



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

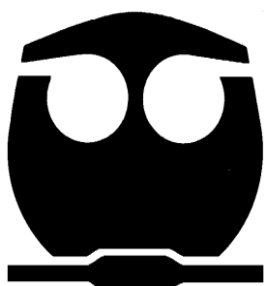
---

## FACULTAD DE QUÍMICA

**Evaluación catalítica del sistema  
[Pd(H $\cdots$ OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>] en reacciones de  
acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**Q U Í M I C O**  
P R E S E N T A:

**FRANCISCO PICHAL CERDA**



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Prof. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

Vocal: Prof. Graciela Edith Muller Carrera

Secretario: Prof. David Morales Morales

Primer Suplente: Prof. José Manuel Mendez Stivalet

Segundo suplente: Prof. Margarita Chávez Martínez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 3, Departamento Química Inorgánica  
Instituto de Química UNAM.

Asesor del tema:

-----  
Dr. David Morales Morales

Sustentante:

-----  
Francisco Pichal Cerda

## *Agradecimientos*

*Al Dr. Rubén A. Toscano y al M. en C. Simón Hernández Ortega por las estructuras cristalinas obtenidas, al Ing. Químico Luis Velasco y al M. en C. Javier Pérez Flores del departamento de espectroscopía de masas, a la Q.F.B. María del Rocío Patiño del departamento de espectroscopía de I.R.*

*Con especial afecto, gratitud y admiración al Dr. David Morales Morales, asesor, amigo y un ejemplo a seguir.*

A [F@bi](#):

*Con todo cariño para mi compañera, amiga incondicional y el amor de mi vida [F@bicalixarenos](#). Gracias por acompañarme en este peregrinar en cuyo primer desenlace se vislumbra un nuevo comenzar donde iremos juntos llevando un sueño hacia su despertar. Te amo y nada más importa.*

Índice	<i>i</i>
Índice de esquemas	<i>iv</i>
Índice de figuras	<i>iv</i>
Índice de tablas	<i>v</i>
Índice de gráficos	<i>vi</i>
Abreviaturas empleadas	<i>vii</i>
Resumen	<i>viii</i>

## Capítulo 1

Introducción	1
--------------	---

## Capítulo 2

Antecedentes	4
--------------	---

## Capítulo 3

Síntesis y caracterización de compuestos $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)]_2$	21
3.1 Introducción	21
3.2 Resultados y discusión	21
3.2.2 Espectroscopía de I.R. del compuesto (1)	22
3.2.3 Resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ ) del compuesto (1)	23
3.2.4 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto (1)	26
3.2.5 Espectroscopía de I.R. del compuesto (2)	28
3.2.6 Resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ ) del compuesto (2)	29
3.2.7 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto (2)	32
3.2.8 Espectroscopía de I.R. del compuesto (3)	34
3.2.9 Resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ ) del compuesto (3)	35
3.2.10 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto (3)	38
3.2.11 Difracción de rayos-X del compuesto (3)	40
3.2.12 Espectroscopía de I.R. del compuesto (4)	42

3.2.13 Resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ ) del compuesto (4)	44
3.2.14 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto (4)	46
3.2.15 Difracción de rayos-X del compuesto (4)	48
3.2.16 Espectroscopía de I.R. del compuesto (5)	50
3.2.17 Resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ ) del compuesto (5)	52
3.2.18 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto (5)	54
3.2.19 Difracción de rayos-X del compuesto (5)	56
3.2.20 Espectrometría de I.R. del compuesto (6)	58
3.2.21 Resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ ) del compuesto (6)	60
3.2.22 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto (6)	62
3.2.23 Espectrometría de I.R. del compuesto (7)	64
3.2.24 Resonancia magnética multinuclear ( $^1\text{H}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ ) del compuesto (7)	65
3.2.25 Espectrometría de masas $\text{FAB}^+$ del compuesto (7)	67

## Capítulo 4

### Evaluación catalítica

4.1 Introducción	69
------------------	----

## Capítulo 5

Conclusiones	74
--------------	----

## Capítulo 6

Procedimiento experimental	76
----------------------------	----

6.1 Instrumentación	76
---------------------	----

6.2 Disolventes y reactivos	76
-----------------------------	----

6.3 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (1)	77
--	----

6.4 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$ (2)	78
---	----

6.5 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ (3)	78
---	----

6.6 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ (4)	78
---	----

6.7 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ (5)	79
--	----

6.8 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$ (6)	79
--	----

6.9 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})]_2$ ( <b>7</b> )	79
6.10 Evaluación del precursor de catalizador	80
6.11 Evaluación catalítica del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ , ( <b>3</b> )	80
6.12 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})]_2$	81

## **Apéndice I**

Datos de difracción de rayos-X de los compuestos 1, 3, 4 y 5



<b>Esquema 1.</b> Síntesis del (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos mediante catalizadores de paladio	5
<b>Esquema 2.</b> Variedad estructural de especies con puentes Metal-Azufre	6
<b>Esquema 3.</b> Representación general de estructuras <i>syn/anti</i> para compuestos dinucleares	6
<b>Esquema 4.</b> Configuraciones geométricas de los tiolato puente	7
<b>Esquema 5.</b> Derivados borados para acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura	10
<b>Esquema 6.</b> Ciclo catalítico en la reacción de Suzuki-Miyaura	12
<b>Esquema 7.</b> Selectividad de halogenuros en el acoplamiento Suzuki-Miyaura	13
<b>Esquema 8.</b> Síntesis de ácidos borónicos I	14
<b>Esquema 9.</b> Síntesis de ácidos borónicos II	14
<b>Esquema 10.</b> Síntesis de ácidos borónicos III	14
<b>Esquema 11.</b> Síntesis de ácido borónico a partir de pinacol	15
<b>Esquema 12.</b> Ejemplos de compuestos de importancia farmacéutica obtenidos a través de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura	16
<b>Esquema 13.</b> Determinación del parámetro de Hammett	17
<b>Esquema 14.</b> Métodos de síntesis de fosfinas	18
<b>Esquema 15.</b> Ángulo de cono o de Tolman	19
<b>Esquema 16.</b> Síntesis de los compuestos de paladio puenteados por ligantes tiolato fluorados	22
<b>Figura 1.</b> Espectro de I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (1)	23
<b>Figura 2.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (1)	25
<b>Figura 3.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (1)	26
<b>Figura 4.</b> Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (1)	27
<b>Figura 5.</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ (1)	28
<b>Figura 6.</b> Espectro de I.R del compuesto de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$ (2)	29
<b>Figura 7.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$ (2)	31
<b>Figura 8.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$ (2)	32
<b>Figura 9.</b> Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$ (2)	33
<b>Figura 10.</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$ (2)	34
<b>Figura 11.</b> Espectro de I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2$ , (3)	35
<b>Figura 12.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2$ , (3)	37
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2$ , (3)	38
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2$ , (3)	39
<b>Figura 15.</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2$ , (3)	40

<b>Figura 16.</b> Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ ( <b>3</b> )	43
<b>Figura 17.</b> Espectro de I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ ( <b>4</b> )	44
<b>Figura 18.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ ( <b>4</b> )	45
<b>Figura 19.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ ( <b>4</b> )	46
<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ ( <b>4</b> )	47
<b>Figura 21.</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ ( <b>4</b> )	48
<b>Figura 22.</b> Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ ( <b>4</b> )	51
<b>Figura 23.</b> Espectro de I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ ( <b>5</b> )	52
<b>Figura 24.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ ( <b>5</b> )	53
<b>Figura 25.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ ( <b>5</b> )	54
<b>Figura 26.</b> Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ ( <b>5</b> )	55
<b>Figura 27.</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ ( <b>5</b> )	56
<b>Figura 28.</b> Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ ( <b>5</b> )	59
<b>Figura 29.</b> Espectro de I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$ ( <b>6</b> )	60
<b>Figura 30.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$ ( <b>6</b> )	61
<b>Figura 31.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$ ( <b>6</b> )	62
<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$ ( <b>6</b> )	63
<b>Figura 33.</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$ ( <b>6</b> )	64
<b>Figura 34.</b> Espectro de I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})]_2$ ( <b>7</b> )	65
<b>Figura 35.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})]_2$ ( <b>7</b> )	67
<b>Figura 36.</b> Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})]_2$ ( <b>7</b> )	68
<b>Figura 37.</b> Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})]_2$ ( <b>7</b> )	69
<b>Figura 38.</b> Espectro de masas $\text{FAB}^+$ de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})]_2$ ( <b>7</b> )	70
<b>Tabla 1.</b> Parámetros de Hammett	17
<b>Tabla 2.</b> Diversos valores de $\theta$ dependiendo de los sustituyentes en $\text{PR}_3$	19
<b>Tabla 3.</b> Bandas de absorción en I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ ( <b>1</b> )	24
<b>Tabla 4.</b> Fragmentos selectos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$ ( <b>1</b> )	28
<b>Tabla 5.</b> Bandas de absorción en I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$ ( <b>2</b> )	30
<b>Tabla 6.</b> Fragmentos selectos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$ ( <b>2</b> )	34
<b>Tabla 7.</b> Bandas de absorción en I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ ( <b>3</b> )	36

<b>Tabla 8.</b> Fragmentos selectos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ (3)	40
<b>Tabla 9.</b> Datos cristalográficos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ (3)	42
<b>Tabla 10.</b> Distancias y ángulos de enlace $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ (3)	42
<b>Tabla 11.</b> Bandas de absorción en I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ (4)	44
<b>Tabla 12.</b> Fragmentos selectos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ (4)	48
<b>Tabla 13.</b> Datos cristalográficos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ (4)	50
<b>Tabla 14.</b> Distancias y ángulos de enlace $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ (4)	50
<b>Tabla 15.</b> Bandas de absorción en I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ (5)	52
<b>Tabla 16.</b> Fragmentos selectos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ (5)	56
<b>Tabla 17.</b> Datos cristalográficos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ (5)	58
<b>Tabla 18.</b> Distancias y ángulos de enlace $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$ (5)	58
<b>Tabla 19.</b> Bandas de absorción en I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$ (6)	60
<b>Tabla 20.</b> Fragmentos selectos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$ (6)	64
<b>Tabla 21.</b> Bandas de absorción en I.R de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})]_2$ (7)	66
<b>Tabla 22.</b> Fragmentos selectos de $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})]_2$ (7)	69
<b>Tabla 23.</b> Reacción Suzuki-Miyaura promovida por $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)]_2$	71
<b>Tabla 24.</b> Acoplamientos C-C tipo Suzuki-Miyaura catalizados por $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ , (3)	72
<b>Gráfico 1.</b> Evaluación del precursor catalítico en la reacción de Suzuki-Miyaura	71
<b>Gráfico 2.</b> Evaluación del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ (3) en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura	73

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

<b>C-C</b>	Enlace carbono-carbono
<b>R-X</b>	Rayos-X
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Diclorometano
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfoxido
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>Å</b>	Amstrongs
<b>g</b>	gramo
<b>COD</b>	Ciclooctadieno
<b>mg</b>	Miligramo
<b>pp</b>	Precipitado
<b>PM</b>	Peso molecular
<b>°C</b>	Grados celcius
<b>RMN</b>	Resonancia magnética nuclear
<b>EM</b>	Espectrometría de masas
<b>m/z</b>	Relación masa/carga
<b>M<sup>+</sup></b>	Ión molecular
<b>mL</b>	Mililitro
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Trifenilfosfina
<b><sup>-</sup>SR</b>	Tiofenolato
<b><sup>-</sup>SR<sub>F</sub></b>	Tiofenolato fluorado
<b>δ</b>	Desplazamiento químico
<b>°</b>	Grados
<b>FAB<sup>+</sup></b>	De sus siglas en inglés " <i>Fast Atomic Bombardment</i> " (Bombardeo de átomos rápidos)
<b>I.R</b>	Infrarrojo
<b>mmol</b>	Milimol
<b>ORTEP</b>	Del acrónimo en inglés " <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i> " (Programa de Elipsoides térmicas de Oak Ridge)
<b>P.f.</b>	Punto de fusión
<b>Ph</b>	Fenilo
<b>BSA</b>	N,O-Bis(trimetilsilil)acetamida $\text{CH}_3\text{C}[\text{=NSi}(\text{CH}_3)_3]\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

# *Resumen*

## RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis de 7 nuevos compuestos dinucleares de paladio con ligantes tiolato fluorados y fosfinitos monodentados  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (1) {bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)},  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)]_2$  (2) {bis- $\mu_2$ -[(tetraflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)},  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$  (3) {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)},  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$  (4) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)},  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$  (5) {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)},  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$  (6) {bis- $\mu_2$ -[(3-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)},  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{-3F})]_2$  (7) {bis- $\mu_2$ -[(4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} a través de reacciones de metátesis entre los compuestos  $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$  donde  $\text{R}_F = \{\text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{HF}_4, \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{-2F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-3F}\}$  y  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})]_2$  [bis- $\mu_2$ - (cloro)-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)]

Estos compuestos fueron caracterizados a través de la determinación de su punto de fusión, pruebas de solubilidad, espectroscopía de IR, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , espectrometría de masas en su modalidad (FAB<sup>+</sup>) y difracción de Rayos-X de cristal único (cuando fue posible obtener un monocristal adecuado).

Se estudió la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en la reacción de acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura. En primer lugar se seleccionó el mejor precursor catalítico utilizando como reacción modelo bromobenceno y ácido fenilborónico. Posteriormente se llevó a cabo la evaluación catalítica del compuesto  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$  (3) {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} en la reacción de Suzuki-Miyaura con diferentes bromobenzenos *para*-

sustituidos con el fin de observar el efecto del sustituyente en posición *para* en el rendimiento de la reacción.

# *Introducción y Objetivos*



## INTRODUCCIÓN

La realización de este trabajo nace de la reciente exploración que se ha desarrollado en nuestro grupo de investigación respecto a la reactividad de los tiolato fluorados con metales de transición, lo que ha llevado al descubrimiento de reactividades inusuales y a la consideración de algunas de estas especies para su potencial evaluación catalítica en procesos de importancia industrial.

De esta manera los principales objetivos que plantea esta tesis son el estudio de la Química de los ligantes fluorotiofenolatos del tipo  $SR_F$ , la síntesis y caracterización de los compuestos de paladio del tipo  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SR_F)]_2$  que contienen estos ligantes, así como la evaluación catalítica de estos últimos en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.<sup>1</sup>

Una de las razones que motivaron el estudio de estos sistemas se debe a la gran importancia que los compuestos de coordinación azufrados han demostrado en sistemas sintéticos, catalíticos y biológicos<sup>2</sup>, además de la creciente participación de sus análogos fluorados en dichos sistemas. Por ejemplo, la hidrodesulfuración de hidrocarburos<sup>3</sup>, la fijación biológica del nitrógeno<sup>4</sup> y la transferencia biológica de electrones<sup>5</sup>, que son procesos en los que participan compuestos con enlace metal-azufre.

Así mismo el paladio es un metal importante, utilizado como catalizador en procesos industriales, de tal forma que se han empleado con gran aceptación compuestos de paladio en reacciones con eliminación de metano<sup>6</sup>, como catalizador en la hidroesterificación e hidroxilación de olefinas<sup>7</sup>, en la formación de  $\alpha$ -cetoácidos vía

---

1 (a) A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147. (b) A. Suzuki. *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457.

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

3 (a) O. Weiser, S. Landa. *Sulphide Catalysts: Their properties and applications*, Pergamon Press, London. (1973). (b) C. Lee, G. Besenyei, B. James, D. Nelson, M. Lilga. *J. Chem. Commun* (1985) 1175

4 W. Orme-Johnson, L. Davis. *Iron Sulphur Proteins*, Vol.3, Chapter 2, Lovenberg, W. Academic press, N.Y. (1977)

5 R. Holm, J. Ibers. *Iron Sulphur Proteins*, Vol.3, Chapter 7, Lovenberg, W. Academic press, N.Y. (1977)

6 B. Kellenger, S. Young, J. Stille. *J. Am. Chem. Soc.* 6105 (1995) 107.

7 C. Sucling. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 66.

doble carbonilación de halogenuros orgánicos<sup>8</sup>, etc. En definitiva, el Pd muestra al mismo tiempo amplia reactividad así como alta estéreo-, regio-, y quimioselectividad.

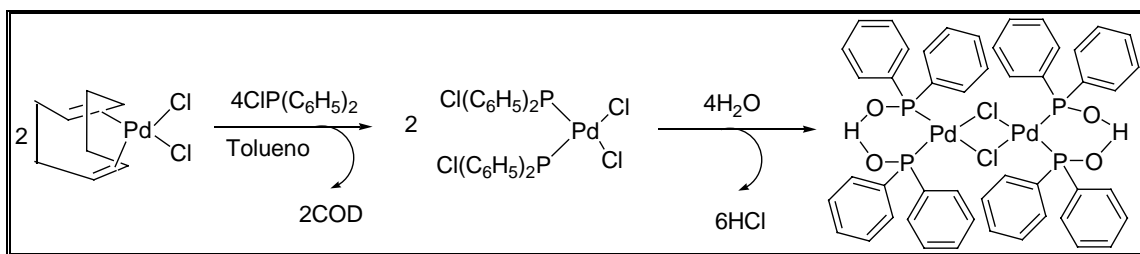
Sus complejos son, en muchos aspectos, altamente reactivos y, sin embargo, son lo suficientemente estables como para ser utilizados como reactivos reciclables e intermediarios en procesos catalíticos.

## HIPÓTESIS

En el diseño y preparación de un compuesto con potencial aplicación catalítica será fundamental el poder controlar las propiedades del centro metálico mediante un ligante que constituya un sistema bien definido, es decir si la reactividad puede ser controlada mediante una modulación fina de factores electrónicos a través de la capacidad electrodonadora o electroattractora de los ligantes que integran un determinado complejo de paladio, esto modificará su comportamiento químico como catalizador en reacciones de acoplamiento C-C (por ejemplo la reacción de Suzuki-Miyaura), de tal manera que su actividad variarán según el ligante presente en el compuesto.

## OBJETIVOS

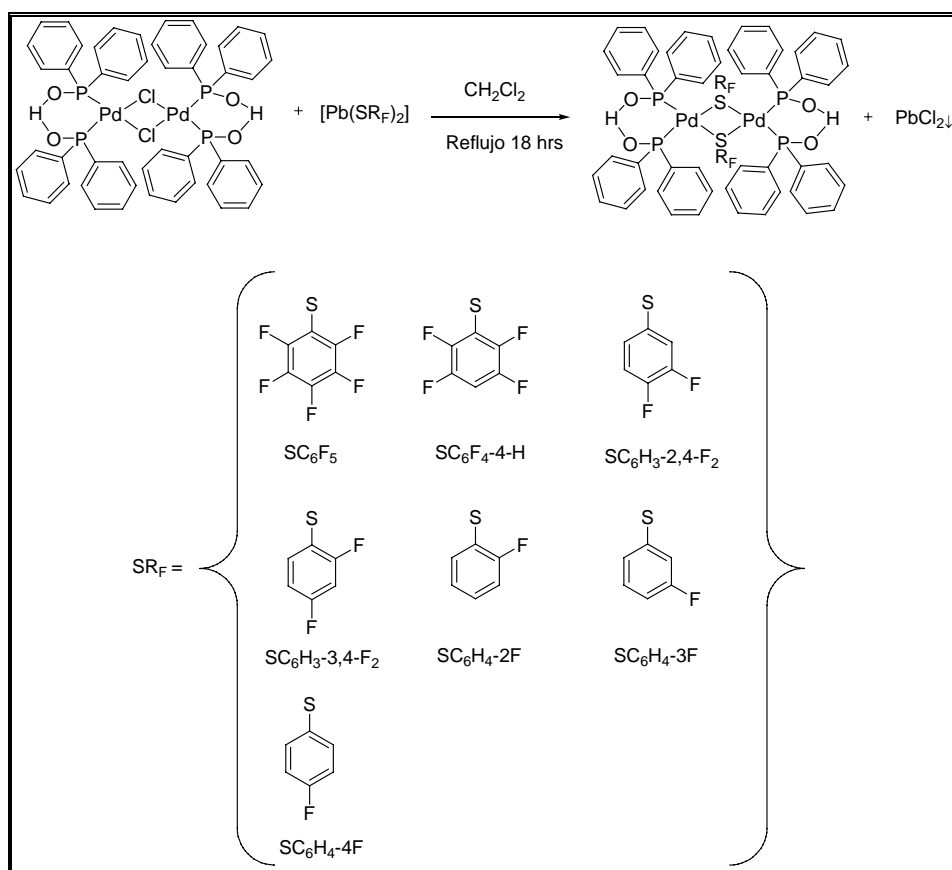
- Realizar la síntesis y caracterización del compuesto previamente reportado  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2]^9$ .



