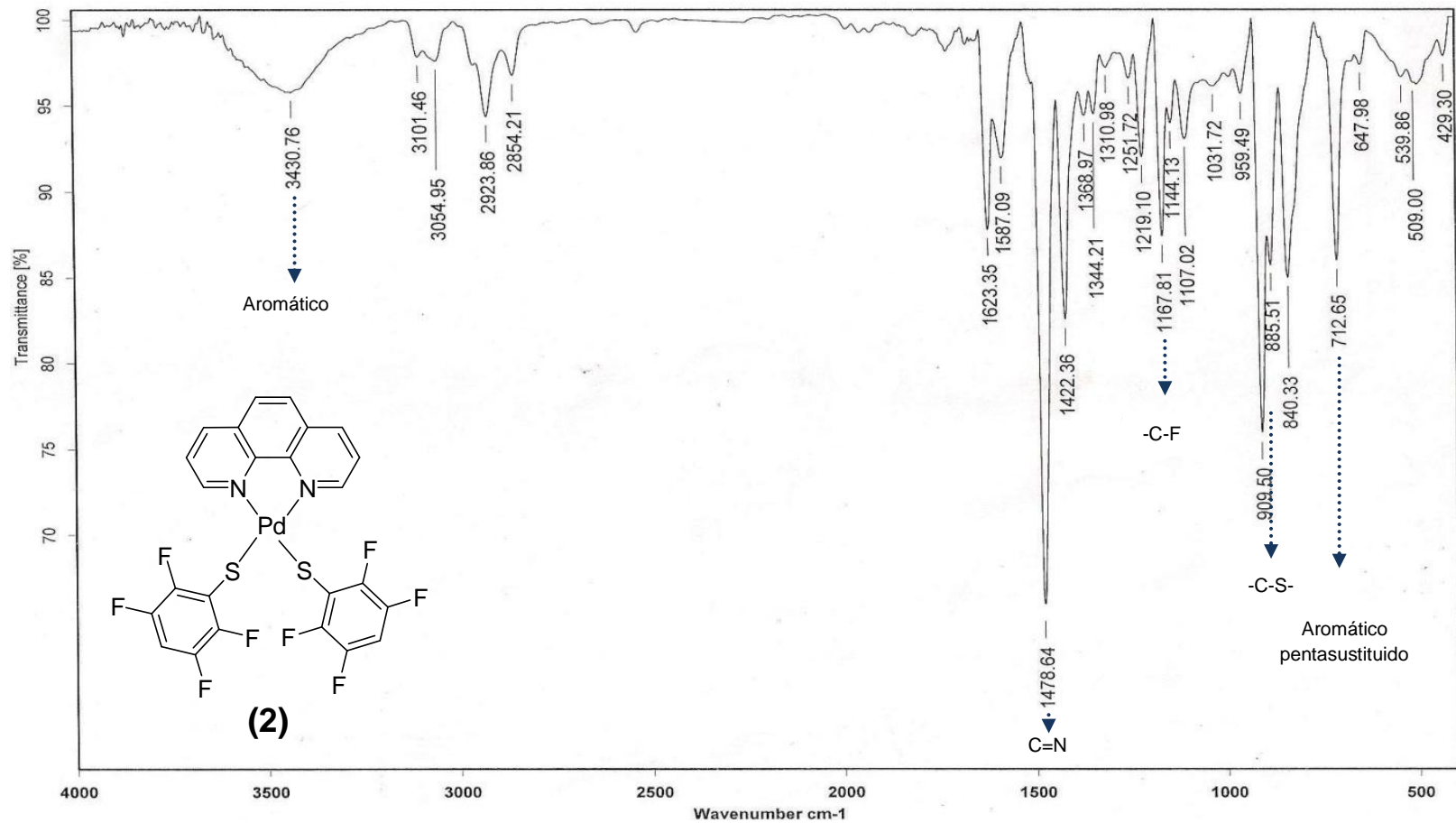


Figura 15. Espectro de IR del Compuesto [Pd(fen)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (2) en pastilla de KBr.



### 2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear

#### RMN H<sup>1</sup>

Para el espectro de resonancia magnética del [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**) (Figura 16), se esperan las mismas señales que en el [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) debido a la presencia de la fenantrolina, además de una señal más para el hidrógeno que se encuentra en los anillos fluorados.

Las señales correspondientes a la fenantrolina son idénticas, pero se desplazan ligeramente; para el hidrógeno que se encuentra en el anillo fluorado “H-*para*”, se observa un septuplete en  $\delta$  6.91 ppm.

#### RMN F<sup>19</sup>

En el espectro de RMN de flúor, sólo se observan 2 señales correspondientes al anillo fluorado. La primera es un sextuplete en  $\delta$  -141 ppm correspondiente al flúor en posición *meta* al azufre; la segunda señal del flúor en posición *orto* se encuentra en  $\delta$  -132 ppm (Figura 17).

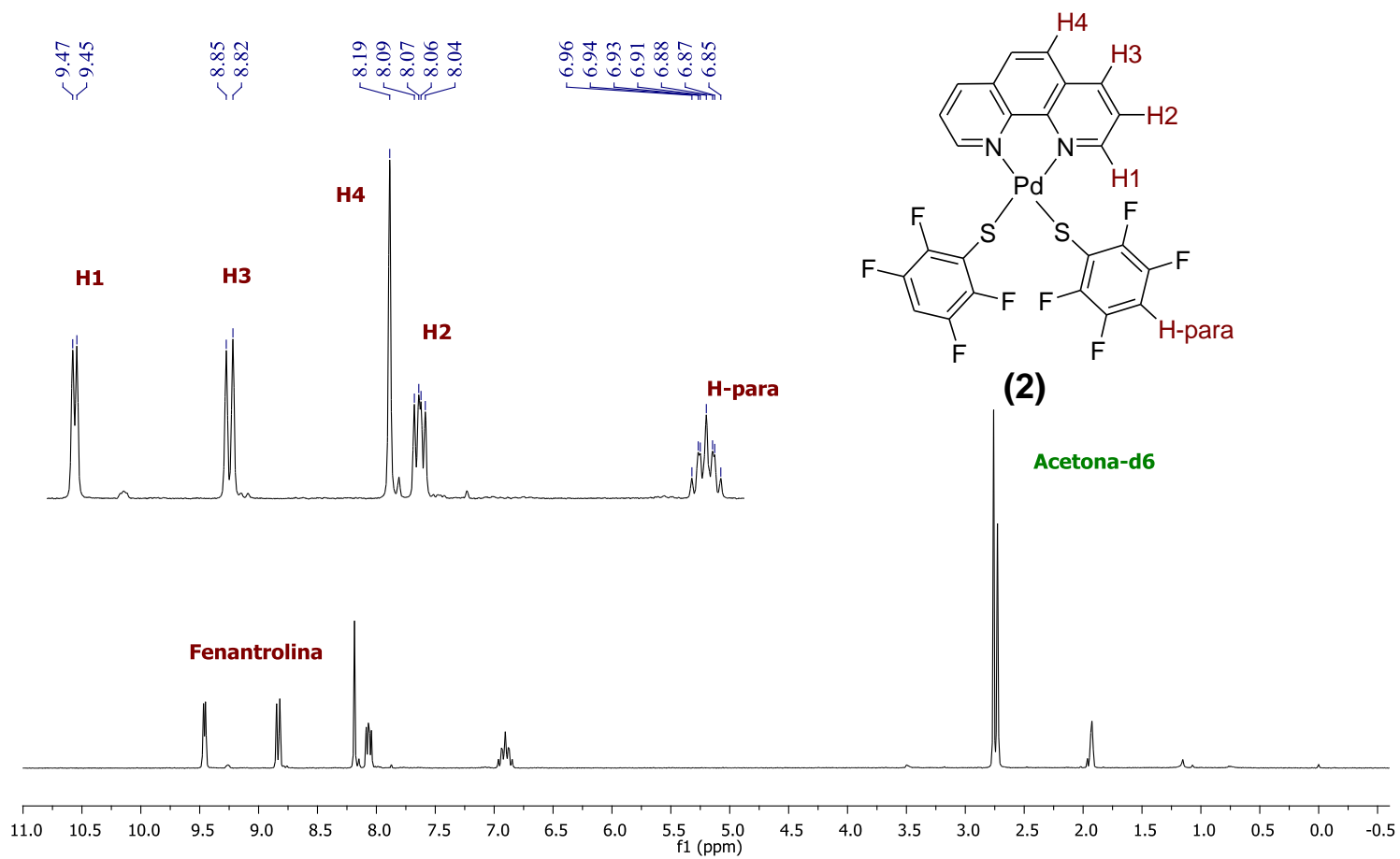
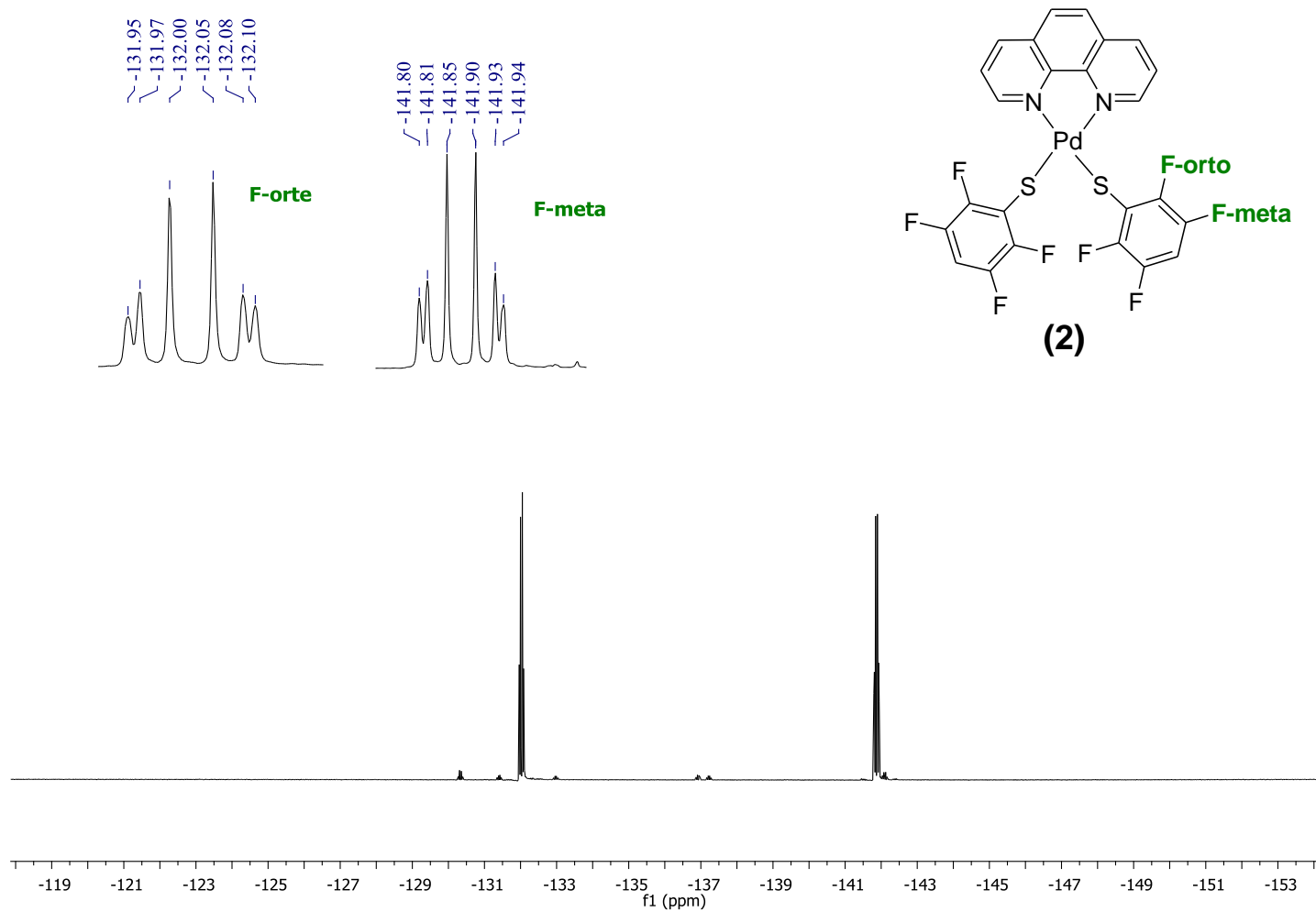


Figura 16. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  **(2)**,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz a  $25^\circ\text{C}$



**Figura 17.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  del compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**2**),  $\text{CDCl}_3$ , 282 MHz a 25 °C.

## Análisis cristalográfico

De los compuestos sintetizados fue posible corroborar inequívocamente sus estructuras por difracción de rayos-X de monocristal para los compuestos  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  **(1)** y  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  **(2)** (*fen*=1,10-fenantrolina). Para obtener cristales adecuados se realizaron ensayos de cristalización en mezclas de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) con diferentes disolventes aromáticos (benceno, tolueno, clorobenceno y bromobenceno). El compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  **(1)** cristalizó como un solvatomorfo de una disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  obteniéndose el compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**, el cual presenta en su red cristalina una molécula de bromobenceno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ) en relación 1:1. El compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  **(2)** cristalizó por evaporación lenta de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y fueron obtenidos tres solvatomorfos, cuya diferencia está en el disolvente que se obtiene en la red cristalina. Los solvatomorfos obtenidos fueron: **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** de una solución  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ , **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl** de una solución  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , y **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** de una solución  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ .

**Tabla 4.** Datos cristalográficos de los compuestos [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) y [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**)

	<b>1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b>	<b>2</b>	<b>2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl</b>	<b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b>
Fórmula	C <sub>24</sub> H <sub>8</sub> F <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Pd S <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>24</sub> H <sub>10</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Pd S <sub>2</sub>	2(C <sub>24</sub> H <sub>10</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub> ), C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2(C <sub>24</sub> H <sub>10</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub> ), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	2(C <sub>24</sub> H <sub>10</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Pd S <sub>2</sub> ), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br
Peso Molecular	841.85	648.86	1375.83	1410.27	1454.73
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P21/n	P21/c	P21/c	P21/c
<b>Parámetros de celda</b>					
a (Å)	9.3031(12)	21.8004(15)	14.2508(15)	14.327(5)	14.509(4)
b (Å)	11.7857(15)	7.7043(5)	25.660(3)	26.002(9)	26.431(8)
c (Å)	14.3880(18)	27.2357(19)	13.5876(15)	13.617(5)	13.922(4)
α (°)	67.053(2)	90	90	90	90
β (°)	79.641(2)	104.640(1)	90.514(2)	91.256(5)	108.714(4)
γ (°)	76.947(2)	90	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	1407.8(3)	4425.9(5)	4968.5(10)	5072(3)	5057(3)
Z	2	8	4	4	4
ρ (g/cm <sup>3</sup> )	1.986	1.948	1.839	1.847	1.911
R (%)	3.33	4.41	4.74	3.65	5.16

El compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** cristalizó en un sistema triclinico con dos moléculas por celda unitaria mientras que el compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**) y sus solvatomorfos en un sistema monoclinico. Los solvatomorfos **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**, **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl** y **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** cristalizaron en el grupo espacial P21/c y en los tres casos se observan dos moléculas

cristalográficamente diferentes y la molécula de disolvente en la unidad asimétrica. Los compuestos **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** y **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl** son isoestructurales ya que sus valores de celda unitaria son muy similares, es de esperar que los arreglos supramoleculares sean iguales.

### 3.1 Compuesto $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ( $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ )

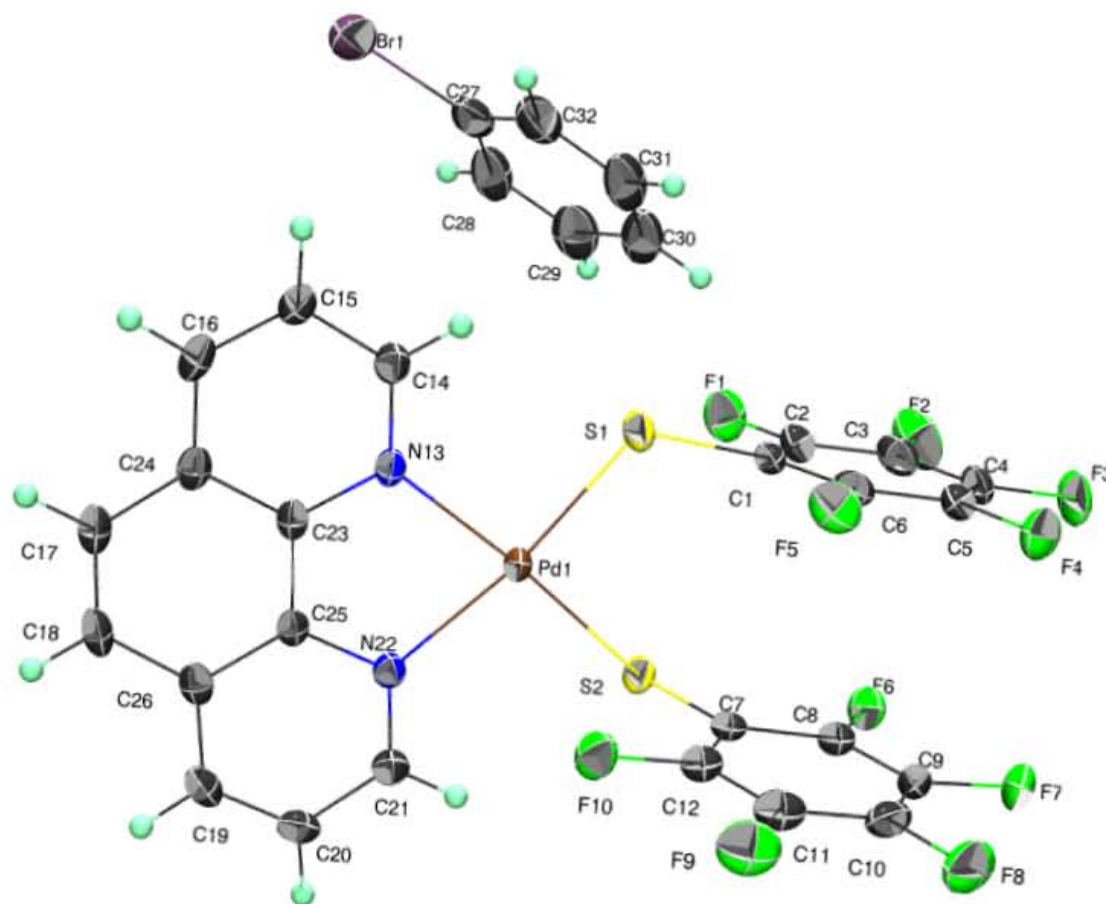


Figura 18. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad del compuesto  $1 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ .

En el compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** el átomo de paladio se encuentra tetracoordinado con una geometría de cuadrado plano ligeramente distorsionado, como lo muestran los ángulos alrededor del átomo central (Tabla 5) que se encuentran en el intervalo de 80 a 95°. La esfera de coordinación está compuesta por dos átomos de azufre provenientes de los ligantes de tioles arilpentafluorados (-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>) y dos átomos de nitrógeno del ligante 1,10-fenantrolina (*fen*) con distancias promedio de 2.28 Å para el enlace Pd-S y 2.09 Å para Pd-N, el ligante *fen* actúa como ligante quelato formando un anillo de cinco miembros.

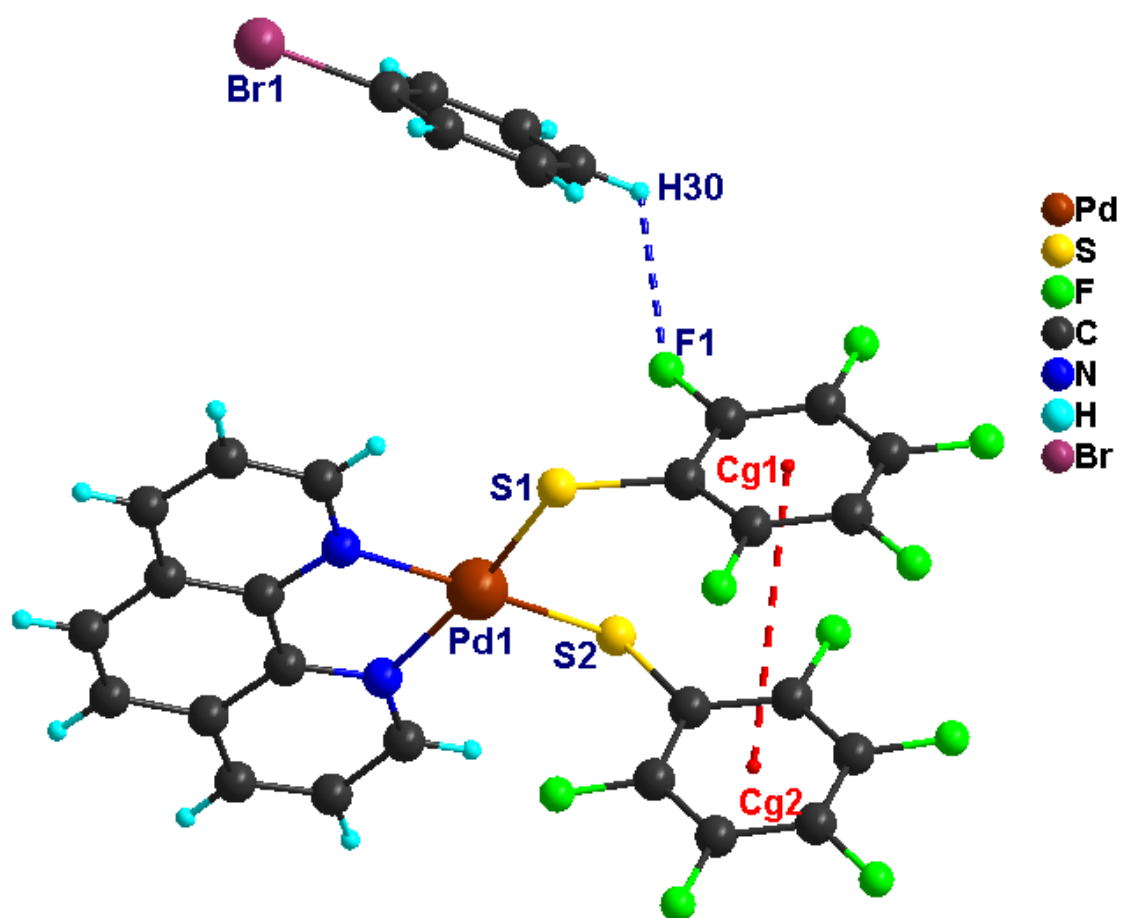
**Tabla 5.** Datos de distancias y ángulos alrededor del átomo central del compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**.

	<b>1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b>
Pd1-N13 (Å)	2.086(2)
Pd1-N22 (Å)	2.094(3)
Pd1-S1 (Å)	2.2678(10)
Pd1-S2(Å)	2.2862(9)
∠N13Pd1N22 (°)	80.08(10)
∠N22Pd1S2 (°)	94.32(7)
∠S2Pd1S1 (°)	95.16(3)
∠S1Pd1N13 (°)	90.53(8)

La unidad asimétrica del compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** está compuesta por una molécula del complejo metálico **1** y una molécula de bromobenceno (**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**), en la molécula del complejo se observa una interacción del tipo π<sub>F</sub>-π<sub>F</sub> débil entre los anillos bencenpentafluorados con una distancia de 4.046(2) Å entre los centroides Cg1 y Cg2. La molécula de bromobenceno interacciona con el complejo a través



de una interacción C-H...F con una distancia de 2.529 Å entre el átomo de flúor F1 y el átomo de hidrógeno H30 (Figura 19).



**Figura 19.** Interacciones  $\pi_F-\pi_F$  y C-H...F en la unidad asimétrica.

En el compuesto  $1 \cdot C_6H_5Br$  se encuentran los sistemas aromáticos de los ligantes tiolatos y del ligante quelato (*fen*), por lo tanto se espera que dentro del arreglo supramolecular sean encontradas interacciones  $\pi-\pi$  intermoleculares. Para el análisis de las interacciones  $\pi-\pi$  se consideran valores menores a 4 Å, ya

que dentro de los reportes dedicados a sistemas arilfluorados se consideran como valores significativos entre centroides los que están en el intervalo de 3.4 a 3.8 Å.<sup>15</sup>

Como se observa en las figuras 20 y 21 estas interacciones están presentes y forman arreglos en cadenas. En el caso de los anillos pentafluorados se observa un arreglo en cadena por interacciones  $\pi_F-\pi_F$  con distancias entre centroides de 3.558 y 3.870 Å para Cg1-Cg1 y Cg2-Cg2, respectivamente (Figura 20, Tabla 6).

Los anillos del ligante *fen* también presentan interacciones  $\pi-\pi$ , estas interacciones llevan a un arreglo en cadena que corre a lo largo del eje *a* (Figura 21). Las distancias centroide-centroide son de 3.721 Å para Cg3-Cg5 y de 3.785 Å para Cg3-Cg3 (Tabla 6).

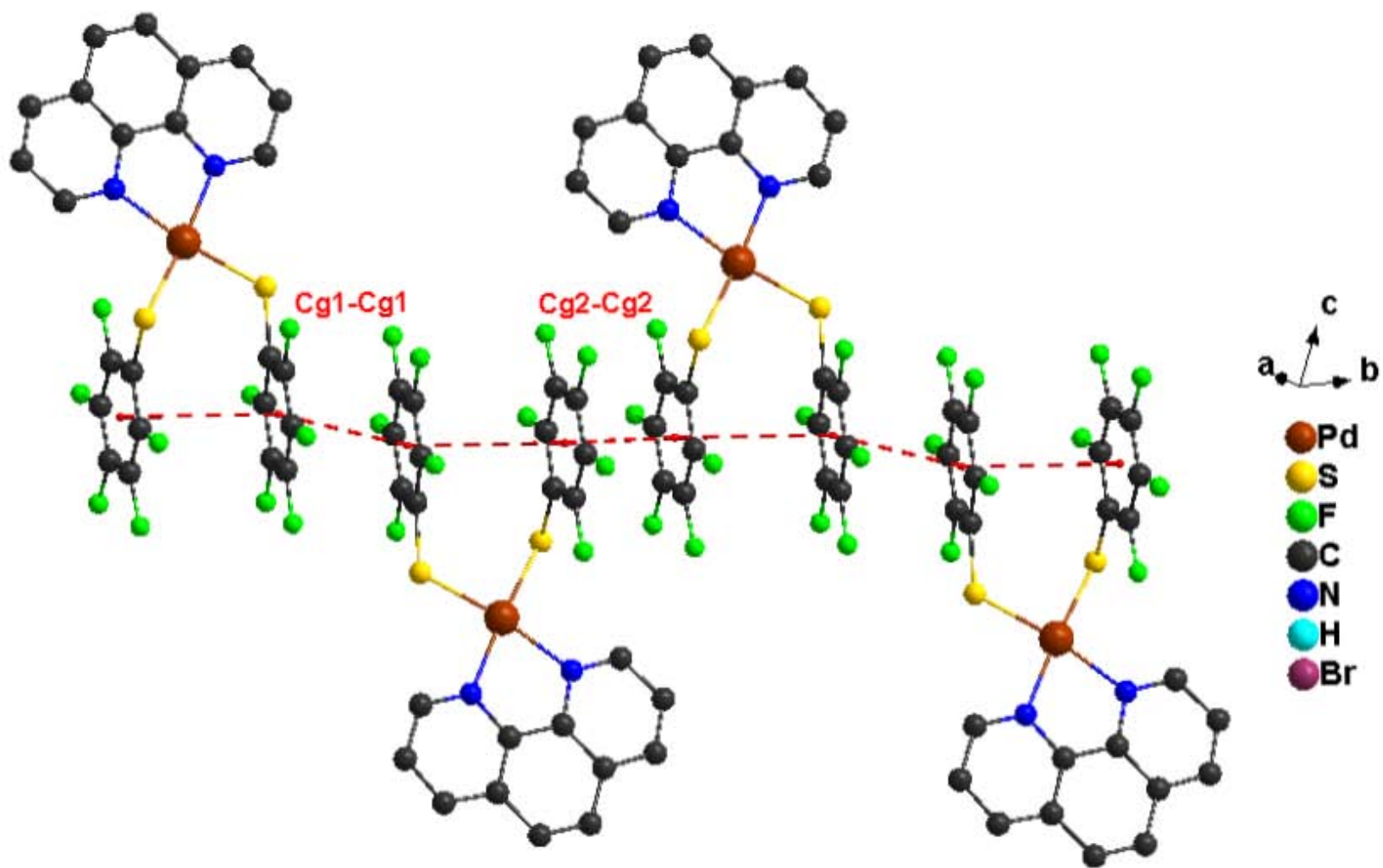


Figura 20. Arreglo en cadena por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos pentafluorados. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

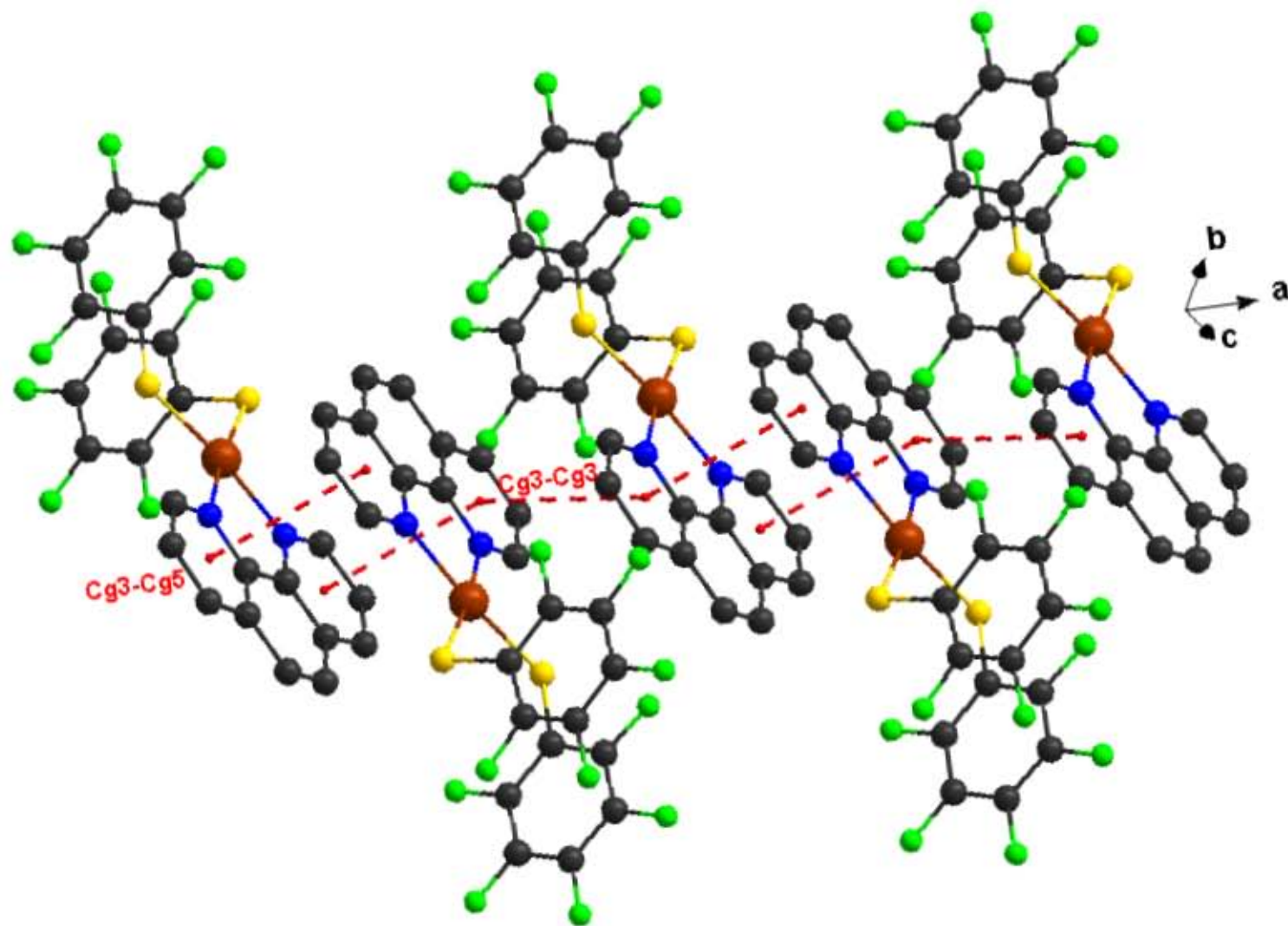


Figura 21. Interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los ligantes *fen* en el compuesto  $1 \cdot C_6H_5Br$ .

En la tabla 6 se enumeran las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intra e intermoleculares presentes en el compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**, como se observa ellas tienen longitudes menores a 4 Å a excepción de la interacción Cg1-Cg2 (intra) cuyo valor nos indica como una de las más débiles.

**Tabla 6.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intra e intermoleculares en el compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**.

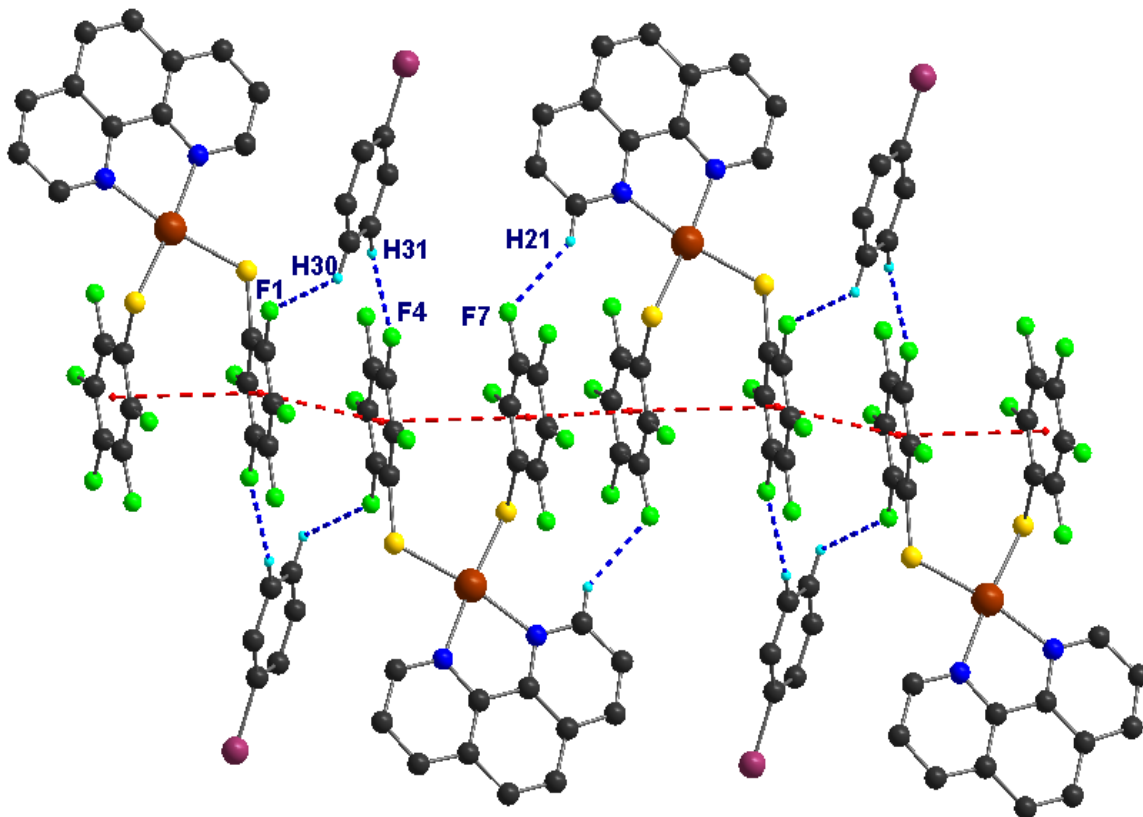
$\pi$ - $\pi$	Distancia (Å)	Simetría
Cg1-Cg2 (intra)	4.046(2)	x, y, z
Cg1-Cg1	3.558(2)	-x, 1-y, 1-z
Cg2-Cg2	3.870(2)	-x, 1-y, 1-z
Cg3-Cg3	3.785(2)	1-x, 1-y, 1-z
Cg3-Cg5	3.721(2)	-x, 1-y, -z
Cg4-Cg5	3.797(2)	-x, 1-y, -z

**Cg1:** C1, C2, C3, C4, C5, C6; **Cg2:** C7, C8, C9, C10, C11, C12; **Cg3:** N13, C14, C15, C16, C24, C23; **Cg4:** C23, C24, C17, C18, C26, C25; **Cg5:** N22, C25, C26, C19, C20, C21.

Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  tanto de los sistemas arilfluorados como de los ligantes *fen*, están complementadas por interacciones C-H...F. El arreglo presentado en la figura 20 es complementado por la interacción C21-H21...F7 con una distancia de 2.35 Å (Figura 22), que es menor a la suma de radios de van der Waals de H-F (2.67 Å).

Las moléculas de disolvente C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br son estabilizadas en la estructura cristalina por interacciones C-H...F, C-H... $\pi$ , C-F... $\pi$  y C-H...Br. El arreglo de la figura 22, se observan interacciones C-H...F entre los átomos de hidrógeno del bromobenceno H30 y H31 con los átomos de flúor F1 y F4 (Figura 22). Estos arreglos en cadena se unen por interacciones C14-H14...Br1 con distancia de 2.92 Å.

Las moléculas de bromobenceno también presentan interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  y C-F $\cdots$  $\pi$  (Figura 23), las interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  están dadas por el átomo de hidrógeno H19 del ligante *fen* con el sistema aromático del C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br (Cg6) y por el átomo H28 del bromobenceno con el sistema aromático del ligante *fen* (Cg5).



**Figura 22.** Interacciones de enlace de hidrógeno en el arreglo  $\pi_F$ - $\pi_F$ .

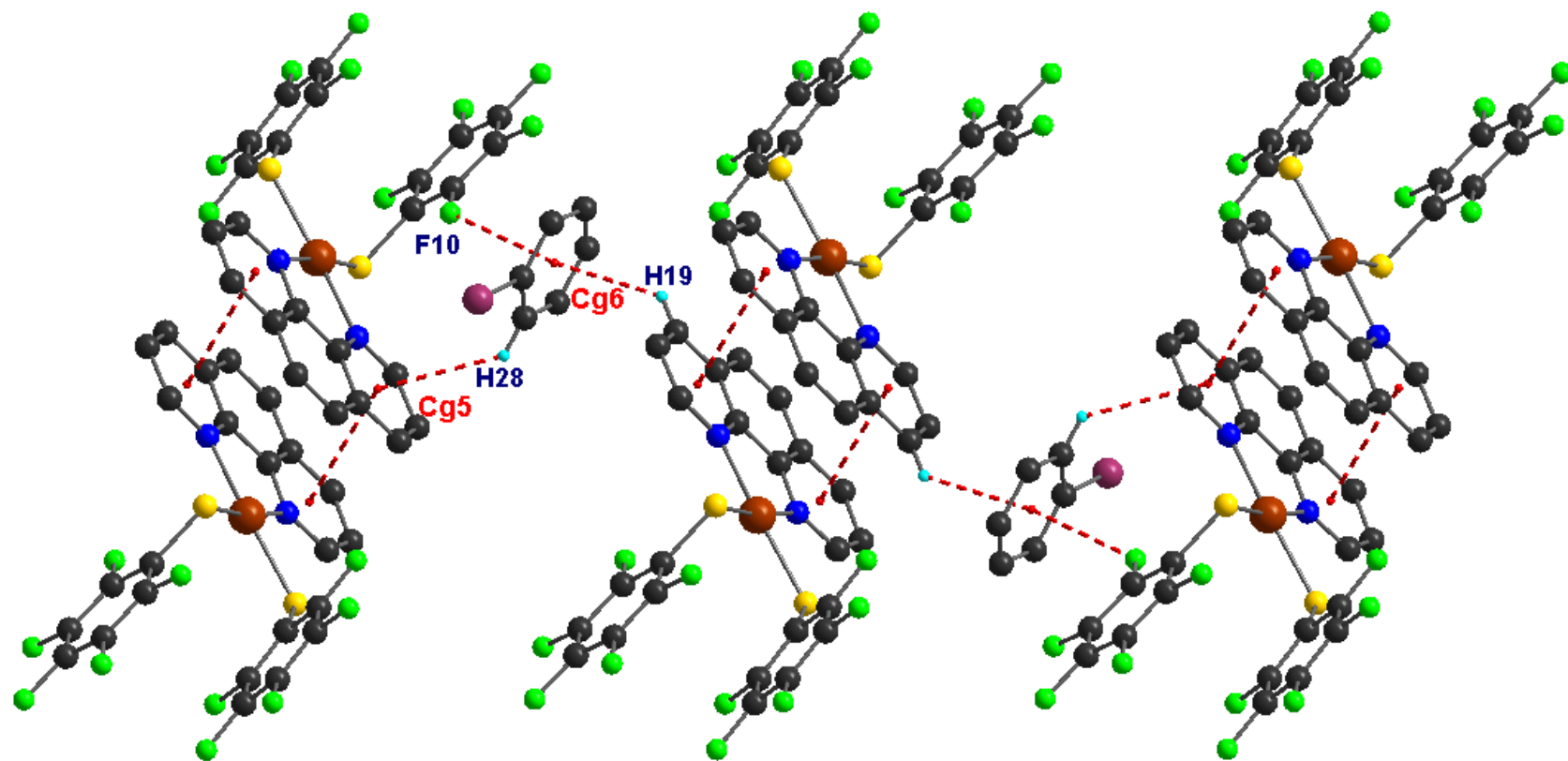


Figura 23. Representación de las interacciones C-H $\cdots$  $\pi$  y C-F $\cdots$  $\pi$  de las moléculas de disolventes.

En la tabla 7 se presentan las interacciones de enlace de hidrógeno tanto de los complejos como de las moléculas de disolvente, las interacciones C-H...F están en el intervalo de 2.35 a 2.53 Å y únicamente es encontrada una interacción C-H...Br. La interacción de C-F...Cg, nombrada como interacción de *pares libres- $\pi$* <sup>16</sup>, se considera como una interacción débil ya que los valores de distancias de F-C están en el intervalo 3.23 a 3.85 Å que son valores superiores a la suma de radios de van der Waals F-C (3.17 Å).

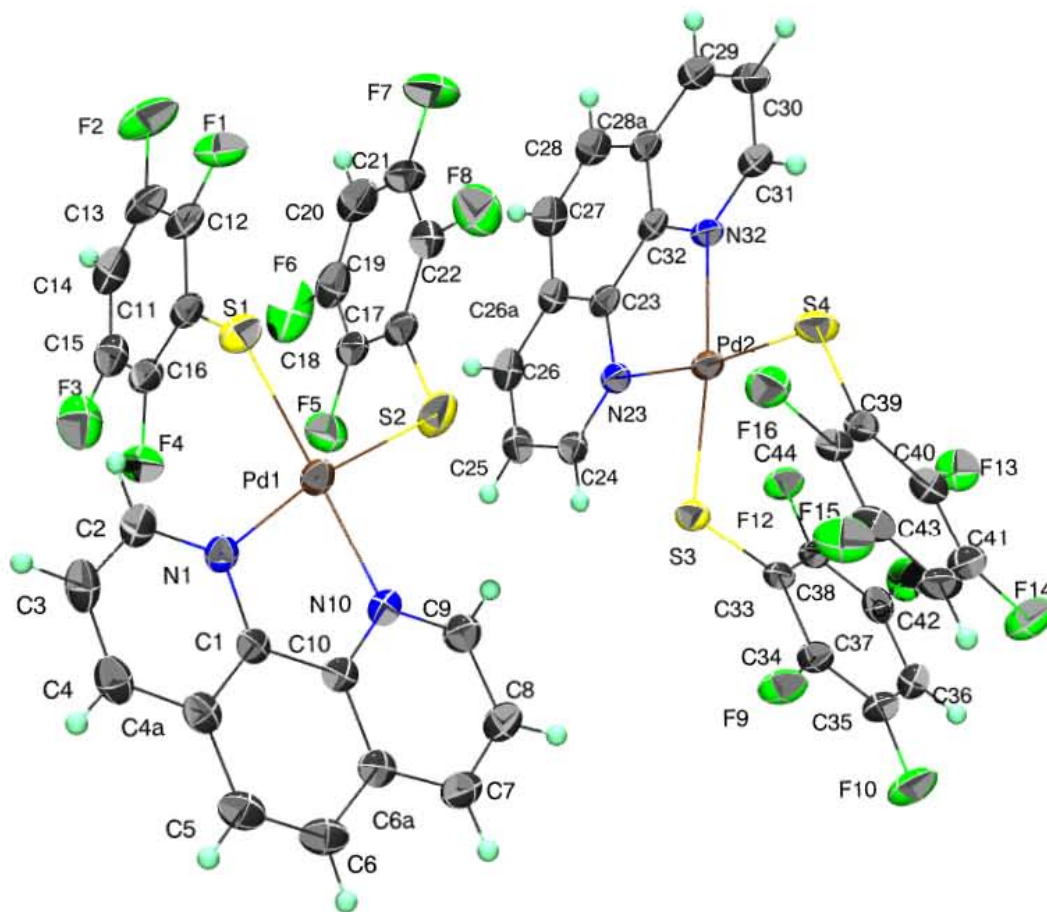
**Tabla 7.** Valores de interacciones del tipo C-H...X (X = Cl, F) y C-L...Cg (L = H, F) en el compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠DHA (°)	Simetría
C30-H30...F1	0.95	2.53	3.046(9)	114	x, y, z
C21-H21...F7	0.95	2.35	3.148(4)	141	-x, 1-y, 1-z
C14-H14...Br1	0.95	2.92	3.708(4)	141	1-x, -y, 1-z
C30-H30...F1	0.95	2.53	3.046(4)	114	x, y, z
C31-H31...F4	0.95	2.46	3.374(5)	162	x, y, z
C19-H19...Cg6	0.95	2.80	3.534(4)	135	-x, 1-y, -z
C28-H28...Cg5	0.95	2.97	3.660(4)	131	x, -1+y, z
C12-F10...Cg6	1.339	3.280(3)	4.306(4)	133	x, 1+y, z

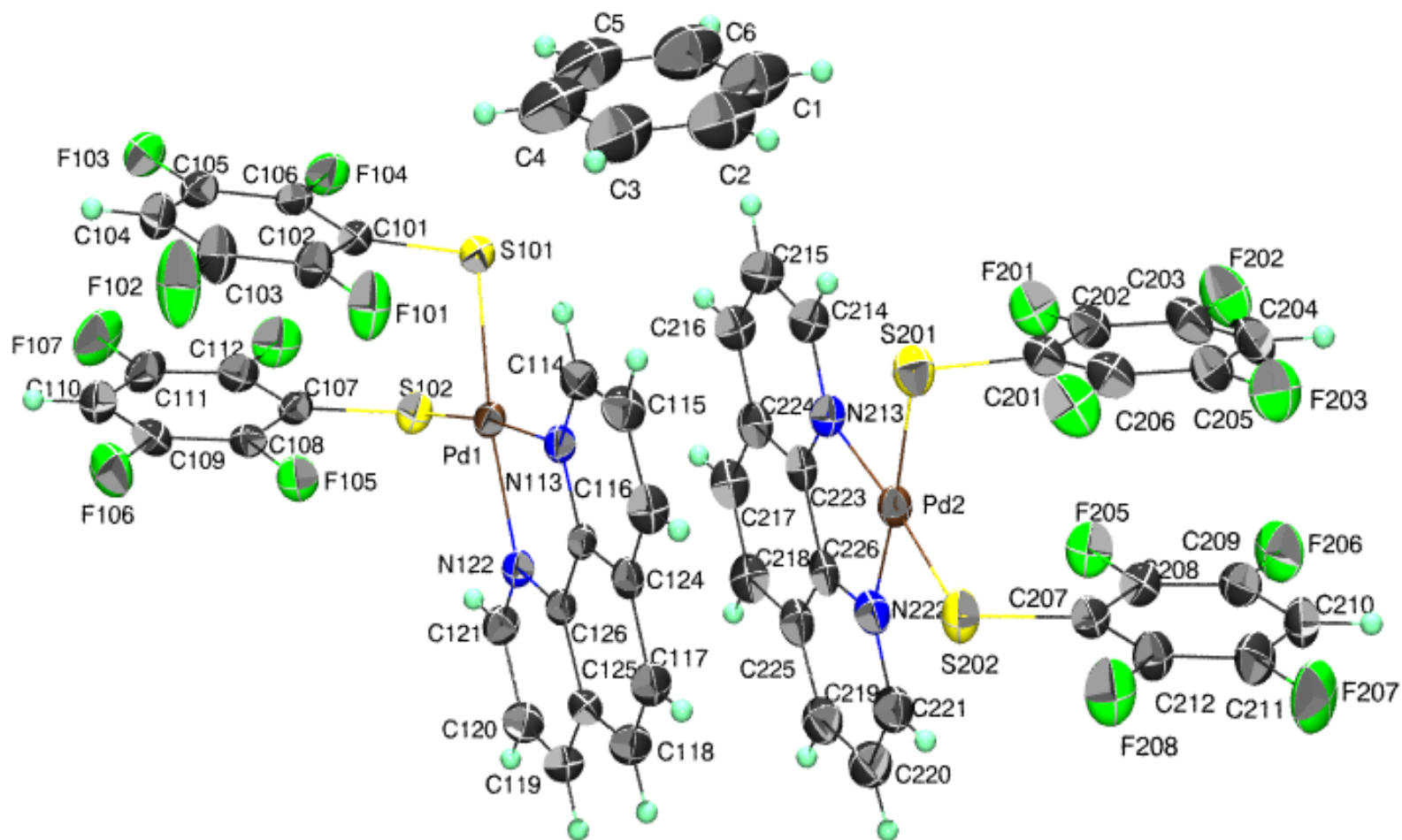
**Cg5:** N22, C25, C26, C19, C20, C21; **Cg6:** C27, C28, C29, C30, C31, C32.



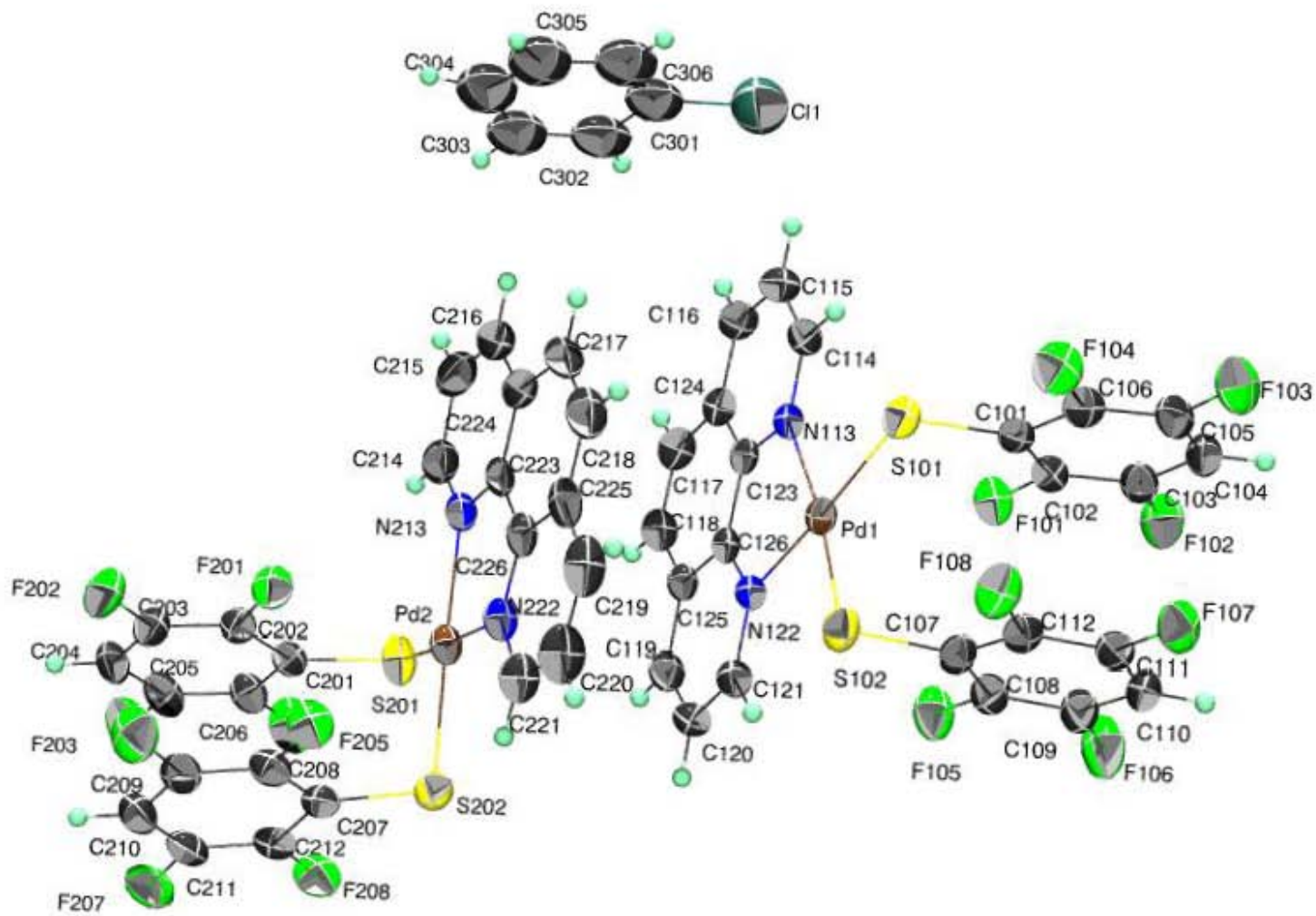
### 3.2 Compuesto $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (2) y sus solvatomorfos



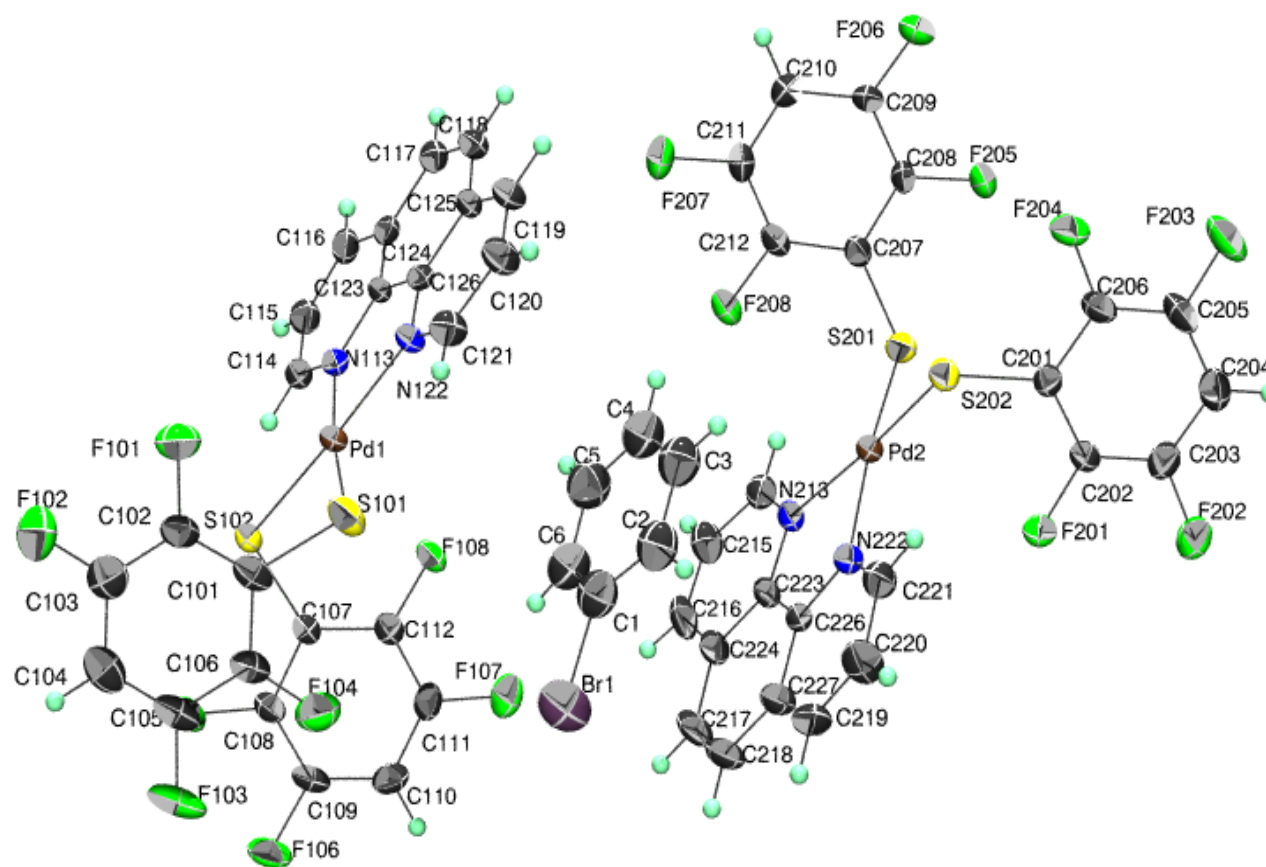
$[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (2)



**[Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] • C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**



$[Pd(fen)(SC_6F_4-4-H)_2] \cdot C_6H_5Cl$



**[Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] • C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**

**Figura 24.** Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad del compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**) y sus solvatomorfos (**2**•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, **2**•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl y **2**•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br). El desorden es omitido para una mejor claridad.

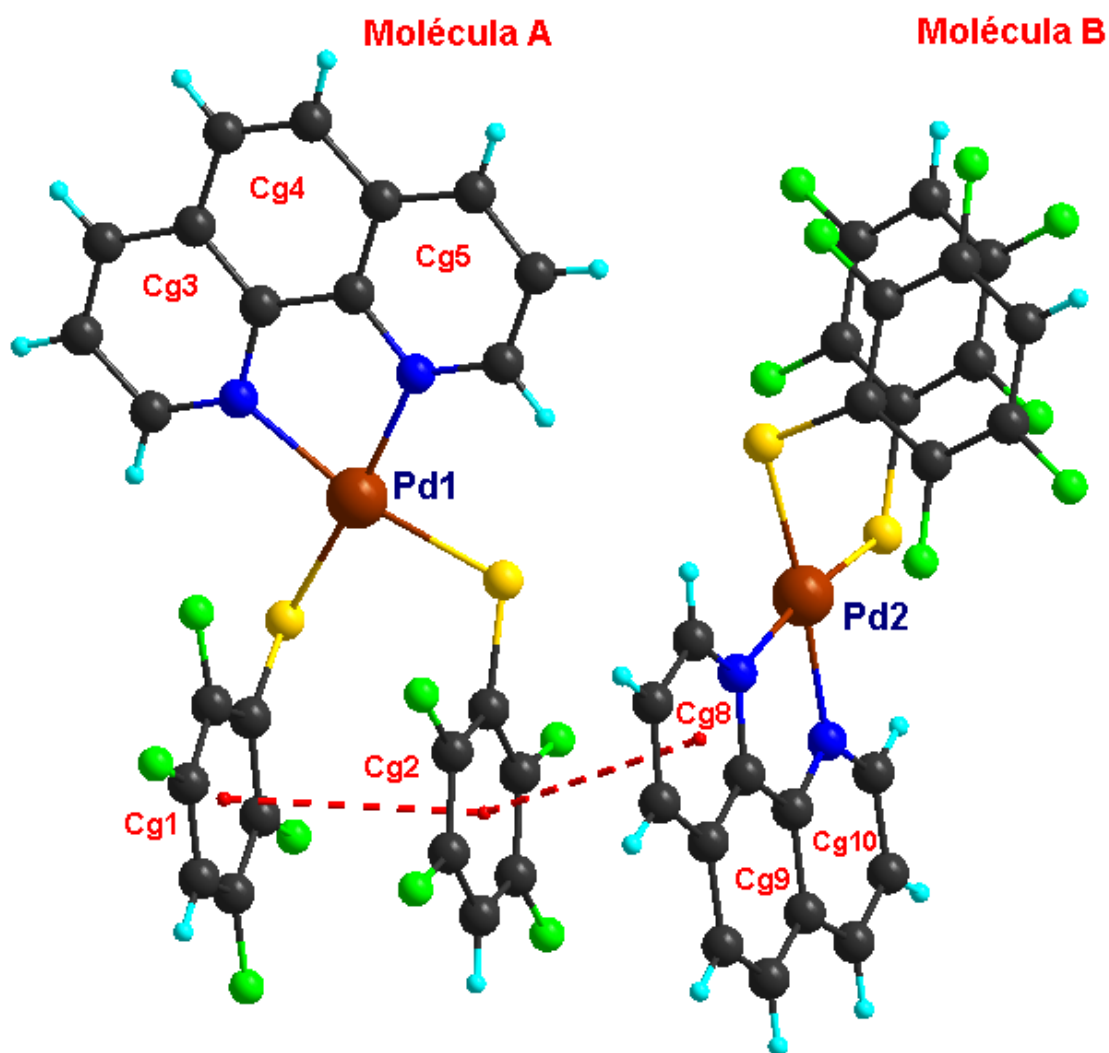
El compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**2**) cristalizó de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Tolueno}$ , y se obtuvieron tres solvatomorfos ( $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ,  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  y  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ). Los disolventes cristalizaron en manera estequiométrica a razón de 2:1 de complejo : ligante, lo cual cumple con la condición de estos cristales moleculares.

Tanto el compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**2**) como sus polimorfos presentan dos moléculas cristalográficamente diferentes denominadas como A y B para el análisis supramolecular que más adelante se desarrolla. La esfera de coordinación del centro metálico de las moléculas está compuesta por dos átomos de azufre de los ligantes arilfluorados y dos átomos de nitrógeno del ligante *fen*. Las distancias Pd-S están entre 2.2 y 2.3 Å mientras que las distancias Pd-N son de 2.07 a 2.08 Å. La geometría alrededor del átomo de paladio es de un cuadrado plano ligeramente distorsionada. Los valores de distancias y ángulos alrededor del centro metálico están presentados en la tabla 8.

**Tabla 8.** Datos de distancias y ángulos alrededor del átomo central de los compuestos [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**), **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**, **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl** y **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**.

<b>Compuesto</b> <b>[Pd(<i>fen</i>)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>- 4-H)<sub>2</sub>] (<b>2</b>)</b>	Molécula A	Molécula B	<b>2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	Molécula A	Molécula B
Pd-N (Å)	2.093(4)	2.078(4)	Pd1-N13 (Å)	2.079(5)	2.082(5)
Pd-N (Å)	2.087(4)	2.081(3)	Pd1-N22 (Å)	2.086(4)	2.083(5)
Pd-S (Å)	2.3023(14)	2.2867(12)	Pd1-S01 (Å)	2.280(2)	2.2850(17)
Pd-S (Å)	2.2670(14)	2.2652(14)	Pd1-S202(Å)	2.2820(16)	2.2876(17)
∠NPdN (°)	79.64(15)	80.23(14)	∠N13Pd1N22 (°)	79.58(17)	79.5(2)
∠NPdS (°)	94.84(10)	94.20(10)	∠N22Pd1S01 (°)	93.12(13)	95.15(15)
∠SPdS (°)	93.66(5)	94.74(5)	∠S01Pd1S02 (°)	92.74(6)	90.22(6)
∠SPdN (°)	91.29(12)	90.87(11)	∠S02Pd1N13 (°)	94.58(13)	96.13(16)
<b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl</b>	Molécula A	Molécula B	<b>2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br</b>	Molécula A	Molécula B
Pd1-N13 (Å)	2.100(3)	2.088(4)	Pd1-N13 (Å)	2.079(5)	2.082(5)
Pd1-N22 (Å)	2.104(3)	2.083(3)	Pd1-N22 (Å)	2.086(4)	2.083(5)
Pd1-S01 (Å)	2.2956(14)	2.2893(14)	Pd1-S01 (Å)	2.280(2)	2.2850(17)
Pd1-S202(Å)	2.2903(14)	2.2978(15)	Pd1-S202(Å)	2.2820(16)	2.2876(17)
∠N13Pd1N22 (°)	79.74(10)	80.06(14)	∠N13Pd1N22 (°)	79.58(17)	79.5(2)
∠N22Pd1S02 (°)	95.51(8)	94.89(12)	∠N22Pd1S01 (°)	93.12(13)	95.15(15)
∠S02Pd1S01 (°)	90.66(4)	90.02(4)	∠S02Pd1S01 (°)	92.74(6)	90.22(6)
∠S01Pd1N13 (°)	94.20(8)	95.02(10)	∠S02Pd1N13 (°)	94.58(13)	96.13(16)

En el compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**2**), las moléculas denominadas como A y B están asociadas por una interacción  $\pi$ - $\pi$  entre un sistema arilfluorado y un anillo del ligante fenantrolina con una distancia de interacción de 3.495 Å (Figura 25).

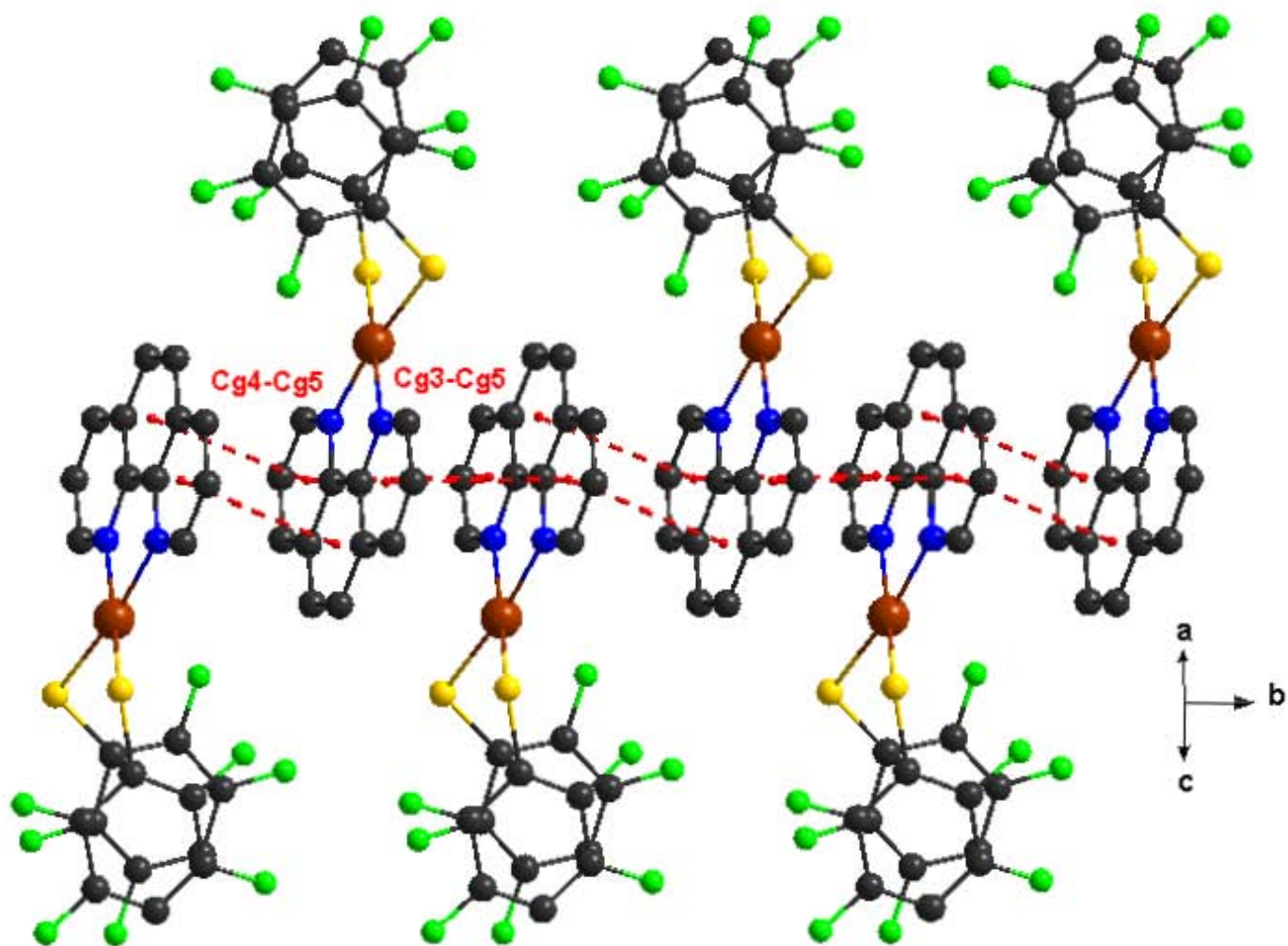


**Figura 25.** Unidad asimétrica del compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**2**) donde se observa las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares entre las moléculas A y B.

La molécula A presenta interacciones intramoleculares  $\pi$ - $\pi$  con distancia entre centroides Cg1-Cg2 de 3.506 Å, mientras que en la molécula B la distancia Cg6-Cg7 es de 4.441 Å por lo que está en valores mayores a las distancias que hemos considerado en este análisis. Lo anterior nos indica que la interacción Cg6-Cg7 es de las más débiles.

También es posible encontrar interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares en la molécula A entre los anillos de la fenantrolina con distancias entre centroides de 3.648(3) y 3.676(3), dando origen a un arreglo a lo largo del eje *b* (Figura 26). En la misma dirección se observa un arreglo generado por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos arilfluorados con distancias Cg6-Cg7 de 3.553(3) Å (Figura 27). Al combinar estas interacciones se forman arreglos paralelos al plano *ab* (Figura 28). En la tabla 9 son presentadas los valores de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intra e intermoleculares.





**Figura 26.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  de las moléculas **A** generando un arreglo en cadena a lo largo del eje *b*.