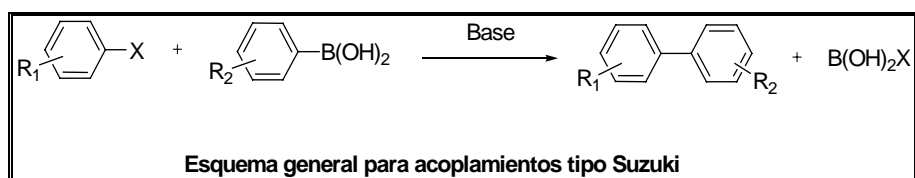
8 M. Tanaka, T. Kobayashi, T. Sakura. *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1995) 837.

9 T. Ghaffar, A. Kieszkievicz, S. C. Nyburg, A. W. Parkins. *Acta Cryst. C50* (1994) 697.

- Realizar la síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)]_2$  donde  $\text{R}_F = (\text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{F}_4\text{-4-H}, \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{-2F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-3F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-4F})$ .



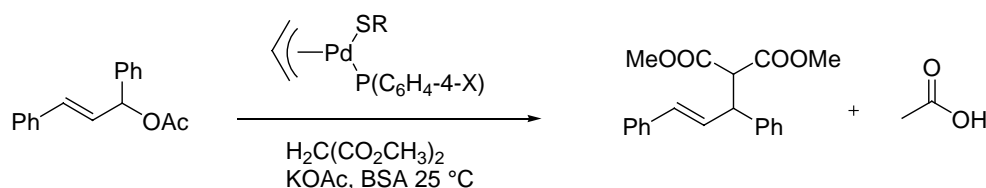
- Explorar la actividad catalítica de los compuestos obtenidos en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.



# *Antecedentes*

## ANTECEDENTES

Los ligantes bencenotiolato fluorados son representativos de la familia de compuestos azufrados más empleados, debido a la posibilidad de modificar sus propiedades electrónicas y estéricas con solo cambiar el número de sustituyentes y la posición (átomos de flúor) de estos en el anillo aromático, esta propiedad le confiere a estos compuestos una ventaja sobre algunos otros ligantes, además de ser estables en condiciones atmosféricas. Debido a estas características, estos ligantes han sido empleados para la modulación fina de propiedades electrónicas en catálisis y química supramolecular. Un claro ejemplo de estos compuestos son los complejos del tipo  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-SR})]_2/\text{PR}_3$  donde  $\text{SR} = \text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ ,  $\text{SC}_6\text{F}_5$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3-F}$ ,  $\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-F}$  y  $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-X})_3$  ( $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) que son sistemas eficientes en reacciones de alquilación alílica de (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos. (Esquema 1)<sup>1</sup>.



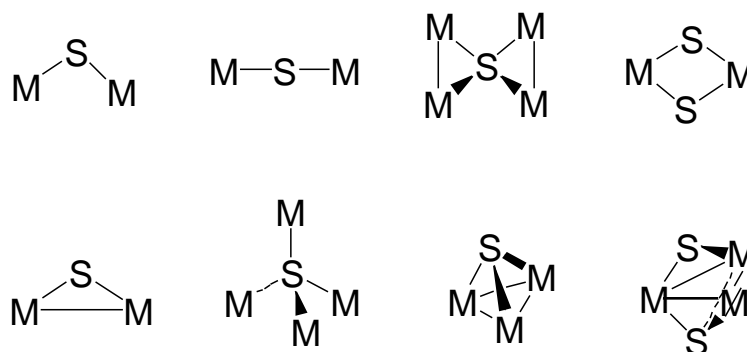
**Esquema 1.** Síntesis del (E)-3-acetoxi-1,3-difenil-1-propeno y dimetil malonatos mediante catalizadores de paladio

Existe una cantidad considerable de compuestos orgánicos y organometálicos de interés biológico, etc., en los que el átomo de azufre actúa como ligante puente, siendo muy común que en presencia de este se formen complejos insolubles (polímeros)<sup>2</sup>, debido a la tendencia general de los grupos  $\text{SH}$  y  $\text{SR}$  a formar puentes  $\mu_2$ <sup>3</sup>. (Esquema 2)

1 R. Redón, H. Torrens, H. Wang, D. Morales. *J. Organomet. Chem.* 654 (2002) 1618.

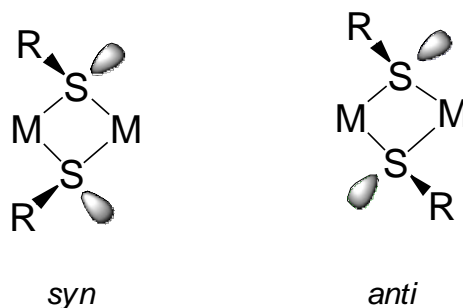
2 D. Swenson, N. C. Baenzinger, D. Coucouvanis. *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1993.

3 S. D. Killops, S. A. R. Knox. *J.C.S. Dalton.* 1260 (1978).



**Esquema 2.** Variedad estructural de especies con puentes Metal-Azufre

Los compuestos dinucleares puenteados por azufre se pueden obtener en configuración *syn* o *anti* (Esquema 3). Este fenómeno es debido al proceso conocido como inversión del azufre<sup>4</sup>, en donde el par de electrones del azufre se invierte en el enlace M-( $\mu$ -SR)-M; esto puede ocurrir a través de un mecanismo disociativo, en donde un enlace dativo entre el azufre hibridizado  $sp^3$  y un átomo metálico se rompe, entonces ocurre la rotación del enlace metal-azufre remanente y posteriormente la regeneración del enlace M-S con un par diferente de electrones.



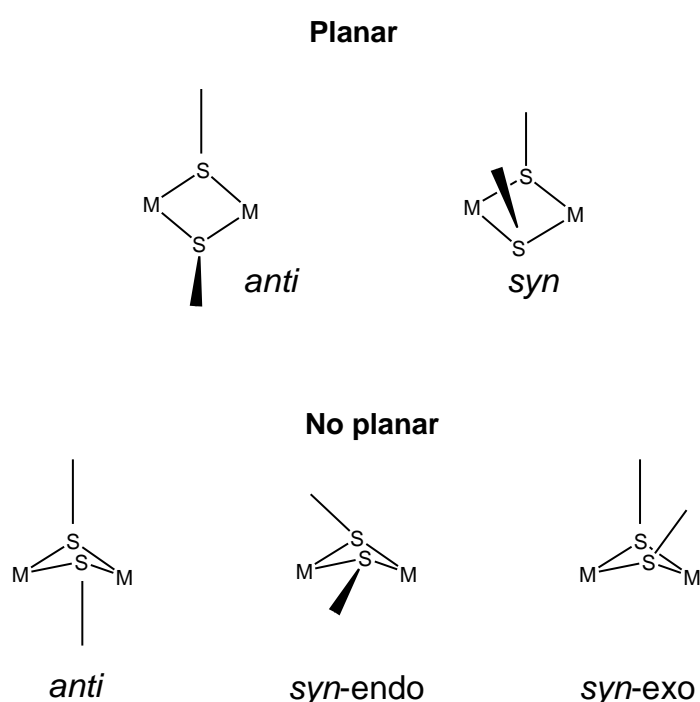
**Esquema 3.** Representación general de estructuras *syn/anti* para compuestos dinucleares

Estudios recientes<sup>5</sup> muestran que la tendencia general se dirige hacia una estructura planar en los anillos de los puentes, como podría esperarse de la consideración de interacciones *intra* anillo 1,3-no enlazados y la deformación del

4 S.S. Oster, W. D. Jones. *Inorg. Chim. Acta.* 357 (2004) 1836.

5 (a) Fabiola Estudiante-Negrete, Simón Hernández-Ortega, Rubén. A. Toscano, D. Morales-Morales. *Inorg. Chim. Acta.* 360 (2007) 1651. (b) F. Estudiante Negrete. Síntesis y caracterización de compuestos organometálicos de estaño y ligantes tiolato fluorados: examen de su reactividad frente a compuestos del grupo del platino. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM (2006) p 61.

ángulo de enlace entre el metal y el ligante. Se ha sugerido<sup>6</sup> que los puentes  $M(\mu\text{-SR})_2M$  pueden doblarse intrínsecamente, adoptando una estructura de "mariposa" en ausencia de impedimento estérico u otros efectos. Las interacciones M-M también pueden provocar que se doble este puente cuando se presentan distribuciones asimétricas voluminosas en el puente o en los ligantes terminales. Una orientación *anti* en los sustituyentes del tiolato normalmente permite la planaridad, considerando que los isómeros *syn* pueden doblarse ligeramente como resultado del efecto estérico de los ligantes puente. (Esquema 4).



**Esquema 4.** Configuraciones geométricas de los tiolato puente

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

6 K. Prout, S. R. Critchley, G. V. Rees. Acta Crystallog. Sect. B. 30 (1974) 2305.

o por sustituyentes alquílicos con poco impedimento estérico o arilos muy básicos presentes en el azufre. La tendencia de los metales del grupo 10, a formar estructuras poliméricas es la siguiente Pt<Pd<Ni<sup>7</sup>.

## CATÁLISIS

A lo largo del desarrollo de la Química se ha buscado encontrar rutas de síntesis para la obtención de compuestos novedosos, ello involucra contar con los sustratos adecuados, lo cual implica que cuando estos reaccionen pueda obtenerse de ellos el máximo rendimiento, además del hecho que se pueda obtener una energía de activación mínima y un tiempo corto para efectuarse el proceso.

El término *catálisis* agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente, logrando procesos energéticamente eficientes donde los rendimientos en los productos son altos, y los productos pueden obtenerse en muchos casos puros desde el punto de vista estereoquímico *in-situ*.

La catálisis involucra un actor principal llamado catalizador el cual es un compuesto que interviene en la reacción aumentando su velocidad, disminuyendo la energía de activación del proceso, el cual tiene la propiedad de regenerarse al final del proceso.

En general, los catalizadores se clasifican como homogéneos cuando se encuentran en la misma fase que los reactivos, mientras que los catalizadores heterogéneos se encuentran en diferentes fases. Ambos tipos de catalizadores presentan ventajas y desventajas; por ejemplo, los catalizadores heterogéneos se separan con facilidad de los productos de reacción, pero regularmente suelen requerir presiones y temperaturas más elevadas. Lo anterior con frecuencia genera una mezcla de productos, es decir, su selectividad es baja. Por otro lado, la separación de catalizadores homogéneos del medio de reacción no siempre es fácil siendo ésta la desventaja

---

7 B. Rauchfuss, M. Roundhill. *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1995) 3386.



principal de este tipo de especies, aunque funcionan a temperaturas y presiones muy por debajo de sus contrapartes heterogéneas y en general, su selectividad es bastante alta.

Por todo lo anterior y debido a que en general es más fácil estudiar las reacciones en disolución en sistemas homogéneos, así como a la facilidad con la que se pueden modificar los catalizadores organometálicos y con esto, su actividad y selectividad, se prefieren los sistemas homogéneos<sup>8</sup> que los soportados en superficies, sistemas heterogéneos.

En los últimos años el avance que ha tenido esta área de la Química y su aplicación en catálisis se ha visto incrementada, y es que hoy en día muchos de los productos químicos importantes que se producen comercialmente son mediante reacciones catalizadas por compuestos organometálicos en fase homogénea. Por ejemplo, la reciente premiación con el premio Nobel de Química Noyori<sup>9</sup> por su trabajo conjunto sobre la reacción de hidrogenación utilizando catalizadores quirales, y por otro lado el trabajo hecho por Grubbs<sup>10</sup>, Schrock y Chauvin quienes de manera independiente reportaron el desarrollo del método de metátesis olefínica en la Química orgánica mediado por catalizadores organometálicos.

## SÍNTESIS DE BIARILOS. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO CATALIZADAS POR METALES DE TRANSICIÓN

Las reacciones de acoplamiento se han convertido en los últimos años en una importante metodología de síntesis, permitiendo la formación de enlaces C-C y C-heteroátomo a través de un procedimiento relativamente sencillo. Se trata de un tipo de reacciones catalíticas que siguen un mecanismo cíclico en el que participan tres especies reactivas:

---

8 J. E. Huhhey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad. 4ed. Oxford University Press Harla, México. (1997) 749.

9 [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2001/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/index.html)

10 [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2005/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/index.html)

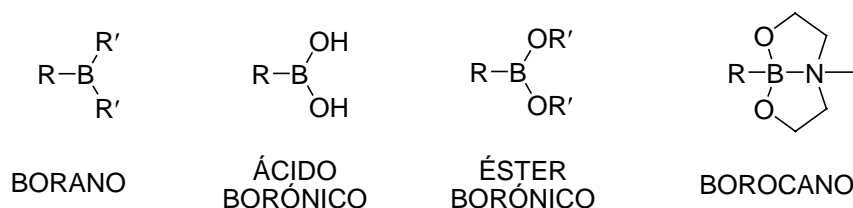
1. Compuestos organometálicos
2. Electrófilos orgánicos (halogenuros o triflatos)
3. Catalizadores (metales de transición)

Las condiciones de reacción son muy variables en función de los diferentes sustratos electrofílicos y organometálicos, una vez optimizadas estas metodologías proporcionan resultados excelentes dando lugar a multitud de compuestos interesantes.

Existen publicadas varias revisiones dedicadas a metalación y acoplamiento y sus aplicaciones en química orgánica general y más específicamente en química heterocíclica. El trabajo de Stanforth<sup>11</sup> recoge numerosos ejemplos sobre las principales metodologías de acoplamiento. Más actuales son las revisiones realizadas por Lemaire y colaboradores<sup>12</sup> y por Yus y colaboradores<sup>13</sup>.

## REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO TIPO SUZUKI-MIYAURA

La reacción de Suzuki-Miyaura aparece a principios de los años 80 y supuso una mejora importante en la química de los acoplamiento catalizados por paladio para la formación de enlaces arilo-arilo. Los ácidos borónicos son el sustrato habitual en esta reacción ( $\text{ArB}(\text{OH})_2$ ) en pareja con los halogenuros de arilo o triflatos ( $\text{ArX}$ ,  $\text{X} = \text{Halógeno o Triflato}$ ), aunque también son utilizados ésteres de ácidos borónicos y alquilboranos. (Esquema 5)



**Esquema 5.** Derivados borados para acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura

11 S. P. Stanforth. *Tetrahedron*, 54 (1998) 263.

12 J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 1359.

13 R. Chinchilla, C. Nájera, M. Yus, *Chem. Rev.* 104 (2004) 2667.

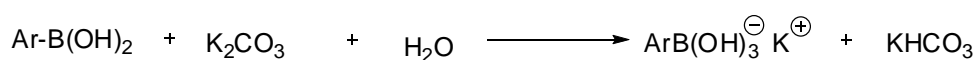
Los reactivos borónicos presentan varias ventajas destacables frente a otros organometálicos. Toleran un amplio rango de grupos funcionales, halogenuros orgánicos, carbonilos, etc. La reactividad de los compuestos borónicos es en parte debido a la electronegatividad del átomo de boro (2.0). Este valor es muy próximo a la electronegatividad del carbono (2.5), y mucho mayor que las electronegatividades de litio, magnesio, o de la mayoría de metales de transición.

La segunda ventaja es la baja toxicidad tanto de los reactivos borónicos como de los productos secundarios que de ellos se derivan, especialmente comparándolos con los derivados de estaño. A pesar de que su preparación pueda no ser siempre sencilla, los compuestos borónicos suelen resultar productos estables, de fácil almacenaje, de manipulación sencilla y bajo riesgo, aspectos que han contribuido al rápido desarrollo de esta metodología convirtiéndola en una de las primeras elecciones a la hora de diseñar estrategias de acoplamiento en la síntesis de heteroarilos. Para la preparación de productos a gran escala el acoplamiento de Suzuki es preferible respecto al acoplamiento de Stille debido a la importante diferencia de toxicidad existente entre ambos.

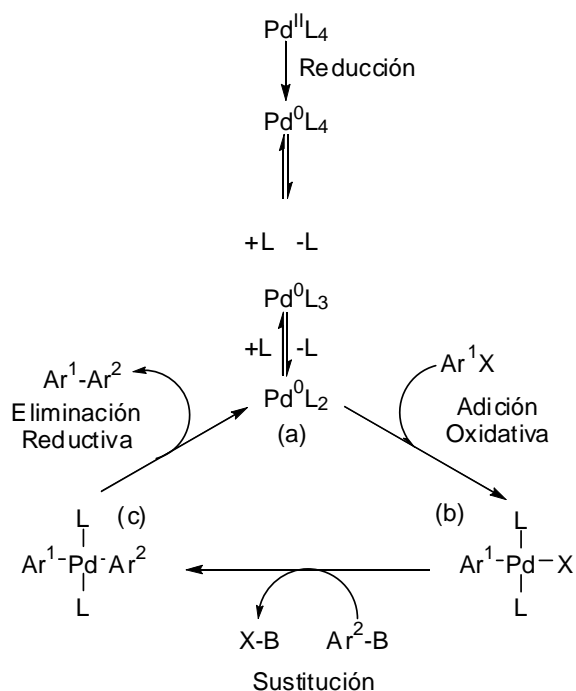
## CICLO CATALÍTICO

El mecanismo de la reacción de Suzuki es habitualmente descrito como un ciclo catalítico que incluye la secuencia de adición oxidante-transmetalación-eliminación reductiva, con algunas modificaciones específicas. Como sucede en otros acoplamientos uno de los factores limitantes de la reacción es la adición oxidante de los halogenuros de arilo sobre el paladio. La relativa reactividad de los halogenuros, esta altamente influenciada por la proximidad de grupos electroattractores o electrodonadores.

En el acoplamiento de Suzuki-Miyaura, debido a la naturaleza del enlace C-B prácticamente covalente, la transmetalación de un reactivo organoborado para transferir el grupo orgánico no se puede producir sin la coordinación sobre el átomo de boro de una base cargada negativamente o de un fluoruro ( $F^-$ ).



Esta ampliamente contrastado que la transmetalación de compuestos organoborónicos con halogenuros de paladio requiere generalmente condiciones básicas<sup>14</sup>. Este hecho plantea algunas limitaciones para aquellos substratos sensibles a medios básicos.



**Esquema 6.** Ciclo catalítico para acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura

Inicialmente la baja nucleofilia del grupo orgánico adyacente al átomo de boro dificulta la transmetalación entre el compuesto organometálico y el halogenuro de organopaladio(II). Sin embargo la adición de medio básico produce un incremento de la aceleración de la transmetalación.

Los ácidos organoborónicos ( $\text{Ar}_2\text{B}(\text{OH})_2$ ) no reaccionan por sí solos con el intermedio de paladio  $\text{ArPd}(\text{II})\text{X}$ , pero los hidroxiboratos formados en solución alcalina ( $\text{ArB}(\text{OH})_3^-$ ) producen la reacción de transmetalación con el mismo intermediario.

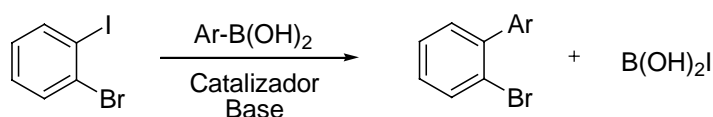
14 N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 972.