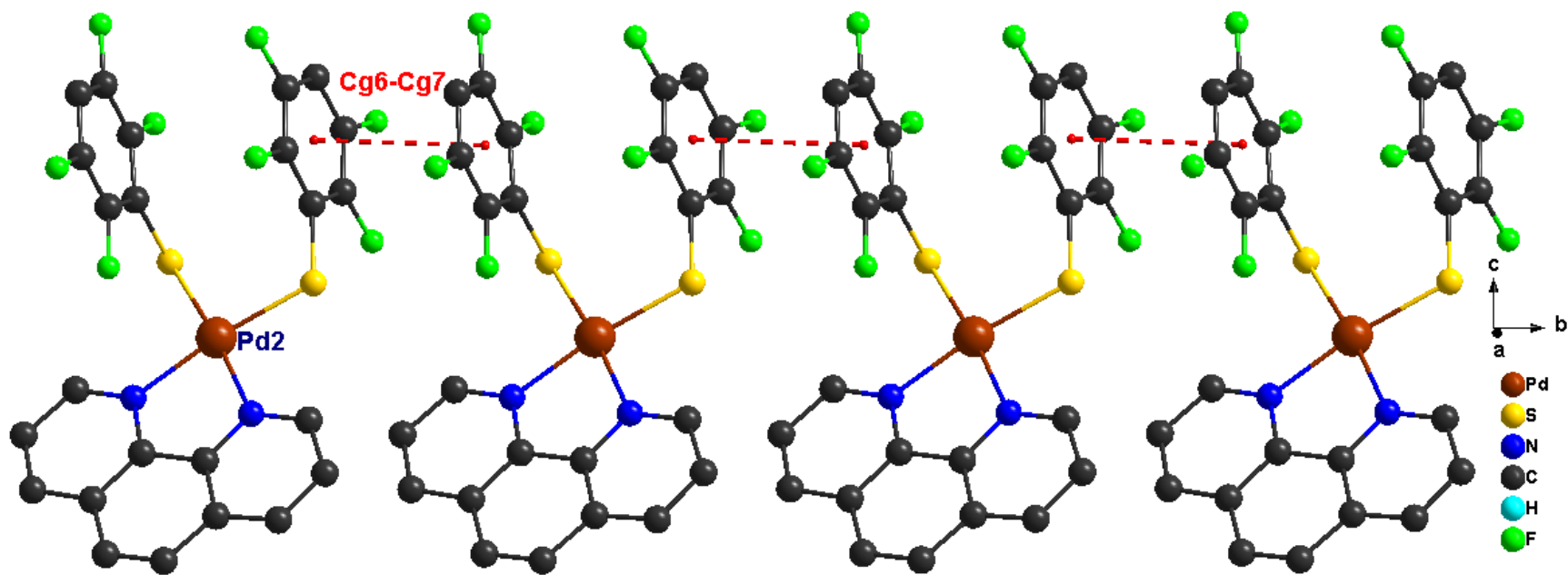
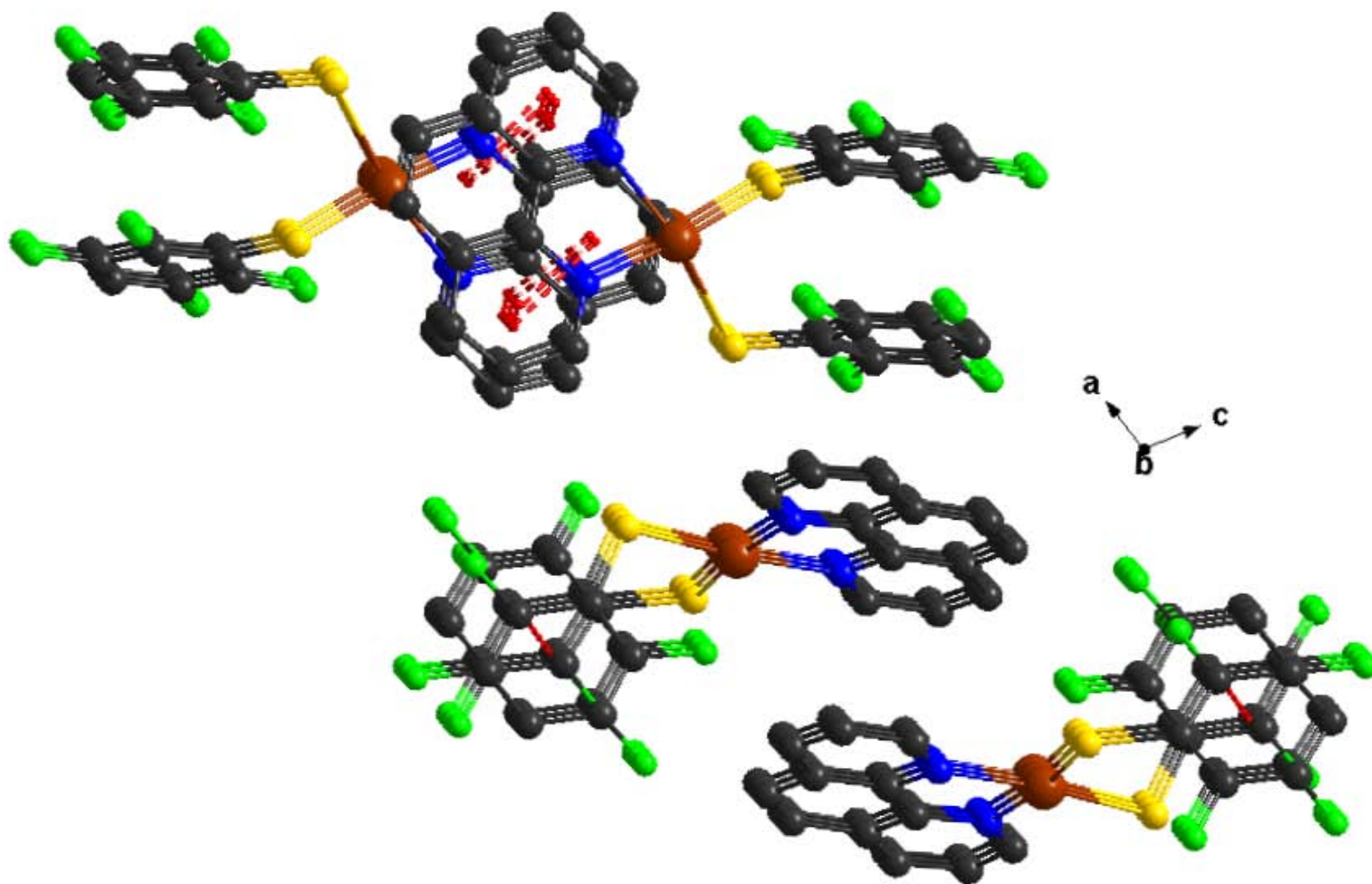


Figura 27. Interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los sistemas arilfluorados de las moléculas B.



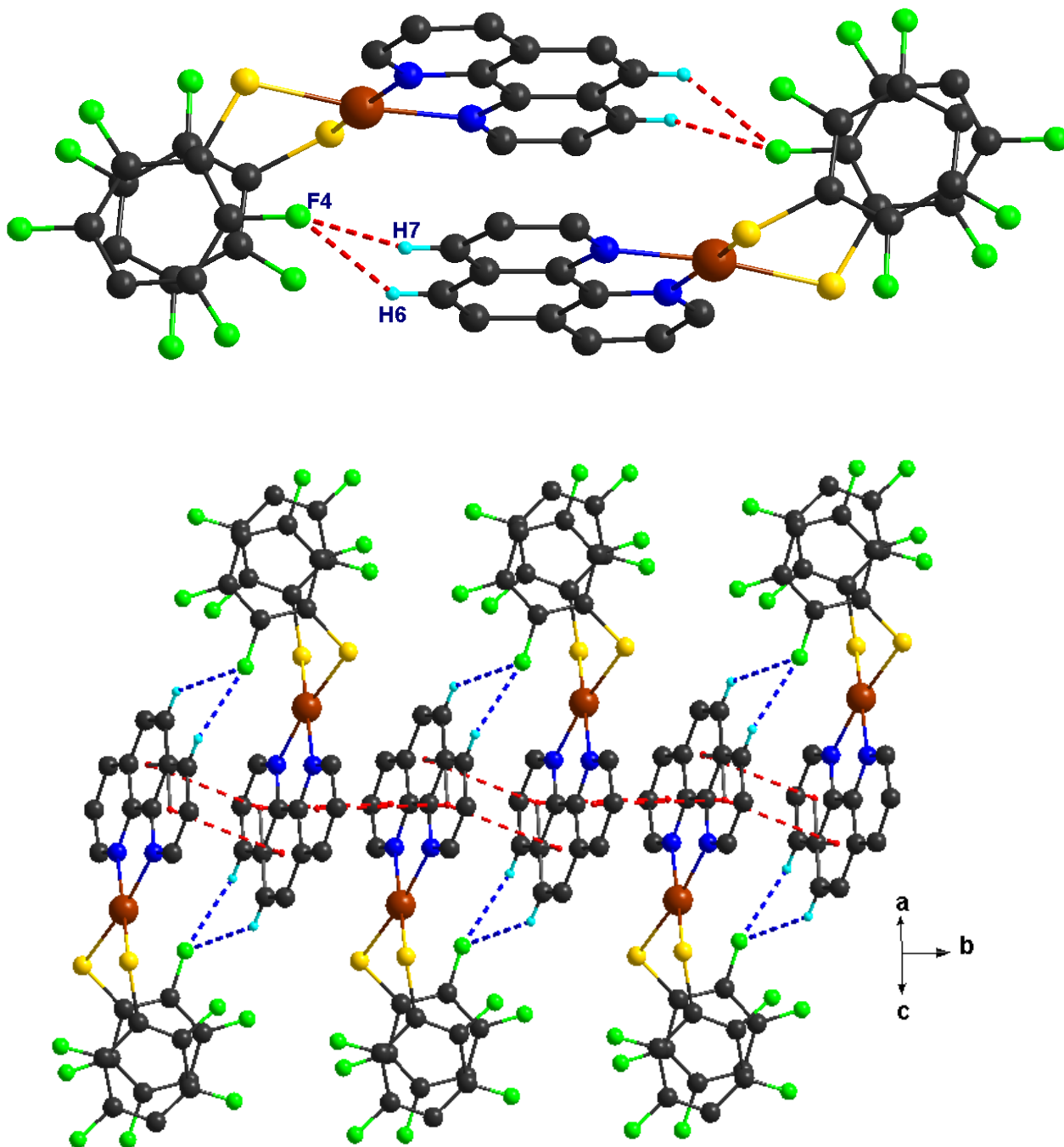
**Figura 28.** Arreglo generado por la combinación de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares.

**Tabla 9.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intra e intermoleculares en el compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**).

$\pi$ - $\pi$	Distancia (Å)	simetría
Cg1-Cg2 (intra)	3.506(3)	x, y, z
Cg2-Cg8	3.495(3)	x, y, z
Cg4-Cg5	3.648(3)	-x, -y, -z
Cg3-Cg5	3.676(3)	-x, 1-y, -z
Cg6-Cg7	3.553(3)	x, -1+y, z

**Cg1:** C11, C12, C13, C14, C15, C16; **Cg2:** C17, C18, C19, C20, C21, C22; **Cg3:** C1, C4A, C4, C3, C2, N1; **Cg4:** C10, C6A, C6 C5, C4A, C1; **Cg5:** N10, C10, C6A, C7, C8, C9; **Cg6:** C33, C34, C35, C36, C37, C38; **Cg7:** C39, C40, C41, C42, C43, C44; **Cg8:** N23, C24, C25, C26, C26A C23.

Otra interacción de relevancia en este análisis son los enlaces de hidrógeno C-H...F, frecuentes en compuestos arilfluorados. Se encontró que el arreglo por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de las moléculas A (Figura 26) también se estabiliza por interacciones C-H...F bifurcado aceptor, estas interacciones originan arreglos diméricos de la molécula A que se asocian por interacciones  $\pi$ - $\pi$  para generar el arreglo a lo largo del eje *b* (Figura 28).



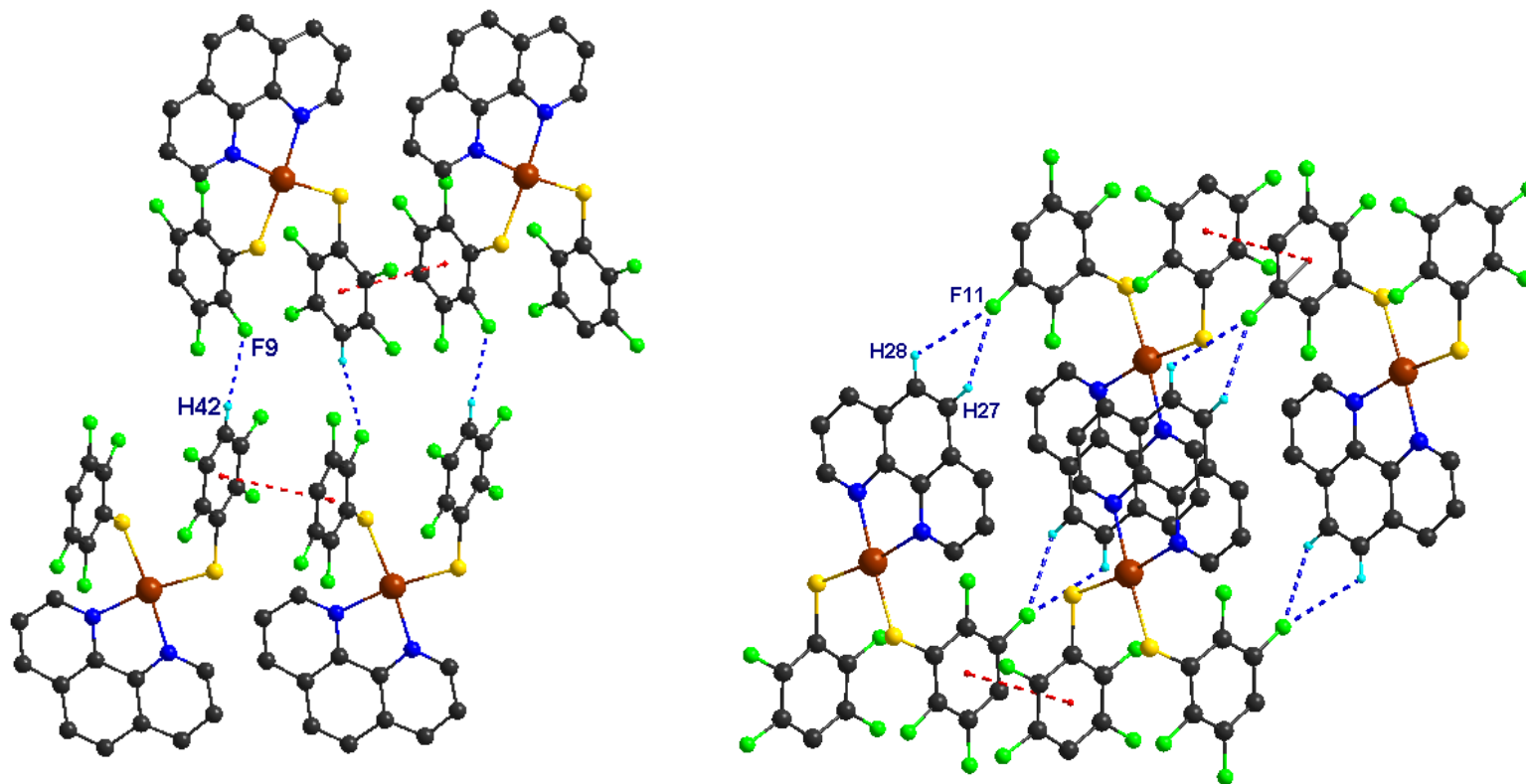
**Figura 29.** Interacción C-H...F en el compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**). Los átomos de hidrógeno que no intervienen en interacciones se omiten para una mejor representación.

Los anillos arilfluorados presentan en la posición cuatro un átomo de hidrógeno, por lo tanto es de esperar que este átomo genere interacciones C-H...F. En el compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**), la molécula B presenta interacciones de enlace de hidrógeno entre el átomo H42 con el átomo de flúor F9 con una distancia de 2.46 Å (Figura 30). Esta interacción une las cadenas formadas por interacciones π-π mostradas en la figura 26, a su vez estas cadenas se unen por las interacciones C27-H27...F11 y C28-H11...F28 (Figura 30), lo que lleva a un arreglo laminar.

Los valores de las interacciones C-H...F se presentan en la tabla 10, por lo que se puede observar ellas presentan valores menores a 2.67 Å, lo que denota a interacciones de fuerza media.

**Tabla 10.** Valores de interacciones de enlace de hidrógeno del tipo C-H...F en el compuesto [Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (**2**).

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠DHA (°)	Simetría
C6-H6...F4	0.93	2.44	3.185(6)	138	-x, -y, -z
C7-H7...F4	0.93	2.55	3.287(6)	136	-x, -y, -z
C42-H43...F9	0.93	2.46	3.341(5)	159	½-x, -1/2+y, -1/2-z
C27-H27...F2	0.93	2.38	3.243(6)	154	½-x, -1/2+y, -1/2-z
C27-H27...F11	0.93	2.65	3.214(5)	119	1-x, -y, -z
C28-H28...F11	0.93	2.67	3.226(6)	119	1-x, -y, -z



**Figura 30.** Representación de las interacciones C-H...F presentes en la molécula B. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten para mejor representación.

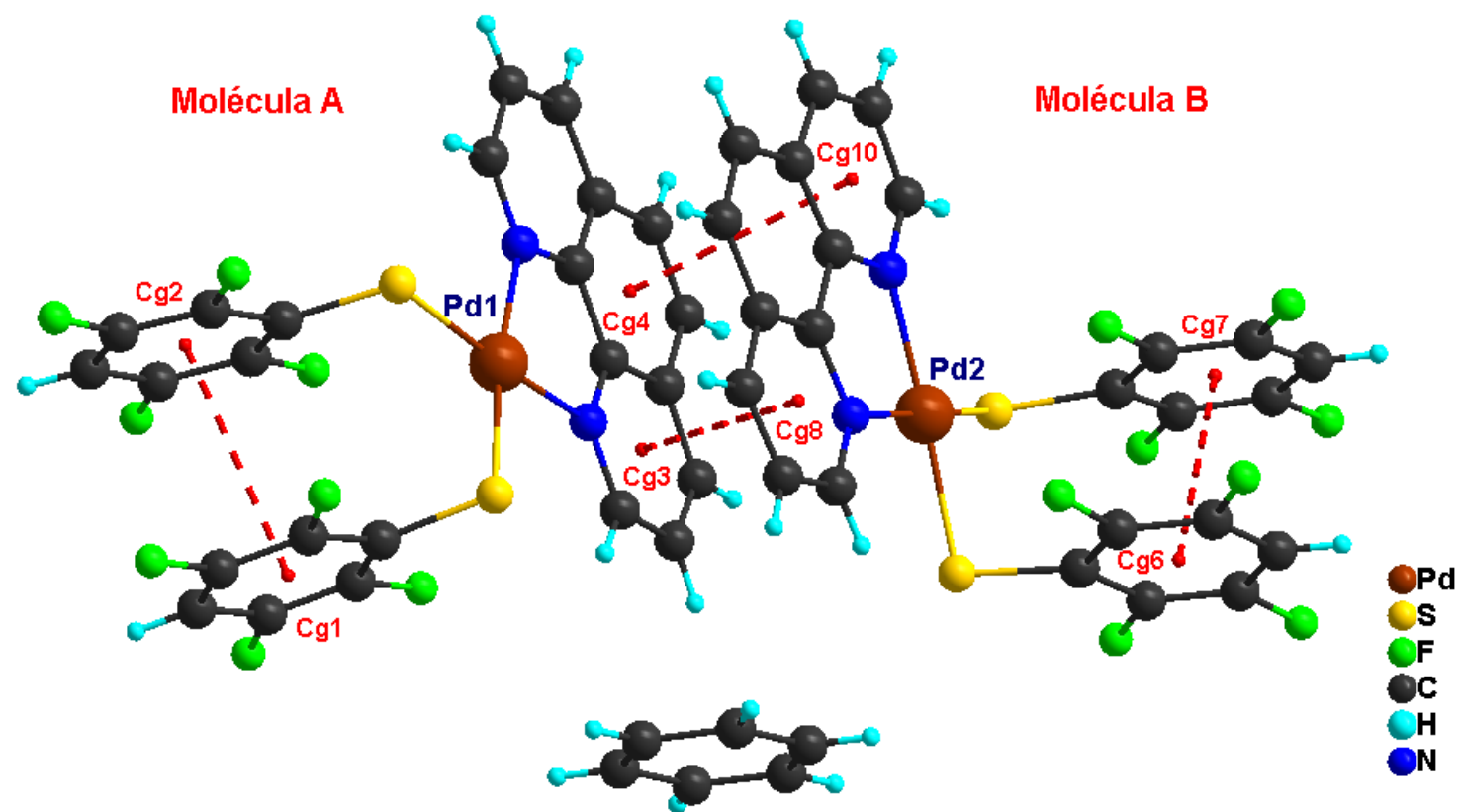
El primer solvato a analizar del compuesto **[Pd(*fen*)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (2)** es el obtenido con benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) dentro de la red cristalina, en el compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** la unidad asimétrica está compuesta por dos moléculas cristalográficamente diferentes, asignadas como A y B, y una molécula de benceno. Las moléculas de disolvente se encuentran en desorden al igual que el ligante *fen* de la molécula B. Para una mejor representación de los arreglos el desorden es omitido en las figuras desarrolladas para el análisis supramolecular.

En el compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** las moléculas cristalográficamente diferentes A y B, están asociadas entre ellas a través de interacciones π-π de los anillos del ligante *fen* (Figura 31) con distancias de 3.562 y 3.641 Å.

Como se ve en la figura 31, también se observan interacciones π-π entre los sistemas arilfluorados de los ligantes tiolato. La distancia entre centroides (Cg1-Cg2) para la molécula A es de 3.542 Å y de 5.580 (Cg6-Cg7) para la molécula B (Tabla 11).

Los anillos tetrafluorados presentan también interacciones π-π intermoleculares que dan origen a cadenas a lo largo del eje *c* de las moléculas A y de las moléculas B. Estas cadenas interaccionan entre sí por interacciones π-π entre los anillos del ligante *fen* formando un arreglo paralelo al plano *bc* como se aprecia en la figura 32. Las distancias entre centroides son de 3.756 Å para los centroides Cg1-Cg2 y de 3.830 Å para Cg6-Cg7.





**Figura 31.** Unidad asimétrica del compuesto  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  donde se observa las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares entre las moléculas A y B.

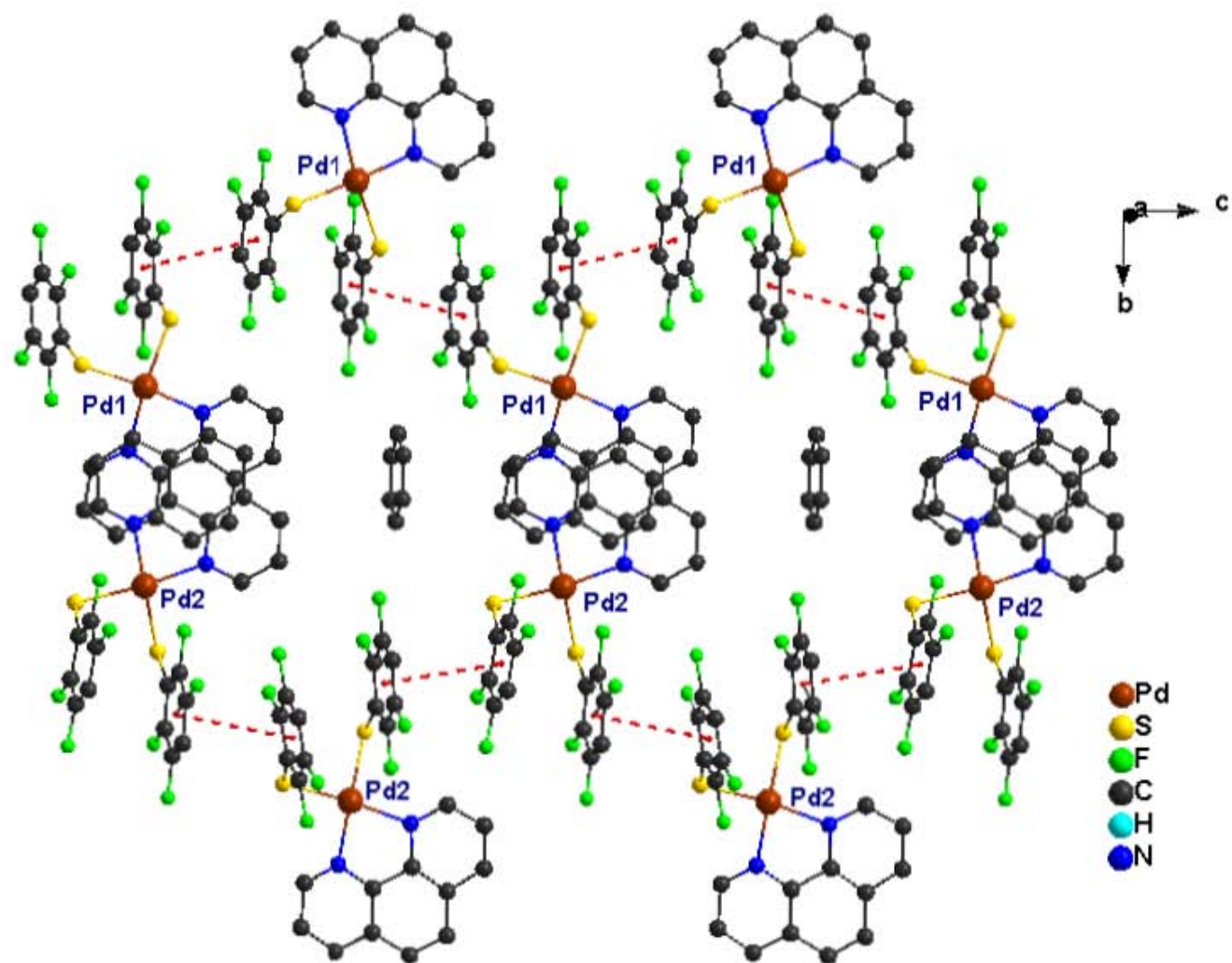


Figura 32. Interacciones  $\pi_F-\pi_F$  intermoleculares de los anillos tetrafluorados en el compuesto  $2 \cdot C_6H_6$ .

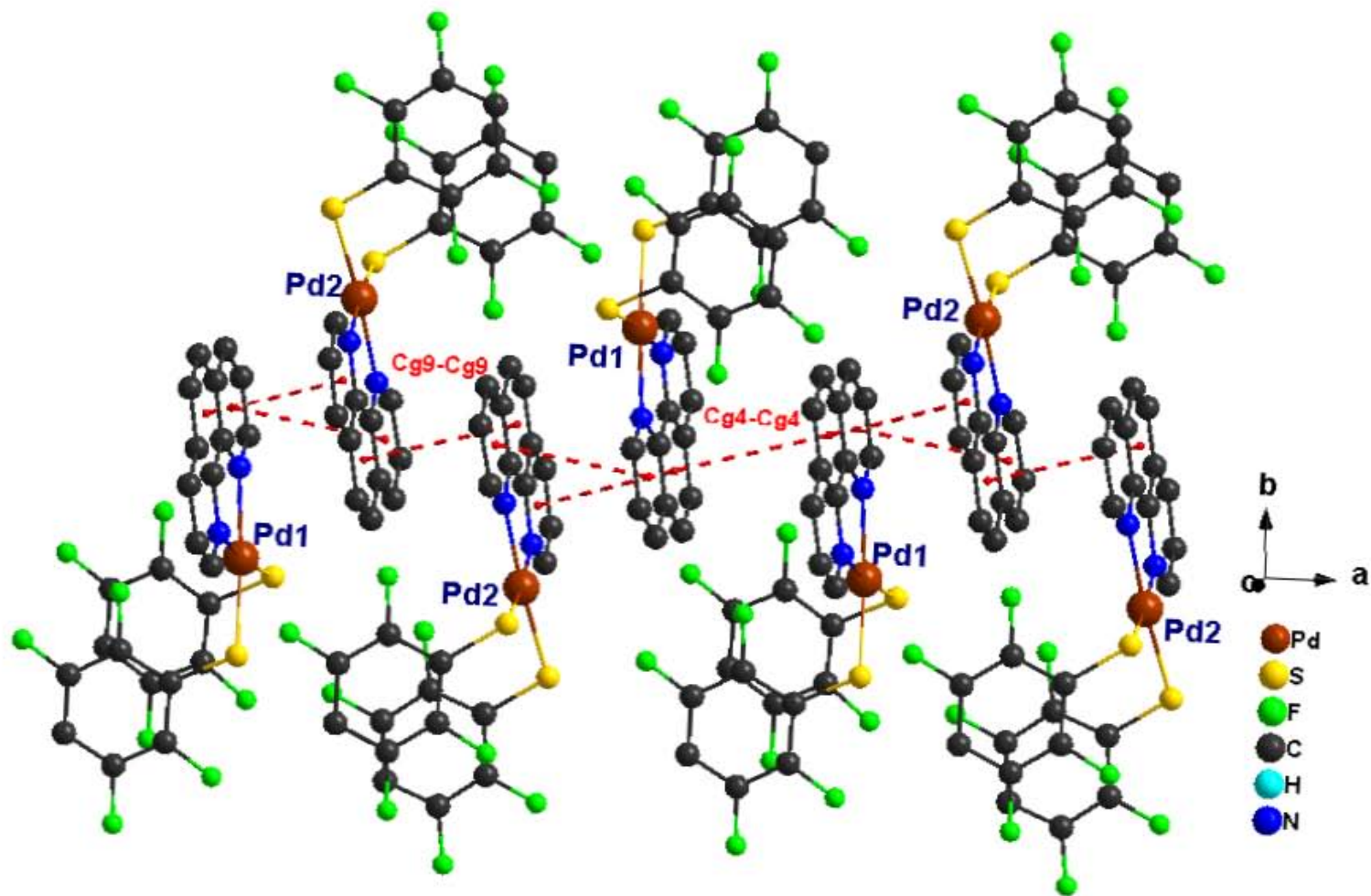
Los ligantes *fen* presentan también interacciones  $\pi$ - $\pi$  formando así un arreglo en cadena donde están alternadas las moléculas A y B. La distancia de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las moléculas A es de 3.614 Å entre centroides Cg4-Cg4, y de 3.676 Å entre los centroides Cg9-Cg9 para la molécula B. El arreglo mencionado crece paralelo al eje *a* como se observa en la figura 33. Cuando se combinan las interacciones  $\pi$ - $\pi$  tanto de los sistemas fluorados como del ligante *fen*, se tienen el arreglo en las tres direcciones del espacio.

**Tabla 11.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intra e intermoleculares en el compuesto  $2 \cdot C_6H_6$ .

$\pi$ - $\pi$	Distancia (Å)	Simetría
Cg1-Cg2 (intra)	3.542(3)	x, y, z
Cg6-Cg7 (intra)	3.580(3)	x, y, z
Cg3-Cg8	3.562(6)	x, y, z
Cg4-Cg10	3.641(4)	x, y, z
Cg1-Cg2	3.756(3)	x, $\frac{1}{2}$ -y, -1/2+z
Cg6-Cg7	3.830(3)	x, 3/2-y, -1/2+z
Cg4-Cg4	3.614(3)	-x, 1-y, 2-z
Cg9-Cg9	3.676(6)	-x, 1-y, 2-z

**Cg1:** C101, C102, C103, C104, C105, C106; **Cg2:** C107, C108, C109, C110, C111, C112; **Cg3:** N113, C114, C115, C116, C124, C123; **Cg4:** C123, C124, C117, C118, C125, C126; **Cg6:** C201, C202, C203, C204, C205, C206; **Cg7:** C207, C208, C209, C210, C211, C112; **Cg8:** N213, C214, C215, C216, C224, C223; **Cg9:** C223, C224, C217, C218, C225, C226; **Cg10:** N22, C226, C225, C219, C220, C221.

Los grupos arilfluorados presentan un átomo de hidrógeno en posición cuatro, estos átomos de hidrógeno en la molécula **B** muestran interacciones C-H $\cdots$ S con los átomos de azufre de los ligantes de tioles arilfluorados con distancias de 2.83 y 2.96 Å. Las interacciones C-H $\cdots$ S mantienen unidos a los dímeros de la unidad asimétrica (Figura 34) en un arreglo de zig-zag a lo largo del eje *b*.



**Figura 33.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares de los ligandos *fen* en dirección del eje *a*. Los átomos de hidrógeno se suprimen para una mejor representación.

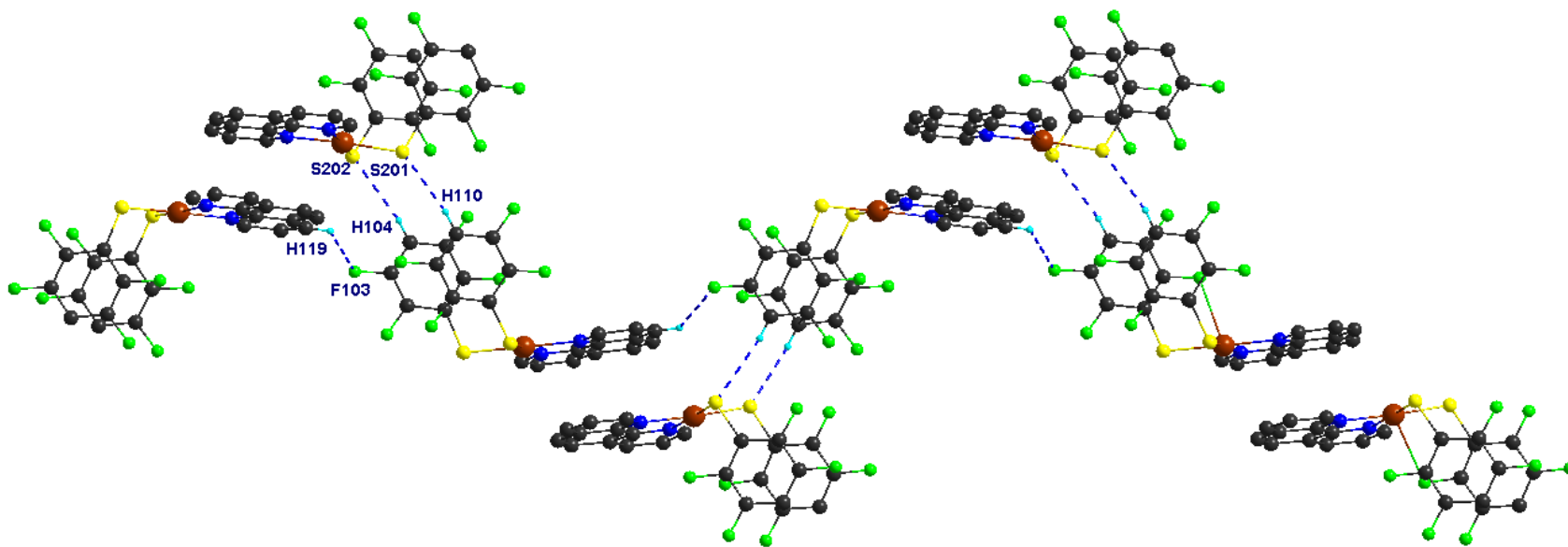


Figura 34. Arreglo de zig-zag a lo largo del eje *b*.

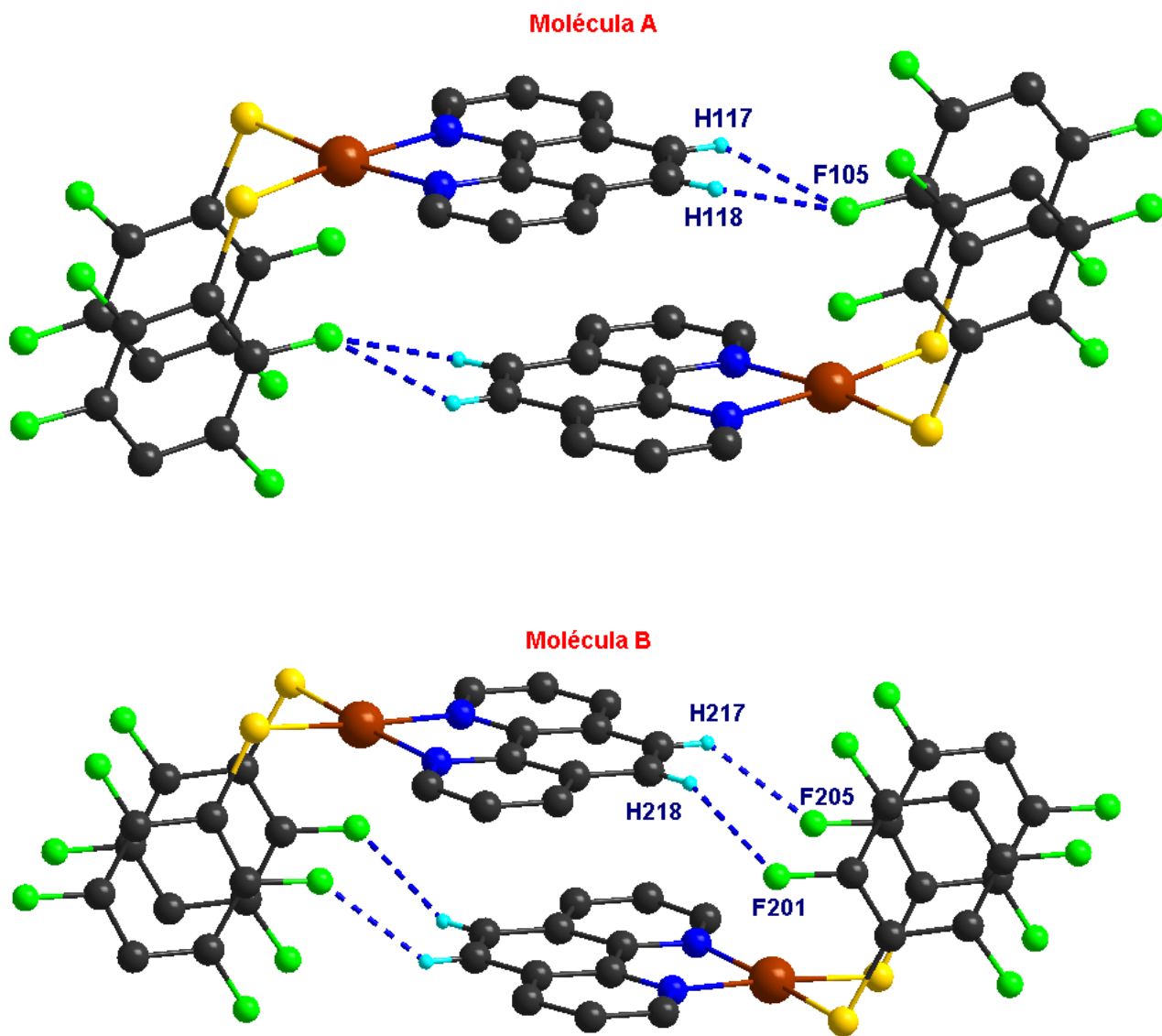
El compuesto  $2\bullet\text{C}_6\text{H}_6$  presenta interacciones de puente de hidrógeno débil del tipo C-H $\cdots$ F, las cuales complementan las interacciones ya mostradas para formar así un arreglo supramolecular estable como se muestra en la figura 35.