## REACTIVOS ELECTRÓFILOS

Los reactivos electrófilos más frecuentes en reacciones de acoplamiento cruzado son los halogenuros o triflatos de arilo. En el caso de los halogenuros el orden de reactividad decrece desde el yodo hasta el cloro, no siendo válidos fluoruros para llevar

a cabo este tipo de reacciones. Los cloruros de arilo, son interesantes debido a su bajo costo y alta disponibilidad, poseen baja reactividad aunque en los últimos años se han encontrado catalizadores que mejoran los rendimientos de estos substratos<sup>15</sup>.

La diferencia de reactividad entre los distintos halogenuros puede utilizarse para proporcionar selectividad en electrófilos polihalogenados. La diferencia de velocidad en la adición oxidativa entre el yodo y el bromo permite realizar un acoplamiento sobre un enlace C-I en presencia de un enlace C-Br<sup>16</sup>. (Esquema 7)



**Esquema 7.** Selectividad de halogenuros en reacciones tipo Suzuki-Miyaura

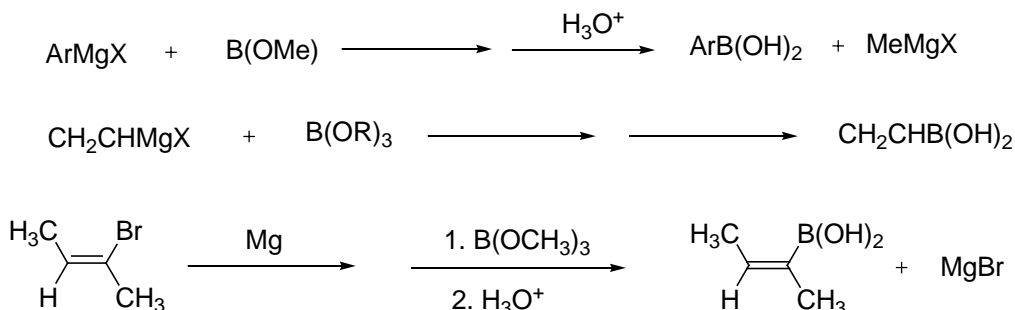
## PREPARACIÓN DE DERIVADOS BORÓNICOS

El método clásico para la preparación de ácidos arilborónicos y 1-alquenilborónicos o sus ésteres, es por reacción de compuestos organolíticos o reactivos de Grignard con trialquilboratos. Este procedimiento es válido para la producción de grandes cantidades mediante una manipulación relativamente sencilla. La reacción consta de dos etapas, en primer lugar la formación del organomagnesiano u organolítico

15 A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 4176.

16 A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(1999), 4369.

correspondiente, y en segundo lugar la transmetalación con trialquilborato para obtener el derivado borónico deseado. (Esquema 8)



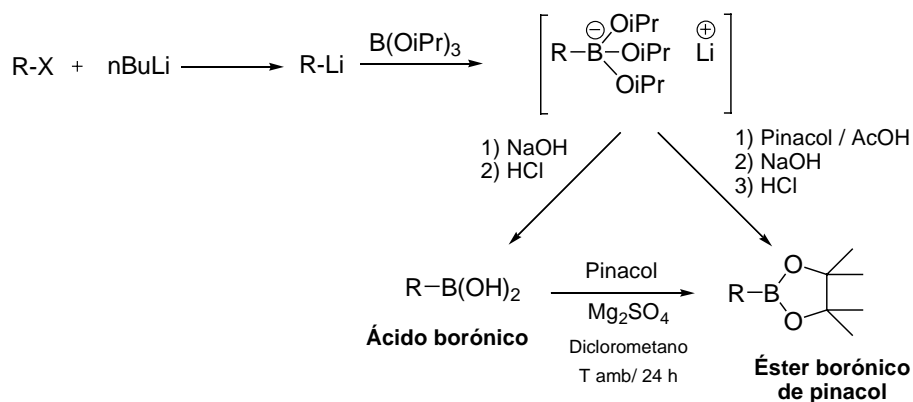
**Esquema 8.** Síntesis de ácidos borónicos

En la segunda etapa puede darse el caso de alquilación múltiple, problema que es subsanable usando trisisopropil borato que es, de los alquilboratos disponibles, el que mejores rendimientos proporciona.



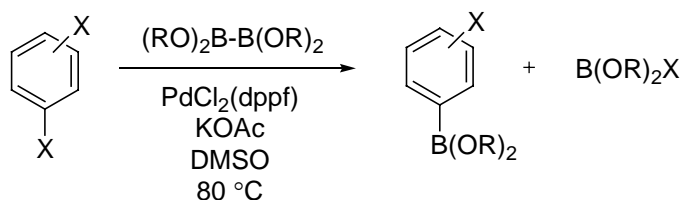
**R = alquilo, arilo, 1-alqueno, 1-alquino**

Los ésteres borónicos se preparan generalmente, bien por un procedimiento similar a los ácidos variando el tratamiento posterior del intermedio borónico obtenido por transmetalación, o bien a partir de los ácidos preformados por una reacción de esterificación sencilla.



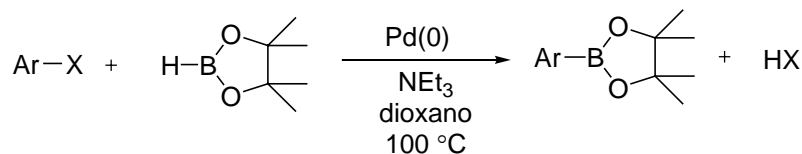
**Esquema 9.** Síntesis de ácidos borónicos

Hay ejemplos de ésteres arilborónicos obtenidos de forma directa a partir de haluros de arilo por medio de un acoplamiento cruzado con reactivos alcoxidiborónicos<sup>17</sup>. Este tipo de reactivos son comerciales pero poseen un precio elevado que hace que la estrategia sea poco rentable.



**Esquema 10.** Síntesis de ácidos borónicos

Más recientemente ha sido empleado con éxito el reactivo pinacolborano por un método similar para la síntesis de ésteres borónicos de pinacol<sup>18</sup>.



**Esquema 11.** Síntesis de ácido borónico derivado de pinacol

## CONDICIONES DE REACCIÓN

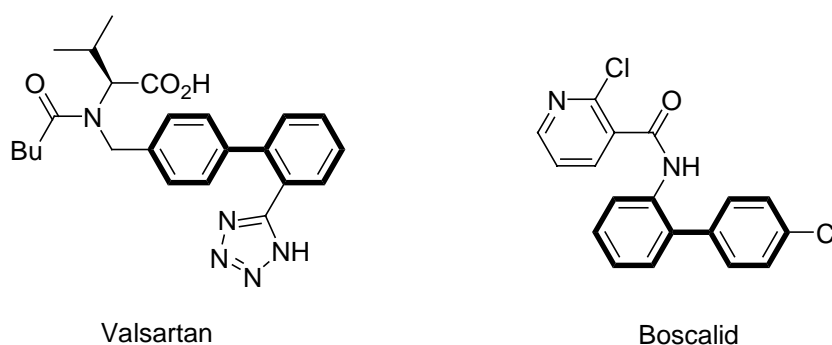
La reacción de Suzuki-Miyaura puede realizarse con distintas bases, disolventes y catalizadores, generalmente requiere calentamiento (60-120°C aprox.), aunque existen bastantes ejemplos a temperatura ambiente. El tiempo de reacción es muy variable y puede ir desde escasos minutos hasta más de 12h, e incluso días, dependiendo de los substratos. La correcta selección de cada uno de estos factores puede repercutir considerablemente en los resultados.

17 T. Ishiyama, N. Matsuda, M. Murata, F. Ozawa, A. Suzuki, N. Miyaura, *Organometallics*, 15 (1996) 713.

18 M. Murata, T. Oyama, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.*, 65 (2000) 164.

Dentro del ciclo catalítico la base juega un papel fundamental en los acoplamientos de Suzuki-Miyaura. Han sido utilizadas distintas bases en ensayos de Suzuki-Miyaura, como carbonato sódico y potásico, fosfatos, hidróxidos, alcóxidos, etc. Estas bases pueden usarse en disolución acuosa, o como suspensión en dioxano o DMF, y su elección está condicionada por las propiedades particulares de cada sustrato. Disolventes comunes en reacciones de Suzuki-Miyaura son dioxano, DMF, metanol, dimetoxietano, tolueno o THF.

Es indudable que la reacción de Suzuki-Miyaura se ha convertido en una poderosa técnica para la formación de nuevos enlaces carbono-carbono, los cuales habitualmente son utilizados en productos de Química fina de investigación, desarrollo y descubrimiento de los laboratorios farmacéuticos. En varios casos se ha reducido a la operación comercial, por ejemplo en la producción de Valsartan, un inhibidor de la angiotensina II, producido por Novartis para el tratamiento de la hipertensión y la insuficiencia cardíaca congestiva, y de Boscalid, un fungicida producido por BASF para la protección de cultivos. (Esquema 11)



**Esquema 11.** Ejemplos de compuestos de importancia farmacéutica obtenidos a través de acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura

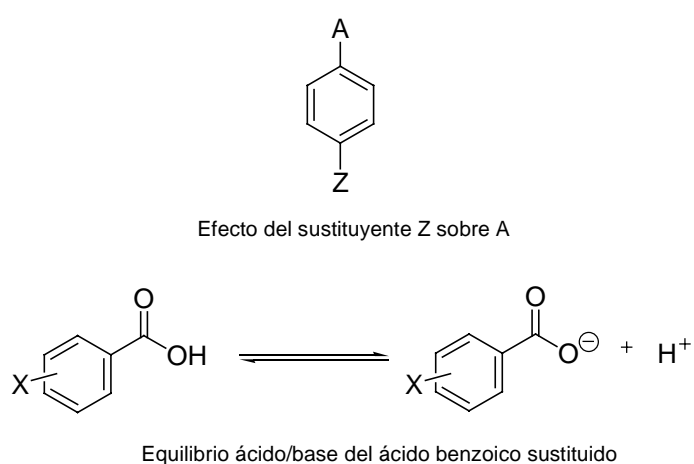
## PARÁMETRO DE HAMMETT

En las reacciones de acoplamiento C-C existen varios factores que repercuten en la eficiencia del catalizador para la formación de productos. Estos factores están estrechamente relacionados con el ciclo catalítico y en general, tienden a ser determinantes. Entre estos factores destaca el ejercido por los sustituyentes presentes en



el halobenceno y desde el punto de vista de estudio de factores electrónicos el sustituyente en posición *para* resalta, siendo posible cuantificar este efecto vía el parámetro de Hammett<sup>19</sup>.

El parámetro de Hammett ( $\sigma_x$ ) cuantifica los efectos electrónicos en una reacción determinada a través de la determinación del efecto del grupo Z en la reactividad del grupo A (Esquema 12). Este parámetro se determina en base a la influencia de un sustituyente en la ionización del ácido benzoico.



**Esquema 12.** Determinación del parámetro de Hammett

Estos valores de ( $\sigma_x$ ) los determino a Hammett tomando como referencia las constantes de ionización del ácido benzoico de la siguiente manera:

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

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

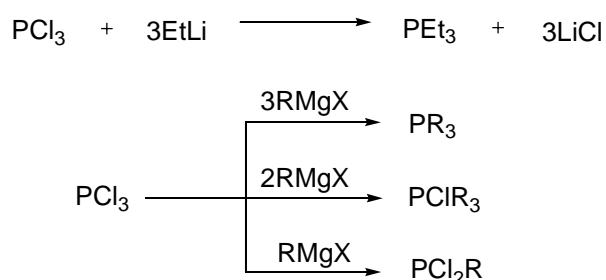
<sup>19</sup> Hansch, C. Leo, A; Taft, R. W. *Chem. Rev.* 91 (1991), 165-195.

**Tabla 1.** Parámetros de Hammett.

Sustituyente	Valor de $\sigma$
-NH <sub>2</sub>	-0.66
-OCH <sub>3</sub>	-0.27
-CH <sub>3</sub>	0.17
-H	0.0
-F	0.06
-I	0.18
-Cl	0.23
-CHO	0.42
-COCH <sub>3</sub>	0.5
-CN	0.66
-NO <sub>2</sub>	0.78

## FOSFINAS

Dentro de la Química organometálica se distingue la de los elementos representativos, los cuales también poseen la capacidad para ser coordinados, tal es el caso de las fosfinas, que son generadas a través de reacciones de metátesis<sup>20</sup>, usando como materia prima PCl<sub>3</sub>, reactivos de Grignard u organolitio y controlando la sustitución por medio del disolvente, estequiometría y orden de adición.

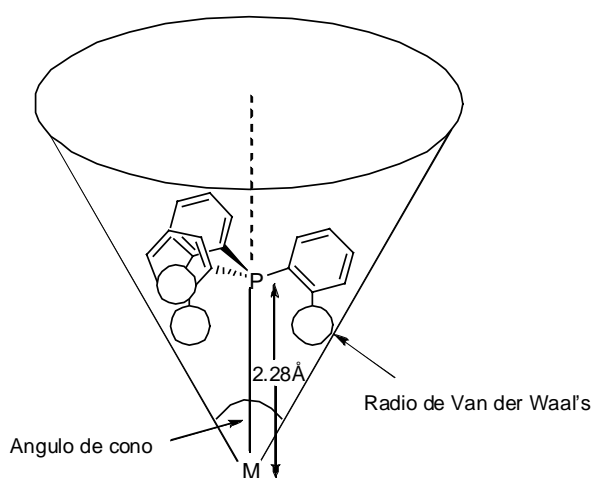


**Esquema 13.** Métodos de síntesis de fosfinas. En general el disolvente empleado es éter o THF, ambos anhidros

20 R. H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. John Wiley and Sons, N.Y. (1988) p.71.

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

Las fosfinas son ligantes neutros de estructura piramidal. Si el grupo sustituyente R es voluminoso el ángulo de cono o ángulo de Tolman ( $\theta$ )<sup>21</sup> es mayor, tal y como se puede apreciar en la tabla 2.



**Esquema 14.** Ángulo de cono o de Tolman ( $\theta$ )

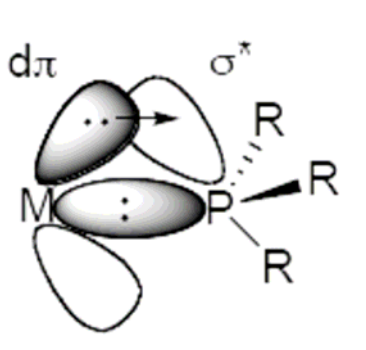
**Tabla 2.** Diversos valores de  $\theta$  dependiendo de los sustituyentes en  $PR_3$ .

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

21 Modern Coordination Chemistry. The legacy of Joseph Chatt (Eds: G. J. Leigh, N. Winterton. *Royal Society of Chemistry*. Cambridge. (2002)

## COMPUESTOS CON LIGANTES PPh<sub>3</sub>

La trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) es un ligante de campo fuerte según la teoría de campo cristalino y está formado por tres fenilos unidos covalentemente a un átomo de fósforo, el cual tiene dos electrones libres siendo así una base de Lewis que dona dichos electrones en la coordinación a un centro metálico. Debido a su comportamiento como ligante de campo fuerte en algunos complejos su estructura de bajo espín se produce el efecto de retrodonación<sup>22</sup>.



El enlace con el metal considera retrodonación π. Ésta probablemente ocurre mediante un orbital antienlazante σ de la molécula de fosfina y menos probablemente a través de un orbital d vacío del fósforo.

## COMPLEJOS DE FOSFINAS

Las fosfinas terciarias del tipo PR<sub>3</sub>, son muy importantes ya que constituyen uno de los pocos tipos de ligantes en los que las propiedades electrónicas y estéricas pueden ser ampliamente modificadas de manera sistemática y predecible cambiando R. Otra propiedad de gran importancia es que las fosfinas pueden estabilizar una gran variedad de ligandos de gran interés para el químico organometálico, formando complejos del tipo (R<sub>3</sub>P)<sub>n</sub>M-L.

Al igual que el NH<sub>3</sub>, las fosfinas tienen un par solitario sobre el átomo central que puede ser cedido al metal. A diferencia del NH<sub>3</sub>, las fosfinas son ácidos-π, en una

<sup>22</sup> Organometallics. C. Elschenbroich. WILEY-VCH, 3rd Ed. Weinheim. (2006)

medida que depende de la naturaleza de los grupos R en el ligante  $PR_3$ . En las alquilfosfinas, el carácter ácido- $\pi$  es débil; los grupos arilo, dialquilamino y alcoxi dan sucesivamente mayor carácter ácido al ligante. En el caso  $PF_3$  el carácter ácido- $\pi$  de la fosfina llega a ser tan grande como el CO.

En el CO el orbital  $\pi^*$  es el que actúa como receptor de electrones del metal, recientemente se ha demostrado que, en el caso de las fosfinas, los orbitales  $\sigma^*$  de los enlaces P-R hacen el papel de aceptores de densidad electrónica.

La figura muestra el diagrama de orbitales moleculares de la fosfina enlazada, cuanto más electronegativo es el grupo R, más estable es el orbital que R utiliza para enlazarse con el fósforo, esto implica que el orbital  $\sigma^*$  del enlace P-R también se hace más estable. Al mismo tiempo, la contribución de los orbitales del fósforo a los orbitales  $\sigma^*$  se hace mayor, por lo que el tamaño del lóbulo de  $\sigma^*$  que se orienta hacia el metal aumenta (cuanto mayor es la diferencia de energía entre dos orbitales atómicos, obtenemos más contribución del átomo más estable en el orbital molecular  $\sigma$  y del menos estable  $\sigma^*$ ). Ambos factores provocan que el orbital  $\sigma^*$  se haga más accesible para la retrodonación. El orden de acidez- $\pi$ , en sentido creciente queda:



$P(NR_2)_3$  es mejor donador, probablemente esto es debido a que el par solitario sobre los átomos de N hacen que el ligante aumente su carácter donador.

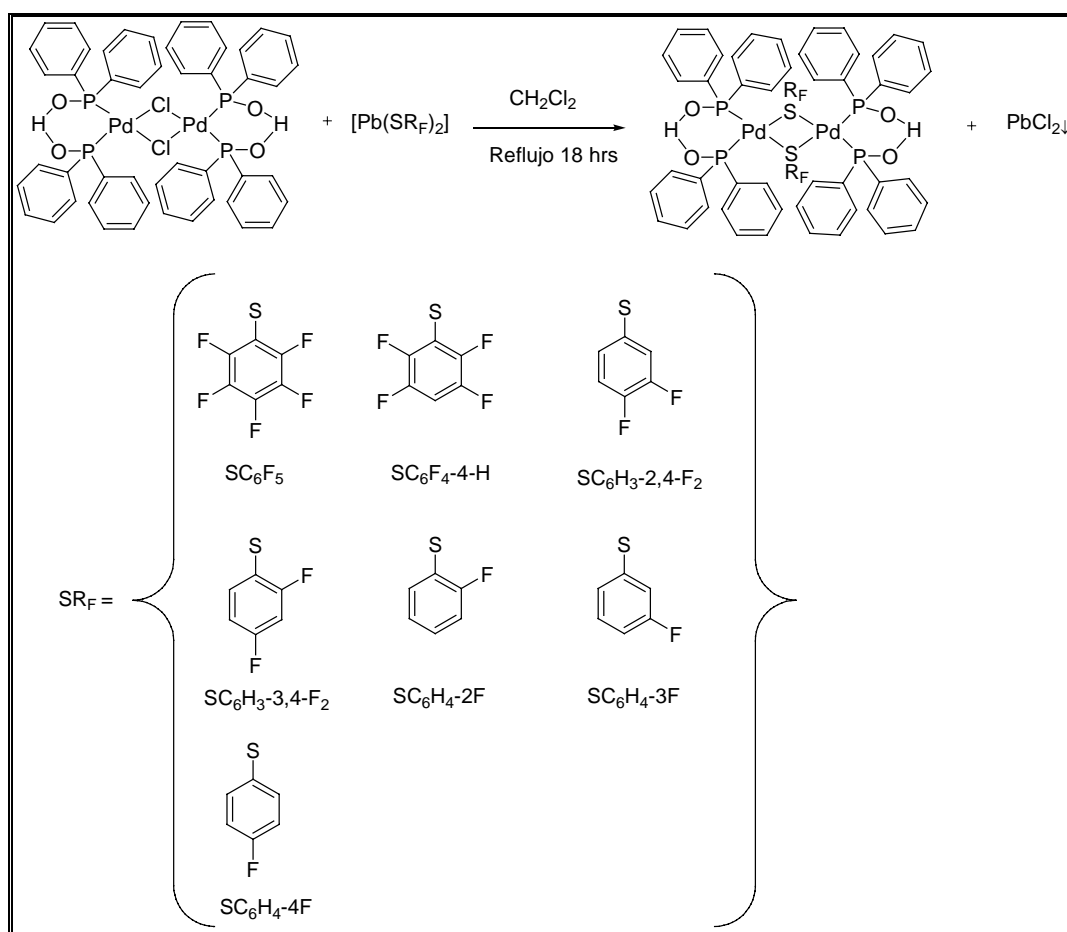
La ocupación del orbital  $\sigma^*$  por retrodonación implica que el enlace P-R debe elongarse ligeramente al formarse el enlace con el metal. En la práctica esto no se observa, ya que también se produce una disminución simultánea de la longitud de enlace P-R debido a la donación del par solitario del P al metal, con la consiguiente disminución de la repulsión par solitario (PS)-par de enlace (PE).

*Síntesis y caracterización de  
compuestos*



### 3.1 INTRODUCCIÓN

Estudios previos han demostrado que el ligante cloruro puente presente en el sistema  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-Cl)]_2$  puede ser sustituido por otro ligante aniónico como los tiolatos para generar derivados con dichas bases de Lewis como puente<sup>23</sup>. Basándonos en lo anterior en este proyecto se decidió efectuar doble sustitución de los ligantes puente empleando como nucleófilo una serie de compuestos tiofenolatos fluorados.



**Esquema 16.** Síntesis de los compuestos de Pd puenteados por ligantes tiolato fluorados.

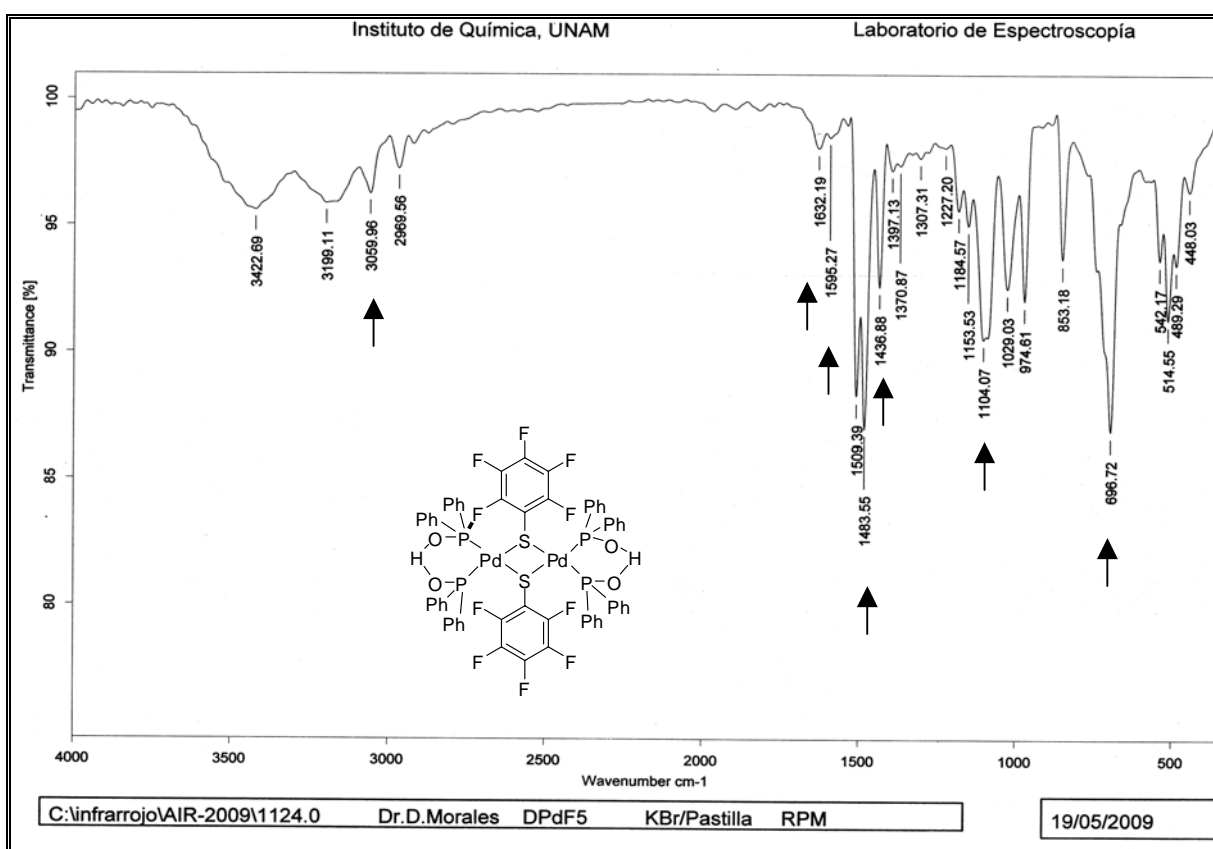
23 U. A. Gregory, J.A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, P. G. Owston. *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2770.

### 3.2.1 Resultados y Discusión

Se obtuvieron compuestos bimetalicos de paladio puenteados con ligantes tiolato fluorados, como resultado de realizar reacciones de metátesis entre el sistema  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-Cl)]_2$  y sales de  $[Pb(SR_F)_2]$  donde  $R_F = (C_6F_5, C_6F_4-4-H, C_6H_3-2,4-F_2, C_6H_3-3,4-F_2, C_6H_4-2F, C_6H_4-3F, C_6H_4-4F)$ , estas reacciones se efectuaron a reflujo de  $CH_2Cl_2$  por 18 hrs.

### 3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

En la figura 1 se presenta el espectro de infrarrojo IR correspondiente del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (1) {bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiófenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}. Así mismo en la tabla 3 se proporciona la información que indica la presencia de grupos funcionales esperados.



**Figura 1.** Espectro de I.R. del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (1) mediante la técnica de pastilla KBr.



**Tabla 3.** Bandas de absorción en el I.R del compuesto [Pd(H··OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (1)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de absorción observadas en I.R
3059	Vibración C-H instauración aromática
1632 y 1595	Bandas de vibración C=C aromático
1595-2000	Sobretonos aromáticos
696	Arilo monosustituido
1483 y 1104	Bandas de vibración C-F
1436	Compuestos organofosforados

De este análisis es importante mencionar que las bandas correspondientes a las dobles ligaduras de los aromáticos aparecen arriba de 3000 cm<sup>-1</sup>, con sobretonos en 1600 cm<sup>-1</sup> y confirmación en 740 y 600 cm<sup>-1</sup> propias de un fenilo monosustituido. Las bandas características para el grupo C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> aparecen aproximadamente en estas frecuencias 2940, 1510, 1480, 1085, 975 y 855. Cabe citar que los compuestos organofosforados<sup>24</sup>, aparecen alrededor de 1450-1435 cm<sup>-1</sup> y los compuestos organosulfuro<sup>25</sup> en 700 a 600 y 500 a 400 cm<sup>-1</sup>.

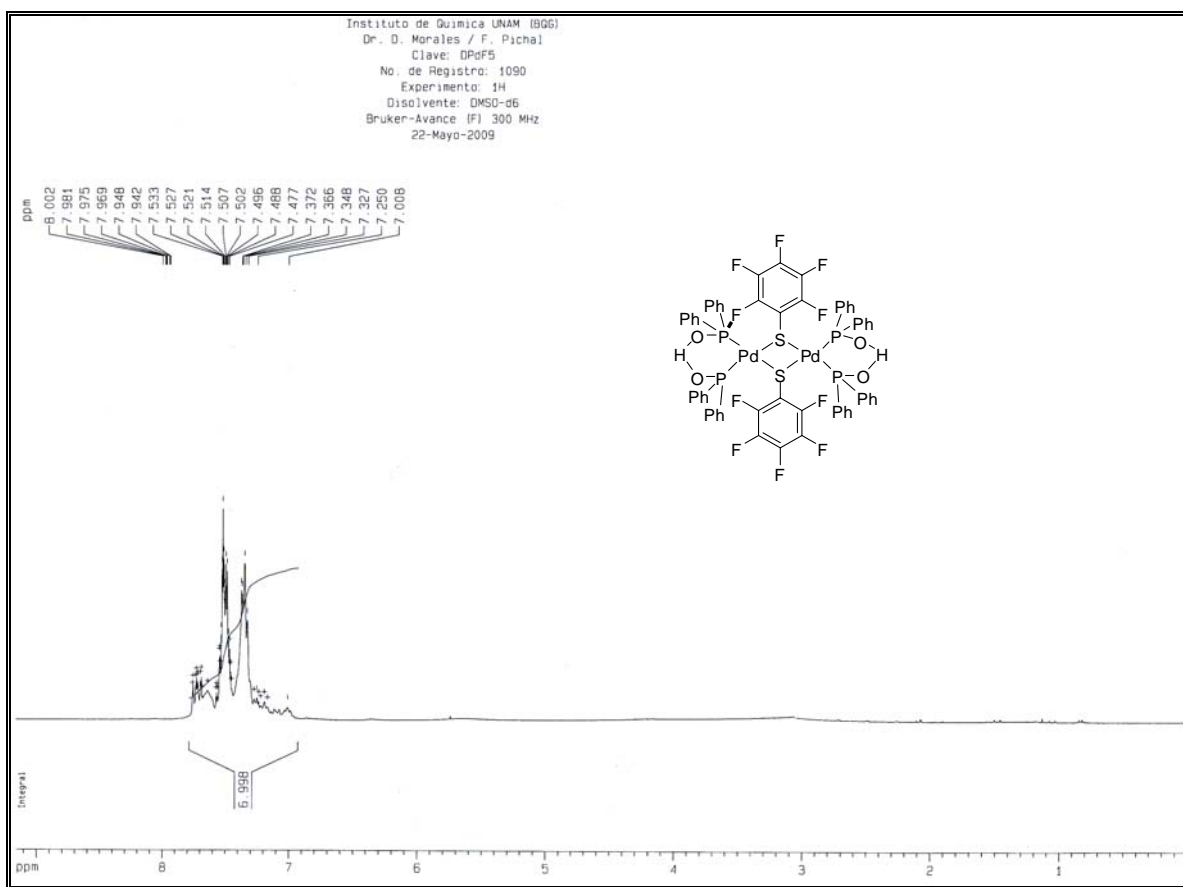
### 3.2.3 Resonancia magnética multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F {H}, <sup>31</sup>P {H}) para el compuesto (1)

#### Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H del compuesto [Pd(H··OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (1) {bis-μ<sub>2</sub>-[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En el espectro del compuesto [Pd(H··OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (1) se aprecian un conjunto de señales en un rango de 7.0 a 8.0 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos presentes en las fosfinas.

24 L. J. Bellamy. The Infra-red of complex molecules. Edit. Methuen and Co. LTD. New York. (1956) p 257.

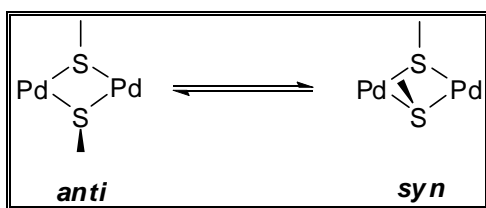
25 K. Nakamoto. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Edit. John Wiley and Sons. EUA. (1963) p 226. |||



**Figura 2.** Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO a 25°C, 300 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (**1**)

Resonancia magnética nuclear de  $^{19}F\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

El espectro correspondiente al compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (**1**) presenta tres diferentes grupos de señales, las cuales corresponden a los flúor en posición *orto*, a los flúor en posición *meta*, a los flúor en posición *para*. Se observan señales propias de los desplazamientos para los flúor en *orto* en -129.18 a -129.26 ppm, de -159.18 a -159.59 ppm para los flúor *para* y de -162.72 a -163.37 ppm para los flúor en posición *meta*. (Estos desplazamientos son característicos para este tipo de compuestos<sup>14</sup>). Asimismo cabe mencionar la presencia de otras señales que indican posibles procesos dinámicos en disolución de interconversión entre isómeros *syn* y *anti* como se mencionó en los antecedentes.



Esquema 18. Mecanismo de interconversión *syn-anti*.

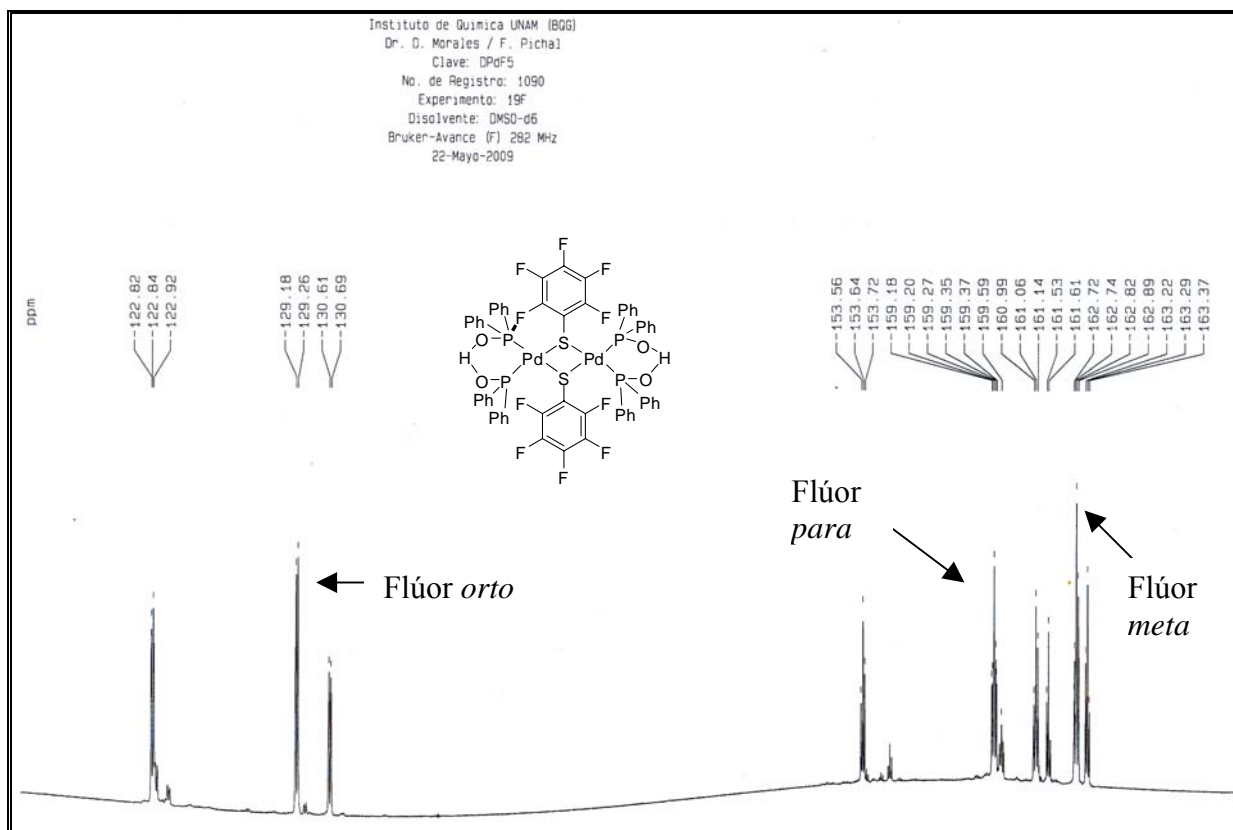
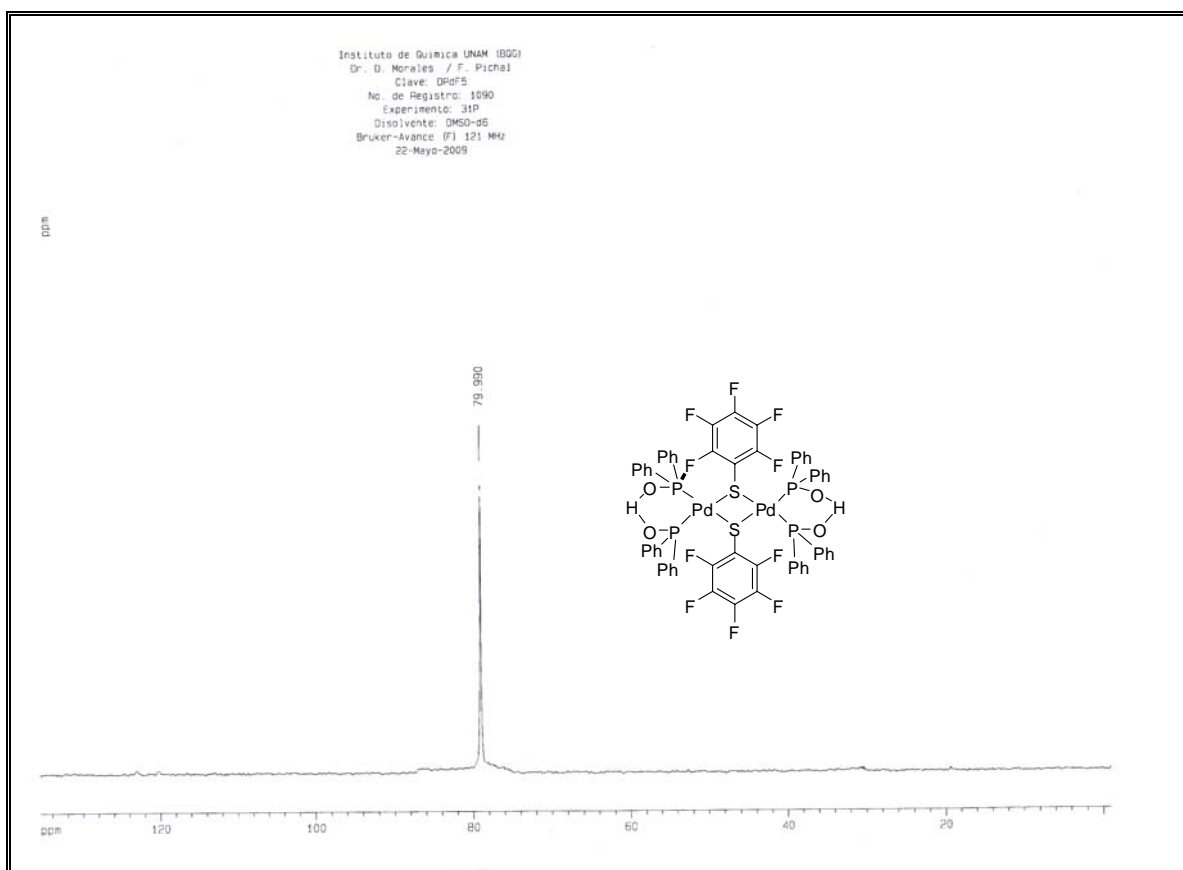


Figura 3. Espectro de RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 282 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)_2]$  (1)

Resonancia magnética nuclear de  $^{31}P\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)_2]$  {bis- $\mu_2$ -[(pentafluor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