Las moléculas A y B presentan arreglos de dímeros como se muestran en la figura 35. La molécula A presenta una interacción de puente de hidrógeno bifurcado con los átomos de hidrógeno H118 y H117, y el átomo de flúor F105 formando un ciclo de cinco miembros, con distancias en las interacciones de 2.44 y 2.47 Å y ángulos de 121°, respectivamente. El arreglo dimérico de la molécula B esta dado por dos interacciones C-H $\cdots$ F entre los átomos de hidrógeno H217 y H218 con los átomos de flúor F205 y F201, respectivamente. Las distancias son de 2.35 y 2.49 Å.

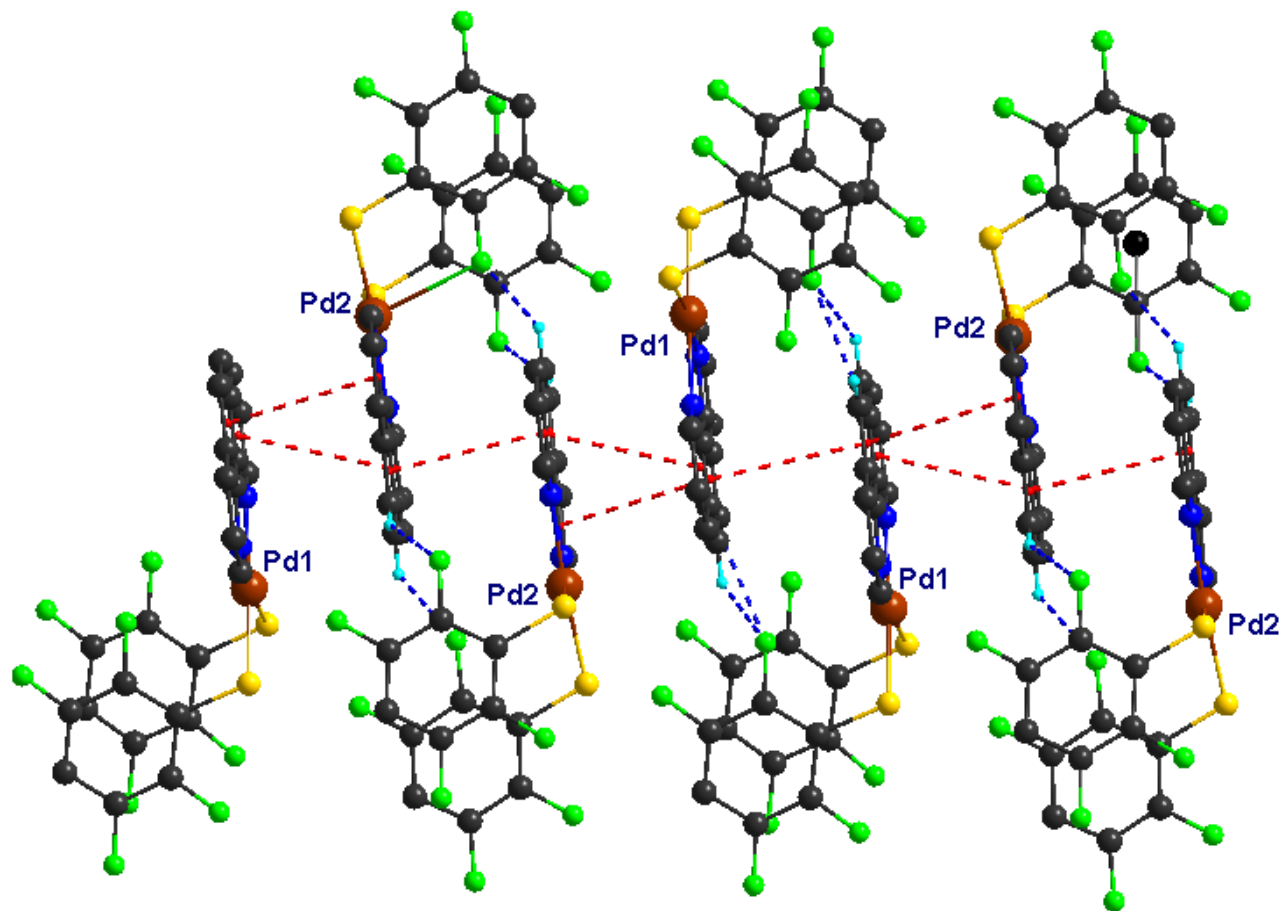
En el compuesto  $2\bullet\text{C}_6\text{H}_6$  la molécula de disolvente se estabiliza por una interacción C-H $\cdots$ F débil.

**Tabla 12.** Valores de interacciones puente de hidrógeno del tipo C-H $\cdots$ X (X=S, F) del compuesto  $2\bullet\text{C}_6\text{H}_6$ .

D-H $\cdots$ A	D-H (Å)	H $\cdots$ A (Å)	D $\cdots$ A (Å)	$\angle\text{DHA}$ (°)	Simetría
C110-H110 $\cdots$ S201	0.93	2.96	3.886	177	-x, -1/2+y, 3/2-z
C104-H104 $\cdots$ S202	0.93	2.83	3.715(6)	160	-x, -1/2+y, 3/2-z
C117-H117 $\cdots$ F105	0.93	2.47	3.047(6)	121	-x, 1-y, 1-z
C118-H118 $\cdots$ F105	0.93	2.44	3.033(5)	121	-x, 1-y, 1-z
C217-H217 $\cdots$ F205	0.93	2.35	3.054(10)	132	1-x, 1-y, 2-z
C218-H218 $\cdots$ F201	0.93	2.49	3.347(12)	153	1-x, 1-y, 2-z



**Figura 35.** Interacciones C-H...F que dan origen a la formación de dímeros de las moléculas A y B. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten para mejor representación.



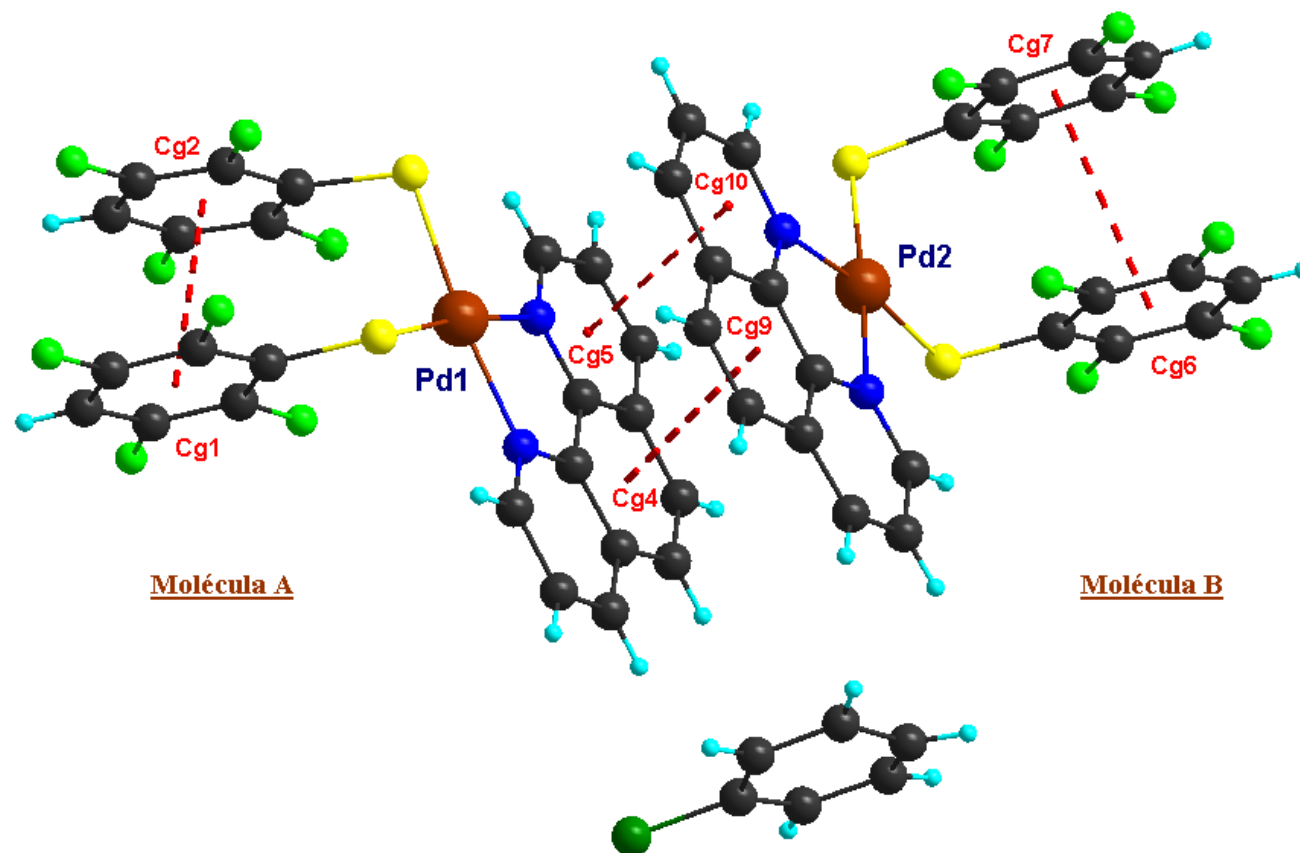
**Figura 36.** Arreglo por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los ligantes fen complementado por las interacciones C-H...F de la figura 35.



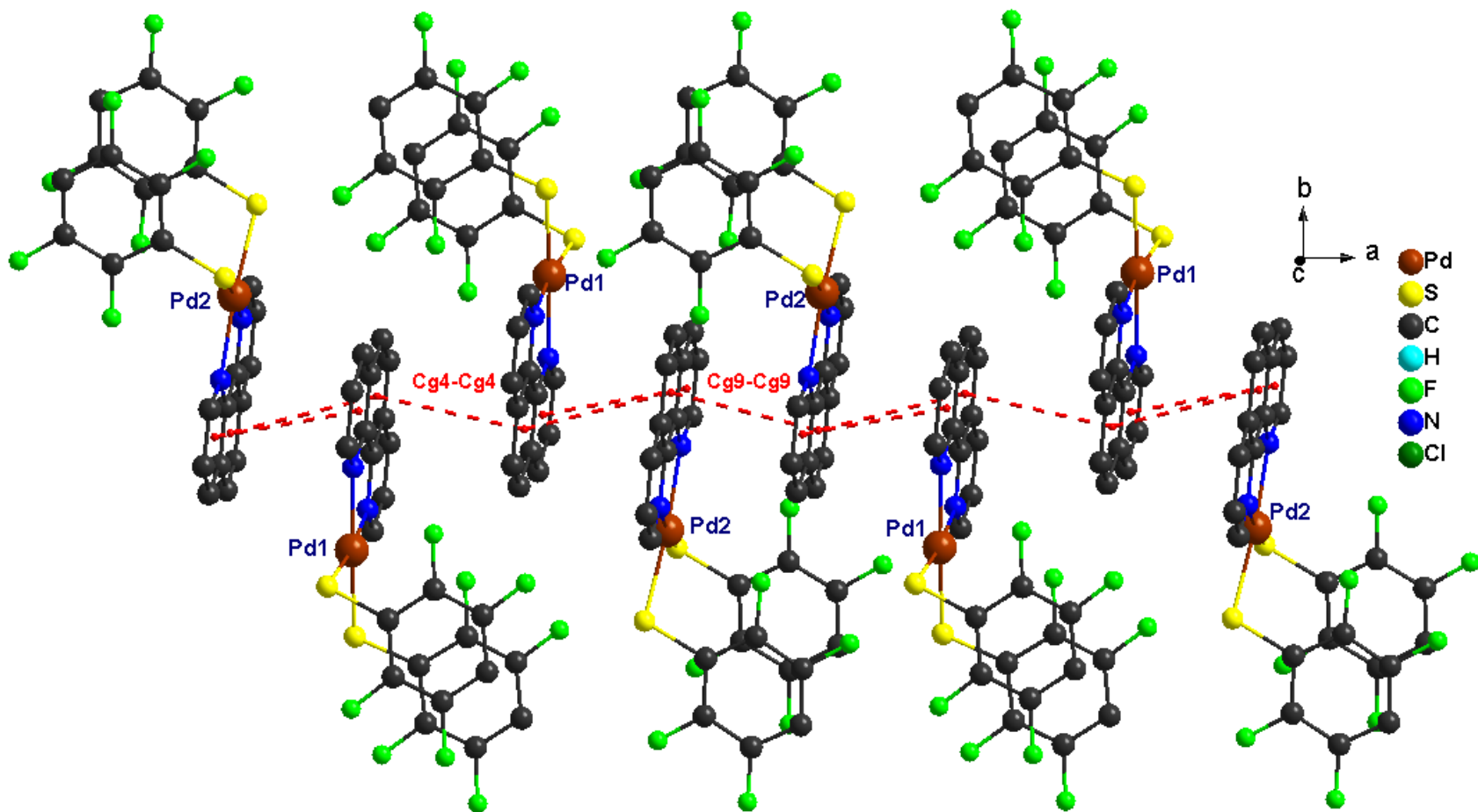
El solvato  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  es isoestructural al polimorfo  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , por lo tanto en su unidad asimétrica presenta dos moléculas cristalográficamente diferentes del compuesto de paladio (Molécula A y B) y una molécula de clorobenceno. El clorobenceno se encuentra desordenado dentro del arreglo cristalino.

Las moléculas A y B presentan interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares entre los anillos arilfluorados con distancias Cg1-Cg2 de 3.507(3) Å y Cg6-Cg7 de 3.534(3) Å (Figura 37). Las moléculas cristalográficamente diferentes se asocian entre ellas a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos del ligante *fen* con distancias de 3.684(3) Å para los centroides Cg4-Cg9 y 3.565(3) Å para Cg5-Cg10 (Figura 37).

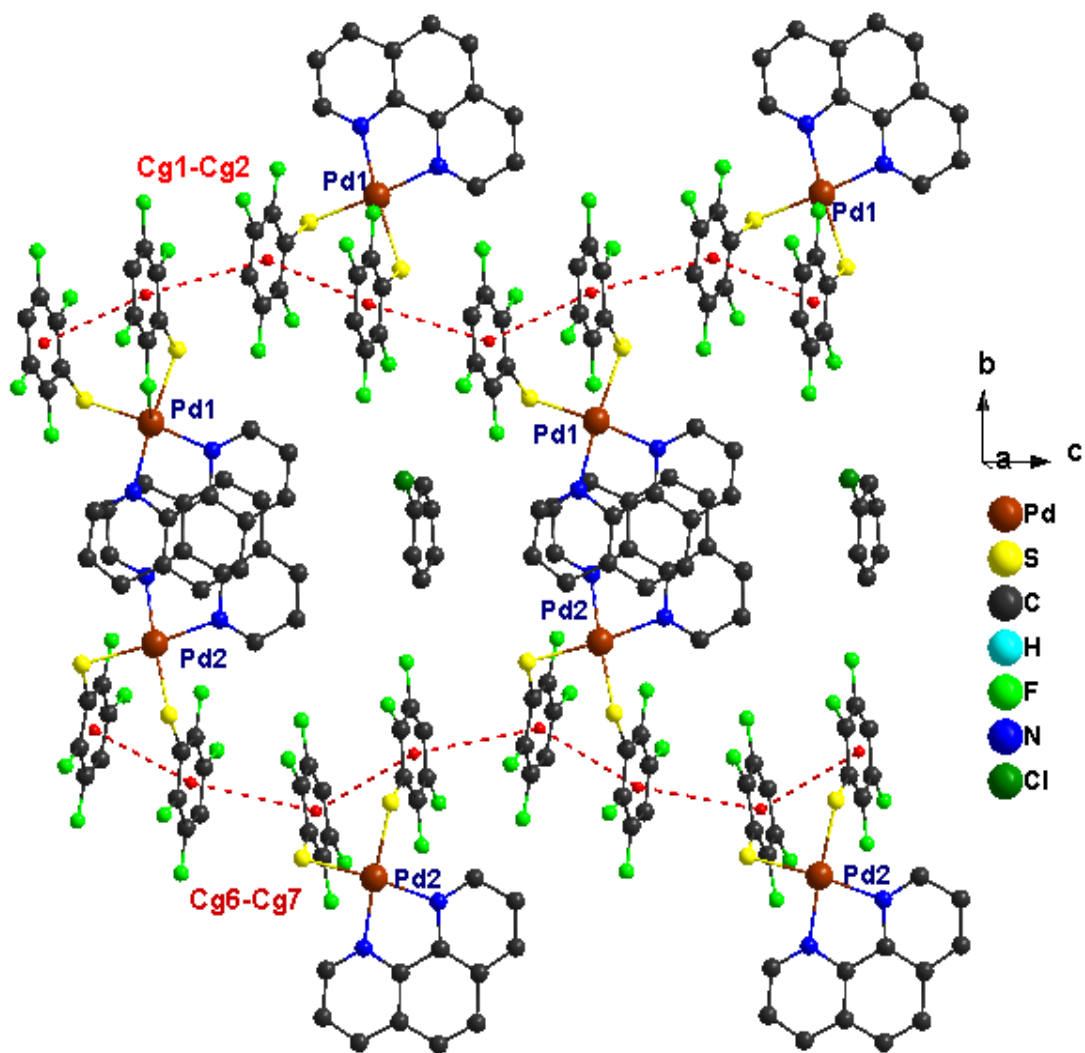
Estos dímeros formados por las moléculas **A** y **B** se asocian por interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos de las fenantrolinas con distancias Cg4-Cg4 de 3.671 Å y Cg9-Cg9 de 3.746 Å, formando así un arreglo en dirección del eje *a* (Figura 38). Los anillos arilfluorados presentan interacciones  $\pi$ - $\pi$  generando un arreglo en dirección del eje *c* como lo muestra la figura 39. Una vez que se combinan estos dos arreglos generan un arreglo laminar a paralelo al plano *ac*. Estos arreglos y valores mencionados son similares a los presentados en el compuesto  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .



**Figura 37.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intra e intermoleculares presentes en la unidad asimétrica del compuesto  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .



**Figura 38.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares en dirección del eje a. Los átomos de hidrógeno se suprimen para una mejor representación.



**Figura 39.** Interacciones  $\pi_F-\pi_F$  intramoleculares e intermoleculares de los sistemas arilfluorados de las moléculas **A** y **B**, los átomos de hidrógeno se omiten.

En la Tabla 13 se presentan los valores de las interacciones de los sistemas aromáticos, que al compararlas con los valores presentados en la tabla 11, se observan valores similares a los del compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**.

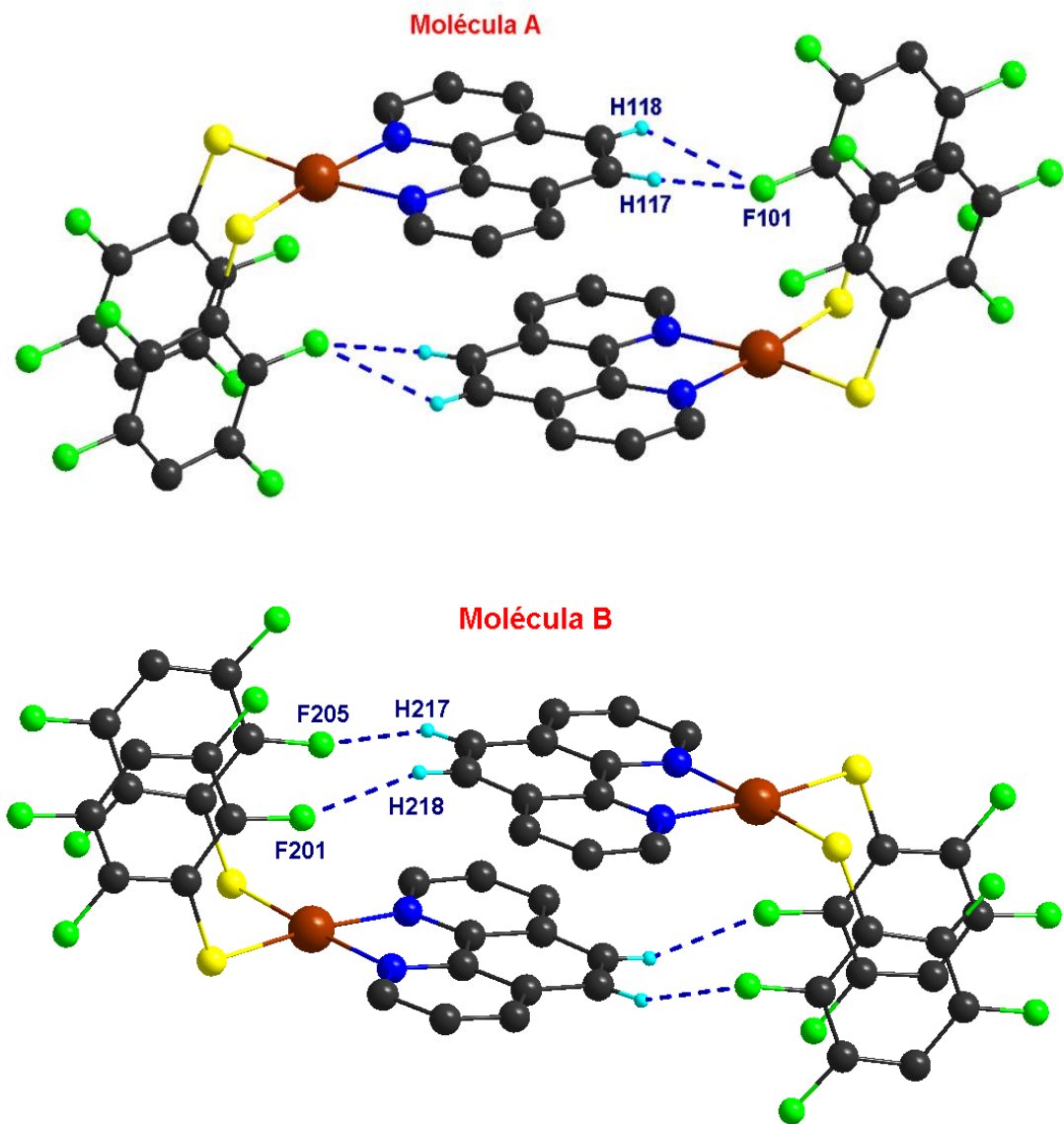
**Tabla 13.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  intra e intermoleculares en el compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl**.

$\pi$ - $\pi$	Distancia (Å)	Simetría
Cg1-Cg2 (intra)	3.507(3)	x, y, z
Cg6-Cg7 (intra)	3.534(3)	x, y, z
Cg4-Cg9	3.684(3)	x, y, z
Cg5-Cg10	3.565(3)	x, y, z
Cg4-Cg4	3.671(2)	-x, 1-y, 1-z
Cg9-Cg9	3.746(3)	1-x, 1-y, 1-z
Cg1-Cg2	3.800(3)	x, 3/2-y, 1/2+z
Cg6-Cg7	3.857(3)	x, 1/2-y, 1/2+z

**Cg1:** C101, C102, C103, C104, C105, C106; **Cg2:** C107, C108, C109, C110, C111, C112; **Cg3:** N113, C114, C115, C116, C124, C123; **Cg4:** C123, C124, C117, C118, C125, C126; **Cg6:** C201, C202, C203, C204, C205, C206; **Cg7:** C207, C208, C209, C210, C211, C112; **Cg9:** C223, C224, C217, C218, C225, C226; **Cg10:** N22, C226, C225, C219, C220, C221.

Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  donde intervienen los sistemas arilfluorados suelen estar complementadas por interacciones C-H...F entre los sistemas aromáticos y los átomos de flúor. El compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl** presenta interacciones de puente de hidrógeno débil del tipo C-H...F, tanto la molécula A y B presentan arreglos de dímeros como se muestran en la figura 40. La molécula A presenta una interacción de puente de hidrógeno bifurcado con los átomos de hidrógeno H118 y H117 con el átomo de flúor F101 formando un ciclo de cinco miembros, las distancias de las interacciones con distancias de 2.44 y 2.52 Å y ángulos de 123 y 119°, respectivamente. El arreglo dimérico de la molécula B esta dado por dos

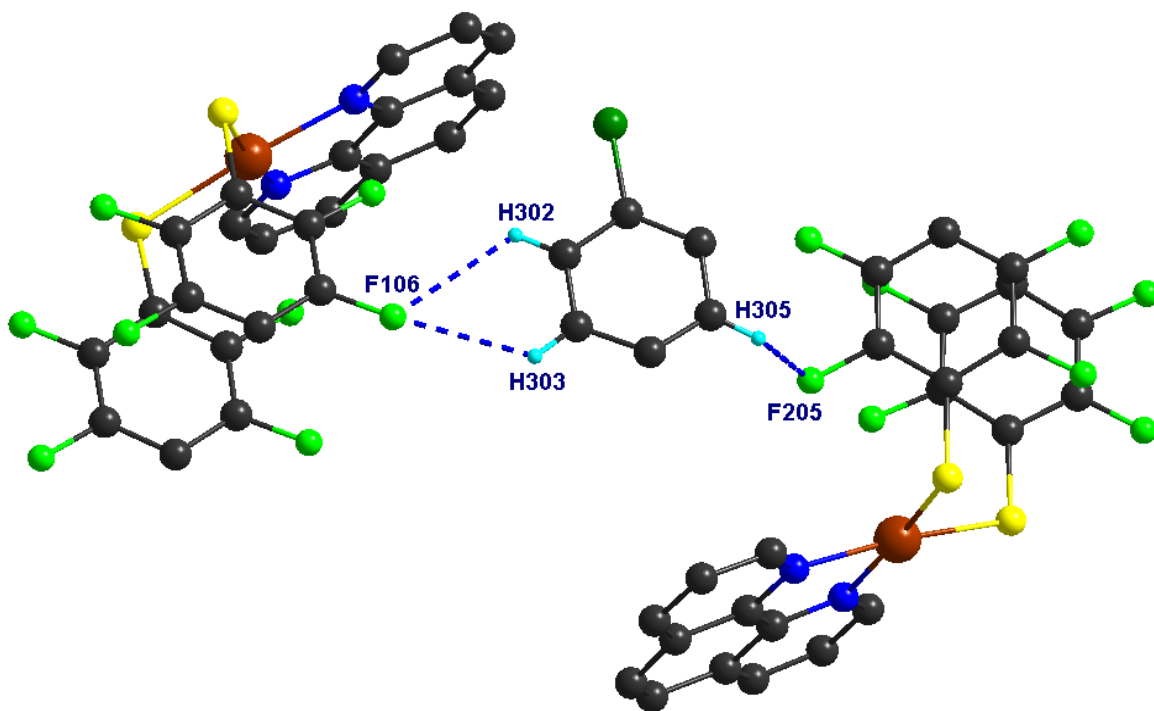
interacciones C-H...F entre los átomos de hidrógeno H217 y H218 con los átomos de flúor F205 y F201, respectivamente. Las distancias son de 2.56 y 2.38 Å.



**Figura 40.** Interacciones C-H...F que dan origen a la formación de dímeros de las moléculas A y B. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten para mejor representación.

Al igual que el compuesto  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , en el compuesto  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  los átomos de hidrógeno en posición cuatro de la molécula **B** muestran interacciones C-H...S con los átomos de azufre de los ligantes de tioles arilfluorados con distancias de 2.85 y 2.95 Å. Las interacciones C-H...S mantienen unidos a los dímeros de la unidad asimétrica en un arreglo de zig-zag a lo largo del eje *b* similar al mostrado en la figura 34.

Las moléculas de disolvente se encuentran interactuando con las moléculas A y B a través de interacciones de C-H...F con distancias de 2.59 a 2.64 Å (Figura 41).



**Figura 41.** Interacciones C-H...F de la molécula de clorobenceno con las moléculas A y B.

Los valores de las interacciones de enlace de hidrógeno se presentan en la tabla 14. Como es posible observar estas interacciones están en un intervalo de 2.44 a 2.95 Å, lo que nos muestra que van de moderadas a débiles ya que la

distancia de radios de van der Waals es de 2.67 Å para F-H y de 3.00 Å para S-H. Los valores mostrados en la tabla 14 son similares a los presentados en la tabla 12.

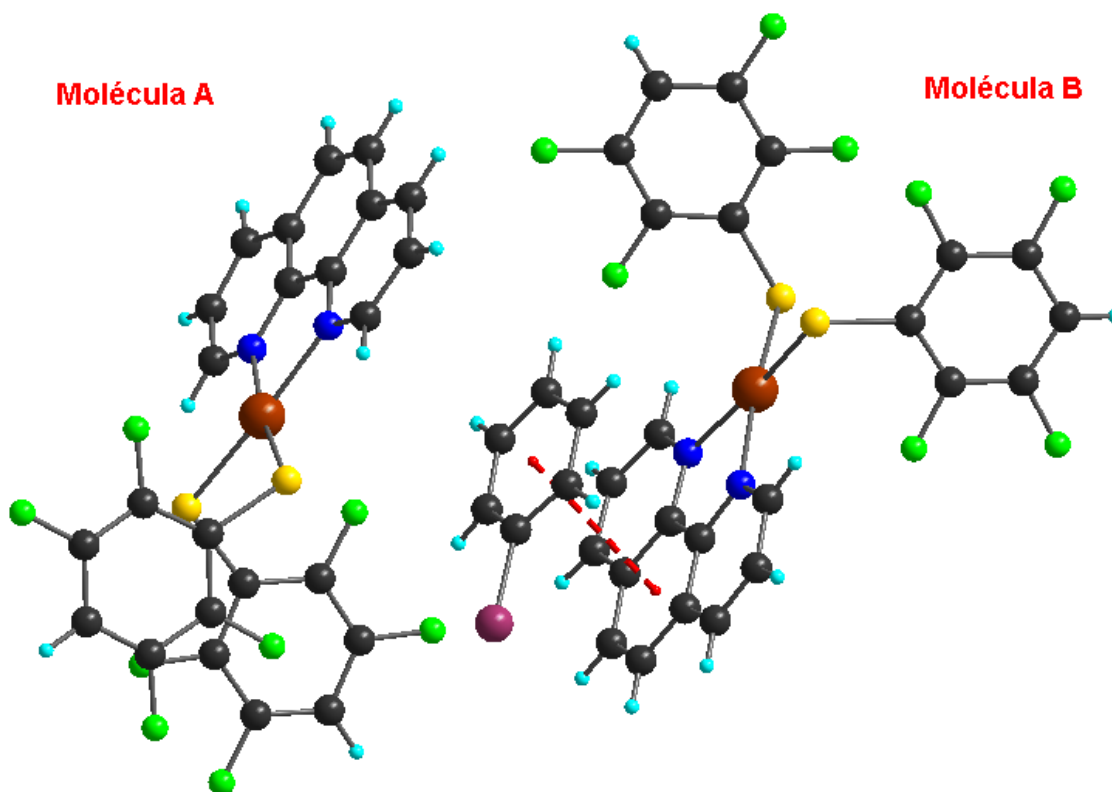
**Tabla 14.** Valores de interacciones puente de hidrógeno del tipo C-H...X (X=S, F) del compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl**.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠DHA (°)	Simetría
C117-H117...F101	0.93	2.44	3.047(5)	123	-x, 1-y, 1-z
C118-H118...F101	0.93	2.52	3.085(5)	119	-x, 1-y, 1-z
C217-H217...F205	0.93	2.56	3.421(7)	155	1-x, 1-y, 1-z
C218-H218...F201	0.93	2.38	3.062(6)	130	1-x, 1-y, 1-z
C110-H110...S201	0.93	2.85	3.736(5)	159	-x, ½+y, ½-z
C104-H104...S202	0.93	2.95	3.877(5)	171	-x, ½+y, ½-z
C302-H302...F106	0.93	2.59	3.189(14)	123	-x, 1-y, 1-z
C303-H303...F106	0.93	2.61	3.202(12)	122	-x, 1-y, 1-z
C306-H306...F206	0.93	2.64	3.201(13)	119	1-x, 1-y, 1-z

El compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** presenta en la unidad asimétrica dos moléculas del complejo y una molécula de bromobenceno (**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**) que se encuentra en desorden. A diferencia de los polimorfos **2**, **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**, y **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl**, las moléculas de los complejos no presentan interacciones π<sub>F</sub>-π<sub>F</sub> entre los sistemas arilfluorados SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H ya que las distancias entre centroides son superiores a 4.2 Å.

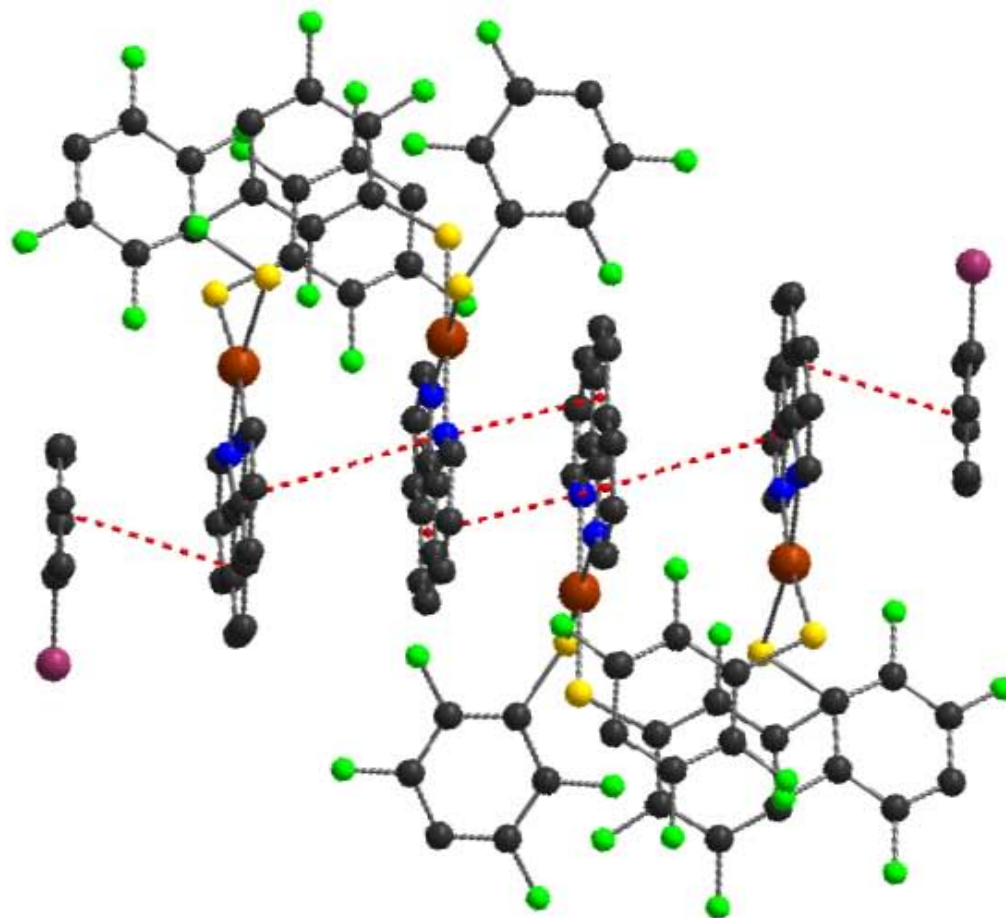
La molécula de bromobenceno se encuentra entre los ligantes *fen* de las moléculas A y B sin embargo, solo presentan interacción π-π con el ligante *fen* de la molécula B con distancia entre centroides de 3.699 Å (Figura 42).