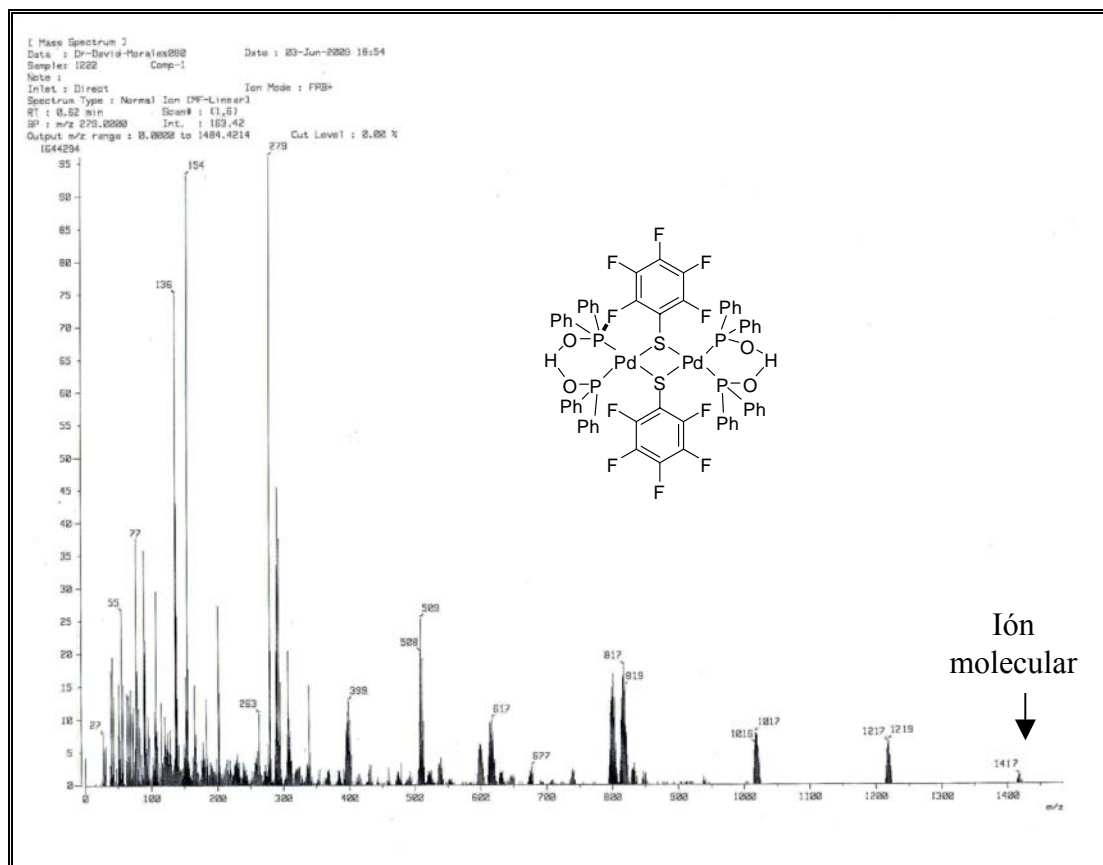
Es posible observar en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  para el compuesto (1), un singulete en 79.99 ppm, como es de esperarse para la presencia de un solo tipo de fósforo en la molécula.



**Figura 4.** Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 121 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (**1**)

### 3.2.4 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> para el compuesto $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$ (**1**) {bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Del análisis de espectrometría de masas por el método FAB<sup>+</sup> se puede percibir el ión molecular  $[M^+]$  correspondiente a la masa molecular del compuesto (**1**) en 1417 m/z y un pico base en 279 m/z correspondiente a la pérdida de un grupo  $Ph_3POH$ . En la tabla de abajo se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.



**Figura 5.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (**1**)

**Tabla 4.** Fragmentos selectos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (**1**)

Fragmento	Relación m/z
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2]^+$	1417
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_3(\mu-SC_6F_5)]_2]^+$	1217
$[[Pd(H\cdots OPh_2)(\mu-SC_6F_5)_2]^+$	1017
$[[Pd(H\cdots OPh)(\mu-SC_6F_5)_2]^+$	817
$[(H\cdots OPh_3)]^+$	279
$[Ph_2]^+$	154

### 3.2.5 Difracción de Rayos-X de cristal único del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>

(I) {bis-μ<sub>2</sub>-[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio  
(II)}

Para el compuesto (I) se obtuvieron cristales con las características adecuadas para realizar el análisis cristalográfico por medio de la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. En las siguientes tablas se muestra información cristalográfica relevante sobre las características del cristal (tabla 5) y colección de datos como las distancias y ángulos de enlace más representativos (tabla 6). La estructura cristalina del dímero de [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> se muestra en la figura 6.

De acuerdo a la figura 6 es posible señalar que en la estructura del compuesto (I), cada átomo de paladio tiene dos enlaces con los átomos de azufre de los grupos tiofenolato fluorados. El análisis de los ángulos de enlace (tabla 6) prueba que este compuesto tiene una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con ángulos C(25)-S-Pd#1 **104.39(13)** P(1)-Pd-S#1 **171.95(4)** y S#1-Pd-S **84.81(3)** O(1)-P(1)-C(7) **104.32(17)** distancias de enlace Pd(1)-P(1) **2.2628(11)**, Pd(1)-P(2) **2.2591(10)**, Pd(1)-S(1) **2.4433(10)**, S(1)-C(25) **1.766(4)**.

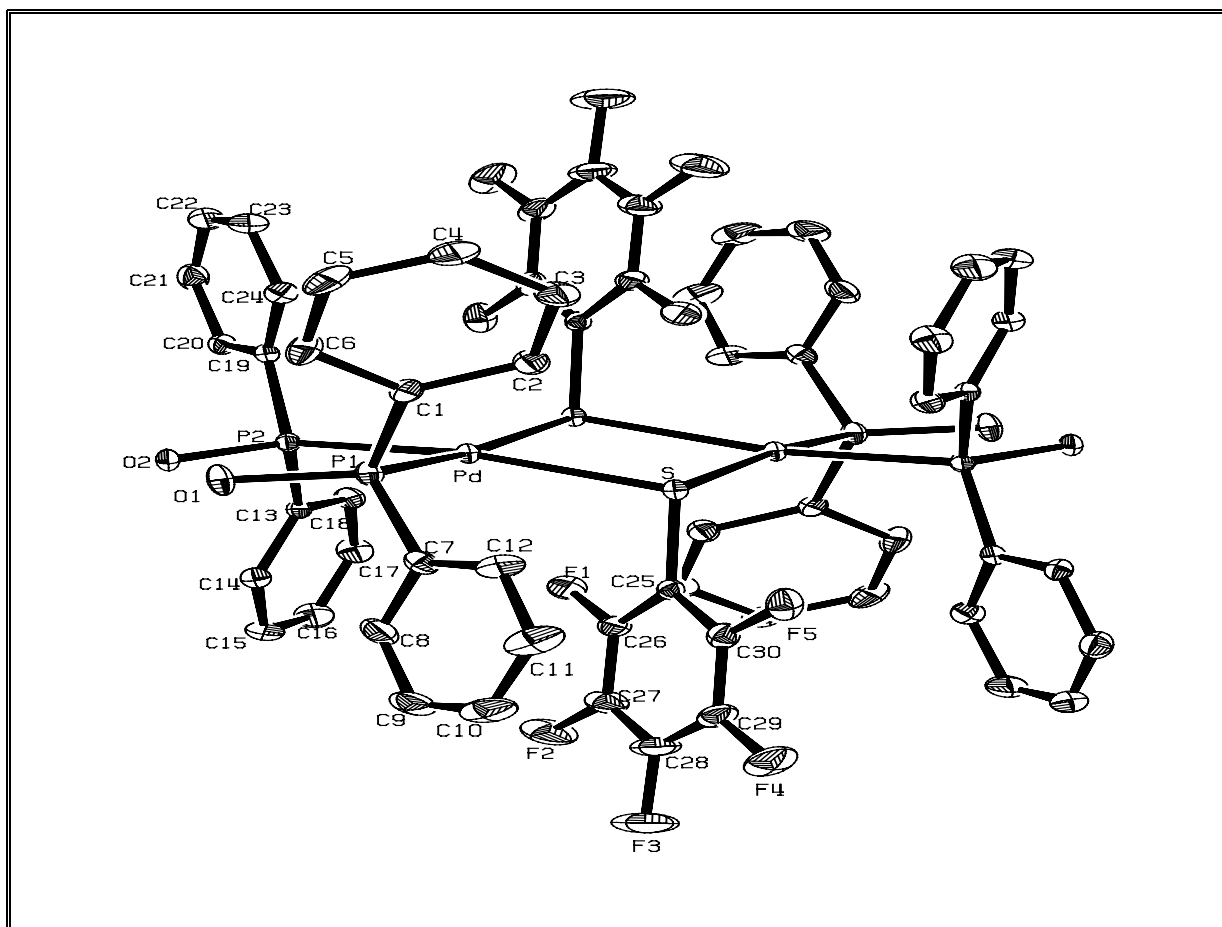
Los resultados completos de la difracción de rayos X de cristal único de este compuesto se localizan en el apéndice.

**Tabla 5.** Datos cristalográficos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (**1**)

Fórmula química	$C_{60} H_{40} F_{10} O_4 P_4 Pd_2 S_2$
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
Constantes de celda	
a (Å)	11.8866(16)
b (Å)	12.0280(17)
c (Å)	12.4402(17)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	115.271, 100.916 (2), 100.916
V (Å <sup>3</sup> )	1462.1(3)
Z	1
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1.608
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.874
F (000)	706
Tamaño (mm)	0.25 X 0.20 X 0.05
Rango de $\theta$ (°)	1.88 a 25.35
Índice de rangos	-14 $\leq$ h $\leq$ 14, -14 $\leq$ k $\leq$ 14, -14 $\leq$ l $\leq$ 14
Reflexiones colectadas	12174
Reflexiones independientes	5347 [R (int) = 0.0508]
Corrección	Empírica
Método de refinamiento	R1= 0.0386, Rw= 0.0659

**Tabla 6.** Distancias y ángulos de enlace del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (**1**)

Enlace	Distancia de enlace [Å]	Angulo de enlace	[°]
Pd(1)-P(1)	2.2628(11)	C(25)-S-Pd#1	104.39(13)
Pd(1)-P(2)	2.2591(10)	P(1)-Pd-S#1	171.95(4)
Pd(1)-S(1)	2.4433(10)	S#1-Pd-S	84.81(3)
S(1)-C(25)	1.766(4)	O(1)-P(1)-C(7)	104.32(17)
P(1)-O(1)	1.557(3)	P(1)-Pd-S	94.42(4)

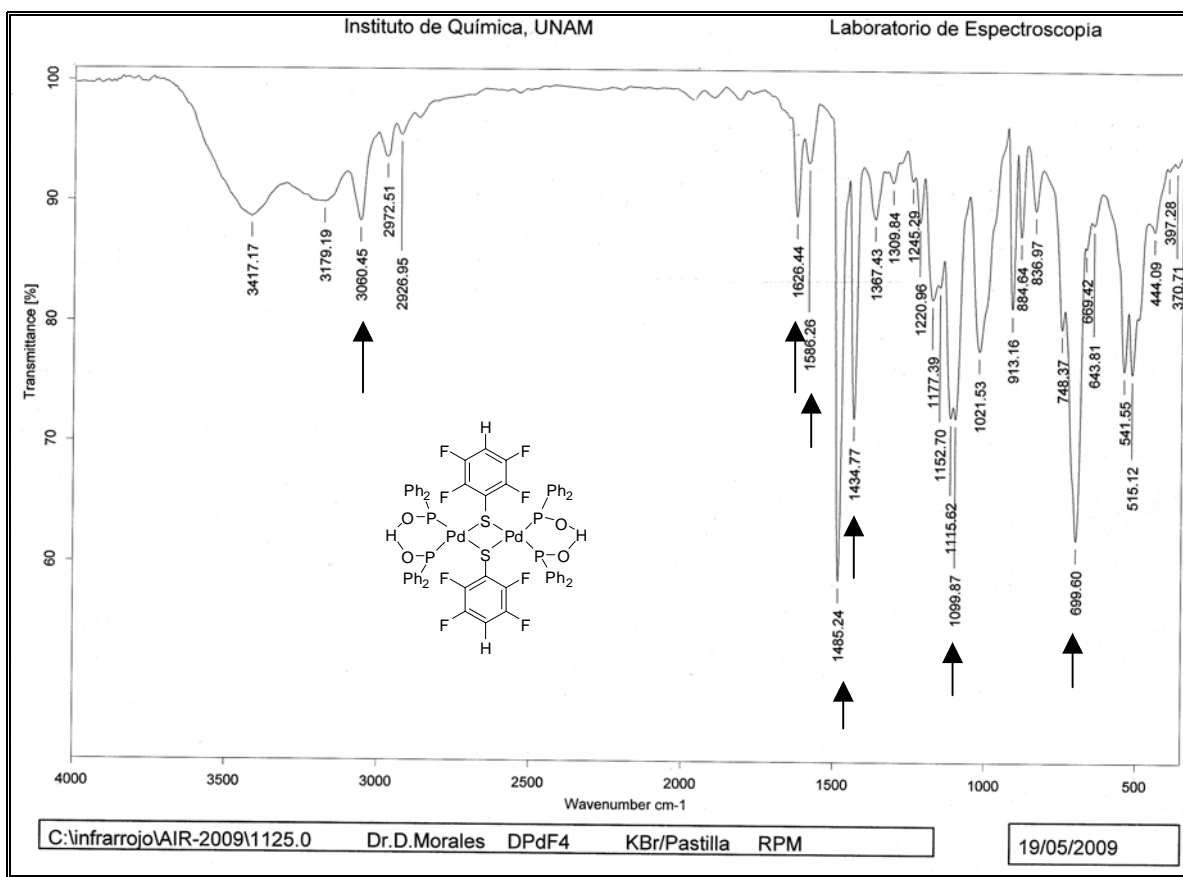


**Figura 6.** Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (**1**)

### 3.2.6 Espectroscopía de Infrarrojo

En la figura 7 se presenta el espectro de infrarrojo IR correspondiente del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)]_2$  (**2**) {bis- $\mu_2$ -[(tetraflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} además en la tabla 7 se muestra información relevante que indica la presencia de grupos funcionales esperados.





**Figura 7.** Espectro de I.R. del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)]_2$  (**2**) mediante la técnica de pastilla KBr.

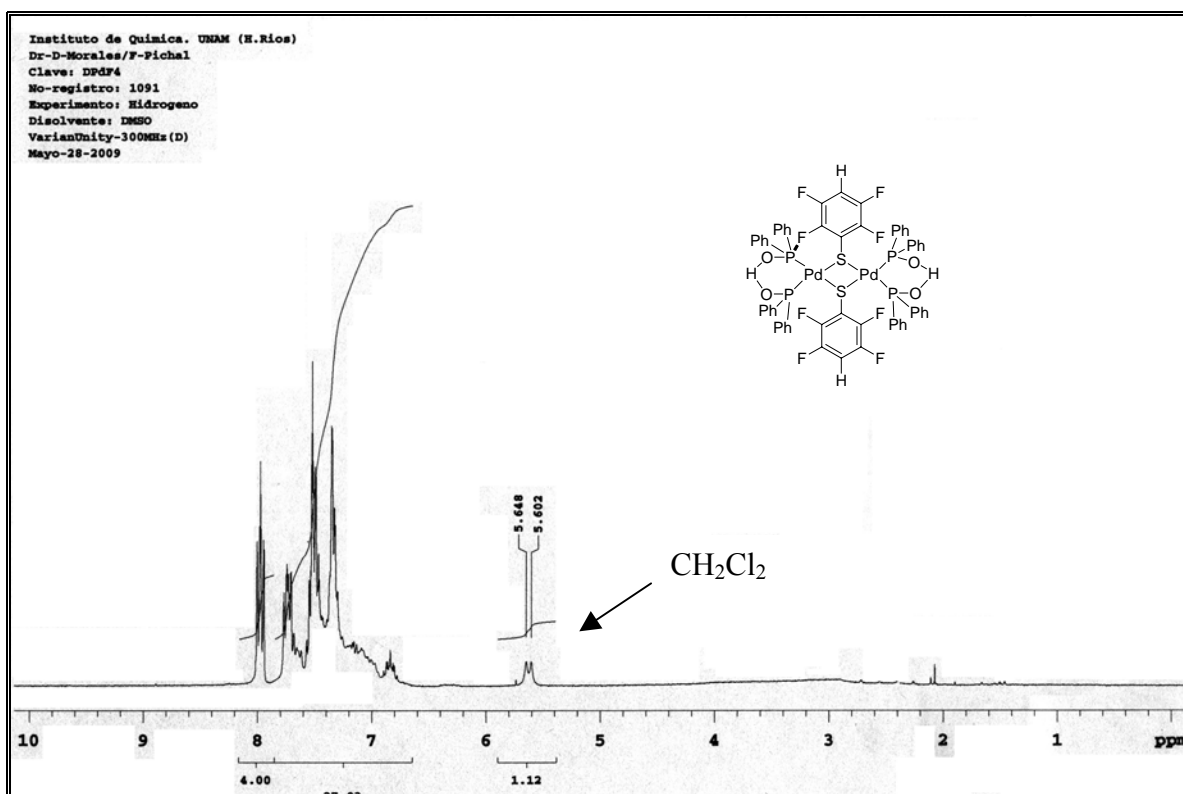
**Tabla 7.** Bandas de absorción en el I.R del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)]_2$  (**2**)

Señal ( $cm^{-1}$ )	Bandas de absorción observadas en I.R
3060	Vibración C-H insaturación aromática
1626 y 1586	Bandas de vibración C=C aromático
1586-2000	Sobretonos aromáticos
699	Arilo monosustituido
1485 y 1099	Bandas de vibración C-F
1434	Compuestos organofosforados

3.2.7 Resonancia magnética multinuclear ( $^1H$ ,  $^{19}F\{H\}$ ,  $^{31}P\{H\}$ ) para el compuesto (2)

Resonancia magnética nuclear de  $^1H$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)]_2$  (2) {bis- $\mu_2$ -[(tetraflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

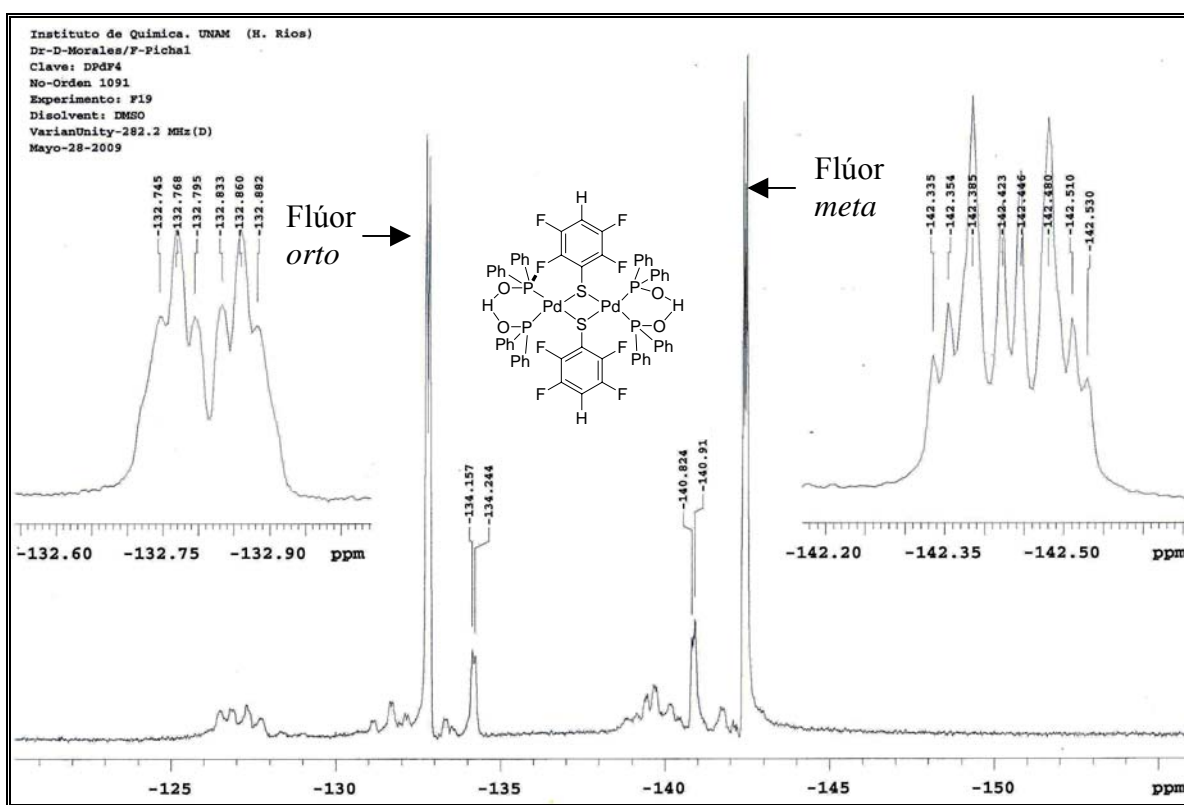
En el espectro del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)]_2$  (2) al igual que su contraparte de cinco flúor se aprecian un conjunto de señales en un rango de 7.2 a 8.0 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos presentes en las fosfinas, además se observa una señal en 6.9 ppm correspondiente al protón en posición *para* del anillo tiofenolato fuorado.