**Figura 42.** Unidad asimétrica del polimorfo  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  mostrando la interacción del bromobenceno y el ligante *fen*.

Los ligantes *fen* también presentan interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre ellas formando así un arreglo de tetrámeros donde en cada extremo se encuentra una molécula de bromobenceno como se muestra en la figura 43.



**Figura 43.** Representación de los tetrámeros por interacciones  $\pi$ - $\pi$  en el compuesto  $2\bullet\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ .

**Tabla 15.** Valores de interacciones puente de hidrógeno del tipo C-H...X (X=S, F, Br) del compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠DHA (°)	Simetría
C114-H114...F206	0.93	2.51	3.227(6)	140	-x, 1/2+y, 1/2-z
C117-H117...F106	0.93	2.44	3.057(9)	124	-x,-1/2+y,1/2-z
C120-H120...Br1	0.93	2.90	3.791(9)	161	1-x,1-y,1-z
C204-H204...S202	0.93	2.70	3.278(6)	121	x,1/2-y,1/2+z
C219-H219...F201	0.93	2.49	3.294(9)	145	1-x,1-y,2-z

En los compuestos, cristalizados del compuesto **[Pd(fen)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (1)** solo se obtuvo un solvato con bromobenceno, encontrándose en la unidad asimétrica solo una molécula, a diferencia del compuesto **[Pd(fen)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (2)** en cuya unidad asimétrica se encuentran dos moléculas cristalográficamente diferentes tanto en el compuesto como en sus solvatos. Los compuestos **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br**, **2**, **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** y **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl** presentan interacciones intramoleculares en los sistemas arilfluorados siendo la más débil la del compuesto **1•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** con distancia de 4.06 Å entre centroides. Las interacciones intramoleculares π-π fluoradas en los compuestos **2**, **2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>** y **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl** son de considerable fuerza ya que presentan distancias alrededor de 3.5 Å entre centroides. El compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** no presenta interacciones aromáticas intramoleculares de los sistemas arilfluorados, sin embargo a diferencia de los otros compuestos, presenta interacciones del tipo π-π del disolvente de cristalización con los anillos de la fenantrolina.

Así se puede concluir que los arreglos supramoleculares en los compuestos están dirigidos por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares tanto de los sistemas fluorados como de los ligantes *fen*, con distancias entre centroides de 3.5 a 3.9 Å. La estabilidad de estos arreglos se encuentra complementada con la presencia de interacciones débiles del tipo C-H...F, Ip... $\pi$ , C-H...S.

Que, los disolventes de cristalización se encuentran en el arreglo cristalino formando interacciones Ip... $\pi$ , C-H...F, C-H...Br y C-H...Cl, y solo en el compuesto **2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br** interacciones  $\pi$ ... $\pi$ .

Para el análisis de las interacciones encontradas fueron utilizados los programas Mercury<sup>17</sup> y Platon<sup>18</sup>, mientras que para la elaboración de las figuras de los arreglos se utilizó el programa Diamon 3.1c<sup>19</sup>. Los valores de las interacciones para enlace de hidrógeno y las de sistemas aromáticos fueron considerados los valores reportados en la literatura<sup>20</sup>.

## Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**1**) y  $[\text{Pb}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-1-H})_2]$  (**2**) por medio de reacciones de metátesis de  $[\text{Pd}(\text{fen})\text{Cl}_2]$  (materia prima) con las sales de los bencentiolatos correspondientes. La síntesis de compuestos con bencentiolatos monofluorados no se logró de forma satisfactoria, ya que se formaron especies poliméricas insolubles las cuales no fueron analizadas.

Los compuestos **1** y **2** fueron caracterizados completamente por diferentes técnicas analíticas, entre ellas la difracción de rayos-X de monocristal después de lograr las condiciones adecuadas para cristalizar en distintos disolventes aromáticos.

El análisis realizado al estudio de difracción de rayos-X nos llevó a identificar de manera predominante interacciones del tipo  $\text{C-H}\cdots\text{F}$ ,  $\pi\cdots\pi$ ,  $\pi_{\text{F}}\cdots\pi$  y  $\pi_{\text{F}}\cdots\pi_{\text{F}}$ ; además de que en la mayoría de los resultados se observó que el disolvente forma parte del cristal.

## **Metodología e instrumentación**

Los espectros de RMN fueron obtenidos de un equipo BRUKER - 300MHZ, utilizando como referencia TMS cuando fue utilizado  $\text{CDCl}_3$ , y la señal dada por disolvente cuando fue utilizada acetona deuterada.

Los espectros de masas se adquirieron en un espectrofotómetro JEOL JMS-SX102-A utilizando la técnica FAB<sup>+</sup>.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo MEL-TEMP de tubos capilares con una rampa de temperatura de 5°C, y se reportaron sin corrección.

Los análisis de difracción de rayos-X de monocristal fueron hechos en un equipo BRUKER SMART APEX equipado con detector bidimensional CCD y con dispositivo de baja temperatura.

La espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un equipo BRUKER TENSOR 27 utilizando la técnica de pastilla en KBr.

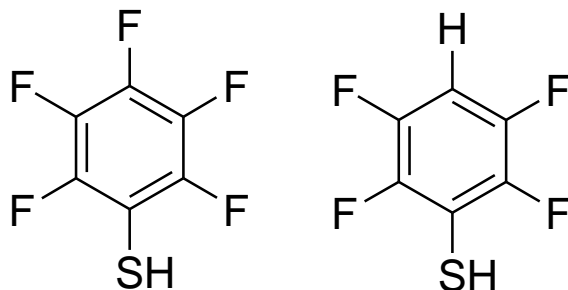
### **5.1 Síntesis de los compuestos tipo $\text{SR}_F$**

Para la obtención de las sales de plomo (II) con bencentiolatos  $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$  se hicieron reaccionar dos equivalentes de los diferentes tiofenoles  $\text{HSR}_F$  con un equivalente de acetato de plomo  $[\text{Pb}(\text{OAc})_2]$  en metanol por 2 horas.



Donde:

$\text{HSR}_F$



## 5.2 Síntesis de $[\text{Pd}(\text{fen})\text{Cl}_2]^{21}$

Para la obtención del compuesto  $[\text{Pd}(\text{fen})\text{Cl}_2]$  se disolvieron 250 mg (1.387 mmol) de fenantrolina en 5 mL de etanol. A parte, en HCl concentrado calentando ligeramente se disolvieron 246.13 mg (1.387 mmoles) de cloruro de paladio con agitación constante. Las disoluciones se mezclaron y a la disolución resultante se agregaron 30 mL de etanol. Se dejó en agitación constante durante toda la noche y se filtró al vacío. Se obtuvo un compuesto color naranja pálido, con punto de fusión mayor a 300 °C y un rendimiento del 85 %.

## 5.3 Síntesis de $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ (1)

Se disolvieron 50 mg ( $8.26 \times 10^{-2}$  mmoles) del compuesto  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (1) en 15 mL de diclorometano y 5 mL de acetona con agitación constante. Se agregaron

29.5 mg ( $8.26 \times 10^{-2}$  mmoles) de  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{Cl}_2)]$  y 25 mL más de diclorometano. Se dejó en agitación constante durante toda la noche y se filtró en una columna de celita. Se obtuvieron cristales rojos solubles en diclorometano, con un punto de fusión mayor a 300 °C, en un rendimiento de 76 %.

#### 5.4 Síntesis de $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (2)

Se disolvieron 50 mg ( $8.78 \times 10^{-2}$  mmoles) del compuesto  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (2) en 15 mL de diclorometano y 5 mL de acetona con agitación constante. Se agregaron 31.4 mg ( $8.78 \times 10^{-2}$  mmoles) de  $[\text{Pd}(\text{fen})(\text{Cl}_2)]$  y 25 mL más de diclorometano. Se dejó en agitación constante durante toda la noche y se filtró en una columna de celita. Se obtuvieron cristales rojos solubles en diclorometano, con punto de fusión mayor a 300 °C, con un rendimiento de 65 %.

#### 5.5 Cristalización

Al terminar la síntesis de los compuestos  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (1) y  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (2), éstos se dejaron cristalizar a temperatura ambiente con el disolvente de la reacción. En el compuesto  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (1) se obtuvieron agujas que no pudieron ser analizadas por rayos-X, mientras que en el compuesto  $[\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (2) se obtuvieron cristales, los cuales se analizaron por difracción de rayos-X.

Posteriormente en 4 viales se colocaron 20 mg de los compuestos 1 y 2, y se disolvieron en 2 mL de diclorometano; con una pipeta Pasteur se agregó 1 mL de: tolueno, benceno, clorobenceno y bromobenceno respectivamente. Los viales se



taparon con parafilm® y se dejaron cristalizar por evaporación lenta a temperatura ambiente hasta obtener los cristales, que fueron analizados por difracción de rayos-X.

## Anexo A

### Datos cristalográficos de los compuestos sintetizados

#### [Pd(SC6F5)2] (1)

Identification code	277MMD11
Empirical formula	C30 H13 Br F10 N2 Pd S2
Formula weight	841.85
Temperature	123(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 9.3031(12) Å    alpha =
67.053(2) deg.	b = 11.7857(15) Å    beta =
79.641(2) deg.	c = 14.3880(18) Å    gamma =
76.947(2) deg.	
Volume	1407.8(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.986 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.320 mm <sup>-1</sup>
F(000)	820
Crystal size	0.472 x 0.196 x 0.184 mm
Theta range for data collection	1.55 to 25.40 deg.
Index ranges	-11<=h<=11, -14<=k<=14, -
17<=l<=17	
Reflections collected	12685
Independent reflections	5153 [R(int) = 0.0742]
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.7091 and 0.3415
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5153 / 0 / 415

Goodness-of-fit on $F^2$	0.990
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0811
R indices (all data)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0832
Largest diff. peak and hole	0.979 and -0.668 e. $\text{\AA}^{-3}$

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 277MMD11.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	1988(1)	4141(1)	1799(1)	19(1)
S(1)	3793(1)	2515(1)	2492(1)	30(1)
S(2)	517(1)	3922(1)	3292(1)	23(1)
F(1)	1745(2)	649(2)	3576(2)	38(1)
F(2)	1405(2)	-717(2)	5561(2)	48(1)
F(3)	2860(2)	-369(2)	6874(1)	49(1)
F(4)	4707(2)	1335(2)	6169(2)	46(1)
F(5)	5095(2)	2680(2)	4189(2)	37(1)
F(6)	557(2)	2673(2)	5512(1)	34(1)
F(7)	1924(3)	3147(2)	6764(1)	46(1)
F(8)	3446(3)	5095(2)	6054(2)	50(1)
F(9)	3688(2)	6474(2)	4036(2)	46(1)
F(10)	2408(2)	5963(2)	2753(1)	33(1)
C(1)	3439(3)	1713(3)	3804(2)	22(1)
C(2)	2499(4)	838(3)	4199(2)	27(1)
C(3)	2305(4)	130(3)	5217(3)	31(1)
C(4)	3050(4)	302(3)	5877(2)	31(1)
C(5)	3986(4)	1154(3)	5523(2)	30(1)
C(6)	4169(3)	1848(3)	4497(2)	26(1)
C(7)	1435(3)	4285(3)	4072(2)	24(1)
C(8)	1338(4)	3615(3)	5115(2)	27(1)
C(9)	2015(4)	3868(3)	5768(2)	34(1)
C(10)	2806(4)	4832(3)	5411(3)	35(1)
C(11)	2922(4)	5527(3)	4397(3)	34(1)
C(12)	2259(4)	5258(3)	3742(2)	28(1)
N(13)	3089(3)	4402(2)	352(2)	20(1)
C(14)	4308(4)	3729(3)	75(2)	24(1)
C(15)	4903(4)	3998(3)	-933(2)	26(1)
C(16)	4190(4)	4999(3)	-1688(2)	27(1)
C(17)	2068(4)	6766(3)	-2143(2)	28(1)
C(18)	800(4)	7416(3)	-1845(2)	28(1)
C(19)	-1090(4)	7718(3)	-449(2)	26(1)
C(20)	-1537(4)	7332(3)	558(3)	27(1)
C(21)	-696(4)	6308(3)	1238(2)	25(1)
N(22)	558(3)	5693(2)	935(2)	20(1)
C(23)	2366(3)	5389(3)	-391(2)	21(1)
C(24)	2891(4)	5719(3)	-1419(2)	23(1)
C(25)	1031(3)	6078(3)	-80(2)	20(1)
C(26)	233(4)	7095(3)	-808(2)	23(1)
Br(1)	3026(1)	-748(1)	-850(1)	51(1)
C(27)	2489(4)	-916(3)	526(3)	38(1)
C(28)	1069(5)	-1081(3)	951(3)	43(1)
C(29)	667(5)	-1179(3)	1944(3)	49(1)
C(30)	1664(5)	-1105(3)	2501(3)	47(1)
C(31)	3077(5)	-927(4)	2070(3)	47(1)
C(32)	3504(5)	-839(3)	1077(3)	43(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 277MMD11.

---

Pd(1)-N(13)	2.086(2)
Pd(1)-N(22)	2.094(2)
Pd(1)-S(1)	2.2678(8)
Pd(1)-S(2)	2.2862(8)
S(1)-C(1)	1.757(3)
S(2)-C(7)	1.748(3)
F(1)-C(2)	1.340(4)
F(2)-C(3)	1.337(4)
F(3)-C(4)	1.342(4)
F(4)-C(5)	1.343(4)
F(5)-C(6)	1.344(4)
F(6)-C(8)	1.344(4)
F(7)-C(9)	1.350(4)
F(8)-C(10)	1.347(4)
F(9)-C(11)	1.341(4)
F(10)-C(12)	1.340(4)
C(1)-C(6)	1.377(4)
C(1)-C(2)	1.387(4)
C(2)-C(3)	1.377(4)
C(3)-C(4)	1.369(5)
C(4)-C(5)	1.364(5)
C(5)-C(6)	1.382(5)
C(7)-C(8)	1.394(4)
C(7)-C(12)	1.403(5)
C(8)-C(9)	1.372(5)
C(9)-C(10)	1.372(5)
C(10)-C(11)	1.365(5)
C(11)-C(12)	1.378(5)
N(13)-C(14)	1.324(4)
N(13)-C(23)	1.373(4)
C(14)-C(15)	1.394(4)
C(15)-C(16)	1.385(4)
C(16)-C(24)	1.397(5)
C(17)-C(18)	1.353(5)
C(17)-C(24)	1.432(4)
C(18)-C(26)	1.419(5)
C(19)-C(20)	1.355(5)
C(19)-C(26)	1.407(5)
C(20)-C(21)	1.398(4)
C(21)-N(22)	1.325(4)
N(22)-C(25)	1.369(4)
C(23)-C(24)	1.399(4)
C(23)-C(25)	1.425(4)
C(25)-C(26)	1.409(4)
Br(1)-C(27)	1.895(4)
C(27)-C(28)	1.375(6)
C(27)-C(32)	1.376(5)
C(28)-C(29)	1.375(6)
C(29)-C(30)	1.366(6)
C(30)-C(31)	1.374(6)
C(31)-C(32)	1.381(6)
N(13)-Pd(1)-N(22)	80.08(9)
N(13)-Pd(1)-S(1)	90.53(7)

N(22)-Pd(1)-S(1)	170.49(7)
N(13)-Pd(1)-S(2)	172.96(7)
N(22)-Pd(1)-S(2)	94.31(7)
S(1)-Pd(1)-S(2)	95.16(3)
C(1)-S(1)-Pd(1)	114.59(10)
C(7)-S(2)-Pd(1)	108.22(11)
C(6)-C(1)-C(2)	115.9(3)
C(6)-C(1)-S(1)	121.7(3)
C(2)-C(1)-S(1)	122.2(2)
F(1)-C(2)-C(3)	117.4(3)
F(1)-C(2)-C(1)	119.8(3)
C(3)-C(2)-C(1)	122.8(3)
F(2)-C(3)-C(4)	120.2(3)
F(2)-C(3)-C(2)	120.7(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.1(3)
F(3)-C(4)-C(5)	120.0(3)
F(3)-C(4)-C(3)	119.9(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.1(3)
F(4)-C(5)-C(4)	120.3(3)
F(4)-C(5)-C(6)	120.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(3)
F(5)-C(6)-C(1)	120.4(3)
F(5)-C(6)-C(5)	117.3(3)
C(1)-C(6)-C(5)	122.4(3)
C(8)-C(7)-C(12)	114.6(3)
C(8)-C(7)-S(2)	120.2(3)
C(12)-C(7)-S(2)	125.2(2)
F(6)-C(8)-C(9)	117.7(3)
F(6)-C(8)-C(7)	119.4(3)
C(9)-C(8)-C(7)	122.9(3)
F(7)-C(9)-C(8)	119.7(3)
F(7)-C(9)-C(10)	119.9(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.4(3)
F(8)-C(10)-C(11)	120.5(3)
F(8)-C(10)-C(9)	120.4(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.1(3)
F(9)-C(11)-C(10)	119.8(3)
F(9)-C(11)-C(12)	119.9(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.3(3)
F(10)-C(12)-C(11)	118.2(3)
F(10)-C(12)-C(7)	119.2(3)
C(11)-C(12)-C(7)	122.7(3)
C(14)-N(13)-C(23)	118.3(3)
C(14)-N(13)-Pd(1)	129.1(2)
C(23)-N(13)-Pd(1)	112.6(2)
N(13)-C(14)-C(15)	122.8(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.3(3)
C(15)-C(16)-C(24)	119.1(3)
C(18)-C(17)-C(24)	121.1(3)
C(17)-C(18)-C(26)	121.6(3)
C(20)-C(19)-C(26)	119.8(3)
C(19)-C(20)-C(21)	120.1(3)
N(22)-C(21)-C(20)	122.2(3)
C(21)-N(22)-C(25)	118.4(3)
C(21)-N(22)-Pd(1)	129.2(2)
C(25)-N(22)-Pd(1)	112.42(19)
N(13)-C(23)-C(24)	122.3(3)

N(13)-C(23)-C(25)	117.4(3)
C(24)-C(23)-C(25)	120.2(3)
C(16)-C(24)-C(23)	118.1(3)
C(16)-C(24)-C(17)	123.3(3)
C(23)-C(24)-C(17)	118.5(3)
N(22)-C(25)-C(26)	122.4(3)
N(22)-C(25)-C(23)	117.5(3)
C(26)-C(25)-C(23)	120.1(3)
C(19)-C(26)-C(25)	117.0(3)
C(19)-C(26)-C(18)	124.5(3)
C(25)-C(26)-C(18)	118.5(3)
C(28)-C(27)-C(32)	120.9(4)
C(28)-C(27)-Br(1)	119.1(3)
C(32)-C(27)-Br(1)	119.9(3)
C(27)-C(28)-C(29)	119.3(4)
C(30)-C(29)-C(28)	120.5(4)
C(29)-C(30)-C(31)	120.1(4)
C(30)-C(31)-C(32)	120.2(4)
C(27)-C(32)-C(31)	119.0(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 277MMD11.

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	23(1)	18(1)	14(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
S(1)	29(1)	31(1)	16(1)	-1(1)	1(1)	5(1)
S(2)	23(1)	26(1)	17(1)	-6(1)	0(1)	-3(1)
F(1)	40(1)	39(1)	38(1)	-11(1)	-14(1)	-9(1)
F(2)	38(1)	40(1)	49(1)	6(1)	-2(1)	-14(1)
F(3)	56(1)	51(1)	17(1)	4(1)	1(1)	4(1)
F(4)	55(1)	53(1)	34(1)	-23(1)	-21(1)	6(1)
F(5)	36(1)	31(1)	44(1)	-11(1)	-5(1)	-10(1)
F(6)	45(1)	28(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	-4(1)
F(7)	70(2)	44(1)	18(1)	-12(1)	-10(1)	10(1)
F(8)	52(1)	64(2)	49(1)	-36(1)	-22(1)	6(1)
F(9)	45(1)	43(1)	61(2)	-26(1)	-7(1)	-14(1)
F(10)	44(1)	29(1)	26(1)	-8(1)	2(1)	-12(1)
C(1)	24(2)	20(2)	16(2)	-4(1)	-1(1)	4(1)
C(2)	26(2)	26(2)	25(2)	-8(1)	-8(1)	2(1)
C(3)	26(2)	24(2)	31(2)	-2(2)	1(1)	-2(1)
C(4)	34(2)	27(2)	17(2)	0(1)	0(1)	8(2)
C(5)	32(2)	31(2)	24(2)	-11(2)	-10(1)	10(2)
C(6)	23(2)	22(2)	29(2)	-9(1)	-3(1)	3(1)
C(7)	25(2)	20(2)	21(2)	-9(1)	-1(1)	6(1)
C(8)	30(2)	24(2)	23(2)	-9(1)	-2(1)	4(1)
C(9)	42(2)	33(2)	19(2)	-11(2)	-7(1)	15(2)
C(10)	35(2)	39(2)	37(2)	-26(2)	-13(2)	9(2)
C(11)	28(2)	33(2)	41(2)	-18(2)	-2(2)	0(2)
C(12)	28(2)	27(2)	27(2)	-12(2)	-1(1)	1(1)
N(13)	24(1)	20(1)	15(1)	-5(1)	-2(1)	-5(1)
C(14)	26(2)	23(2)	20(2)	-6(1)	-2(1)	-5(1)
C(15)	28(2)	28(2)	22(2)	-11(1)	2(1)	-6(1)
C(16)	34(2)	32(2)	17(2)	-9(1)	3(1)	-14(2)
C(17)	37(2)	27(2)	19(2)	-3(1)	-6(1)	-12(2)
C(18)	38(2)	21(2)	21(2)	0(1)	-12(1)	-9(1)
C(19)	30(2)	18(2)	29(2)	-6(1)	-13(1)	-3(1)
C(20)	26(2)	22(2)	35(2)	-15(2)	-6(1)	1(1)
C(21)	29(2)	22(2)	24(2)	-10(1)	-3(1)	-3(1)
N(22)	24(1)	18(1)	18(1)	-7(1)	-3(1)	-4(1)
C(23)	26(2)	19(2)	19(2)	-5(1)	-4(1)	-9(1)
C(24)	29(2)	24(2)	19(2)	-7(1)	-4(1)	-11(1)
C(25)	23(2)	19(2)	19(2)	-7(1)	-5(1)	-6(1)
C(26)	30(2)	17(1)	22(2)	-4(1)	-7(1)	-10(1)
Br(1)	60(1)	52(1)	44(1)	-26(1)	-16(1)	9(1)
C(27)	48(2)	25(2)	41(2)	-15(2)	-17(2)	7(2)
C(28)	56(3)	33(2)	42(2)	-9(2)	-22(2)	-10(2)
C(29)	60(3)	35(2)	46(3)	-5(2)	-8(2)	-13(2)
C(30)	75(3)	31(2)	36(2)	-8(2)	-14(2)	-12(2)
C(31)	66(3)	39(2)	44(2)	-14(2)	-29(2)	-7(2)
C(32)	46(2)	37(2)	47(2)	-15(2)	-19(2)	3(2)



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 277MMD11.

---

	x	y	z	U (eq)
H (14)	4800	3033	586	28
H (15)	5789	3500	-1101	31
H (16)	4578	5194	-2379	32
H (17)	2418	7007	-2843	33
H (18)	275	8105	-2342	33
H (19)	-1669	8407	-912	31
H (20)	-2423	7758	803	32
H (21)	-1034	6044	1941	30
H (28)	372	-1127	564	51
H (29)	-310	-1298	2245	59
H (30)	1379	-1177	3187	57
H (31)	3763	-864	2456	57
H (32)	4484	-728	779	52

---

**[Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] (2)**

Identification code	038mmd11
Empirical formula	C24 H10 F8 N2 Pd S2
Formula weight	648.86
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 21.8004(15) Å    alpha = 90 deg. b = 7.7043(5) Å    beta = 104.6400(10) deg. c = 27.2357(19) Å    gamma = 90 deg.
Volume	4425.9(5) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.948 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.113 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2544
Crystal size	0.29 x 0.10 x 0.03 mm
Theta range for data collection	1.93 to 25.38 deg.
Index ranges	-26<=h<=26, -9<=k<=9, -32<=l<=32
Reflections collected	35325
Independent reflections	8123 [R(int) = 0.0657]
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9625 and 0.8260
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8123 / 0 / 667
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.884
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0618
R indices (all data)	R1 = 0.0758, wR2 = 0.0689
Largest diff. peak and hole	0.721 and -0.414 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 038MMD11.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd(1)	696(1)	3361(1)	-695(1)	45(1)
S(1)	570(1)	4814(2)	-1452(1)	56(1)
S(2)	1768(1)	3300(2)	-537(1)	77(1)
N(1)	-263(2)	3484(5)	-695(1)	44(1)
C(1)	-369(2)	2946(6)	-245(2)	39(1)
C(2)	-750(2)	4071(6)	-1051(2)	54(1)
C(3)	-1361(2)	4190(7)	-977(2)	62(2)
C(4)	-1467(2)	3678(7)	-529(2)	59(2)
C(4A)	-967(2)	3015(6)	-148(2)	48(1)
C(5)	-1032(2)	2415(7)	333(2)	59(2)
C(6)	-542(2)	1774(6)	681(2)	56(1)
C(6A)	79(2)	1719(6)	600(2)	46(1)
C(7)	616(3)	1116(6)	956(2)	56(1)
C(8)	1187(3)	1104(6)	837(2)	59(2)
C(9)	1224(2)	1689(6)	362(2)	53(1)
N(10)	731(2)	2295(5)	16(1)	42(1)
C(10)	155(2)	2306(6)	129(2)	40(1)
C(11)	670(2)	3312(7)	-1910(2)	45(1)
C(12)	978(2)	3804(7)	-2278(2)	52(1)
C(13)	1065(2)	2645(9)	-2637(2)	62(2)
C(14)	870(3)	968(8)	-2646(2)	69(2)
C(15)	565(3)	459(8)	-2294(2)	62(2)
C(16)	459(2)	1623(7)	-1940(2)	50(1)
C(17)	2038(2)	2964(7)	-1084(2)	50(1)
C(18)	1986(2)	1379(8)	-1329(2)	54(1)
C(19)	2246(3)	1108(9)	-1730(2)	65(2)
C(20)	2557(3)	2360(11)	-1909(2)	79(2)
C(21)	2617(3)	3925(10)	-1676(2)	74(2)
C(22)	2358(2)	4251(8)	-1268(2)	60(2)
F(1)	1187(1)	5430(4)	-2292(1)	76(1)
F(2)	1377(2)	3213(5)	-2977(1)	99(1)
F(3)	366(2)	-1186(4)	-2279(1)	94(1)
F(4)	136(1)	1057(4)	-1610(1)	72(1)
F(5)	1687(1)	66(4)	-1168(1)	84(1)
F(6)	2191(2)	-500(5)	-1938(1)	109(1)
F(7)	2923(2)	5216(6)	-1840(1)	131(2)
F(8)	2442(2)	5812(5)	-1056(1)	103(1)
Pd(2)	3518(1)	4414(1)	356(1)	37(1)
S(3)	2905(1)	3352(2)	856(1)	43(1)
S(4)	3746(1)	6941(2)	789(1)	57(1)
N(23)	3403(2)	2233(5)	-107(1)	38(1)
C(23)	3713(2)	2369(6)	-486(2)	38(1)
C(24)	3097(2)	779(6)	-81(2)	44(1)
C(25)	3068(2)	-596(6)	-423(2)	49(1)
C(26)	3372(2)	-448(6)	-798(2)	50(1)
C(26A)	3719(2)	1051(6)	-834(2)	45(1)
C(27)	4076(2)	1304(7)	-1203(2)	56(1)
C(28)	4393(2)	2767(7)	-1219(2)	54(1)

C (28A)	4387 (2)	4163 (7)	-881 (2)	43 (1)
C (29)	4710 (2)	5734 (7)	-877 (2)	49 (1)
C (30)	4688 (2)	6978 (6)	-529 (2)	48 (1)
C (31)	4344 (2)	6647 (6)	-172 (2)	44 (1)
N (32)	4025 (2)	5201 (5)	-158 (1)	37 (1)
C (32)	4044 (2)	3959 (6)	-508 (2)	37 (1)
C (33)	3412 (2)	2338 (5)	1379 (2)	36 (1)
C (34)	3242 (2)	2270 (6)	1843 (2)	41 (1)
C (35)	3607 (2)	1502 (6)	2261 (2)	50 (1)
C (36)	4171 (2)	703 (6)	2257 (2)	51 (1)
C (37)	4342 (2)	720 (6)	1808 (2)	44 (1)
C (38)	3976 (2)	1501 (6)	1386 (2)	37 (1)
C (39)	3493 (2)	6990 (6)	1354 (2)	40 (1)
C (40)	3833 (2)	6203 (6)	1796 (2)	44 (1)
C (41)	3641 (2)	6295 (6)	2238 (2)	50 (1)
C (42)	3108 (2)	7207 (6)	2259 (2)	54 (1)
C (43)	2777 (2)	8010 (6)	1830 (2)	50 (1)
C (44)	2963 (2)	7919 (6)	1385 (2)	45 (1)
F (9)	2690 (1)	3023 (4)	1869 (1)	61 (1)
F (10)	3409 (1)	1470 (4)	2689 (1)	77 (1)
F (11)	4887 (1)	-52 (4)	1782 (1)	64 (1)
F (12)	4184 (1)	1434 (3)	957 (1)	51 (1)
F (13)	4361 (1)	5319 (3)	1798 (1)	60 (1)
F (14)	3976 (1)	5464 (4)	2652 (1)	78 (1)
F (15)	2259 (1)	8982 (4)	1835 (1)	78 (1)
F (16)	2615 (1)	8760 (4)	976 (1)	65 (1)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 038MMD11.

---

Pd(1)-N(10)	2.086(3)
Pd(1)-N(1)	2.093(4)
Pd(1)-S(2)	2.2669(14)
Pd(1)-S(1)	2.3024(13)
S(1)-C(11)	1.753(5)
S(2)-C(17)	1.751(5)
N(1)-C(2)	1.324(5)
N(1)-C(1)	1.367(5)
C(1)-C(4A)	1.395(6)
C(1)-C(10)	1.414(6)
C(2)-C(3)	1.398(6)
C(3)-C(4)	1.358(6)
C(4)-C(4A)	1.399(6)
C(4A)-C(5)	1.430(6)
C(5)-C(6)	1.331(6)
C(6)-C(6A)	1.428(6)
C(6A)-C(7)	1.397(6)
C(6A)-C(10)	1.408(6)
C(7)-C(8)	1.365(6)
C(8)-C(9)	1.390(6)
C(9)-N(10)	1.323(5)
N(10)-C(10)	1.366(5)
C(11)-C(16)	1.376(6)
C(11)-C(12)	1.394(6)
C(12)-F(1)	1.337(5)
C(12)-C(13)	1.373(7)
C(13)-F(2)	1.353(5)
C(13)-C(14)	1.359(7)
C(14)-C(15)	1.355(7)
C(15)-F(3)	1.343(6)
C(15)-C(16)	1.377(7)
C(16)-F(4)	1.348(5)
C(17)-C(22)	1.378(6)
C(17)-C(18)	1.383(7)
C(18)-F(5)	1.336(5)
C(18)-C(19)	1.369(7)
C(19)-C(20)	1.339(7)
C(19)-F(6)	1.354(6)
C(20)-C(21)	1.353(8)
C(21)-F(7)	1.336(6)
C(21)-C(22)	1.390(7)
C(22)-F(8)	1.327(6)
Pd(2)-N(23)	2.078(3)
Pd(2)-N(32)	2.081(3)
Pd(2)-S(4)	2.2653(13)
Pd(2)-S(3)	2.2867(11)
S(3)-C(33)	1.752(4)
S(4)-C(39)	1.762(4)
N(23)-C(24)	1.314(5)
N(23)-C(23)	1.372(5)
C(23)-C(26A)	1.392(6)
C(23)-C(32)	1.431(6)
C(24)-C(25)	1.400(6)

C (25) -C (26)	1.355 (6)
C (26) -C (26A)	1.398 (6)
C (26A) -C (27)	1.432 (6)
C (27) -C (28)	1.327 (6)
C (28) -C (28A)	1.417 (6)
C (28A) -C (29)	1.400 (6)
C (28A) -C (32)	1.414 (5)
C (29) -C (30)	1.357 (6)
C (30) -C (31)	1.394 (5)
C (31) -N (32)	1.320 (5)
N (32) -C (32)	1.360 (5)
C (33) -C (38)	1.385 (5)
C (33) -C (34)	1.404 (5)
C (34) -C (35)	1.350 (6)
C (34) -F (9)	1.354 (4)
C (35) -F (10)	1.343 (5)
C (35) -C (36)	1.378 (6)
C (36) -C (37)	1.363 (6)
C (37) -F (11)	1.347 (5)
C (37) -C (38)	1.364 (6)
C (38) -F (12)	1.356 (4)
C (39) -C (44)	1.380 (6)
C (39) -C (40)	1.383 (6)
C (40) -F (13)	1.338 (5)
C (40) -C (41)	1.373 (6)
C (41) -F (14)	1.340 (5)
C (41) -C (42)	1.372 (6)
C (42) -C (43)	1.356 (6)
C (43) -F (15)	1.358 (5)
C (43) -C (44)	1.375 (6)
C (44) -F (16)	1.344 (5)
N (10) -Pd (1) -N (1)	79.63 (15)
N (10) -Pd (1) -S (2)	91.30 (11)
N (1) -Pd (1) -S (2)	169.40 (10)
N (10) -Pd (1) -S (1)	172.33 (11)
N (1) -Pd (1) -S (1)	94.84 (11)
S (2) -Pd (1) -S (1)	93.65 (5)
C (11) -S (1) -Pd (1)	107.90 (16)
C (17) -S (2) -Pd (1)	113.21 (16)
C (2) -N (1) -C (1)	118.3 (4)
C (2) -N (1) -Pd (1)	129.2 (3)
C (1) -N (1) -Pd (1)	112.4 (3)
N (1) -C (1) -C (4A)	122.5 (4)
N (1) -C (1) -C (10)	117.6 (4)
C (4A) -C (1) -C (10)	119.9 (4)
N (1) -C (2) -C (3)	122.3 (5)
C (4) -C (3) -C (2)	119.7 (5)
C (3) -C (4) -C (4A)	119.7 (5)
C (1) -C (4A) -C (4)	117.6 (5)
C (1) -C (4A) -C (5)	118.5 (5)
C (4) -C (4A) -C (5)	123.9 (5)
C (6) -C (5) -C (4A)	121.6 (5)
C (5) -C (6) -C (6A)	121.5 (5)
C (7) -C (6A) -C (10)	117.9 (4)
C (7) -C (6A) -C (6)	124.3 (5)
C (10) -C (6A) -C (6)	117.8 (5)

C (8) -C (7) -C (6A)	119.5 (5)
C (7) -C (8) -C (9)	119.3 (5)
N (10) -C (9) -C (8)	123.3 (5)
C (9) -N (10) -C (10)	118.0 (4)
C (9) -N (10) -Pd (1)	129.2 (3)
C (10) -N (10) -Pd (1)	112.7 (3)
N (10) -C (10) -C (6A)	122.0 (4)
N (10) -C (10) -C (1)	117.4 (4)
C (6A) -C (10) -C (1)	120.6 (4)
C (16) -C (11) -C (12)	115.3 (5)
C (16) -C (11) -S (1)	124.6 (4)
C (12) -C (11) -S (1)	120.1 (4)
F (1) -C (12) -C (13)	118.7 (5)
F (1) -C (12) -C (11)	120.2 (5)
C (13) -C (12) -C (11)	121.0 (5)
F (2) -C (13) -C (14)	120.4 (6)
F (2) -C (13) -C (12)	117.5 (6)
C (14) -C (13) -C (12)	122.1 (5)
C (15) -C (14) -C (13)	118.0 (6)
F (3) -C (15) -C (14)	121.0 (6)
F (3) -C (15) -C (16)	118.7 (5)
C (14) -C (15) -C (16)	120.3 (6)
F (4) -C (16) -C (15)	117.7 (5)
F (4) -C (16) -C (11)	119.2 (5)
C (15) -C (16) -C (11)	123.1 (5)
C (22) -C (17) -C (18)	116.5 (5)
C (22) -C (17) -S (2)	120.8 (5)
C (18) -C (17) -S (2)	122.5 (4)
F (5) -C (18) -C (19)	118.8 (6)
F (5) -C (18) -C (17)	119.8 (5)
C (19) -C (18) -C (17)	121.4 (5)
C (20) -C (19) -F (6)	120.4 (6)
C (20) -C (19) -C (18)	122.0 (6)
F (6) -C (19) -C (18)	117.6 (6)
C (19) -C (20) -C (21)	118.0 (6)
F (7) -C (21) -C (20)	120.2 (6)
F (7) -C (21) -C (22)	118.1 (7)
C (20) -C (21) -C (22)	121.7 (6)
F (8) -C (22) -C (17)	121.5 (5)
F (8) -C (22) -C (21)	118.1 (6)
C (17) -C (22) -C (21)	120.4 (6)
N (23) -Pd (2) -N (32)	80.23 (14)
N (23) -Pd (2) -S (4)	171.05 (10)
N (32) -Pd (2) -S (4)	90.87 (11)
N (23) -Pd (2) -S (3)	94.20 (10)
N (32) -Pd (2) -S (3)	173.92 (11)
S (4) -Pd (2) -S (3)	94.73 (4)
C (33) -S (3) -Pd (2)	107.42 (14)
C (39) -S (4) -Pd (2)	113.36 (15)
C (24) -N (23) -C (23)	117.2 (4)
C (24) -N (23) -Pd (2)	129.9 (3)
C (23) -N (23) -Pd (2)	112.8 (3)
N (23) -C (23) -C (26A)	123.2 (4)
N (23) -C (23) -C (32)	116.5 (4)
C (26A) -C (23) -C (32)	120.2 (4)
N (23) -C (24) -C (25)	123.3 (4)
C (26) -C (25) -C (24)	119.2 (5)

C (25) -C (26) -C (26A)	119.9 (5)
C (23) -C (26A) -C (26)	117.1 (4)
C (23) -C (26A) -C (27)	118.6 (5)
C (26) -C (26A) -C (27)	124.2 (5)
C (28) -C (27) -C (26A)	121.2 (5)
C (27) -C (28) -C (28A)	122.2 (5)
C (29) -C (28A) -C (32)	116.6 (4)
C (29) -C (28A) -C (28)	125.0 (4)
C (32) -C (28A) -C (28)	118.4 (4)
C (30) -C (29) -C (28A)	120.6 (4)
C (29) -C (30) -C (31)	118.6 (5)
N (32) -C (31) -C (30)	123.8 (4)
C (31) -N (32) -C (32)	117.6 (4)
C (31) -N (32) -Pd (2)	129.8 (3)
C (32) -N (32) -Pd (2)	112.5 (3)
N (32) -C (32) -C (28A)	122.8 (4)
N (32) -C (32) -C (23)	117.9 (4)
C (28A) -C (32) -C (23)	119.3 (4)
C (38) -C (33) -C (34)	114.0 (4)
C (38) -C (33) -S (3)	126.5 (3)
C (34) -C (33) -S (3)	119.5 (3)
C (35) -C (34) -F (9)	119.1 (4)
C (35) -C (34) -C (33)	122.8 (4)
F (9) -C (34) -C (33)	118.1 (4)
F (10) -C (35) -C (34)	119.3 (4)
F (10) -C (35) -C (36)	118.9 (4)
C (34) -C (35) -C (36)	121.7 (4)
C (37) -C (36) -C (35)	116.7 (4)
F (11) -C (37) -C (36)	119.2 (4)
F (11) -C (37) -C (38)	119.0 (4)
C (36) -C (37) -C (38)	121.8 (4)
F (12) -C (38) -C (37)	117.3 (4)
F (12) -C (38) -C (33)	119.7 (4)
C (37) -C (38) -C (33)	122.9 (4)
C (44) -C (39) -C (40)	116.5 (4)
C (44) -C (39) -S (4)	121.1 (4)
C (40) -C (39) -S (4)	122.2 (4)
F (13) -C (40) -C (41)	118.4 (4)
F (13) -C (40) -C (39)	119.8 (4)
C (41) -C (40) -C (39)	121.8 (4)
F (14) -C (41) -C (42)	119.8 (4)
F (14) -C (41) -C (40)	119.5 (5)
C (42) -C (41) -C (40)	120.7 (5)
C (43) -C (42) -C (41)	118.0 (5)
C (42) -C (43) -F (15)	120.4 (5)
C (42) -C (43) -C (44)	121.7 (5)
F (15) -C (43) -C (44)	117.8 (5)
F (16) -C (44) -C (43)	118.5 (5)
F (16) -C (44) -C (39)	120.3 (4)
C (43) -C (44) -C (39)	121.2 (5)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 038MMD11.

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	42(1)	59(1)	36(1)	-2(1)	11(1)	5(1)
S(1)	65(1)	60(1)	46(1)	3(1)	18(1)	10(1)
S(2)	45(1)	146(2)	42(1)	4(1)	13(1)	13(1)
N(1)	42(2)	52(3)	38(2)	-7(2)	9(2)	1(2)
C(1)	42(3)	40(3)	36(3)	-12(2)	13(2)	-5(2)
C(2)	50(3)	64(4)	43(3)	-2(3)	5(3)	4(3)
C(3)	38(3)	75(4)	65(4)	-12(3)	-1(3)	8(3)
C(4)	39(3)	68(4)	70(4)	-14(3)	16(3)	1(3)
C(4A)	47(3)	44(3)	54(3)	-12(3)	15(3)	-4(3)
C(5)	54(4)	66(4)	67(4)	-1(3)	32(3)	-1(3)
C(6)	67(4)	51(3)	60(4)	-1(3)	35(3)	2(3)
C(6A)	54(3)	40(3)	46(3)	-8(3)	16(3)	-4(3)
C(7)	79(4)	47(3)	44(3)	0(3)	17(3)	-9(3)
C(8)	63(4)	62(4)	47(3)	13(3)	4(3)	4(3)
C(9)	48(3)	60(4)	51(3)	3(3)	12(3)	3(3)
N(10)	47(2)	42(2)	36(2)	-1(2)	7(2)	3(2)
C(10)	45(3)	37(3)	42(3)	-7(2)	16(2)	0(2)
C(11)	38(3)	59(3)	35(3)	8(3)	6(2)	11(3)
C(12)	53(3)	59(4)	43(3)	18(3)	8(3)	19(3)
C(13)	59(4)	95(5)	35(3)	16(3)	20(3)	30(4)
C(14)	68(4)	87(5)	47(4)	-3(4)	5(3)	23(4)
C(15)	62(4)	59(4)	58(4)	2(3)	1(3)	6(3)
C(16)	45(3)	64(4)	40(3)	9(3)	9(2)	4(3)
C(17)	34(3)	75(4)	38(3)	12(3)	8(2)	8(3)
C(18)	35(3)	74(4)	47(3)	19(3)	3(2)	4(3)
C(19)	52(4)	88(5)	50(4)	-5(3)	4(3)	20(3)
C(20)	45(4)	144(7)	52(4)	15(4)	21(3)	15(4)
C(21)	52(4)	111(6)	59(4)	31(4)	17(3)	-10(4)
C(22)	48(3)	73(4)	54(4)	8(3)	4(3)	-7(3)
F(1)	88(2)	69(2)	79(2)	27(2)	39(2)	8(2)
F(2)	117(3)	133(3)	64(2)	34(2)	56(2)	45(2)
F(3)	96(3)	66(2)	110(3)	-12(2)	5(2)	1(2)
F(4)	73(2)	83(2)	64(2)	6(2)	24(2)	-17(2)
F(5)	68(2)	84(2)	93(2)	28(2)	7(2)	-12(2)
F(6)	111(3)	111(3)	95(3)	-26(2)	3(2)	40(3)
F(7)	102(3)	182(4)	117(3)	58(3)	41(2)	-48(3)
F(8)	111(3)	83(3)	108(3)	-7(2)	14(2)	-22(2)
Pd(2)	38(1)	44(1)	32(1)	3(1)	14(1)	2(1)
S(3)	36(1)	54(1)	41(1)	5(1)	15(1)	0(1)
S(4)	80(1)	53(1)	50(1)	-8(1)	38(1)	-16(1)
N(23)	33(2)	44(2)	35(2)	2(2)	9(2)	2(2)
C(23)	35(3)	49(3)	30(3)	3(2)	8(2)	12(2)
C(24)	40(3)	52(3)	39(3)	2(3)	8(2)	0(3)
C(25)	45(3)	47(3)	50(3)	-4(3)	3(2)	-3(3)

C (26)	47 (3)	49 (3)	47 (3)	-14 (3)	2 (2)	14 (3)
C (26A)	39 (3)	56 (4)	37 (3)	-3 (2)	5 (2)	7 (3)
C (27)	56 (3)	66 (4)	49 (3)	-16 (3)	18 (3)	7 (3)
C (28)	50 (3)	72 (4)	45 (3)	-4 (3)	21 (3)	8 (3)
C (28A)	34 (3)	59 (3)	34 (3)	9 (3)	8 (2)	8 (3)
C (29)	38 (3)	68 (4)	45 (3)	11 (3)	17 (2)	11 (3)
C (30)	46 (3)	50 (3)	50 (3)	13 (3)	18 (3)	3 (3)
C (31)	44 (3)	52 (3)	35 (3)	6 (2)	10 (2)	9 (3)
N (32)	33 (2)	45 (2)	34 (2)	10 (2)	11 (2)	4 (2)
C (32)	34 (3)	48 (3)	27 (2)	5 (2)	5 (2)	12 (2)
C (33)	36 (3)	38 (3)	37 (3)	2 (2)	15 (2)	-6 (2)
C (34)	37 (3)	49 (3)	42 (3)	3 (2)	18 (2)	6 (2)
C (35)	57 (3)	61 (3)	35 (3)	1 (3)	19 (3)	-6 (3)
C (36)	53 (3)	58 (3)	37 (3)	1 (3)	3 (2)	-5 (3)
C (37)	32 (3)	47 (3)	53 (3)	-6 (3)	9 (2)	2 (2)
C (38)	39 (3)	40 (3)	35 (3)	-2 (2)	16 (2)	-7 (2)
C (39)	46 (3)	37 (3)	39 (3)	-1 (2)	14 (2)	-6 (2)
C (40)	42 (3)	38 (3)	56 (3)	-3 (3)	19 (3)	1 (2)
C (41)	57 (3)	51 (3)	42 (3)	5 (3)	14 (3)	-2 (3)
C (42)	69 (4)	55 (4)	48 (3)	-3 (3)	33 (3)	-13 (3)
C (43)	44 (3)	47 (3)	66 (4)	-1 (3)	27 (3)	1 (3)
C (44)	47 (3)	42 (3)	45 (3)	7 (2)	12 (3)	-6 (3)
F (9)	57 (2)	81 (2)	57 (2)	13 (2)	35 (2)	17 (2)
F (10)	87 (2)	112 (3)	42 (2)	11 (2)	33 (2)	13 (2)
F (11)	44 (2)	78 (2)	67 (2)	-2 (2)	11 (1)	15 (2)
F (12)	52 (2)	63 (2)	46 (2)	4 (1)	26 (1)	8 (1)
F (13)	50 (2)	63 (2)	71 (2)	0 (2)	21 (2)	12 (2)
F (14)	89 (2)	93 (2)	50 (2)	20 (2)	15 (2)	11 (2)
F (15)	68 (2)	81 (2)	100 (2)	6 (2)	47 (2)	19 (2)
F (16)	59 (2)	69 (2)	66 (2)	15 (2)	13 (2)	3 (2)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 038MMD11.

	x	y	z	U (eq)
H(2)	-684	4417	-1361	65
H(3)	-1692	4617	-1234	74
H(4)	-1871	3768	-475	70
H(5)	-1427	2475	405	71
H(6)	-606	1353	985	67
H(7)	584	726	1271	68
H(8)	1549	709	1071	71
H(9)	1615	1653	284	64
H(14)	943	192	-2887	83
H(20)	2727	2160	-2184	95
H(24)	2890	658	176	53
H(25)	2843	-1598	-392	58
H(26)	3349	-1343	-1031	60
H(27)	4087	428	-1435	67
H(28)	4626	2879	-1460	65
H(29)	4943	5927	-1115	59
H(30)	4898	8029	-529	57
H(31)	4340	7493	71	53
H(36)	4423	177	2545	61
H(42)	2976	7272	2558	65

## 2•C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

Identification code	224MMD11
Empirical formula	C54 H26 F16 N4 Pd2 S4
Formula weight	1375.83
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions deg. 90.514(2) deg. deg.	a = 14.2508(15) Å    alpha = 90 b = 25.660(3) Å    beta = c = 13.5876(15) Å    gamma = 90
Volume	4968.5(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.839 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.997 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2712
Crystal size	0.432 x 0.128 x 0.072 mm
Theta range for data collection	1.63 to 25.38 deg.
Index ranges 16<=l<=16	-17<=h<=17, -30<=k<=30, -
Reflections collected	33254
Independent reflections	9091 [R(int) = 0.0552]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9374 and 0.7417
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9091 / 658 / 867
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0474, wR2 = 0.0932

R indices (all data)

R1 = 0.0773, wR2 = 0.1044

Largest diff. peak and hole

0.731 and -0.405 e.A<sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for 224MMD11. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	1648(1)	3781(1)	8629(1)	43(1)
S(101)	1964(1)	3499(1)	7069(1)	56(1)
S(102)	1682(1)	2943(1)	9203(1)	52(1)
F(101)	135(2)	4018(1)	6596(3)	90(1)
F(102)	-1478(2)	3580(2)	6084(4)	123(2)
F(103)	-111(2)	1927(1)	6294(2)	74(1)
F(104)	1525(2)	2357(1)	6801(2)	68(1)
F(105)	-259(2)	3446(1)	8829(2)	62(1)
F(106)	-1849(2)	2964(1)	8486(3)	89(1)
F(107)	-329(3)	1344(1)	8754(3)	105(1)
F(108)	1288(2)	1825(1)	9053(2)	83(1)
C(101)	897(3)	3206(2)	6707(3)	48(1)
C(102)	103(4)	3495(2)	6511(4)	59(1)
C(103)	-733(4)	3273(2)	6257(4)	72(2)
C(104)	-820(4)	2742(2)	6173(4)	66(2)
C(105)	-45(4)	2451(2)	6353(3)	55(1)
C(106)	795(3)	2670(2)	6611(3)	47(1)
C(107)	592(3)	2660(2)	8946(3)	44(1)
C(108)	-248(3)	2922(2)	8805(3)	47(1)
C(109)	-1084(4)	2669(2)	8632(4)	61(1)
C(110)	-1145(4)	2139(2)	8610(4)	71(2)
C(111)	-326(5)	1875(2)	8761(4)	69(2)
C(112)	511(4)	2115(2)	8915(4)	55(1)
N(113)	1551(2)	4574(1)	8259(3)	42(1)
C(114)	1569(3)	4795(2)	7383(3)	54(1)
C(115)	1433(4)	5326(2)	7243(4)	60(1)
C(116)	1269(3)	5639(2)	8033(4)	58(1)
C(117)	1085(3)	5714(2)	9852(4)	57(1)
C(118)	1070(3)	5487(2)	10736(4)	59(1)
C(119)	1211(3)	4672(2)	11742(4)	58(1)
C(120)	1353(3)	4152(2)	11767(4)	59(1)
C(121)	1481(3)	3879(2)	10888(3)	51(1)
N(122)	1476(2)	4113(1)	10027(3)	42(1)
C(123)	1376(3)	4879(2)	9054(3)	38(1)
C(124)	1242(3)	5422(2)	8971(3)	46(1)
C(125)	1208(3)	4937(2)	10842(3)	47(1)
C(126)	1353(3)	4637(2)	9992(3)	40(1)
Pd(2)	3461(1)	6168(1)	8450(1)	47(1)
S(201)	3471(1)	6377(1)	6809(1)	65(1)
S(202)	3064(1)	7005(1)	8821(1)	69(1)
F(201)	5437(2)	6005(1)	7138(2)	76(1)
F(202)	7007(2)	6554(2)	7185(3)	99(1)
F(203)	5301(3)	8071(1)	6437(3)	95(1)
F(204)	3722(2)	7525(1)	6407(2)	83(1)

F (205)	5115 (2)	6655 (1)	9201 (2)	72 (1)
F (206)	6591 (2)	7255 (2)	9328 (3)	95 (1)
F (207)	4714 (3)	8739 (1)	8918 (3)	114 (1)
F (208)	3210 (2)	8141 (1)	8747 (3)	93 (1)
C (201)	4516 (3)	6741 (2)	6769 (3)	51 (1)
C (202)	5381 (4)	6518 (2)	6941 (4)	55 (1)
C (203)	6190 (4)	6800 (2)	6970 (4)	67 (2)
C (204)	6194 (4)	7327 (2)	6802 (4)	70 (2)
C (205)	5334 (4)	7551 (2)	6610 (4)	64 (1)
C (206)	4535 (4)	7274 (2)	6583 (4)	60 (1)
C (207)	4097 (3)	7370 (2)	8957 (3)	49 (1)
C (208)	4982 (3)	7177 (2)	9112 (3)	52 (1)
C (209)	5760 (4)	7480 (2)	9182 (4)	61 (1)
C (210)	5690 (4)	8018 (2)	9127 (4)	71 (2)
C (211)	4817 (4)	8216 (2)	8994 (4)	71 (2)
C (212)	4043 (4)	7914 (2)	8897 (4)	58 (1)
N (213)	3719 (14)	5389 (3)	8148 (7)	47 (2)
C (214)	3837 (10)	5164 (4)	7295 (7)	53 (2)
C (215)	3995 (7)	4620 (3)	7209 (8)	58 (2)
C (216)	4003 (7)	4321 (4)	8054 (8)	57 (2)
C (217)	3887 (6)	4276 (4)	9858 (8)	59 (2)
C (218)	3776 (8)	4511 (5)	10748 (8)	60 (2)
C (219)	3542 (8)	5338 (5)	11642 (9)	68 (2)
C (220)	3426 (8)	5864 (5)	11650 (9)	71 (2)
C (221)	3398 (10)	6119 (4)	10770 (10)	64 (2)
N (222)	3500 (18)	5889 (7)	9893 (7)	56 (2)
C (223)	3746 (10)	5097 (5)	8979 (7)	47 (2)
C (224)	3891 (8)	4556 (5)	8960 (8)	53 (2)
C (225)	3646 (7)	5054 (4)	10764 (7)	59 (2)
C (226)	3629 (5)	5355 (3)	9926 (7)	52 (1)
N (313)	3720 (30)	5362 (5)	8389 (14)	48 (2)
C (314)	3880 (20)	5064 (8)	7594 (15)	55 (2)
C (315)	4017 (15)	4506 (8)	7662 (16)	59 (2)
C (316)	3978 (14)	4315 (8)	8579 (16)	60 (2)
C (317)	3804 (17)	4382 (8)	10379 (16)	60 (2)
C (318)	3665 (13)	4710 (8)	11181 (14)	65 (2)
C (319)	3373 (15)	5590 (9)	11832 (15)	64 (2)
C (320)	3243 (15)	6104 (7)	11631 (15)	66 (2)
C (321)	3276 (18)	6293 (7)	10643 (16)	58 (2)
N (322)	3410 (30)	5953 (12)	9928 (12)	55 (2)
C (323)	3720 (20)	5128 (9)	9277 (14)	49 (2)
C (324)	3825 (14)	4575 (8)	9387 (14)	55 (2)
C (325)	3551 (15)	5234 (8)	11079 (17)	60 (2)
C (326)	3565 (3)	5437 (2)	10086 (2)	53 (2)
C (1)	3446 (3)	5086 (2)	4589 (2)	118 (3)
C (2)	2652 (3)	5400 (2)	4542 (2)	114 (3)
C (3)	1765 (3)	5175 (2)	4523 (2)	117 (3)
C (4)	1672 (3)	4636 (2)	4550 (2)	121 (3)
C (5)	2466 (3)	4322 (2)	4597 (2)	123 (3)
C (6)	3353 (3)	4547 (2)	4617 (2)	121 (3)
C (1B)	3086 (3)	5280 (2)	4566 (2)	118 (3)
C (2B)	2114 (3)	5326 (2)	4575 (2)	118 (3)
C (3B)	1557 (3)	4882 (2)	4603 (2)	118 (3)
C (4B)	1972 (3)	4392 (2)	4622 (2)	117 (3)
C (5B)	2943 (3)	4346 (2)	4613 (2)	119 (3)
C (6B)	3500 (3)	4790 (2)	4585 (2)	120 (3)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 224MMD11.

---

Pd(1)-N(122)	2.097(3)
Pd(1)-N(113)	2.101(3)
Pd(1)-S(102)	2.2874(13)
Pd(1)-S(101)	2.2886(12)
S(101)-C(101)	1.761(5)
S(102)-C(107)	1.748(5)
F(101)-C(102)	1.349(5)
F(102)-C(103)	1.340(6)
F(103)-C(105)	1.352(5)
F(104)-C(106)	1.338(5)
F(105)-C(108)	1.346(5)
F(106)-C(109)	1.340(6)
F(107)-C(111)	1.361(6)
F(108)-C(112)	1.346(5)
C(101)-C(102)	1.377(6)
C(101)-C(106)	1.390(6)
C(102)-C(103)	1.363(7)
C(103)-C(104)	1.371(7)
C(104)-C(105)	1.354(7)
C(105)-C(106)	1.365(6)
C(107)-C(108)	1.384(6)
C(107)-C(112)	1.404(6)
C(108)-C(109)	1.375(7)
C(109)-C(110)	1.361(7)
C(110)-C(111)	1.364(8)
C(111)-C(112)	1.358(7)
N(113)-C(114)	1.319(5)
N(113)-C(123)	1.358(5)
C(114)-C(115)	1.389(6)
C(115)-C(116)	1.363(7)
C(116)-C(124)	1.393(6)
C(117)-C(118)	1.335(7)
C(117)-C(124)	1.431(6)
C(118)-C(125)	1.432(6)
C(119)-C(120)	1.350(6)
C(119)-C(125)	1.399(6)
C(120)-C(121)	1.397(6)
C(121)-N(122)	1.315(5)
N(122)-C(126)	1.358(5)
C(123)-C(124)	1.412(6)
C(123)-C(126)	1.418(6)
C(125)-C(126)	1.404(6)
Pd(2)-N(213)	2.075(7)
Pd(2)-N(322)	2.085(13)
Pd(2)-N(222)	2.088(8)
Pd(2)-N(313)	2.105(12)
Pd(2)-S(202)	2.2791(13)
Pd(2)-S(201)	2.2928(14)
S(201)-C(201)	1.760(5)
S(202)-C(207)	1.753(5)
F(201)-C(202)	1.346(5)
F(202)-C(203)	1.354(6)
F(203)-C(205)	1.355(6)

F (204) -C (206)	1.346 (5)
F (205) -C (208)	1.358 (5)
F (206) -C (209)	1.331 (6)
F (207) -C (211)	1.355 (6)
F (208) -C (212)	1.336 (6)
C (201) -C (202)	1.376 (6)
C (201) -C (206)	1.392 (7)
C (202) -C (203)	1.361 (7)
C (203) -C (204)	1.371 (7)
C (204) -C (205)	1.377 (7)
C (205) -C (206)	1.343 (7)
C (207) -C (208)	1.370 (6)
C (207) -C (212)	1.402 (6)
C (208) -C (209)	1.356 (7)
C (209) -C (210)	1.386 (8)
C (210) -C (211)	1.354 (8)
C (211) -C (212)	1.352 (7)
N (213) -C (214)	1.307 (13)
N (213) -C (223)	1.354 (13)
C (214) -C (215)	1.418 (13)
C (215) -C (216)	1.381 (11)
C (216) -C (224)	1.381 (13)
C (217) -C (218)	1.361 (12)
C (217) -C (224)	1.417 (13)
C (218) -C (225)	1.406 (15)
C (219) -C (220)	1.360 (13)
C (219) -C (225)	1.406 (13)
C (220) -C (221)	1.364 (15)
C (221) -N (222)	1.338 (17)
N (222) -C (226)	1.384 (17)
C (223) -C (224)	1.405 (16)
C (223) -C (226)	1.457 (13)
C (225) -C (226)	1.376 (12)
N (313) -C (314)	1.34 (2)
N (313) -C (323)	1.35 (2)
C (314) -C (315)	1.45 (3)
C (315) -C (316)	1.34 (2)
C (316) -C (324)	1.30 (3)
C (317) -C (318)	1.39 (2)
C (317) -C (324)	1.44 (3)
C (318) -C (325)	1.36 (3)
C (319) -C (320)	1.36 (2)
C (319) -C (325)	1.40 (3)
C (320) -C (321)	1.43 (3)
C (321) -N (322)	1.32 (3)
N (322) -C (326)	1.36 (3)
C (323) -C (326)	1.37 (2)
C (323) -C (324)	1.43 (3)
C (325) -C (326)	1.45 (2)
C (1) -C (2)	1.3899
C (1) -C (6)	1.3900
C (2) -C (3)	1.3899
C (3) -C (4)	1.3900
C (4) -C (5)	1.3900
C (5) -C (6)	1.3900
C (1B) -C (2B)	1.3899
C (1B) -C (6B)	1.3900



C (2B) -C (3B)	1.3901
C (3B) -C (4B)	1.3900
C (4B) -C (5B)	1.3900
C (5B) -C (6B)	1.3899
N (122) -Pd (1) -N (113)	79.36 (14)
N (122) -Pd (1) -S (102)	94.31 (10)
N (113) -Pd (1) -S (102)	173.41 (10)
N (122) -Pd (1) -S (101)	173.02 (10)
N (113) -Pd (1) -S (101)	95.62 (10)
S (102) -Pd (1) -S (101)	90.84 (5)
C (101) -S (101) -Pd (1)	102.54 (15)
C (107) -S (102) -Pd (1)	107.83 (16)
C (102) -C (101) -C (106)	115.4 (4)
C (102) -C (101) -S (101)	122.0 (4)
C (106) -C (101) -S (101)	122.6 (4)
F (101) -C (102) -C (103)	117.8 (5)
F (101) -C (102) -C (101)	119.5 (4)
C (103) -C (102) -C (101)	122.7 (5)
F (102) -C (103) -C (102)	119.2 (5)
F (102) -C (103) -C (104)	119.9 (5)
C (102) -C (103) -C (104)	120.9 (5)
C (105) -C (104) -C (103)	117.4 (5)
F (103) -C (105) -C (104)	118.8 (5)
F (103) -C (105) -C (106)	119.0 (5)
C (104) -C (105) -C (106)	122.1 (5)
F (104) -C (106) -C (105)	118.8 (4)
F (104) -C (106) -C (101)	119.7 (4)
C (105) -C (106) -C (101)	121.5 (5)
C (108) -C (107) -C (112)	114.1 (4)
C (108) -C (107) -S (102)	126.3 (3)
C (112) -C (107) -S (102)	119.5 (4)
F (105) -C (108) -C (109)	117.8 (4)
F (105) -C (108) -C (107)	119.4 (4)
C (109) -C (108) -C (107)	122.8 (4)
F (106) -C (109) -C (110)	120.5 (5)
F (106) -C (109) -C (108)	117.4 (5)
C (110) -C (109) -C (108)	122.0 (5)
C (109) -C (110) -C (111)	116.0 (5)
C (112) -C (111) -F (107)	117.3 (6)
C (112) -C (111) -C (110)	123.1 (5)
F (107) -C (111) -C (110)	119.6 (5)
F (108) -C (112) -C (111)	119.4 (5)
F (108) -C (112) -C (107)	118.6 (5)
C (111) -C (112) -C (107)	122.0 (5)
C (114) -N (113) -C (123)	118.5 (4)
C (114) -N (113) -Pd (1)	129.1 (3)
C (123) -N (113) -Pd (1)	112.3 (3)
N (113) -C (114) -C (115)	122.7 (5)
C (116) -C (115) -C (114)	119.7 (5)
C (115) -C (116) -C (124)	119.4 (5)
C (118) -C (117) -C (124)	121.8 (5)
C (117) -C (118) -C (125)	121.2 (5)
C (120) -C (119) -C (125)	120.1 (4)
C (119) -C (120) -C (121)	119.6 (5)
N (122) -C (121) -C (120)	122.2 (4)

C (121) -N (122) -C (126)	118.8 (4)
C (121) -N (122) -Pd (1)	128.5 (3)
C (126) -N (122) -Pd (1)	112.8 (3)
N (113) -C (123) -C (124)	122.0 (4)
N (113) -C (123) -C (126)	118.0 (4)
C (124) -C (123) -C (126)	119.9 (4)
C (116) -C (124) -C (123)	117.7 (4)
C (116) -C (124) -C (117)	124.2 (4)
C (123) -C (124) -C (117)	118.2 (4)
C (119) -C (125) -C (126)	117.0 (4)
C (119) -C (125) -C (118)	124.5 (4)
C (126) -C (125) -C (118)	118.5 (4)
N (122) -C (126) -C (125)	122.3 (4)
N (122) -C (126) -C (123)	117.4 (4)
C (125) -C (126) -C (123)	120.3 (4)
N (213) -Pd (2) -N (322)	86.7 (9)
N (213) -Pd (2) -N (222)	81.5 (5)
N (322) -Pd (2) -N (222)	5.8 (13)
N (213) -Pd (2) -N (313)	9.2 (7)
N (322) -Pd (2) -N (313)	77.6 (10)
N (222) -Pd (2) -N (313)	72.3 (7)
N (213) -Pd (2) -S (202)	175.5 (5)
N (322) -Pd (2) -S (202)	91.4 (8)
N (222) -Pd (2) -S (202)	96.8 (5)
N (313) -Pd (2) -S (202)	168.5 (6)
N (213) -Pd (2) -S (201)	91.8 (3)
N (322) -Pd (2) -S (201)	177.6 (13)
N (222) -Pd (2) -S (201)	173.2 (5)
N (313) -Pd (2) -S (201)	100.9 (5)
S (202) -Pd (2) -S (201)	89.93 (6)
C (201) -S (201) -Pd (2)	99.60 (16)
C (207) -S (202) -Pd (2)	108.45 (16)
C (202) -C (201) -C (206)	114.9 (5)
C (202) -C (201) -S (201)	122.1 (4)
C (206) -C (201) -S (201)	123.0 (4)
F (201) -C (202) -C (203)	117.8 (5)
F (201) -C (202) -C (201)	119.5 (4)
C (203) -C (202) -C (201)	122.7 (5)
F (202) -C (203) -C (202)	119.0 (5)
F (202) -C (203) -C (204)	119.3 (5)
C (202) -C (203) -C (204)	121.6 (5)
C (203) -C (204) -C (205)	116.0 (5)
C (206) -C (205) -F (203)	119.2 (5)
C (206) -C (205) -C (204)	122.4 (5)
F (203) -C (205) -C (204)	118.3 (5)
C (205) -C (206) -F (204)	118.7 (5)
C (205) -C (206) -C (201)	122.2 (5)
F (204) -C (206) -C (201)	119.0 (5)
C (208) -C (207) -C (212)	114.8 (4)
C (208) -C (207) -S (202)	126.5 (4)
C (212) -C (207) -S (202)	118.7 (4)
C (209) -C (208) -F (205)	116.5 (5)
C (209) -C (208) -C (207)	123.6 (5)
F (205) -C (208) -C (207)	119.9 (4)
F (206) -C (209) -C (208)	119.1 (5)
F (206) -C (209) -C (210)	120.2 (5)
C (208) -C (209) -C (210)	120.6 (5)

C (211) -C (210) -C (209)	116.5 (5)
C (212) -C (211) -C (210)	123.1 (5)
C (212) -C (211) -F (207)	118.1 (5)
C (210) -C (211) -F (207)	118.7 (5)
F (208) -C (212) -C (211)	119.3 (5)
F (208) -C (212) -C (207)	119.4 (4)
C (211) -C (212) -C (207)	121.3 (5)
C (214) -N (213) -C (223)	119.5 (8)
C (214) -N (213) -Pd (2)	128.7 (6)
C (223) -N (213) -Pd (2)	111.8 (7)
N (213) -C (214) -C (215)	122.0 (8)
C (216) -C (215) -C (214)	118.6 (8)
C (224) -C (216) -C (215)	119.9 (9)
C (218) -C (217) -C (224)	122.8 (10)
C (217) -C (218) -C (225)	118.1 (9)
C (220) -C (219) -C (225)	122.3 (11)
C (219) -C (220) -C (221)	118.1 (11)
N (222) -C (221) -C (220)	124.5 (10)
C (221) -N (222) -C (226)	115.1 (8)
C (221) -N (222) -Pd (2)	133.1 (11)
C (226) -N (222) -Pd (2)	111.8 (8)
N (213) -C (223) -C (224)	122.3 (8)
N (213) -C (223) -C (226)	118.9 (10)
C (224) -C (223) -C (226)	118.9 (9)
C (216) -C (224) -C (223)	117.8 (8)
C (216) -C (224) -C (217)	123.2 (11)
C (223) -C (224) -C (217)	118.9 (10)
C (226) -C (225) -C (218)	122.9 (9)
C (226) -C (225) -C (219)	114.2 (10)
C (218) -C (225) -C (219)	122.8 (10)
C (225) -C (226) -N (222)	125.7 (9)
C (225) -C (226) -C (223)	118.4 (9)
N (222) -C (226) -C (223)	116.0 (8)
C (314) -N (313) -C (323)	117.9 (16)
C (314) -N (313) -Pd (2)	128.4 (13)
C (323) -N (313) -Pd (2)	113.7 (13)
N (313) -C (314) -C (315)	122.3 (15)
C (316) -C (315) -C (314)	114.5 (17)
C (324) -C (316) -C (315)	127 (2)
C (318) -C (317) -C (324)	122.0 (18)
C (325) -C (318) -C (317)	122.4 (19)
C (320) -C (319) -C (325)	120.9 (19)
C (319) -C (320) -C (321)	120.8 (18)
N (322) -C (321) -C (320)	118.3 (17)
C (321) -N (322) -C (326)	123.5 (13)
C (321) -N (322) -Pd (2)	122.7 (18)
C (326) -N (322) -Pd (2)	113.7 (15)
N (313) -C (323) -C (326)	117.4 (18)
N (313) -C (323) -C (324)	122.2 (17)
C (326) -C (323) -C (324)	120.3 (15)
C (316) -C (324) -C (323)	115.8 (17)
C (316) -C (324) -C (317)	128 (2)
C (323) -C (324) -C (317)	115.8 (16)
C (318) -C (325) -C (319)	126 (2)
C (318) -C (325) -C (326)	116.6 (17)
C (319) -C (325) -C (326)	116.8 (15)
N (322) -C (326) -C (323)	117.6 (11)

N (322) -C (326) -C (325)	119.6 (11)
C (323) -C (326) -C (325)	122.8 (12)
C (2) -C (1) -C (6)	120.0
C (1) -C (2) -C (3)	120.0
C (2) -C (3) -C (4)	120.0
C (3) -C (4) -C (5)	120.0
C (6) -C (5) -C (4)	120.0
C (1) -C (6) -C (5)	120.0
C (2B) -C (1B) -C (6B)	120.0
C (1B) -C (2B) -C (3B)	120.0
C (4B) -C (3B) -C (2B)	120.0
C (3B) -C (4B) -C (5B)	120.0
C (6B) -C (5B) -C (4B)	120.0
C (5B) -C (6B) -C (1B)	120.0

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 224MMD11.