**Figura 8.** Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO a 25°C, 300 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)]_2$  (2)

Resonancia magnética nuclear de  $^{19}F\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)_2]$  {bis- $\mu_2$ -[(tetraflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

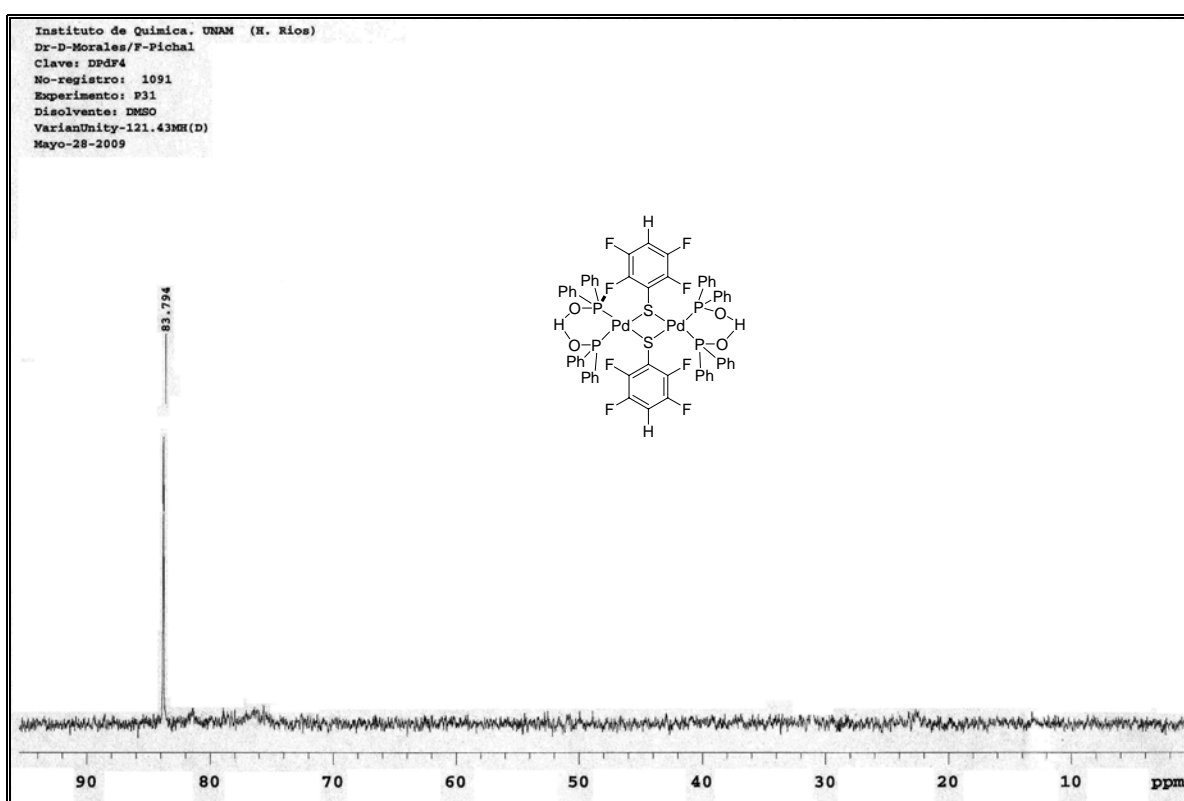
El espectro correspondiente al compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)_2]$  (2) presenta tres diferentes grupos de señales, las cuales corresponden a los flúor en posición *orto*, a los flúor en posición *meta*, a los flúor en posición *para*. Se observan señales propias de los desplazamientos para los flúor en *orto* en -132.60 a -132.88 ppm, de -142.33 a -142.53 ppm para los flúor en posición *meta*. Nuevamente en este caso se observa la presencia de otras señales que indican posibles procesos dinámicos en disolución de interconversión entre isómeros *syn* y *anti* como se mencionó en los antecedentes.



**Figura 9.** Espectro de RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 282 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)_2]$  (2)

Resonancia magnética nuclear de  $^{31}P\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(tetraflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

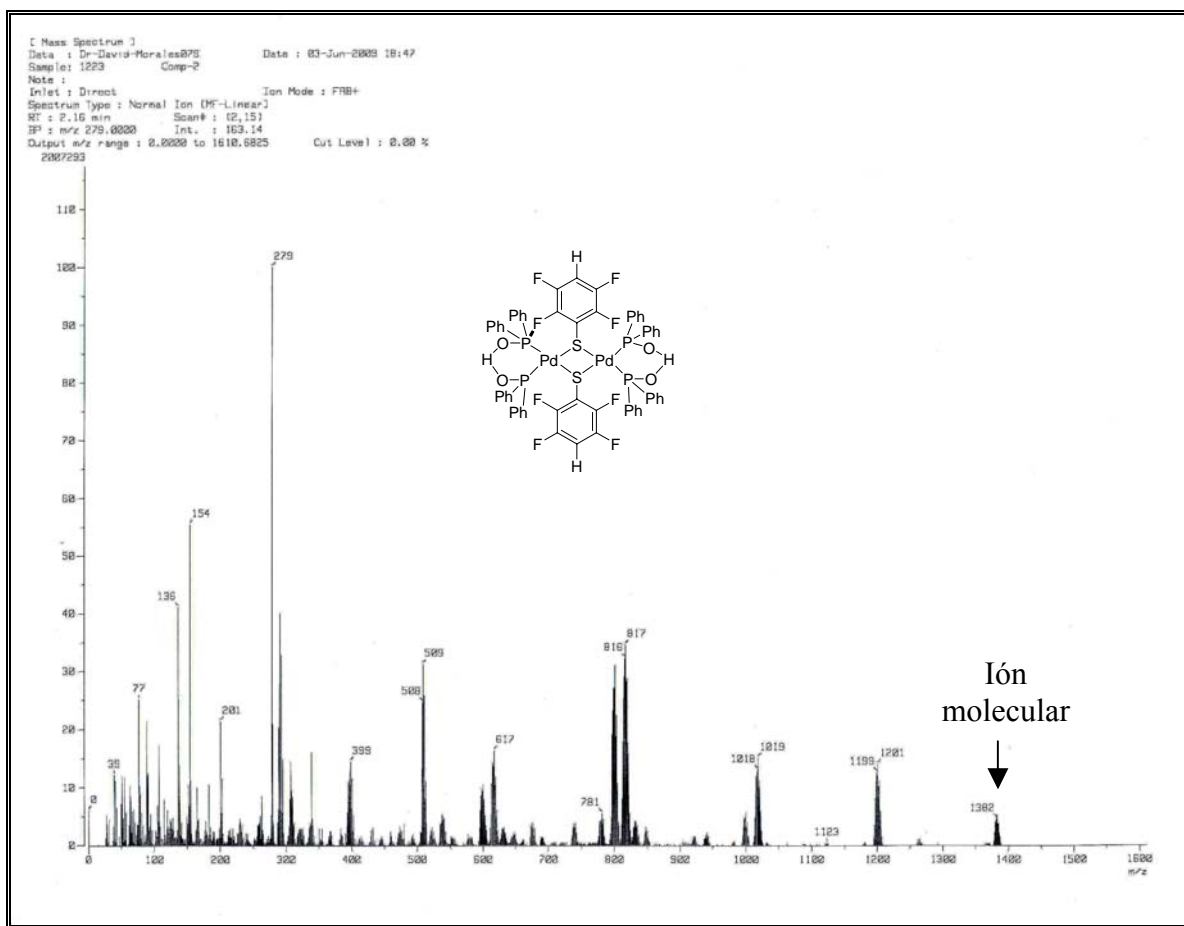
Es posible observar en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  para el compuesto (2), un singulete en 83.79 ppm, como es de esperarse para la presencia de un solo tipo de fósforo en la molécula, esta señal se encuentra a campo más bajo comparada a la del compuesto (1) (79.99), lo que claramente indica el mayor efecto electroatractor del grupo  $^-SC_6F_5$  comparado con el  $^-SC_6F_4H$ .



**Figura 10.** Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 121 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6F_4-4-H)]_2$  (2)

3.2.8 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-)SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub> (2) {bis-μ<sub>2</sub>-[(tetraflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Al realizar el análisis de espectrometría de masas por el método FAB<sup>+</sup> para el compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-)SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub> (2) se puede percibir el ión molecular [M<sup>+</sup>] correspondiente a la masa molecular del compuesto (2) en 1382 m/z y un pico base en 279 m/z correspondiente a la pérdida de un grupo Ph<sub>3</sub>POH. En la tabla 8 se muestran algunos fragmentos selectos e identificados con su respectiva relación m/z.



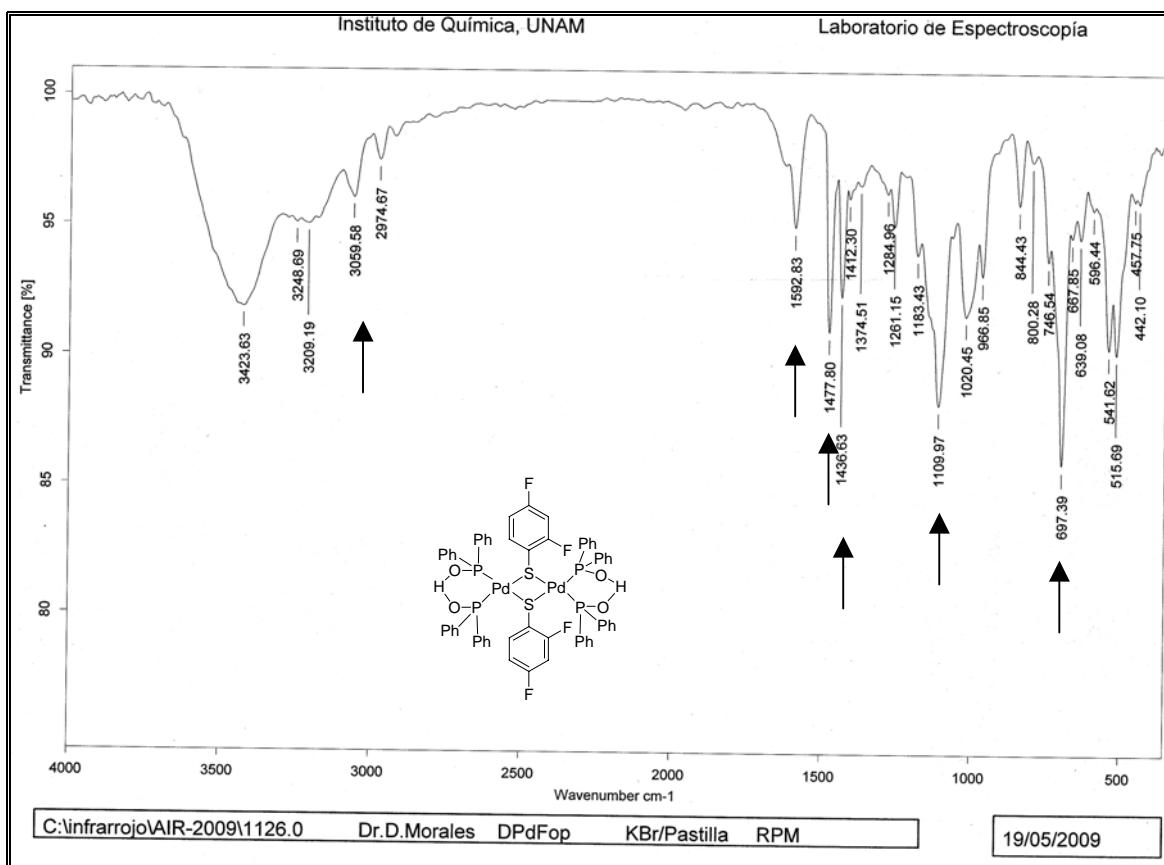
**Figura 11.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-)SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub> (2)

**Tabla 8.** Fragmentos selectos del compuesto [Pd(H⋯OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)]<sub>2</sub> (**2**)

Fragmento	Relación m/z
$[[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]_2]^+$	1382
$[[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_4(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})] ]^+$	1201
$[[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_3] ]^+$	1018
$[[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2]^+$	817
$[(\text{H}\cdots\text{OPPh}_3)]^+$	279
$[\text{Ph}_2]^+$	154

### 3.2.9 Espectroscopía de Infrarrojo

En la figura 12 se presenta el espectro de infrarrojo IR correspondiente del compuesto [Pd(H⋯OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (**3**) {bis-μ<sub>2</sub>-[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} además en la tabla 9 se muestra información sobresaliente que indica la presencia de grupos funcionales en la molécula.



**Figura 12.** Espectro de I.R. del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (3) mediante la técnica de pastilla KBr.

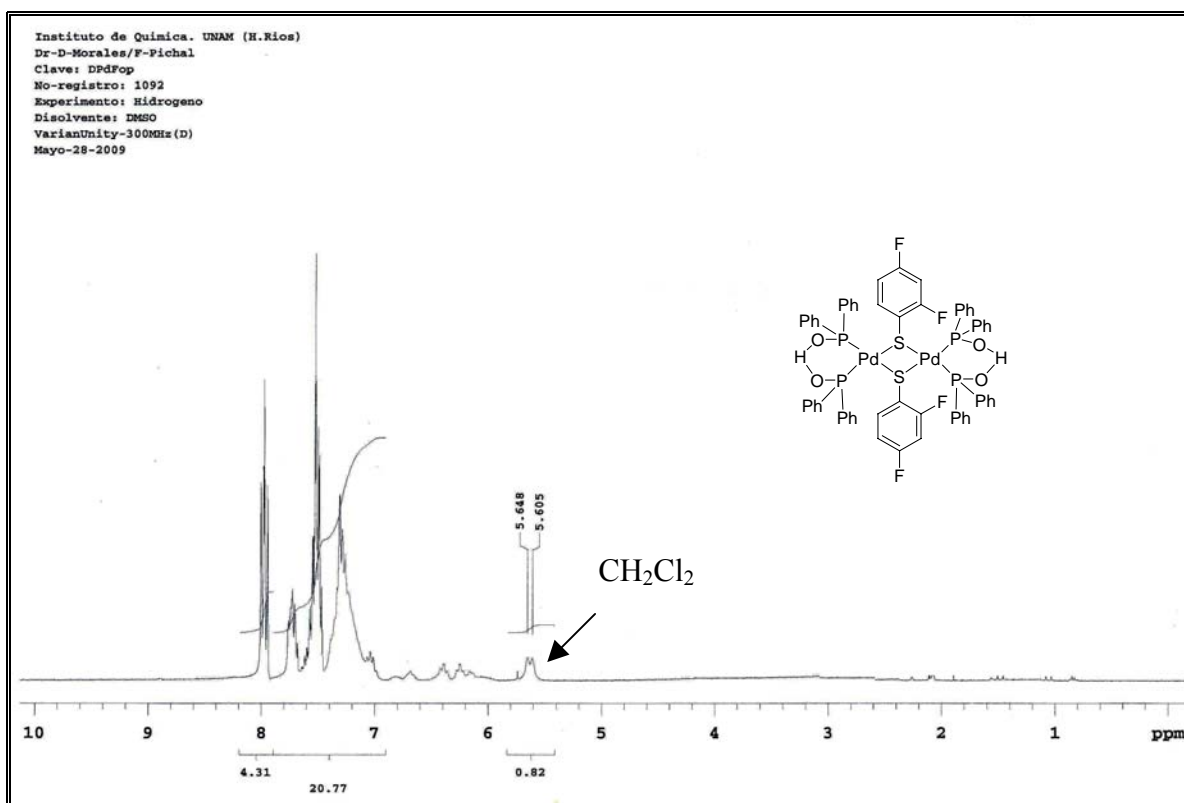
**Tabla 9.** Bandas de absorción en el I.R del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (3)

Señal ( $cm^{-1}$ )	Bandas de absorción observadas en I.R
3059	Vibración C-H instauración aromática
1592	Bandas de vibración C=C aromático
1592-2000	Sobretonos aromáticos
697	Arilo monosustituido
1477 y 1109	Bandas de vibración C-F
1436	Compuestos organofosforados

3.2.10 Resonancia magnética multinuclear ( $^1H$ ,  $^{19}F\{H\}$ ,  $^{31}P\{H\}$ ) para el compuesto **(3)**

Resonancia magnética nuclear de  $^1H$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$   
**(3)** {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio  
**(II)**}

En el espectro del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  **(3)** se distinguen un conjunto de señales en un rango de 7.0 a 7.8 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos presentes en las fosfinas, además se observa otro grupo de señales en 7.9 ppm correspondiente a los protones del anillo tiofenolato fuorado.