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	41(1)	39(1)	49(1)	-6(1)	0(1)	-3(1)
S(101)	48(1)	62(1)	58(1)	-17(1)	6(1)	-7(1)
S(102)	47(1)	43(1)	67(1)	-4(1)	-8(1)	4(1)
F(101)	66(2)	53(2)	150(3)	10(2)	-22(2)	1(2)
F(102)	59(2)	87(3)	222(5)	29(3)	-45(3)	0(2)
F(103)	84(2)	52(2)	87(2)	-21(2)	10(2)	-14(2)
F(104)	67(2)	56(2)	82(2)	-22(2)	2(2)	11(2)
F(105)	53(2)	43(2)	90(2)	-7(1)	7(2)	10(1)
F(106)	45(2)	108(3)	114(3)	-8(2)	3(2)	4(2)
F(107)	147(3)	47(2)	120(3)	-13(2)	-5(3)	-30(2)
F(108)	97(2)	42(2)	109(3)	-2(2)	-1(2)	16(2)
C(101)	44(3)	54(3)	45(3)	-10(2)	2(2)	-7(2)
C(102)	62(3)	40(3)	75(4)	-3(2)	-5(3)	-4(3)
C(103)	58(4)	61(4)	95(4)	14(3)	-17(3)	-6(3)
C(104)	56(3)	77(4)	64(3)	-4(3)	-7(3)	-18(3)
C(105)	65(3)	48(3)	51(3)	-8(2)	7(3)	-10(3)
C(106)	47(3)	56(3)	39(3)	-11(2)	1(2)	3(2)
C(107)	53(3)	38(3)	42(3)	-5(2)	3(2)	-6(2)
C(108)	48(3)	44(3)	47(3)	-8(2)	8(2)	3(2)
C(109)	51(3)	75(4)	56(3)	-3(3)	14(3)	-2(3)
C(110)	70(4)	84(4)	60(4)	-7(3)	5(3)	-27(4)
C(111)	97(5)	45(3)	66(4)	-9(3)	5(3)	-24(3)
C(112)	66(3)	40(3)	60(3)	-2(2)	6(3)	5(3)
N(113)	41(2)	40(2)	46(2)	1(2)	1(2)	-7(2)
C(114)	58(3)	58(3)	46(3)	1(2)	3(2)	-12(3)
C(115)	69(4)	58(3)	52(3)	16(3)	2(3)	-5(3)
C(116)	54(3)	45(3)	75(4)	10(3)	-3(3)	4(2)
C(117)	52(3)	41(3)	77(4)	-6(3)	4(3)	4(2)
C(118)	52(3)	51(3)	74(4)	-15(3)	5(3)	8(2)
C(119)	58(3)	65(3)	50(3)	-11(3)	5(2)	-3(3)
C(120)	66(3)	65(4)	47(3)	7(3)	2(3)	-5(3)
C(121)	57(3)	45(3)	52(3)	1(2)	-2(2)	-4(2)
N(122)	39(2)	38(2)	50(2)	-2(2)	-1(2)	-3(2)
C(123)	31(2)	37(2)	47(3)	-6(2)	-1(2)	-5(2)
C(124)	31(2)	45(3)	63(3)	-2(2)	2(2)	-2(2)
C(125)	39(3)	52(3)	49(3)	-6(2)	6(2)	-3(2)
C(126)	32(2)	39(2)	48(3)	-3(2)	0(2)	-1(2)
Pd(2)	44(1)	35(1)	62(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
S(201)	55(1)	71(1)	68(1)	10(1)	-8(1)	-6(1)
S(202)	42(1)	43(1)	123(1)	-12(1)	7(1)	2(1)
F(201)	68(2)	62(2)	100(2)	15(2)	5(2)	15(2)
F(202)	49(2)	118(3)	130(3)	15(2)	6(2)	13(2)
F(203)	122(3)	60(2)	103(3)	22(2)	11(2)	-16(2)
F(204)	75(2)	72(2)	102(3)	34(2)	2(2)	19(2)
F(205)	59(2)	58(2)	99(2)	8(2)	-14(2)	14(2)
F(206)	47(2)	129(3)	109(3)	0(2)	-20(2)	-3(2)

F(207)	126(3)	42(2)	173(4)	4(2)	14(3)	-27(2)
F(208)	73(2)	45(2)	160(3)	5(2)	1(2)	15(2)
C(201)	48(3)	57(3)	47(3)	6(2)	2(2)	5(2)
C(202)	60(3)	46(3)	59(3)	11(2)	9(3)	3(3)
C(203)	48(3)	90(4)	64(4)	13(3)	9(3)	7(3)
C(204)	55(3)	89(5)	66(4)	8(3)	13(3)	-16(3)
C(205)	76(4)	58(3)	58(3)	12(3)	8(3)	-12(3)
C(206)	63(3)	64(3)	51(3)	16(3)	0(3)	10(3)
C(207)	46(3)	41(3)	58(3)	3(2)	3(2)	3(2)
C(208)	56(3)	47(3)	54(3)	4(2)	-6(2)	2(3)
C(209)	44(3)	86(4)	53(3)	-4(3)	-9(2)	-3(3)
C(210)	66(4)	79(4)	68(4)	-2(3)	3(3)	-34(3)
C(211)	82(4)	43(3)	87(4)	4(3)	11(3)	-15(3)
C(212)	56(3)	42(3)	76(4)	6(3)	1(3)	0(3)
N(213)	44(3)	38(3)	58(4)	2(2)	-3(5)	1(3)
C(214)	57(4)	43(3)	59(4)	4(3)	-2(4)	4(4)
C(215)	68(4)	44(3)	64(4)	3(3)	2(4)	8(3)
C(216)	60(4)	43(3)	67(4)	9(3)	0(5)	5(3)
C(217)	51(4)	58(3)	69(4)	23(3)	-10(4)	1(3)
C(218)	53(4)	67(4)	61(4)	23(3)	-15(5)	-2(4)
C(219)	60(4)	84(4)	59(3)	9(4)	-6(4)	-11(4)
C(220)	66(4)	83(5)	63(3)	0(4)	-6(4)	-6(5)
C(221)	55(4)	71(4)	66(3)	1(3)	-3(4)	-7(4)
N(222)	44(5)	62(3)	62(3)	3(3)	3(3)	-8(4)
C(223)	34(3)	45(3)	63(3)	10(3)	-3(4)	-5(3)
C(224)	46(3)	48(3)	64(4)	13(3)	-4(4)	-3(3)
C(225)	45(3)	70(4)	63(3)	11(3)	-6(3)	-12(4)
C(226)	33(3)	59(3)	62(3)	12(2)	-2(3)	-12(3)
N(313)	45(4)	39(3)	61(4)	4(3)	-1(6)	1(4)
C(314)	58(4)	44(4)	65(4)	3(4)	-1(5)	5(4)
C(315)	65(5)	44(4)	69(5)	2(5)	2(6)	4(5)
C(316)	57(5)	49(4)	74(5)	11(4)	-1(6)	-2(5)
C(317)	51(5)	58(4)	69(5)	23(4)	-9(6)	1(5)
C(318)	55(5)	71(4)	69(5)	17(4)	-5(5)	-4(5)
C(319)	61(5)	74(5)	57(4)	10(4)	-6(5)	-5(6)
C(320)	63(5)	73(5)	60(4)	7(5)	-4(5)	-2(6)
C(321)	51(5)	64(5)	59(4)	4(4)	-2(5)	-7(5)
N(322)	44(5)	60(4)	62(4)	5(3)	2(4)	-8(4)
C(323)	36(4)	48(3)	63(4)	13(3)	-4(5)	-7(3)
C(324)	45(4)	52(3)	68(4)	17(3)	-4(5)	-2(4)
C(325)	47(4)	70(4)	63(4)	9(3)	-4(4)	-10(4)
C(326)	36(4)	61(3)	61(3)	9(3)	-2(4)	-11(4)
C(1)	179(6)	77(5)	97(4)	-1(4)	2(5)	10(5)
C(2)	169(7)	83(5)	91(4)	5(4)	4(5)	2(4)
C(3)	175(6)	86(5)	89(4)	3(4)	-1(5)	-9(5)
C(4)	184(6)	91(5)	88(4)	-9(5)	-6(5)	-6(5)
C(5)	192(7)	88(5)	89(4)	-12(4)	1(5)	-2(4)
C(6)	188(6)	81(5)	95(4)	-4(4)	5(5)	5(5)
C(1B)	177(7)	82(6)	95(5)	0(6)	5(6)	2(6)
C(2B)	176(7)	85(6)	93(5)	5(5)	4(6)	-2(6)
C(3B)	180(7)	85(6)	89(5)	-10(6)	-4(6)	-2(5)
C(4B)	183(7)	83(6)	86(5)	-13(6)	-1(6)	0(6)
C(5B)	184(7)	83(6)	92(5)	-7(5)	1(6)	-1(6)
C(6B)	182(7)	82(6)	97(5)	-2(6)	4(6)	2(5)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 224MMD11.

	x	y	z	U (eq)
H(104)	-1389	2588	6000	79
H(110)	-1712	1968	8499	86
H(114)	1677	4586	6836	65
H(115)	1453	5467	6613	71
H(116)	1176	5995	7946	70
H(117)	990	6072	9807	68
H(118)	967	5689	11292	71
H(119)	1115	4854	12324	69
H(120)	1364	3976	12365	71
H(121)	1574	3521	10914	62
H(204)	6745	7521	6818	84
H(210)	6215	8232	9179	85
H(214)	3818	5366	6728	64
H(215)	4090	4468	6597	70
H(216)	4085	3962	8014	68
H(217)	3963	3916	9840	71
H(218)	3786	4319	11327	73
H(219)	3552	5160	12238	81
H(220)	3368	6045	12240	85
H(221)	3301	6478	10779	77
H(314)	3904	5222	6979	66
H(315)	4122	4298	7114	71
H(316)	4069	3958	8646	72
H(317)	3885	4027	10490	72
H(318)	3650	4566	11809	78
H(319)	3344	5475	12480	77
H(320)	3132	6336	12143	79
H(321)	3203	6646	10507	70
H(1)	4039	5237	4602	141
H(2)	2714	5761	4524	137
H(3)	1233	5385	4491	140
H(4)	1078	4485	4537	145
H(5)	2404	3961	4616	148
H(6)	3884	4337	4648	146
H(1B)	3458	5578	4548	141
H(2B)	1836	5654	4563	141
H(3B)	907	4912	4609	142
H(4B)	1599	4094	4640	141
H(5B)	3221	4018	4625	143
H(6B)	4151	4759	4578	145

## 2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl

Identification code	311MMD11
Empirical formula	C54 H25 Cl F16 N4 Pd2 S4
Formula weight	1410.27
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 14.327(5) Å    alpha = 90 deg. 91.256(5) deg.    b = 26.002(9) Å    beta = c = 13.617(5) Å    gamma = 90 deg.
Volume	5072(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.847 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.030 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2776
Crystal size	0.284 x 0.126 x 0.094 mm
Theta range for data collection	1.62 to 25.65 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -31<=k<=31, - 16<=l<=16
Reflections collected	55003
Independent reflections	9494 [R(int) = 0.0422]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9169 and 0.8103
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9494 / 371 / 794
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.997
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0865
R indices (all data)	R1 = 0.0544, wR2 = 0.0956



Largest diff. peak and hole      0.491 and -0.425 e.A<sup>-3</sup>  
 Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for 311MMD11. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	1580(1)	6221(1)	3578(1)	47(1)
S(101)	1591(1)	7053(1)	4143(1)	59(1)
S(102)	1865(1)	6500(1)	2019(1)	65(1)
C(101)	485(3)	7316(1)	3907(3)	49(1)
C(102)	-346(3)	7042(1)	3780(3)	51(1)
C(103)	-1192(3)	7278(2)	3621(3)	63(1)
C(104)	-1280(3)	7800(2)	3586(3)	72(1)
C(105)	-479(4)	8076(2)	3713(3)	72(1)
C(106)	376(3)	7852(1)	3860(3)	62(1)
F(101)	-329(2)	6523(1)	3817(2)	67(1)
F(102)	-1950(2)	6974(1)	3487(2)	94(1)
F(103)	-512(2)	8599(1)	3690(2)	110(1)
F(104)	1137(2)	8149(1)	3967(2)	90(1)
C(107)	803(3)	6799(2)	1669(3)	56(1)
C(108)	-1(3)	6513(2)	1498(3)	66(1)
C(109)	-838(3)	6746(2)	1247(4)	76(1)
C(110)	-915(3)	7270(2)	1154(3)	71(1)
C(111)	-131(3)	7552(2)	1324(3)	61(1)
C(112)	717(3)	7328(2)	1564(3)	58(1)
F(105)	12(2)	5999(1)	1601(2)	92(1)
F(106)	-1591(2)	6442(1)	1102(3)	125(1)
F(107)	-181(2)	8069(1)	1257(2)	85(1)
F(108)	1453(2)	7634(1)	1742(2)	81(1)
N(113)	1429(2)	5898(1)	4979(2)	46(1)
C(114)	1423(3)	6130(1)	5842(3)	56(1)
C(115)	1310(3)	5860(2)	6721(3)	65(1)
C(116)	1199(3)	5343(2)	6698(3)	63(1)
C(117)	1106(3)	4535(2)	5692(3)	63(1)
C(118)	1136(3)	4305(2)	4819(3)	61(1)
C(119)	1296(3)	4375(2)	3000(3)	63(1)
C(120)	1424(3)	4684(2)	2211(3)	68(1)
C(121)	1530(3)	5215(2)	2340(3)	61(1)
N(122)	1512(2)	5436(1)	3212(2)	49(1)
C(123)	1338(2)	5375(1)	4951(3)	44(1)
C(124)	1209(2)	5081(1)	5803(3)	52(1)
C(125)	1268(2)	4593(1)	3944(3)	51(1)
C(126)	1369(2)	5132(1)	4017(3)	44(1)
Pd(2)	3519(1)	3831(1)	3409(1)	51(1)
S(201)	3158(1)	3002(1)	3816(1)	70(1)
S(202)	3538(1)	3606(1)	1778(1)	69(1)
C(201)	4200(3)	2653(1)	3933(3)	53(1)
C(202)	5075(3)	2858(2)	4099(3)	58(1)
C(203)	5865(3)	2563(2)	4177(3)	69(1)
C(204)	5824(4)	2035(2)	4096(4)	84(2)
C(205)	4964(4)	1825(2)	3937(4)	84(1)
C(206)	4164(3)	2115(2)	3859(3)	68(1)

F (201)	5181 (2)	3374 (1)	4199 (2)	75 (1)
F (202)	6688 (2)	2804 (1)	4323 (2)	109 (1)
F (203)	4881 (3)	1309 (1)	3849 (3)	135 (1)
F (204)	3351 (2)	1881 (1)	3694 (3)	104 (1)
C (207)	4587 (3)	3252 (2)	1756 (3)	57 (1)
C (208)	5451 (3)	3477 (2)	1931 (3)	62 (1)
C (209)	6266 (3)	3203 (2)	1948 (3)	71 (1)
C (210)	6269 (3)	2683 (2)	1780 (3)	77 (1)
C (211)	5427 (4)	2450 (2)	1587 (3)	71 (1)
C (212)	4608 (3)	2722 (2)	1573 (3)	64 (1)
F (205)	5492 (2)	3986 (1)	2125 (2)	83 (1)
F (206)	7070 (2)	3451 (1)	2163 (3)	107 (1)
F (207)	5387 (2)	1938 (1)	1425 (2)	99 (1)
F (208)	3801 (2)	2468 (1)	1396 (2)	87 (1)
N (213)	3525 (2)	4103 (1)	4852 (3)	59 (1)
C (214)	3437 (3)	3844 (2)	5680 (4)	78 (1)
C (215)	3455 (4)	4103 (3)	6599 (4)	102 (2)
C (216)	3547 (4)	4624 (3)	6615 (5)	102 (2)
C (217)	3741 (3)	5467 (2)	5720 (5)	95 (2)
C (218)	3817 (4)	5704 (2)	4858 (5)	96 (2)
C (219)	3957 (3)	5669 (2)	3047 (5)	89 (2)
C (220)	3965 (4)	5381 (2)	2226 (5)	93 (2)
C (221)	3858 (3)	4853 (2)	2310 (4)	74 (1)
N (222)	3743 (2)	4612 (1)	3158 (3)	58 (1)
C (223)	3635 (2)	4631 (2)	4895 (3)	61 (1)
C (224)	3636 (3)	4909 (2)	5776 (4)	82 (1)
C (225)	3843 (3)	5441 (2)	3970 (4)	75 (1)
C (226)	3738 (2)	4894 (1)	3986 (3)	58 (1)
C1 (1)	846 (4)	5509 (2)	9394 (5)	174 (2)
C (301)	1948 (5)	5250 (4)	9472 (9)	123 (2)
C (302)	2033 (7)	4730 (4)	9420 (30)	128 (2)
C (303)	2903 (9)	4512 (4)	9484 (10)	134 (3)
C (304)	3656 (8)	4823 (5)	9650 (15)	146 (3)
C (305)	3581 (7)	5343 (5)	9566 (10)	139 (3)
C (306)	2712 (8)	5564 (4)	9530 (30)	129 (2)
C1 (2)	4046 (4)	4796 (3)	9405 (5)	221 (3)
C (401)	2936 (5)	5042 (4)	9479 (10)	128 (2)
C (402)	2860 (7)	5563 (4)	9590 (30)	128 (2)
C (403)	1993 (9)	5775 (4)	9612 (9)	127 (2)
C (404)	1225 (8)	5469 (5)	9598 (18)	139 (3)
C (405)	1299 (7)	4953 (5)	9454 (10)	137 (2)
C (406)	2172 (8)	4732 (4)	9470 (30)	131 (2)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 311MMD11.

---

Pd(1)-N(113)	2.100 (3)
Pd(1)-N(122)	2.104 (3)
Pd(1)-S(102)	2.2903 (12)
Pd(1)-S(101)	2.2957 (12)
S(101)-C(101)	1.748 (4)
S(102)-C(107)	1.764 (4)
C(101)-C(102)	1.395 (5)
C(101)-C(106)	1.405 (5)
C(102)-F(101)	1.352 (4)
C(102)-C(103)	1.370 (5)
C(103)-F(102)	1.352 (5)
C(103)-C(104)	1.364 (6)
C(104)-C(105)	1.361 (6)
C(105)-F(103)	1.363 (5)
C(105)-C(106)	1.366 (6)
C(106)-F(104)	1.341 (5)
C(107)-C(108)	1.386 (6)
C(107)-C(112)	1.389 (5)
C(108)-F(105)	1.345 (5)
C(108)-C(109)	1.379 (6)
C(109)-F(106)	1.349 (5)
C(109)-C(110)	1.371 (6)
C(110)-C(111)	1.358 (6)
C(111)-F(107)	1.351 (4)
C(111)-C(112)	1.380 (6)
C(112)-F(108)	1.339 (5)
N(113)-C(114)	1.320 (5)
N(113)-C(123)	1.366 (4)
C(114)-C(115)	1.400 (6)
C(115)-C(116)	1.355 (6)
C(116)-C(124)	1.396 (6)
C(117)-C(118)	1.332 (6)
C(117)-C(124)	1.437 (5)
C(118)-C(125)	1.422 (5)
C(119)-C(120)	1.357 (6)
C(119)-C(125)	1.406 (5)
C(120)-C(121)	1.400 (6)
C(121)-N(122)	1.319 (5)
N(122)-C(126)	1.370 (4)
C(123)-C(124)	1.404 (5)
C(123)-C(126)	1.422 (5)
C(125)-C(126)	1.412 (5)
Pd(2)-N(222)	2.083 (3)
Pd(2)-N(213)	2.088 (3)
Pd(2)-S(201)	2.2893 (12)
Pd(2)-S(202)	2.2979 (14)
S(201)-C(201)	1.751 (4)
S(202)-C(207)	1.763 (4)
C(201)-C(202)	1.377 (5)
C(201)-C(206)	1.402 (5)
C(202)-F(201)	1.356 (4)
C(202)-C(203)	1.370 (6)
C(203)-F(202)	1.346 (5)
C(203)-C(204)	1.380 (7)

C (204) -C (205)	1.360 (7)
C (205) -F (203)	1.352 (5)
C (205) -C (206)	1.375 (6)
C (206) -F (204)	1.328 (5)
C (207) -C (208)	1.386 (5)
C (207) -C (212)	1.400 (5)
C (208) -F (205)	1.349 (4)
C (208) -C (209)	1.368 (6)
C (209) -F (206)	1.347 (5)
C (209) -C (210)	1.372 (6)
C (210) -C (211)	1.369 (6)
C (211) -F (207)	1.352 (5)
C (211) -C (212)	1.369 (6)
C (212) -F (208)	1.348 (5)
N (213) -C (214)	1.323 (5)
N (213) -C (223)	1.381 (5)
C (214) -C (215)	1.420 (7)
C (215) -C (216)	1.363 (8)
C (216) -C (224)	1.371 (8)
C (217) -C (218)	1.333 (8)
C (217) -C (224)	1.461 (8)
C (218) -C (225)	1.389 (7)
C (219) -C (220)	1.347 (7)
C (219) -C (225)	1.403 (7)
C (220) -C (221)	1.386 (6)
C (221) -N (222)	1.327 (5)
N (222) -C (226)	1.345 (5)
C (223) -C (224)	1.401 (6)
C (223) -C (226)	1.425 (6)
C (225) -C (226)	1.433 (5)
Cl (1) -C (301)	1.717 (4)
C (301) -C (302)	1.358 (6)
C (301) -C (306)	1.368 (7)
C (302) -C (303)	1.371 (7)
C (303) -C (304)	1.362 (7)
C (304) -C (305)	1.362 (7)
C (305) -C (306)	1.370 (7)
Cl (2) -C (401)	1.719 (4)
C (401) -C (402)	1.368 (7)
C (401) -C (406)	1.358 (7)
C (402) -C (403)	1.360 (7)
C (403) -C (404)	1.356 (7)
C (404) -C (405)	1.360 (7)
C (405) -C (406)	1.377 (7)
N (113) -Pd (1) -N (122)	79.74 (11)
N (113) -Pd (1) -S (102)	173.47 (8)
N (122) -Pd (1) -S (102)	95.52 (9)
N (113) -Pd (1) -S (101)	94.20 (8)
N (122) -Pd (1) -S (101)	173.71 (9)
S (102) -Pd (1) -S (101)	90.65 (4)
C (101) -S (101) -Pd (1)	107.95 (12)
C (107) -S (102) -Pd (1)	102.63 (13)
C (102) -C (101) -C (106)	114.0 (3)
C (102) -C (101) -S (101)	126.2 (3)
C (106) -C (101) -S (101)	119.8 (3)
F (101) -C (102) -C (103)	117.9 (3)

F(101)-C(102)-C(101)	119.3(3)
C(103)-C(102)-C(101)	122.8(3)
F(102)-C(103)-C(104)	120.2(4)
F(102)-C(103)-C(102)	117.7(4)
C(104)-C(103)-C(102)	122.0(4)
C(105)-C(104)-C(103)	116.3(4)
C(104)-C(105)-F(103)	119.7(4)
C(104)-C(105)-C(106)	123.0(4)
F(103)-C(105)-C(106)	117.3(4)
F(104)-C(106)-C(105)	119.7(4)
F(104)-C(106)-C(101)	118.5(4)
C(105)-C(106)-C(101)	121.8(4)
C(108)-C(107)-C(112)	116.2(4)
C(108)-C(107)-S(102)	121.3(3)
C(112)-C(107)-S(102)	122.5(3)
F(105)-C(108)-C(109)	118.3(4)
F(105)-C(108)-C(107)	120.3(4)
C(109)-C(108)-C(107)	121.4(4)
F(106)-C(109)-C(110)	120.4(4)
F(106)-C(109)-C(108)	117.8(4)
C(110)-C(109)-C(108)	121.9(4)
C(111)-C(110)-C(109)	117.1(4)
F(107)-C(111)-C(110)	119.0(4)
F(107)-C(111)-C(112)	118.8(4)
C(110)-C(111)-C(112)	122.2(4)
F(108)-C(112)-C(111)	118.5(4)
F(108)-C(112)-C(107)	120.2(4)
C(111)-C(112)-C(107)	121.2(4)
C(114)-N(113)-C(123)	118.5(3)
C(114)-N(113)-Pd(1)	128.9(2)
C(123)-N(113)-Pd(1)	112.6(2)
N(113)-C(114)-C(115)	122.4(4)
C(116)-C(115)-C(114)	119.5(4)
C(115)-C(116)-C(124)	120.1(4)
C(118)-C(117)-C(124)	122.1(4)
C(117)-C(118)-C(125)	121.3(4)
C(120)-C(119)-C(125)	119.5(4)
C(119)-C(120)-C(121)	120.0(4)
N(122)-C(121)-C(120)	122.5(4)
C(121)-N(122)-C(126)	118.4(3)
C(121)-N(122)-Pd(1)	129.3(3)
C(126)-N(122)-Pd(1)	112.2(2)
N(113)-C(123)-C(124)	122.1(3)
N(113)-C(123)-C(126)	117.5(3)
C(124)-C(123)-C(126)	120.3(3)
C(116)-C(124)-C(123)	117.4(3)
C(116)-C(124)-C(117)	124.8(4)
C(123)-C(124)-C(117)	117.8(4)
C(119)-C(125)-C(126)	117.3(4)
C(119)-C(125)-C(118)	124.1(3)
C(126)-C(125)-C(118)	118.6(3)
N(122)-C(126)-C(125)	122.2(3)
N(122)-C(126)-C(123)	117.9(3)
C(125)-C(126)-C(123)	119.9(3)
N(222)-Pd(2)-N(213)	80.06(13)
N(222)-Pd(2)-S(201)	173.59(10)
N(213)-Pd(2)-S(201)	95.03(10)

N(222)-Pd(2)-S(202)	94.88(10)
N(213)-Pd(2)-S(202)	174.94(10)
S(201)-Pd(2)-S(202)	90.02(5)
C(201)-S(201)-Pd(2)	108.29(13)
C(207)-S(202)-Pd(2)	100.23(13)
C(202)-C(201)-C(206)	115.5(4)
C(202)-C(201)-S(201)	125.8(3)
C(206)-C(201)-S(201)	118.7(3)
F(201)-C(202)-C(203)	117.1(4)
F(201)-C(202)-C(201)	120.0(3)
C(203)-C(202)-C(201)	122.9(4)
F(202)-C(203)-C(202)	118.1(4)
F(202)-C(203)-C(204)	120.7(4)
C(202)-C(203)-C(204)	121.2(4)
C(205)-C(204)-C(203)	116.7(4)
F(203)-C(205)-C(204)	119.3(5)
F(203)-C(205)-C(206)	117.8(5)
C(204)-C(205)-C(206)	122.9(4)
F(204)-C(206)-C(205)	119.2(4)
F(204)-C(206)-C(201)	120.0(4)
C(205)-C(206)-C(201)	120.8(4)
C(208)-C(207)-C(212)	115.0(4)
C(208)-C(207)-S(202)	122.4(3)
C(212)-C(207)-S(202)	122.6(3)
F(205)-C(208)-C(209)	118.3(4)
F(205)-C(208)-C(207)	118.9(4)
C(209)-C(208)-C(207)	122.8(4)
F(206)-C(209)-C(208)	118.6(4)
F(206)-C(209)-C(210)	120.2(4)
C(208)-C(209)-C(210)	121.1(4)
C(211)-C(210)-C(209)	117.5(4)
F(207)-C(211)-C(212)	118.3(4)
F(207)-C(211)-C(210)	120.0(4)
C(212)-C(211)-C(210)	121.7(4)
F(208)-C(212)-C(211)	118.7(4)
F(208)-C(212)-C(207)	119.4(4)
C(211)-C(212)-C(207)	121.9(4)
C(214)-N(213)-C(223)	118.8(4)
C(214)-N(213)-Pd(2)	129.2(3)
C(223)-N(213)-Pd(2)	112.0(3)
N(213)-C(214)-C(215)	120.8(5)
C(216)-C(215)-C(214)	119.0(6)
C(215)-C(216)-C(224)	122.4(6)
C(218)-C(217)-C(224)	121.0(5)
C(217)-C(218)-C(225)	122.9(5)
C(220)-C(219)-C(225)	120.8(4)
C(219)-C(220)-C(221)	118.7(5)
N(222)-C(221)-C(220)	123.8(5)
C(221)-N(222)-C(226)	118.3(4)
C(221)-N(222)-Pd(2)	128.7(3)
C(226)-N(222)-Pd(2)	112.9(3)
N(213)-C(223)-C(224)	123.2(5)
N(213)-C(223)-C(226)	116.9(4)
C(224)-C(223)-C(226)	119.8(4)
C(216)-C(224)-C(223)	115.8(5)
C(216)-C(224)-C(217)	126.3(5)
C(223)-C(224)-C(217)	117.9(5)

C (218) -C (225) -C (219)	125.3 (5)
C (218) -C (225) -C (226)	118.2 (5)
C (219) -C (225) -C (226)	116.6 (5)
N (222) -C (226) -C (223)	118.0 (3)
N (222) -C (226) -C (225)	121.8 (4)
C (223) -C (226) -C (225)	120.2 (4)
C (302) -C (301) -C (306)	121.7 (5)
C (302) -C (301) -Cl (1)	118.0 (8)
C (306) -C (301) -Cl (1)	120.2 (7)
C (303) -C (302) -C (301)	119.3 (5)
C (302) -C (303) -C (304)	118.8 (5)
C (303) -C (304) -C (305)	120.9 (6)
C (306) -C (305) -C (304)	119.3 (6)
C (305) -C (306) -C (301)	118.4 (5)
C (402) -C (401) -C (406)	121.4 (5)
C (402) -C (401) -Cl (2)	116.8 (8)
C (406) -C (401) -Cl (2)	121.7 (8)
C (401) -C (402) -C (403)	118.6 (5)
C (402) -C (403) -C (404)	120.2 (5)
C (403) -C (404) -C (405)	121.0 (6)
C (406) -C (405) -C (404)	118.8 (6)
C (405) -C (406) -C (401)	119.0 (6)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 311MMD11.

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	46(1)	43(1)	53(1)	8(1)	0(1)	3(1)
S(101)	56(1)	45(1)	75(1)	6(1)	-10(1)	-6(1)
S(102)	57(1)	74(1)	64(1)	23(1)	10(1)	9(1)
C(101)	63(2)	41(2)	42(2)	7(2)	2(2)	0(2)
C(102)	58(2)	43(2)	52(2)	7(2)	10(2)	-3(2)
C(103)	58(3)	68(3)	64(3)	3(2)	9(2)	5(2)
C(104)	72(3)	77(3)	67(3)	5(2)	2(2)	24(2)
C(105)	102(4)	46(2)	68(3)	9(2)	2(3)	21(2)
C(106)	80(3)	45(2)	60(2)	9(2)	1(2)	-4(2)
F(101)	58(1)	45(1)	99(2)	9(1)	11(1)	-9(1)
F(102)	52(1)	103(2)	126(2)	5(2)	8(2)	-3(1)
F(103)	151(3)	50(2)	130(3)	9(2)	-13(2)	31(2)
F(104)	103(2)	44(1)	121(2)	6(1)	-12(2)	-18(1)
C(107)	58(2)	64(2)	47(2)	14(2)	3(2)	5(2)
C(108)	71(3)	54(2)	73(3)	-3(2)	-3(2)	6(2)
C(109)	59(3)	72(3)	96(4)	-18(3)	-16(2)	6(2)
C(110)	69(3)	77(3)	65(3)	0(2)	-10(2)	24(2)
C(111)	79(3)	56(2)	48(2)	9(2)	7(2)	12(2)
C(112)	66(3)	59(2)	49(2)	14(2)	4(2)	1(2)
F(105)	80(2)	54(1)	141(3)	-12(2)	-15(2)	3(1)
F(106)	69(2)	93(2)	212(4)	-40(2)	-36(2)	2(2)
F(107)	102(2)	61(2)	91(2)	25(1)	11(2)	16(1)
F(108)	76(2)	70(2)	96(2)	32(1)	2(1)	-13(1)
N(113)	42(2)	42(2)	53(2)	2(1)	0(1)	4(1)
C(114)	60(2)	48(2)	61(2)	-4(2)	0(2)	5(2)
C(115)	73(3)	69(3)	52(2)	-5(2)	2(2)	-1(2)
C(116)	69(3)	66(3)	55(2)	11(2)	5(2)	-2(2)
C(117)	64(3)	54(2)	72(3)	18(2)	2(2)	-7(2)
C(118)	61(2)	41(2)	80(3)	7(2)	3(2)	-6(2)
C(119)	62(3)	47(2)	80(3)	-10(2)	-5(2)	2(2)
C(120)	74(3)	66(3)	63(3)	-16(2)	-4(2)	11(2)
C(121)	63(3)	64(2)	56(2)	2(2)	3(2)	12(2)
N(122)	45(2)	49(2)	51(2)	1(1)	1(1)	7(1)
C(123)	33(2)	43(2)	57(2)	5(2)	-1(2)	1(1)
C(124)	45(2)	52(2)	59(2)	10(2)	2(2)	-2(2)
C(125)	39(2)	46(2)	66(2)	-2(2)	-1(2)	0(2)
C(126)	34(2)	43(2)	56(2)	4(2)	0(2)	4(1)
Pd(2)	48(1)	38(1)	66(1)	1(1)	4(1)	1(1)
S(201)	51(1)	44(1)	115(1)	9(1)	6(1)	-4(1)
S(202)	65(1)	70(1)	71(1)	-8(1)	-8(1)	3(1)
C(201)	58(2)	43(2)	58(2)	-2(2)	6(2)	-1(2)
C(202)	61(2)	53(2)	58(2)	-5(2)	-3(2)	2(2)
C(203)	56(3)	89(3)	62(3)	-2(2)	-5(2)	4(2)
C(204)	89(4)	85(3)	78(3)	0(3)	6(3)	44(3)



C (205)	104 (4)	50 (2)	99 (4)	-1 (2)	19 (3)	20 (3)
C (206)	71 (3)	50 (2)	83 (3)	-5 (2)	10 (2)	1 (2)
F (201)	66 (2)	58 (1)	100 (2)	-13 (1)	-15 (1)	-11 (1)
F (202)	60 (2)	150 (3)	115 (2)	-8 (2)	-21 (2)	6 (2)
F (203)	165 (3)	50 (2)	192 (4)	-8 (2)	28 (3)	31 (2)
F (204)	94 (2)	49 (1)	169 (3)	-10 (2)	8 (2)	-20 (1)
C (207)	59 (2)	61 (2)	50 (2)	-6 (2)	4 (2)	-4 (2)
C (208)	66 (3)	57 (2)	64 (3)	-10 (2)	11 (2)	-11 (2)
C (209)	55 (3)	89 (3)	71 (3)	-8 (2)	12 (2)	-7 (2)
C (210)	76 (3)	87 (3)	69 (3)	-5 (2)	16 (2)	19 (3)
C (211)	89 (3)	65 (3)	59 (3)	-12 (2)	14 (2)	9 (2)
C (212)	73 (3)	63 (2)	55 (2)	-12 (2)	8 (2)	-10 (2)
F (205)	77 (2)	62 (1)	111 (2)	-10 (1)	5 (2)	-17 (1)
F (206)	59 (2)	122 (2)	141 (3)	-9 (2)	7 (2)	-18 (2)
F (207)	135 (3)	63 (2)	101 (2)	-25 (2)	9 (2)	14 (2)
F (208)	84 (2)	74 (2)	102 (2)	-33 (1)	2 (2)	-21 (1)
N (213)	50 (2)	58 (2)	67 (2)	-1 (2)	1 (2)	10 (2)
C (214)	65 (3)	99 (4)	72 (3)	12 (3)	7 (2)	18 (2)
C (215)	83 (4)	155 (6)	67 (4)	15 (4)	-5 (3)	30 (4)
C (216)	74 (3)	139 (6)	94 (4)	-41 (4)	-19 (3)	32 (4)
C (217)	62 (3)	92 (4)	131 (5)	-70 (4)	-27 (3)	12 (3)
C (218)	70 (3)	70 (3)	147 (6)	-34 (4)	-18 (4)	4 (3)
C (219)	64 (3)	48 (3)	154 (6)	21 (3)	1 (3)	-10 (2)
C (220)	94 (4)	60 (3)	125 (5)	25 (3)	8 (3)	-6 (3)
C (221)	70 (3)	57 (2)	95 (3)	18 (2)	6 (2)	-2 (2)
N (222)	51 (2)	41 (2)	81 (2)	3 (2)	3 (2)	0 (1)
C (223)	35 (2)	63 (2)	85 (3)	-23 (2)	-6 (2)	10 (2)
C (224)	51 (3)	108 (4)	86 (4)	-28 (3)	-18 (2)	15 (3)
C (225)	43 (2)	52 (2)	129 (4)	-21 (3)	-9 (2)	0 (2)
C (226)	36 (2)	46 (2)	93 (3)	-2 (2)	-2 (2)	1 (2)
C1 (1)	197 (4)	211 (5)	114 (4)	5 (3)	10 (3)	62 (3)
C (301)	188 (5)	109 (4)	73 (4)	-1 (4)	0 (5)	14 (3)
C (302)	201 (5)	105 (4)	77 (5)	-3 (4)	-3 (6)	6 (4)
C (303)	207 (6)	114 (5)	80 (5)	2 (5)	-7 (6)	17 (4)
C (304)	197 (6)	147 (5)	95 (6)	1 (6)	0 (7)	24 (5)
C (305)	192 (5)	137 (5)	88 (5)	8 (5)	3 (6)	5 (5)
C (306)	198 (5)	111 (4)	80 (5)	7 (4)	0 (6)	2 (4)
C1 (2)	217 (5)	317 (7)	131 (4)	12 (4)	34 (4)	119 (5)
C (401)	187 (5)	115 (4)	80 (4)	3 (4)	0 (5)	20 (3)
C (402)	193 (5)	113 (4)	79 (5)	6 (4)	0 (6)	1 (4)
C (403)	200 (6)	110 (5)	72 (5)	9 (5)	-1 (6)	18 (4)
C (404)	192 (6)	142 (5)	82 (6)	-2 (6)	-7 (7)	17 (5)
C (405)	197 (5)	134 (5)	78 (5)	0 (5)	-6 (6)	-2 (5)
C (406)	212 (5)	105 (4)	77 (5)	-3 (4)	-4 (6)	5 (4)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 311MMD11.

	x	y	z	U (eq)
H(104)	-1855	7958	3481	86
H(110)	-1481	7425	982	85
H(114)	1496	6485	5866	68
H(115)	1311	6035	7317	78
H(116)	1116	5162	7278	76
H(117)	1015	4335	6248	76
H(118)	1069	3950	4780	73
H(119)	1228	4022	2917	76
H(120)	1442	4543	1585	81
H(121)	1615	5421	1791	73
H(204)	6357	1832	4148	101
H(210)	6821	2495	1798	92
H(214)	3363	3489	5661	94
H(215)	3405	3919	7182	122
H(216)	3548	4793	7217	123
H(217)	3756	5660	6296	114
H(218)	3854	6061	4849	115
H(219)	4028	6024	3001	106
H(220)	4041	5532	1614	111
H(221)	3867	4656	1740	89
H(302)	1506	4525	9333	153
H(303)	2978	4159	9418	161
H(304)	4229	4677	9824	176
H(305)	4113	5546	9536	167
H(306)	2645	5920	9534	155
H(402)	3390	5767	9655	154
H(403)	1926	6130	9635	153
H(404)	640	5615	9688	166
H(405)	768	4754	9344	164
H(406)	2238	4376	9484	158

## 2•C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br

Identification code	304MMD11
Empirical formula	C54 H25 Br F16 N4 Pd2 S4
Formula weight	1454.73
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 14.509(4) Å    alpha = 90 deg. 108.714(4) deg.    b = 26.431(8) Å    beta = c = 13.922(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	5057(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.911 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.771 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2848
Crystal size	0.388 x 0.172 x 0.032 mm
Theta range for data collection	1.67 to 25.38 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -31<=k<=31, - 16<=l<=16
Reflections collected	40144
Independent reflections	9266 [R(int) = 0.1116]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9440 and 0.6062
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9266 / 243 / 794
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.996
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1176
R indices (all data)	R1 = 0.0844, wR2 = 0.1332

Largest diff. peak and hole            0.642 and -0.406 e.A<sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for 304MMD11. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	1548(1)	5770(1)	1822(1)	40(1)
S(101)	3152(1)	5969(1)	2539(2)	67(1)
S(102)	1102(1)	6599(1)	1532(1)	47(1)
C(101)	3438(4)	6516(2)	1959(5)	53(2)
C(102)	3480(4)	6524(2)	982(5)	57(2)
C(103)	3723(5)	6944(3)	559(6)	71(2)
C(104)	3954(5)	7389(3)	1096(7)	76(2)
C(105)	3918(5)	7396(2)	2065(7)	68(2)
C(106)	3678(5)	6970(2)	2510(6)	61(2)
F(101)	3246(3)	6106(2)	409(3)	84(1)
F(102)	3774(4)	6930(2)	-390(4)	103(2)
F(103)	4114(4)	7819(2)	2616(4)	110(2)
F(104)	3671(3)	6992(2)	3469(3)	91(1)
C(107)	1247(4)	6876(2)	2719(4)	39(1)
C(108)	1381(4)	7392(2)	2837(5)	48(1)
C(109)	1462(4)	7630(2)	3731(5)	56(2)
C(110)	1426(5)	7380(2)	4571(5)	58(2)
C(111)	1307(5)	6864(2)	4470(4)	55(2)
C(112)	1211(4)	6615(2)	3586(4)	44(1)
F(105)	1433(3)	7673(1)	2046(3)	69(1)
F(106)	1593(3)	8140(1)	3775(3)	81(1)
F(107)	1258(3)	6586(2)	5271(3)	85(1)
F(108)	1074(3)	6112(1)	3561(3)	57(1)
N(113)	134(3)	5495(2)	1258(3)	40(1)
C(114)	-706(4)	5750(2)	883(4)	44(1)
C(115)	-1601(5)	5505(2)	508(4)	53(2)
C(116)	-1644(5)	4997(2)	488(4)	52(2)
C(117)	-767(5)	4171(2)	929(4)	49(1)
C(118)	76(5)	3924(2)	1333(5)	54(2)
C(119)	1886(5)	3949(2)	2141(5)	56(2)
C(120)	2710(5)	4230(2)	2485(5)	63(2)
C(121)	2641(4)	4758(2)	2390(5)	57(2)
N(122)	1807(3)	4994(2)	2011(3)	42(1)
C(123)	81(4)	4981(2)	1270(4)	36(1)
C(124)	-785(4)	4713(2)	900(4)	42(1)
C(125)	984(4)	4183(2)	1727(4)	43(1)
C(126)	981(4)	4715(2)	1680(4)	39(1)
Pd(2)	2607(1)	4016(1)	7505(1)	39(1)
S(201)	1319(1)	3474(1)	7206(1)	50(1)
S(202)	3653(1)	3345(1)	7773(1)	49(1)
C(201)	3627(4)	3041(2)	8891(4)	43(1)
C(202)	3681(4)	3292(2)	9774(4)	48(1)
C(203)	3714(5)	3055(3)	10636(5)	61(2)
C(204)	3706(5)	2539(3)	10701(5)	70(2)

C (205)	3642 (5)	2278 (2)	9841 (6)	66 (2)
C (206)	3621 (5)	2516 (2)	8950 (5)	55 (2)
F (201)	3709 (3)	3808 (1)	9784 (3)	68 (1)
F (202)	3763 (4)	3340 (2)	11465 (3)	90 (1)
F (203)	3612 (4)	1766 (2)	9836 (4)	102 (2)
F (204)	3580 (3)	2237 (1)	8148 (3)	79 (1)
C (207)	1269 (4)	3131 (2)	6116 (4)	43 (1)
C (208)	1318 (4)	2605 (2)	6110 (4)	46 (1)
C (209)	1231 (4)	2334 (2)	5232 (4)	51 (2)
C (210)	1083 (4)	2568 (2)	4324 (4)	56 (2)
C (211)	1016 (5)	3081 (2)	4307 (5)	58 (2)
C (212)	1093 (4)	3358 (2)	5166 (5)	51 (2)
F (205)	1444 (3)	2352 (1)	6979 (3)	74 (1)
F (206)	1334 (3)	1829 (1)	5308 (3)	76 (1)
F (207)	822 (4)	3332 (2)	3418 (3)	99 (2)
F (208)	1013 (3)	3865 (1)	5082 (3)	76 (1)
N (213)	1780 (4)	4674 (2)	7130 (3)	45 (1)
C (214)	828 (5)	4717 (2)	6668 (4)	53 (2)
C (215)	376 (5)	5198 (3)	6421 (5)	65 (2)
C (216)	922 (6)	5626 (3)	6664 (5)	71 (2)
C (217)	2562 (6)	6017 (2)	7486 (6)	72 (2)
C (218)	3516 (7)	5958 (2)	7942 (6)	73 (2)
C (219)	4940 (6)	5380 (3)	8563 (5)	73 (2)
C (220)	5283 (5)	4904 (3)	8701 (6)	76 (2)
C (221)	4652 (5)	4497 (2)	8382 (5)	58 (2)
N (222)	3695 (4)	4563 (2)	7962 (3)	45 (1)
C (223)	2323 (5)	5104 (2)	7367 (4)	47 (2)
C (224)	1924 (6)	5593 (2)	7176 (5)	57 (2)
C (226)	3336 (5)	5044 (2)	7837 (4)	46 (1)
C (227)	3945 (6)	5473 (2)	8125 (5)	61 (2)
Br (1)	4696 (3)	6095 (2)	5955 (6)	104 (1)
C (1)	3963 (10)	5506 (4)	5590 (30)	83 (2)
C (2)	4362 (10)	5044 (4)	5900 (30)	84 (3)
C (3)	3821 (12)	4603 (5)	5597 (17)	87 (3)
C (4)	2857 (11)	4655 (6)	5047 (16)	87 (3)
C (5)	2419 (9)	5117 (6)	4798 (15)	93 (3)
C (6)	2986 (8)	5545 (5)	5113 (16)	85 (3)
Br (1B)	4399 (8)	6062 (2)	5743 (7)	152 (2)
C (1B)	3921 (10)	5403 (4)	5560 (30)	81 (2)
C (2B)	4542 (10)	5005 (4)	5890 (30)	86 (3)
C (3B)	4206 (11)	4512 (4)	5767 (17)	85 (3)
C (4B)	3234 (10)	4437 (6)	5284 (14)	83 (3)
C (5B)	2593 (9)	4826 (6)	4930 (17)	86 (3)
C (6B)	2965 (8)	5316 (5)	5052 (17)	90 (3)

---

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for 304MMD11.

---

Pd(1)-N(113)	2.080 (4)
Pd(1)-N(122)	2.086 (4)
Pd(1)-S(101)	2.2798 (18)
Pd(1)-S(102)	2.2819 (15)
S(101)-C(101)	1.768 (6)
S(102)-C(107)	1.758 (5)
C(101)-C(102)	1.380 (9)
C(101)-C(106)	1.408 (8)
C(102)-F(101)	1.343 (7)
C(102)-C(103)	1.355 (9)
C(103)-F(102)	1.346 (8)
C(103)-C(104)	1.377 (10)
C(104)-C(105)	1.367 (10)
C(105)-F(103)	1.333 (7)
C(105)-C(106)	1.382 (9)
C(106)-F(104)	1.339 (8)
C(107)-C(108)	1.381 (7)
C(107)-C(112)	1.404 (7)
C(108)-F(105)	1.350 (6)
C(108)-C(109)	1.364 (8)
C(109)-C(110)	1.358 (9)
C(109)-F(106)	1.361 (6)
C(110)-C(111)	1.376 (9)
C(111)-F(107)	1.357 (6)
C(111)-C(112)	1.363 (8)
C(112)-F(108)	1.344 (6)
N(113)-C(114)	1.344 (7)
N(113)-C(123)	1.360 (6)
C(114)-C(115)	1.395 (8)
C(115)-C(116)	1.345 (8)
C(116)-C(124)	1.410 (8)
C(117)-C(118)	1.341 (8)
C(117)-C(124)	1.431 (8)
C(118)-C(125)	1.429 (8)
C(119)-C(120)	1.357 (9)
C(119)-C(125)	1.393 (8)
C(120)-C(121)	1.404 (8)
C(121)-N(122)	1.312 (7)
N(122)-C(126)	1.357 (7)
C(123)-C(124)	1.391 (7)
C(123)-C(126)	1.431 (7)
C(125)-C(126)	1.409 (7)
Pd(2)-N(213)	2.081 (4)
Pd(2)-N(222)	2.083 (5)
Pd(2)-S(201)	2.2850 (16)
Pd(2)-S(202)	2.2876 (15)
S(201)-C(207)	1.749 (6)
S(202)-C(201)	1.762 (6)
C(201)-C(202)	1.377 (7)
C(201)-C(206)	1.391 (7)
C(202)-C(203)	1.340 (8)
C(202)-F(201)	1.365 (6)
C(203)-F(202)	1.359 (7)

C (203) -C (204)	1.368 (9)
C (204) -C (205)	1.359 (9)
C (205) -F (203)	1.355 (7)
C (205) -C (206)	1.382 (9)
C (206) -F (204)	1.324 (7)
C (207) -C (208)	1.393 (7)
C (207) -C (212)	1.398 (7)
C (208) -F (205)	1.344 (6)
C (208) -C (209)	1.388 (8)
C (209) -F (206)	1.344 (6)
C (209) -C (210)	1.360 (8)
C (210) -C (211)	1.361 (9)
C (211) -F (207)	1.352 (6)
C (211) -C (212)	1.376 (8)
C (212) -F (208)	1.346 (6)
N (213) -C (214)	1.329 (7)
N (213) -C (223)	1.361 (7)
C (214) -C (215)	1.421 (8)
C (215) -C (216)	1.360 (10)
C (216) -C (224)	1.402 (10)
C (217) -C (218)	1.334 (10)
C (217) -C (224)	1.430 (10)
C (218) -C (227)	1.412 (9)
C (219) -C (220)	1.344 (10)
C (219) -C (227)	1.398 (10)
C (220) -C (221)	1.390 (9)
C (221) -N (222)	1.333 (7)
N (222) -C (226)	1.364 (7)
C (223) -C (224)	1.406 (8)
C (223) -C (226)	1.413 (8)
C (226) -C (227)	1.414 (8)
Br (1) -C (1)	1.862 (11)
C (1) -C (2)	1.361 (10)
C (1) -C (6)	1.361 (10)
C (2) -C (3)	1.391 (11)
C (3) -C (4)	1.369 (11)
C (4) -C (5)	1.368 (11)
C (5) -C (6)	1.385 (11)
Br (1B) -C (1B)	1.861 (11)
C (1B) -C (6B)	1.359 (10)
C (1B) -C (2B)	1.364 (10)
C (2B) -C (3B)	1.383 (11)
C (3B) -C (4B)	1.369 (11)
C (4B) -C (5B)	1.366 (11)
C (5B) -C (6B)	1.392 (11)
N (113) -Pd (1) -N (122)	79.59 (17)
N (113) -Pd (1) -S (101)	172.37 (12)
N (122) -Pd (1) -S (101)	93.12 (13)
N (113) -Pd (1) -S (102)	94.58 (12)
N (122) -Pd (1) -S (102)	174.13 (13)
S (101) -Pd (1) -S (102)	92.74 (6)
C (101) -S (101) -Pd (1)	110.2 (2)
C (107) -S (102) -Pd (1)	106.98 (17)
C (102) -C (101) -C (106)	116.2 (6)
C (102) -C (101) -S (101)	123.6 (5)

C(106)-C(101)-S(101)	120.1(5)
F(101)-C(102)-C(103)	117.8(6)
F(101)-C(102)-C(101)	119.3(6)
C(103)-C(102)-C(101)	122.8(6)
F(102)-C(103)-C(102)	120.5(7)
F(102)-C(103)-C(104)	118.5(7)
C(102)-C(103)-C(104)	121.0(7)
C(105)-C(104)-C(103)	117.9(7)
F(103)-C(105)-C(104)	120.7(7)
F(103)-C(105)-C(106)	117.6(7)
C(104)-C(105)-C(106)	121.8(7)
F(104)-C(106)-C(105)	119.8(6)
F(104)-C(106)-C(101)	119.9(6)
C(105)-C(106)-C(101)	120.3(7)
C(108)-C(107)-C(112)	115.1(5)
C(108)-C(107)-S(102)	119.6(4)
C(112)-C(107)-S(102)	125.2(4)
F(105)-C(108)-C(109)	118.7(5)
F(105)-C(108)-C(107)	119.3(5)
C(109)-C(108)-C(107)	122.0(5)
C(110)-C(109)-F(106)	119.0(6)
C(110)-C(109)-C(108)	123.1(5)
F(106)-C(109)-C(108)	117.8(6)
C(109)-C(110)-C(111)	115.6(5)
F(107)-C(111)-C(112)	117.6(6)
F(107)-C(111)-C(110)	119.5(5)
C(112)-C(111)-C(110)	122.9(6)
F(108)-C(112)-C(111)	118.1(5)
F(108)-C(112)-C(107)	120.6(5)
C(111)-C(112)-C(107)	121.2(5)
C(114)-N(113)-C(123)	117.4(5)
C(114)-N(113)-Pd(1)	129.2(4)
C(123)-N(113)-Pd(1)	113.4(3)
N(113)-C(114)-C(115)	122.0(5)
C(116)-C(115)-C(114)	120.3(6)
C(115)-C(116)-C(124)	119.6(6)
C(118)-C(117)-C(124)	120.4(5)
C(117)-C(118)-C(125)	122.2(5)
C(120)-C(119)-C(125)	120.5(6)
C(119)-C(120)-C(121)	118.9(6)
N(122)-C(121)-C(120)	122.7(6)
C(121)-N(122)-C(126)	118.5(5)
C(121)-N(122)-Pd(1)	128.6(4)
C(126)-N(122)-Pd(1)	112.9(3)
N(113)-C(123)-C(124)	123.6(5)
N(113)-C(123)-C(126)	116.7(5)
C(124)-C(123)-C(126)	119.8(5)
C(123)-C(124)-C(116)	117.1(5)
C(123)-C(124)-C(117)	119.6(5)
C(116)-C(124)-C(117)	123.3(5)
C(119)-C(125)-C(126)	116.8(5)
C(119)-C(125)-C(118)	125.1(5)
C(126)-C(125)-C(118)	118.1(5)
N(122)-C(126)-C(125)	122.6(5)
N(122)-C(126)-C(123)	117.4(4)
C(125)-C(126)-C(123)	120.0(5)



N(213)-Pd(2)-N(222)	79.46(18)
N(213)-Pd(2)-S(201)	96.14(14)
N(222)-Pd(2)-S(201)	170.50(13)
N(213)-Pd(2)-S(202)	171.11(13)
N(222)-Pd(2)-S(202)	95.14(14)
S(201)-Pd(2)-S(202)	90.21(6)
C(207)-S(201)-Pd(2)	106.67(18)
C(201)-S(202)-Pd(2)	107.20(18)
C(202)-C(201)-C(206)	115.3(5)
C(202)-C(201)-S(202)	124.0(4)
C(206)-C(201)-S(202)	120.6(4)
C(203)-C(202)-F(201)	117.7(5)
C(203)-C(202)-C(201)	123.4(5)
F(201)-C(202)-C(201)	118.8(5)
C(202)-C(203)-F(202)	118.6(6)
C(202)-C(203)-C(204)	121.8(6)
F(202)-C(203)-C(204)	119.6(6)
C(205)-C(204)-C(203)	116.6(6)
F(203)-C(205)-C(204)	120.3(6)
F(203)-C(205)-C(206)	117.3(6)
C(204)-C(205)-C(206)	122.4(6)
F(204)-C(206)-C(205)	119.1(5)
F(204)-C(206)-C(201)	120.3(6)
C(205)-C(206)-C(201)	120.6(6)
C(208)-C(207)-C(212)	114.6(5)
C(208)-C(207)-S(201)	122.3(4)
C(212)-C(207)-S(201)	122.9(4)
F(205)-C(208)-C(209)	118.9(5)
F(205)-C(208)-C(207)	119.0(5)
C(209)-C(208)-C(207)	122.1(5)
F(206)-C(209)-C(210)	120.4(5)
F(206)-C(209)-C(208)	117.9(5)
C(210)-C(209)-C(208)	121.7(5)
C(209)-C(210)-C(211)	117.3(6)
F(207)-C(211)-C(210)	119.9(6)
F(207)-C(211)-C(212)	118.0(5)
C(210)-C(211)-C(212)	121.9(5)
F(208)-C(212)-C(211)	118.1(5)
F(208)-C(212)-C(207)	119.5(5)
C(211)-C(212)-C(207)	122.3(5)
C(214)-N(213)-C(223)	118.6(5)
C(214)-N(213)-Pd(2)	128.2(4)
C(223)-N(213)-Pd(2)	113.2(4)
N(213)-C(214)-C(215)	121.3(6)
C(216)-C(215)-C(214)	119.9(6)
C(215)-C(216)-C(224)	120.1(6)
C(218)-C(217)-C(224)	121.6(6)
C(217)-C(218)-C(227)	121.5(7)
C(220)-C(219)-C(227)	120.7(6)
C(219)-C(220)-C(221)	120.2(7)
N(222)-C(221)-C(220)	121.7(6)
C(221)-N(222)-C(226)	118.6(5)
C(221)-N(222)-Pd(2)	128.6(4)
C(226)-N(222)-Pd(2)	112.7(4)
N(213)-C(223)-C(224)	123.4(6)
N(213)-C(223)-C(226)	116.9(5)

C (224) -C (223) -C (226)	119.6 (6)
C (216) -C (224) -C (223)	116.7 (6)
C (216) -C (224) -C (217)	124.8 (6)
C (223) -C (224) -C (217)	118.5 (7)
N (222) -C (226) -C (223)	117.5 (5)
N (222) -C (226) -C (227)	122.2 (6)
C (223) -C (226) -C (227)	120.2 (5)
C (219) -C (227) -C (218)	124.9 (7)
C (219) -C (227) -C (226)	116.5 (6)
C (218) -C (227) -C (226)	118.6 (7)
C (2) -C (1) -C (6)	119.5 (11)
C (2) -C (1) -Br (1)	121.0 (7)
C (6) -C (1) -Br (1)	119.0 (7)
C (1) -C (2) -C (3)	120.9 (10)
C (4) -C (3) -C (2)	117.5 (11)
C (5) -C (4) -C (3)	122.6 (14)
C (4) -C (5) -C (6)	117.9 (11)
C (1) -C (6) -C (5)	120.8 (10)
C (6B) -C (1B) -C (2B)	119.8 (11)
C (6B) -C (1B) -Br (1B)	120.2 (7)
C (2B) -C (1B) -Br (1B)	119.9 (7)
C (1B) -C (2B) -C (3B)	121.1 (9)
C (4B) -C (3B) -C (2B)	117.5 (11)
C (5B) -C (4B) -C (3B)	123.0 (14)
C (4B) -C (5B) -C (6B)	117.5 (11)
C (1B) -C (6B) -C (5B)	120.8 (10)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 304MMD11.

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	51(1)	28(1)	41(1)	-2(1)	15(1)	-1(1)
S(101)	55(1)	47(1)	84(1)	14(1)	3(1)	-9(1)
S(102)	66(1)	31(1)	42(1)	2(1)	14(1)	0(1)
C(101)	32(3)	44(3)	79(5)	-1(3)	11(3)	-6(2)
C(102)	53(4)	47(4)	64(4)	-8(3)	9(3)	-8(3)
C(103)	61(4)	78(5)	78(5)	-2(4)	28(4)	-10(4)
C(104)	65(5)	65(5)	104(6)	12(5)	34(5)	-4(4)
C(105)	55(4)	39(4)	107(6)	-6(4)	20(4)	-7(3)
C(106)	63(4)	43(4)	74(5)	-9(3)	17(4)	-5(3)
F(101)	97(3)	65(3)	78(3)	-18(2)	14(2)	-5(2)
F(102)	122(4)	113(4)	84(3)	15(3)	48(3)	-6(3)
F(103)	123(4)	42(2)	162(5)	-31(3)	41(3)	-23(2)
F(104)	110(3)	87(3)	79(3)	-23(2)	37(3)	-20(3)
C(107)	37(3)	34(3)	45(3)	4(2)	13(2)	0(2)
C(108)	57(4)	33(3)	58(4)	0(3)	24(3)	-2(3)
C(109)	59(4)	31(3)	75(5)	-12(3)	19(3)	-6(3)
C(110)	67(4)	56(4)	50(4)	-16(3)	19(3)	3(3)
C(111)	67(4)	62(4)	42(3)	6(3)	27(3)	2(3)
C(112)	42(3)	40(3)	49(3)	4(3)	12(3)	0(2)
F(105)	113(3)	33(2)	67(2)	6(2)	36(2)	-3(2)
F(106)	109(3)	37(2)	100(3)	-21(2)	37(3)	-3(2)
F(107)	121(4)	90(3)	54(2)	5(2)	44(2)	-1(3)
F(108)	85(3)	32(2)	61(2)	4(2)	33(2)	-7(2)
N(113)	52(3)	35(2)	36(2)	-2(2)	17(2)	0(2)
C(114)	56(4)	37(3)	41(3)	2(3)	18(3)	3(3)
C(115)	56(4)	54(4)	51(4)	3(3)	20(3)	1(3)
C(116)	56(4)	56(4)	42(3)	8(3)	14(3)	-2(3)
C(117)	57(4)	48(3)	42(3)	1(3)	16(3)	-8(3)
C(118)	79(5)	37(3)	52(4)	-2(3)	28(3)	-10(3)
C(119)	77(5)	32(3)	60(4)	-1(3)	22(3)	8(3)
C(120)	64(4)	44(4)	77(5)	3(3)	19(4)	11(3)
C(121)	49(4)	52(4)	66(4)	-4(3)	12(3)	3(3)
N(122)	52(3)	28(2)	47(3)	0(2)	16(2)	4(2)
C(123)	52(3)	25(3)	33(3)	0(2)	19(2)	-1(2)
C(124)	52(4)	45(3)	31(3)	-1(2)	14(3)	-10(3)
C(125)	66(4)	29(3)	39(3)	2(2)	23(3)	4(3)
C(126)	56(4)	34(3)	32(3)	-5(2)	20(3)	-5(3)
Pd(2)	50(1)	31(1)	36(1)	0(1)	13(1)	0(1)
S(201)	60(1)	43(1)	48(1)	-4(1)	22(1)	-8(1)
S(202)	66(1)	40(1)	47(1)	2(1)	24(1)	11(1)
C(201)	47(3)	41(3)	40(3)	3(3)	13(3)	6(2)
C(202)	59(4)	35(3)	47(4)	0(3)	17(3)	7(3)
C(203)	79(5)	63(4)	43(4)	-1(3)	21(3)	13(3)
C(204)	91(5)	63(5)	59(4)	15(4)	30(4)	5(4)

C (205)	84 (5)	37 (4)	84 (5)	16 (4)	38 (4)	3 (3)
C (206)	67 (4)	34 (3)	66 (4)	-3 (3)	24 (3)	1 (3)
F (201)	106 (3)	44 (2)	51 (2)	-5 (2)	21 (2)	10 (2)
F (202)	146 (4)	80 (3)	51 (2)	0 (2)	40 (3)	15 (3)
F (203)	157 (4)	42 (2)	119 (4)	22 (2)	60 (3)	9 (2)
F (204)	130 (4)	42 (2)	71 (3)	-13 (2)	42 (2)	1 (2)
C (207)	42 (3)	38 (3)	42 (3)	5 (3)	6 (3)	-5 (2)
C (208)	56 (4)	40 (3)	36 (3)	10 (3)	8 (3)	-4 (3)
C (209)	66 (4)	33 (3)	46 (4)	-6 (3)	8 (3)	-9 (3)
C (210)	67 (4)	56 (4)	40 (3)	-3 (3)	12 (3)	-3 (3)
C (211)	74 (4)	55 (4)	44 (4)	15 (3)	18 (3)	2 (3)
C (212)	67 (4)	32 (3)	57 (4)	6 (3)	23 (3)	-1 (3)
F (205)	131 (3)	40 (2)	50 (2)	10 (2)	27 (2)	-4 (2)
F (206)	118 (3)	36 (2)	66 (2)	-7 (2)	17 (2)	-10 (2)
F (207)	173 (5)	77 (3)	45 (2)	17 (2)	33 (3)	12 (3)
F (208)	124 (3)	38 (2)	64 (2)	11 (2)	29 (2)	4 (2)
N (213)	60 (3)	35 (3)	42 (3)	4 (2)	19 (2)	3 (2)
C (214)	59 (4)	53 (4)	46 (3)	2 (3)	16 (3)	7 (3)
C (215)	63 (4)	64 (4)	69 (5)	16 (4)	22 (4)	15 (4)
C (216)	104 (6)	49 (4)	70 (5)	26 (4)	42 (4)	30 (4)
C (217)	118 (7)	29 (3)	86 (5)	2 (3)	57 (5)	11 (4)
C (218)	111 (7)	36 (4)	81 (5)	-12 (4)	45 (5)	-13 (4)
C (219)	88 (6)	58 (5)	66 (5)	-12 (4)	12 (4)	-30 (4)
C (220)	51 (4)	73 (5)	91 (6)	8 (4)	7 (4)	-15 (4)
C (221)	57 (4)	54 (4)	57 (4)	3 (3)	9 (3)	-1 (3)
N (222)	56 (3)	38 (3)	42 (3)	-2 (2)	17 (2)	-1 (2)
C (223)	76 (4)	29 (3)	44 (3)	2 (2)	29 (3)	7 (3)
C (224)	90 (5)	36 (3)	55 (4)	4 (3)	38 (4)	15 (3)
C (226)	73 (4)	33 (3)	34 (3)	-2 (2)	22 (3)	1 (3)
C (227)	84 (5)	41 (4)	62 (4)	-7 (3)	29 (4)	-8 (3)
Br (1)	72 (2)	94 (2)	138 (3)	3 (2)	24 (2)	-1 (1)
C (1)	83 (4)	97 (4)	76 (5)	3 (6)	36 (4)	-1 (4)
C (2)	80 (5)	102 (4)	77 (5)	6 (5)	34 (5)	4 (4)
C (3)	87 (6)	99 (4)	79 (5)	4 (5)	33 (5)	10 (4)
C (4)	86 (6)	97 (5)	80 (6)	2 (6)	28 (5)	1 (5)
C (5)	84 (5)	100 (6)	88 (6)	2 (6)	18 (5)	1 (4)
C (6)	83 (4)	96 (5)	78 (5)	-2 (7)	26 (5)	1 (4)
Br (1B)	229 (6)	111 (2)	141 (4)	-18 (2)	95 (4)	-60 (3)
C (1B)	83 (4)	94 (4)	74 (5)	2 (6)	35 (4)	2 (4)
C (2B)	79 (5)	109 (4)	77 (5)	4 (5)	32 (5)	9 (4)
C (3B)	76 (5)	101 (4)	80 (6)	8 (5)	30 (6)	19 (5)
C (4B)	78 (6)	95 (5)	79 (6)	4 (6)	30 (5)	14 (4)
C (5B)	75 (5)	95 (6)	85 (6)	5 (6)	19 (5)	13 (4)
C (6B)	86 (4)	97 (5)	84 (5)	8 (6)	24 (5)	14 (4)

---

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 304MMD11.

	x	y	z	U (eq)
H(104)	4128	7676	808	91
H(110)	1478	7547	5174	69
H(114)	-690	6102	874	53
H(115)	-2171	5693	271	64
H(116)	-2238	4833	204	62
H(117)	-1343	3990	667	59
H(118)	69	3572	1356	65
H(119)	1924	3598	2180	68
H(120)	3310	4075	2779	75
H(121)	3209	4949	2604	68
H(204)	3743	2375	11303	84
H(210)	1029	2384	3739	67
H(214)	449	4426	6502	63
H(215)	-291	5220	6095	78
H(216)	629	5941	6491	85
H(217)	2306	6342	7367	86
H(218)	3908	6242	8144	87
H(219)	5370	5650	8761	88
H(220)	5945	4846	9011	91
H(22B)	4904	4170	8464	70
H(2)	5005	5022	6317	101
H(3)	4103	4286	5764	104
H(4)	2485	4365	4833	105
H(5)	1762	5142	4428	111
H(6)	2696	5862	5000	102
H(2B)	5203	5067	6190	104
H(3B)	4626	4241	6007	101
H(4B)	2998	4108	5194	99
H(5B)	1933	4765	4619	104
H(6B)	2555	5587	4782	108

## Bibliografía

---

- 1.- Steed, J. W., Turner, D. R., Wallace K. J., *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. **2007**, England: John Wiley & Sons, LTD.
- 2.- Desiraju, G.R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8342 – 8356.
- 3.- Chopra, D., Guru, T. N. *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 2175-2186.
- 4.- Brittain, H. G. *J. Pharm. Sci.*, **2009**, *98*.
- 5.- Beatty, A. M. *CrystEngComm*, **2001**, *51*, 1–13
- 6.- Nishio, M. *Cryst Eng Comm*, **2004**, *6*, 130-158
- 7.- Salonen, L. M., Ellermann, M., Diederich, F. *Angew. Chem. Int Ed*, **2011**, *50*, 2–37
- 8.- Baldovino-Pantaleón, O., Morales, D. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, *7*, 117-123
- 9.- Vangala, V., Nangia, A., Lynch, V. *Chem. Commun*, **2002**, 1304-1305.
- 10.- Janiak, C., *Chem. Soc., Dalton Trans*, **2000**, 3885-3896.
- 11.- Chang R. *Química*. Mc Graw Hill, **2002**, Séptima Edición.
- 12.- Wang, Y. Feng, L. Zhang, B. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4340-4348
- 13.- Purser, S., Moore, P. R., Swallow, S., Gouverneur, V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320-330.
- 14.- Rybalova, T., Bagryanskaya, I. *J. Struct. Chem*, **2009**, *50*, 4, 741-753.
- 15.- Reichenbacher, K., Süß, H., Hulliger, J, *Chem. Soc. Rev*, **2005**, *34*, 22–30
- 16.- Mooibroek, T., Gamez, P., Reedijk, J. *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 1501-1515.
- 17.- Mercury, Crystal Structure Visualisation Version Mercury 2.3  
(<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>).
- 18.- 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**, *65*, 148-155.
- 19.- DIAMOND, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany **2006**.

---

20.- a) Petri M. Pihko. *Hydrogen Bonding in Organic Synthesis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, **2009**. b) Gautama Desiraju, Thomas Steiner, *The Weak Hydrogen Bond*. Oxford University Press , **2003-2010**. c) C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885–3896. L. M. Salonen, M. Ellerman, Francois Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2-37.

21.- Hu, J., Li, J., Gu, Y., *Appl. Cat. A: General*, **2010**, *386*, 188-193.