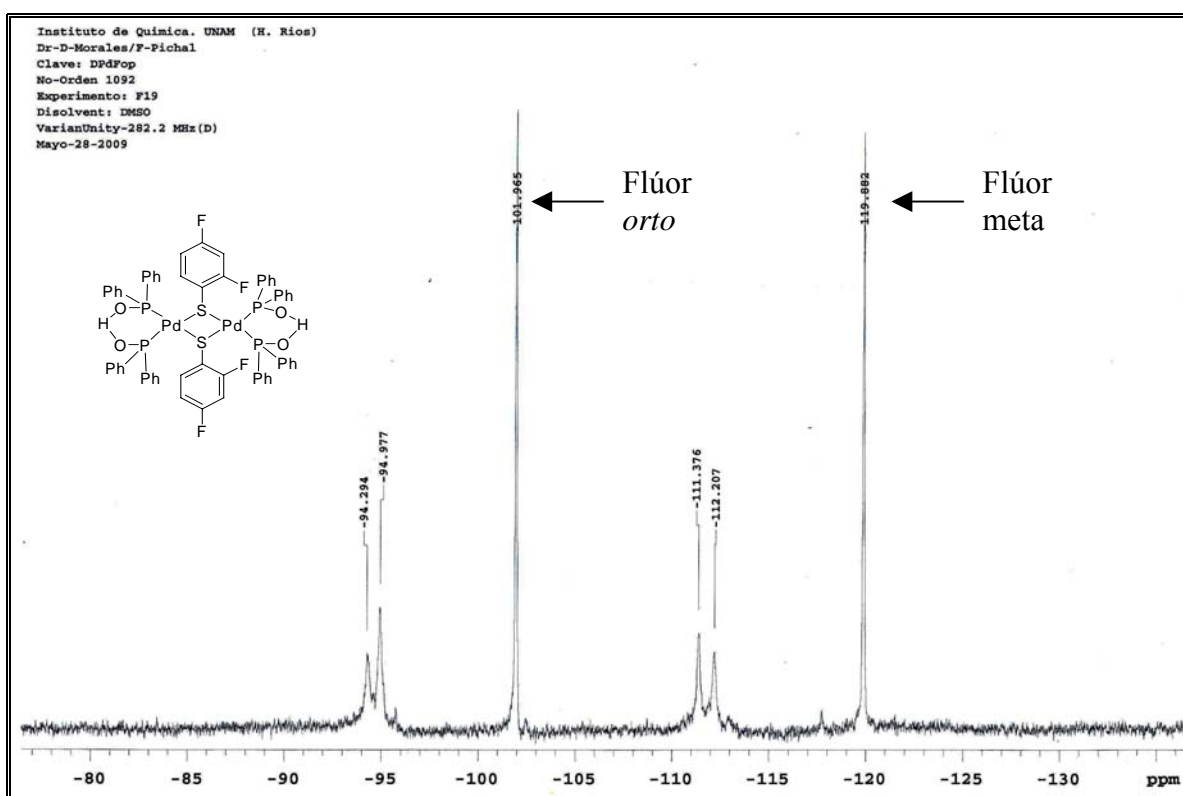


**Figura 13.** Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO a 25°C, 300 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  **(3)**



Resonancia magnética nuclear de  $^{19}F\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

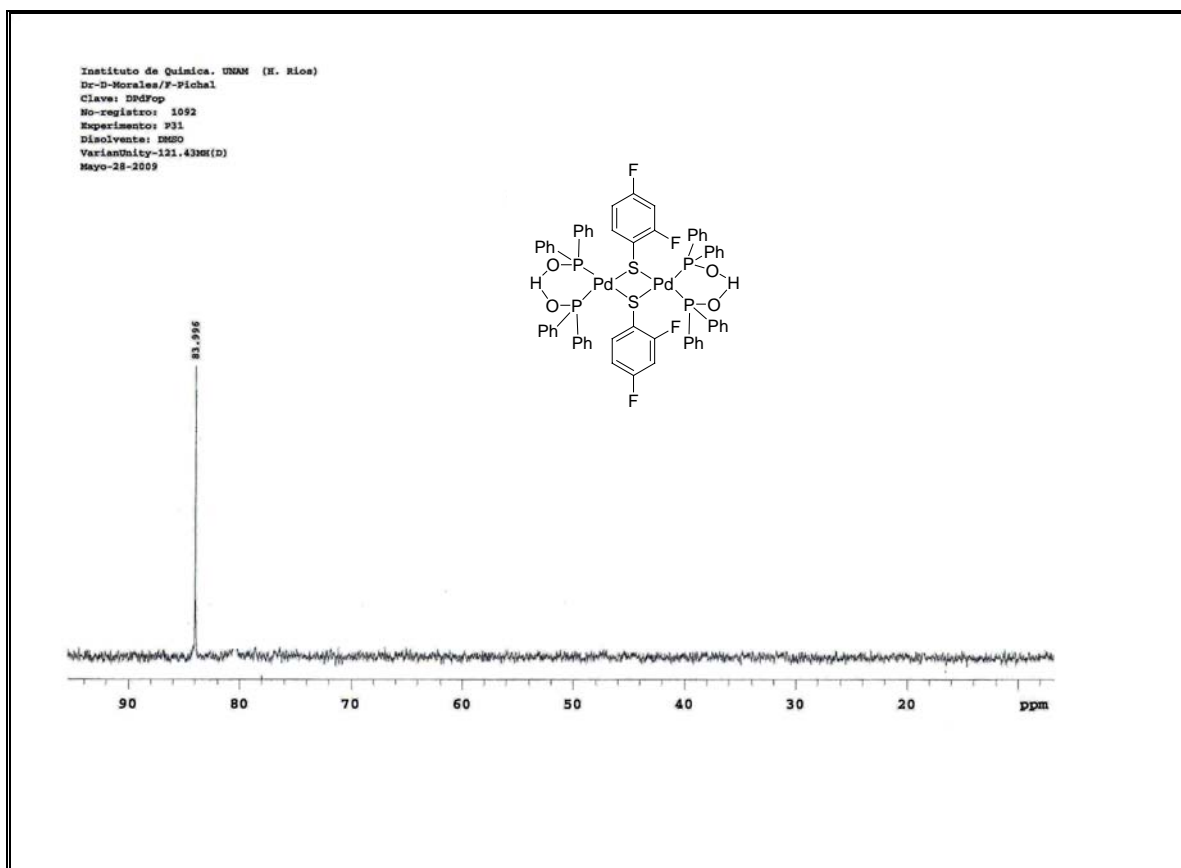
El espectro correspondiente al compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (**3**) presenta dos singuletes intensos, el primero con un  $\delta$  de -101.96 ppm propio de flúor en posición *orto* al ligante tiofenolato fluorado, el segundo singulete se presenta en un  $\delta$  de -119.88 ppm propio de los flúor en posición *para*. Asimismo se ve una serie de señales como consecuencia de la presencia de isómeros planares y no planares con configuraciones *syn* y *anti* en disolución.



**Figura 14.** Espectro de RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 282 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (**3**)

Resonancia magnética nuclear de  $^{31}P\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Es posible observar en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  para el compuesto (**3**), un singulete en 83.99 ppm, como es de esperarse para la presencia de un solo tipo de fósforo en la molécula.

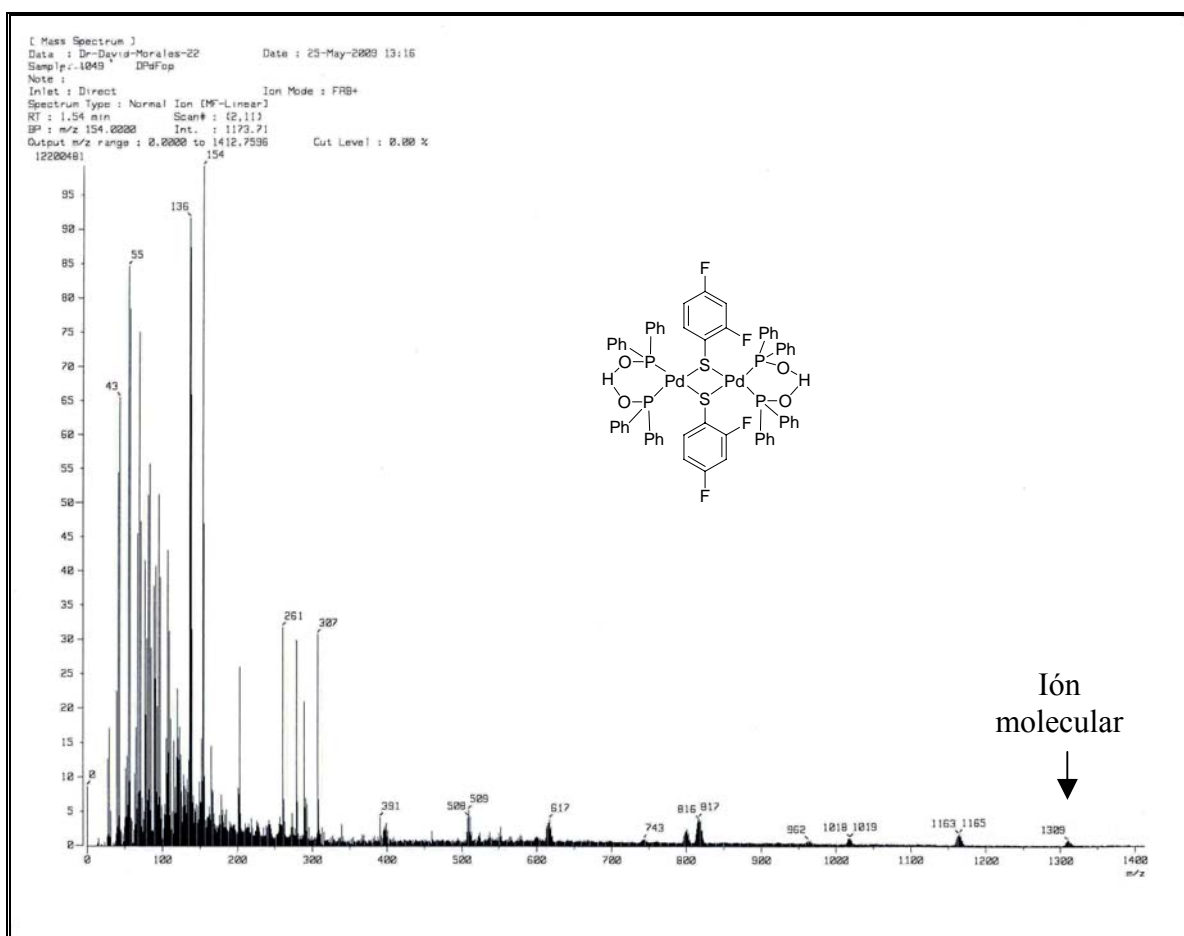


**Figura 15.** Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 121 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (**3**)

3.2.11 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> para el compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (**3**) {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Del análisis de espectrometría de masas por el método FAB<sup>+</sup> se puede percibir el ión molecular  $[M^+]$  correspondiente a la masa molecular del compuesto (**3**) en 1309 m/z

y un pico base en 154 m/z correspondiente a la pérdida de dos grupos fenilo. En la tabla 10 se muestran los fragmentos representativos con su respectiva relación m/z.



**Figura 16.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)

**Tabla 10.** Fragmentos selectos del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)

Fragmento	Relación m/z
$[[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2]^+$	1309
$[[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_4(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F})]^+$	1165
$[[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_3]^+$	1019
$[[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2]^+$	817
$[\text{PdPh}_2]^+$	261
$[\text{Ph}_2]^+$	154

3.2.12 Difracción de Rayos-X de cristal único del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**3**) {bis-μ<sub>2</sub>-[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Para el compuesto (**3**) se obtuvieron cristales con las características adecuadas para realizar el análisis cristalográfico por medio de la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. En las siguientes tablas se muestra información cristalográfica relevante sobre las características del cristal (tabla 11) y colección de datos como las distancias y ángulos de enlace más representativos (tabla 12). La estructura cristalina del dímero de Pd [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**3**) se muestra en la figura 17.

De acuerdo a la figura 16 es posible señalar que en la estructura del compuesto (**3**), cada átomo de paladio tiene dos enlaces con los átomos de azufre de los grupos tiofenolato fluorados. El análisis de los ángulos de enlace (tabla 12) prueba que este compuesto tiene una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con ángulos Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1 **95.82(5)**, C(1)-S(1)-Pd(1)#1 **102.58(16)**, O(1)-P(1)-C(7) **107.6(3)**, O(1)-P(1)-Pd(1) **118.06(17)** y distancias de enlace Pd(1)-P(1) **2.2592(14)**, Pd(1)-P(2) **2.2844(15)**, Pd(1)-S(1) **2.4213(13)**, S(1)-C(1) **1.776(5)**.

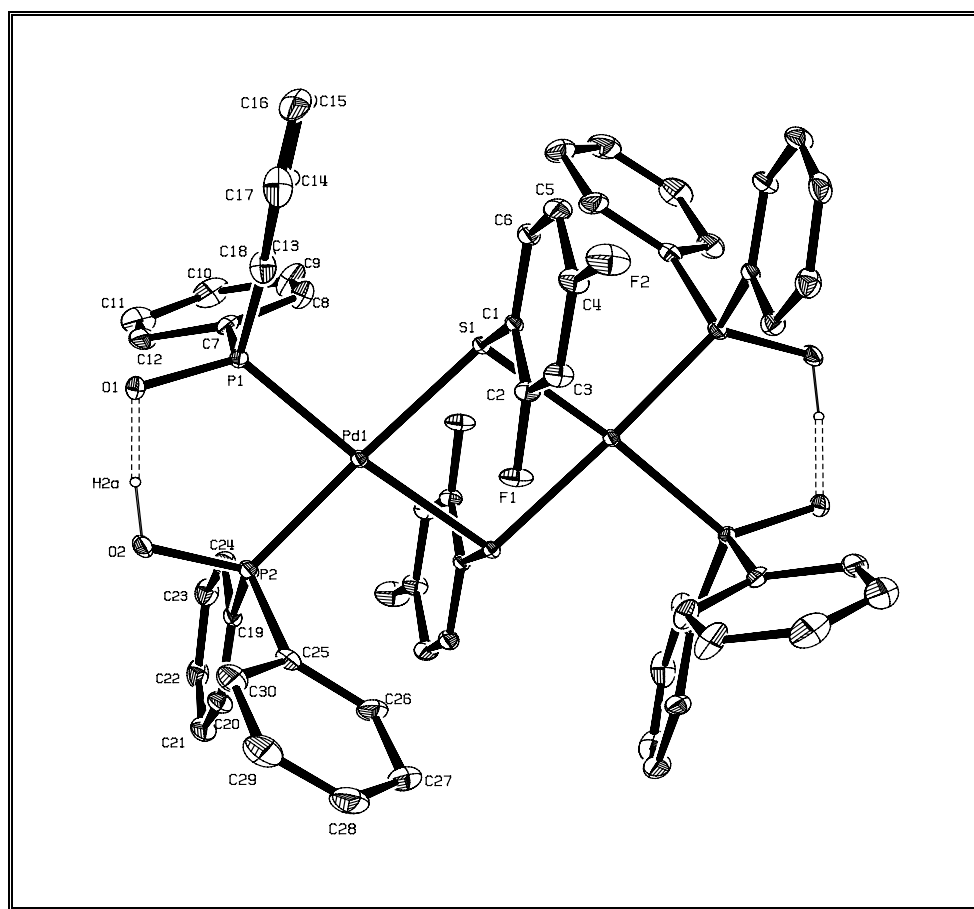
Los resultados completos de la difracción de rayos X de cristal único de este compuesto se localizan en el apéndice.

**Tabla 11.** Datos cristalográficos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (**3**)

Fórmula química	$C_{60} H_{48} F_4 O_4 P_4 Pd_2 S_2$
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Constantes de celda	
a (Å)	12.8184(18)
b (Å)	12.5256(17)
c (Å)	18.183(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 107.262 (2), 90
V (Å <sup>3</sup> )	2787.9(7)
Z	2
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1.560
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.895
F (000)	1320
Tamaño (mm)	0.124 X 0.124 X 0.058
Rango de $\theta$ (°)	1.73 a 25.43
Índice de rangos	-15 $\leq$ h $\leq$ 15, -15 $\leq$ k $\leq$ 15, -21 $\leq$ l $\leq$ 21
Reflexiones colectadas	29717
Reflexiones independientes	5139 [R (int) = 0.0886]
Corrección	Empírica
Método de refinamiento	R1= 0.0522, Rw= 1120

**Tabla 12.** Distancias y ángulos de enlace del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (**3**)

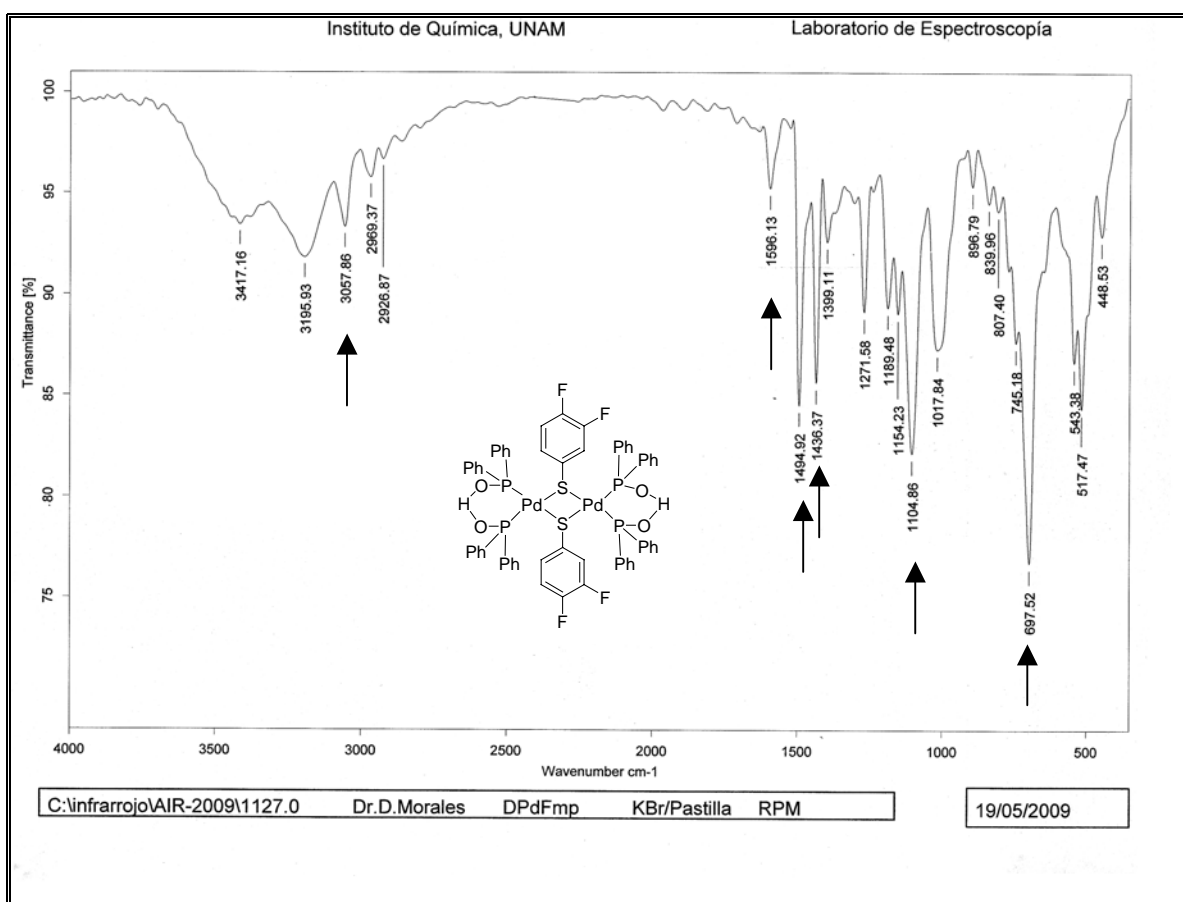
Enlace	Distancia de enlace [Å]	Angulo de enlace	[°]
Pd(1)-P(1)	2.2592(14)	C(1)-S(1)-Pd(1)#1	102.58(16)
Pd(1)-P(2)	2.2844(15)	Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1	95.82(5)
Pd(1)-S(1)	2.4213(13)	O(1)-P(1)-C(7)	107.6(3)
S(1)-C(1)	1.776(5)	O(1)-P(1)-Pd(1)	118.06(17)
P(1)-O(1)	1.538(4)	C(7)-P(1)-C(13)	107.7(3)



**Figura 17.** Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (**3**)

### 3.2.13 Espectroscopía de Infrarrojo

En la figura 18 se presenta el espectro de infrarrojo IR correspondiente del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} además en la tabla 13 se muestra la información que indica la presencia de grupos funcionales esperados.



**Figura 18.** Espectro de I.R. del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**) mediante la técnica de pastilla KBr.

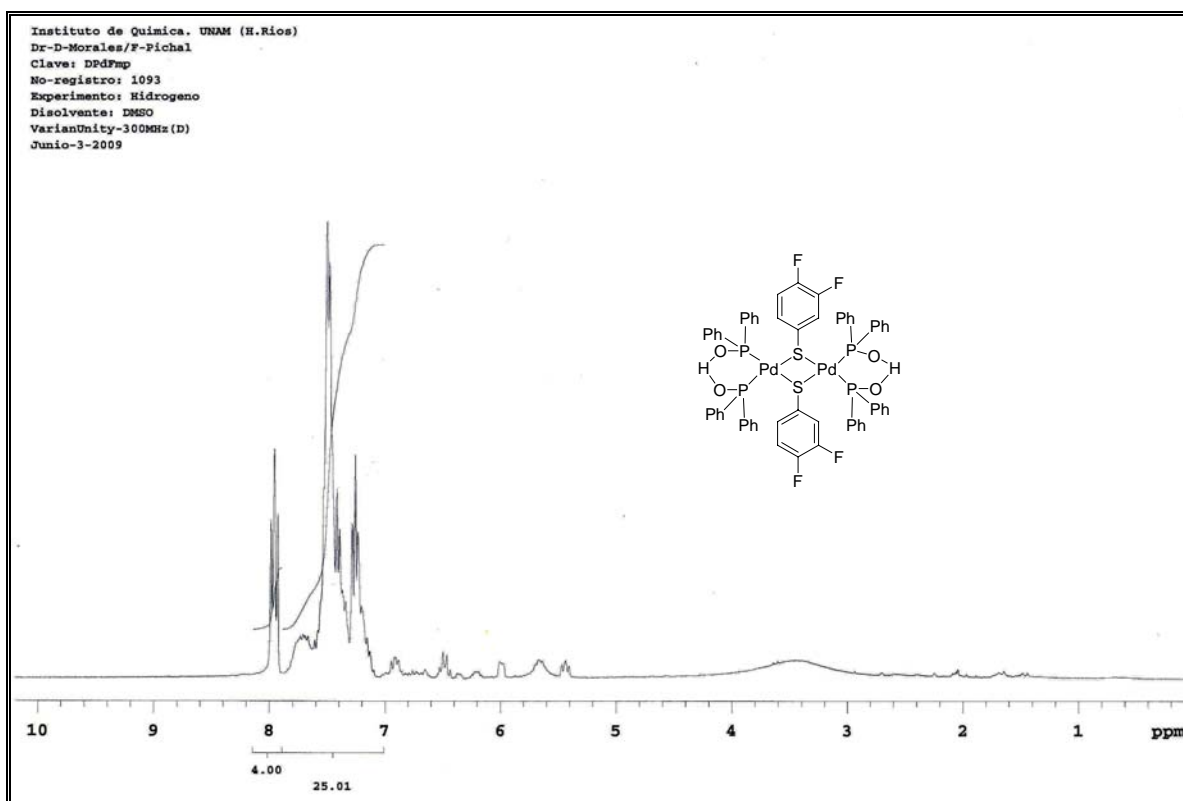
**Tabla 13.** Bandas de absorción en el I.R del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**)

Señal ( $cm^{-1}$ )	Bandas de absorción observadas en I.R
3057	Vibración C-H insaturación aromática
1596	Bandas de vibración C=C aromático
1596-2000	Sobretonos aromáticos
697	Arilo monosustituido
1494 y 1104	Bandas de vibración C-F
1436	Compuestos organofosforados

3.2.14 Resonancia magnética multinuclear ( $^1H$ ,  $^{19}F\{H\}$ ,  $^{31}P\{H\}$ ) para el compuesto **(4)**

Resonancia magnética nuclear de  $^1H$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$   
**(4)** {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio  
**(II)**}

En el espectro del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  **(4)** de igual manera que para el compuesto **(3)** se distinguen un conjunto de señales en un rango de 7.0 a 7.8 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos presentes en las fosfinas, además se observa otro grupo de señales en 8 ppm correspondiente a los protones del anillo tiofenolato fuorado.

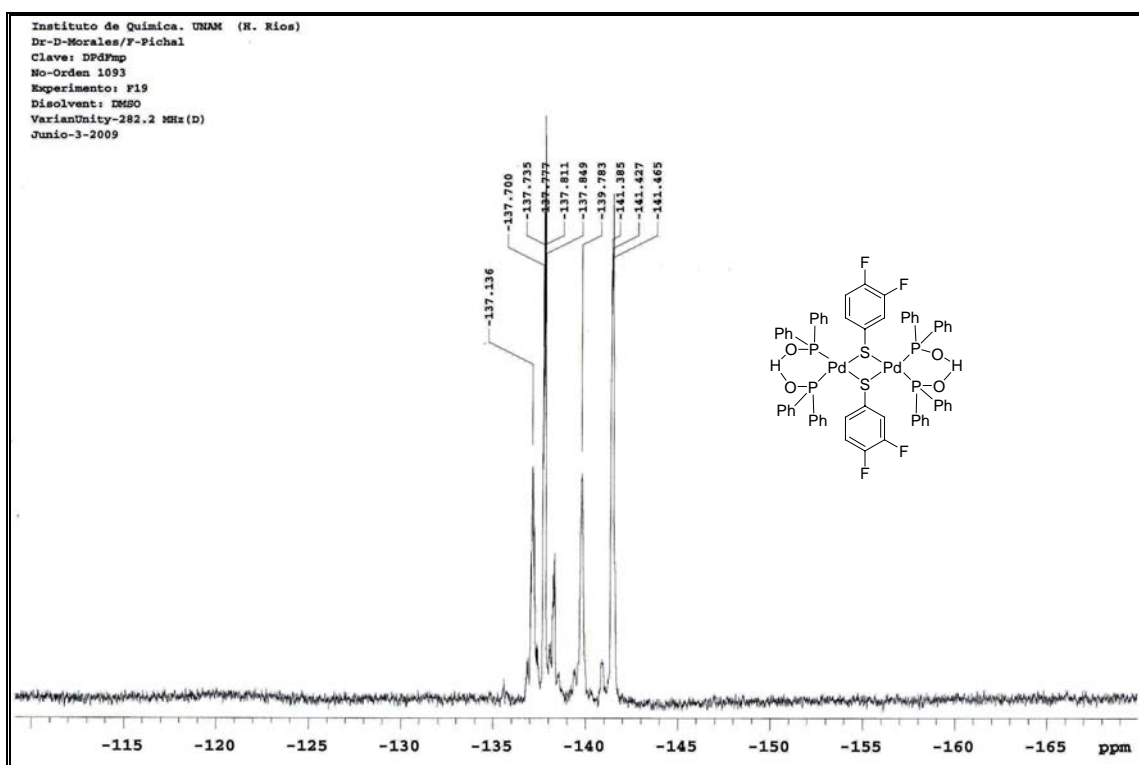


**Figura 19.** Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO a 25°C, 300 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  **(4)**



Resonancia magnética nuclear de  $^{19}F\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

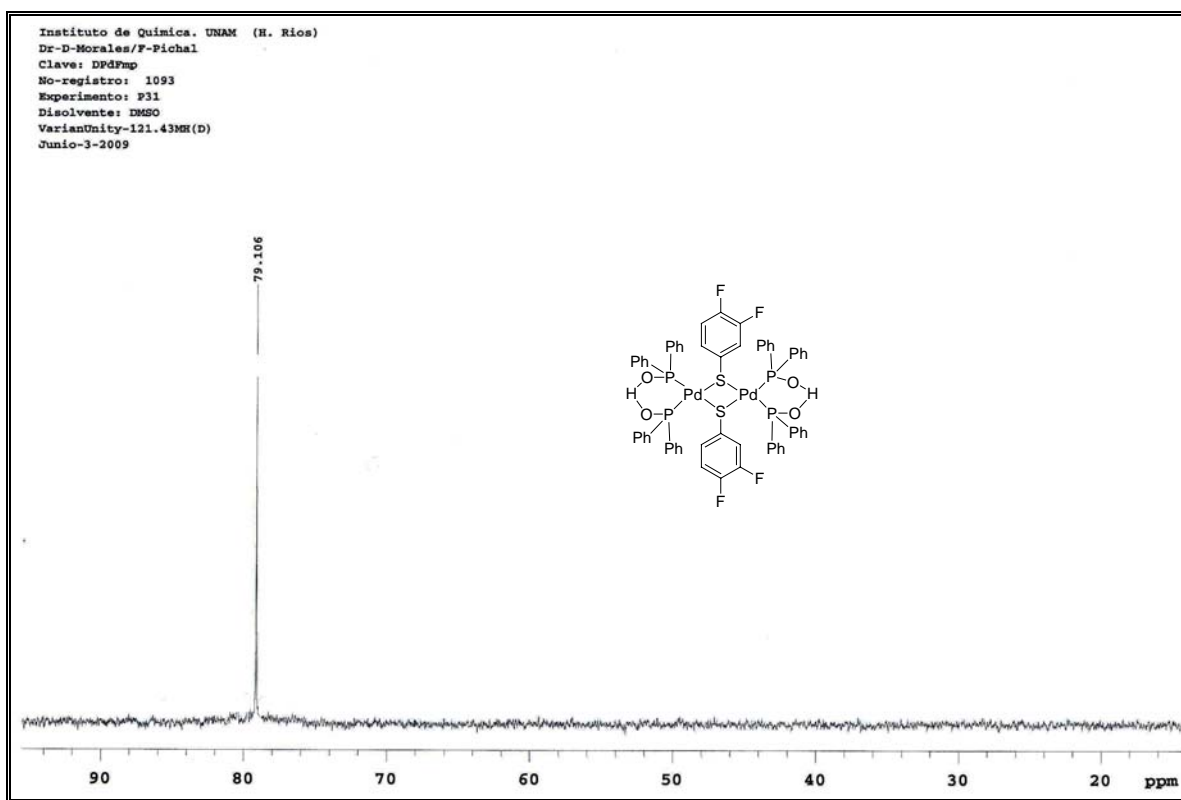
El espectro correspondiente al compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**) presenta dos singuletes intensos, el primero con un  $\delta$  de -137.7 ppm propio de flúor en posición *para* al ligante tiofenolato fluorado, el segundo singulete se presenta en un  $\delta$  de -141.38 ppm propio de los flúor en posición *meta*. De igual manera que en análogo *orto-para* se presenta una serie de señales como consecuencia de la presencia de isómeros planares y no planares con configuraciones *syn* y *anti* en disolución.



**Figura 20.** Espectro de RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 282 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**)

Resonancia magnética nuclear de  $^{31}P\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

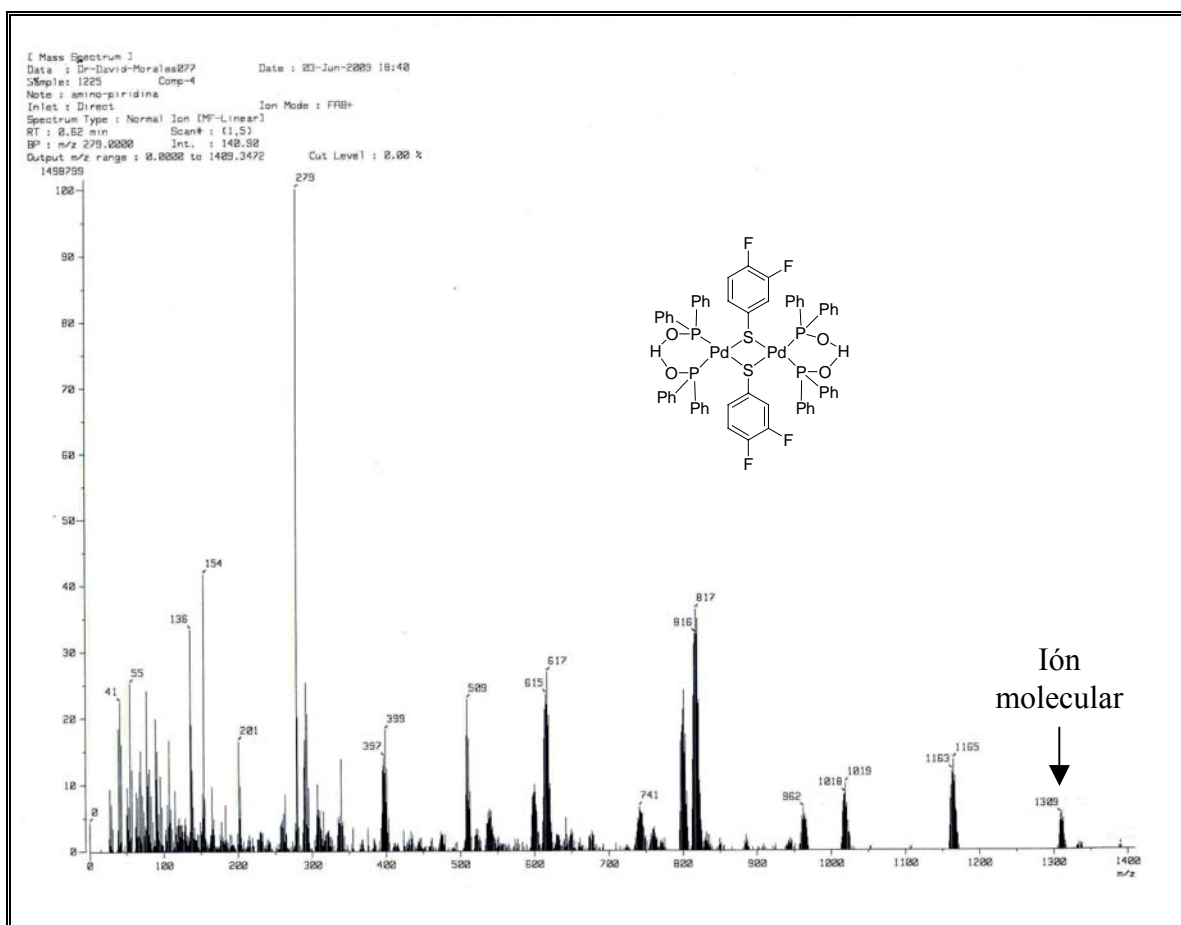
Es posible observar en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  para el compuesto (**4**), un singulete en 79.1 ppm, como es de esperarse para la presencia de un solo tipo de fósforo en la molécula.



**Figura 21.** Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 121 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**)

3.2.15 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> para el compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Del análisis de espectrometría de masas por el método FAB<sup>+</sup> se puede percibir una gran similitud con el compuesto (**3**) aquí de igual manera el ión molecular  $[M^+]$  correspondiente a la masa molecular del compuesto (**4**) en 1309 m/z y un pico base en 279 m/z correspondiente a la pérdida de  $[(H\cdots OPPh_3)]^+$ . En la tabla 14 se anexan algunos de los fragmentos más representativos e identificados con su respectiva relación m/z.



**Figura 22.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (4)

**Tabla 14.** Fragmentos selectos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (4)

Fragmento	Relación m/z
$[[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2]^+$	1309
$[[Pd(H\cdots OPPh_2)_4(\mu-SC_6H_3-2,4-F)]]^+$	1165
$[[Pd(H\cdots OPPh_2)_3]^+$	1019
$[[Pd(H\cdots OPPh_2)_2]^+$	817
$[(H\cdots OPPh_3)]^+$	279
$[Ph_2]^+$	154

3.2.16 Difracción de Rayos-X de cristal único del compuesto [Pd(H...OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**4**) {bis-μ<sub>2</sub>-[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}]

Para este compuesto (**4**) se obtuvieron cristales con las características adecuadas para realizar el análisis cristalográfico por medio de la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. En las siguientes tablas se muestra información cristalográfica relevante sobre las características del cristal (tabla 15) y colección de datos como las distancias y ángulos de enlace más representativos (tabla 16). La estructura cristalina del dímero de Pd [Pd(H...OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**4**) se muestra en la figura 23.

De acuerdo a la figura 23 es posible señalar que en la estructura del compuesto (**4**), cada átomo de paladio tiene dos enlaces con los átomos de azufre de los grupos tiofenolatofluorafos. El análisis de los ángulos de enlace (tabla 16) prueba que este compuesto tiene una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con ángulos Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1 **85.67(2)**, P(1)-S(1)-Pd(1)#1 **169.48(3)**, O(1)-P(1)-C(7) **105.94(12)**, O(1)-P(1)-Pd(1) **113.55(8)** y distancias de enlace Pd(1)-P(1) **2.2735(8)**, Pd(1)-P(2) **2.2644(8)**, Pd(1)-S(1) **2.3990(7)**, S(1)-C(1) **1.813(3)**.

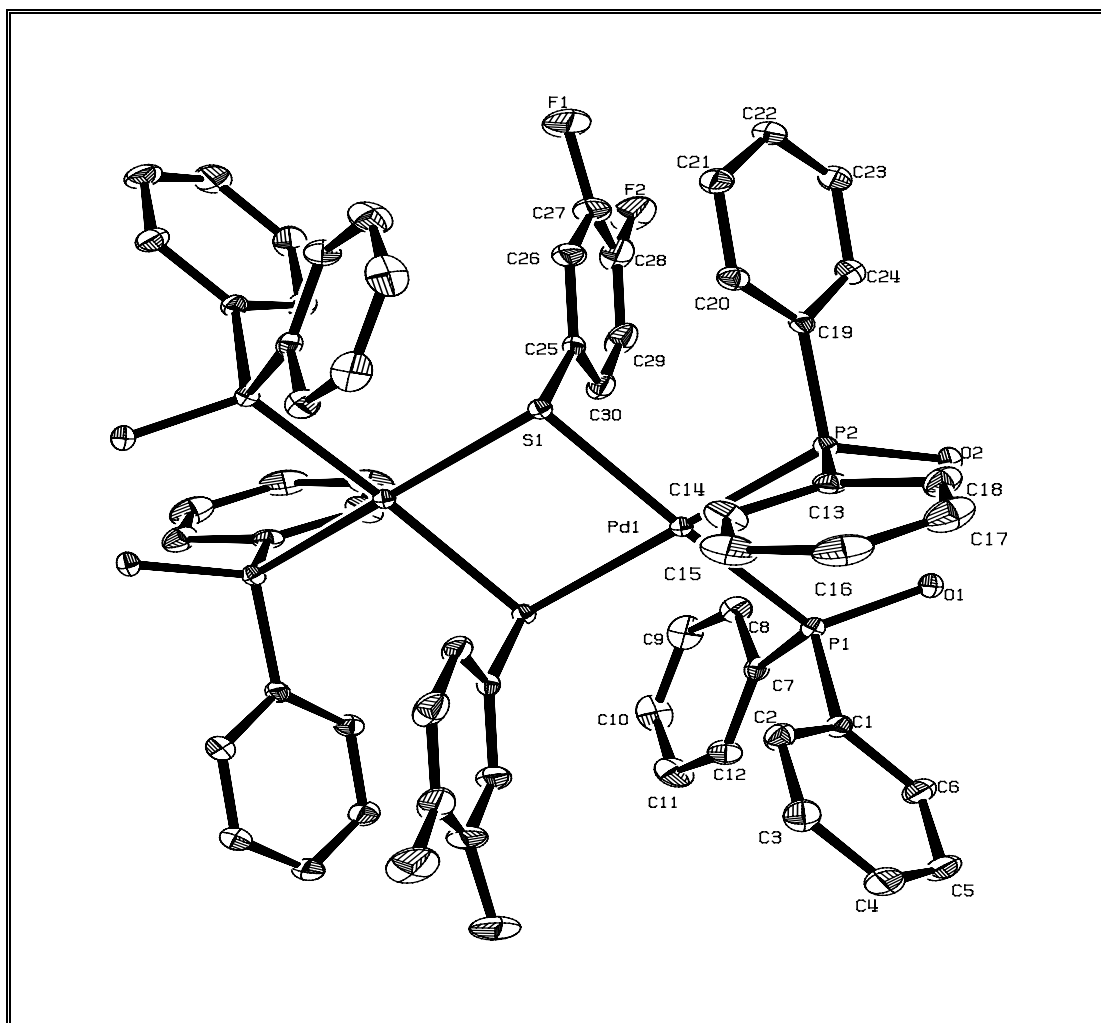
Los resultados completos de la difracción de rayos X de cristal único de este compuesto se localizan en el apéndice.

**Tabla 15.** Datos cristalográficos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**)

Fórmula química	$C_{60} H_{48} F_4 O_4 P_4 Pd_2 S_2$
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Constantes de celda	
a (Å)	26.301(2)
b (Å)	9.8559(8)
c (Å)	23.7700(19)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 102.719 (10), 90
V (Å <sup>3</sup> )	6010.4(8)
Z	1
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1.539
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	0.922
F (000)	2800
Tamaño (mm)	0.34 x 0.18 x 0.09
Rango de $\theta$ (°)	2.09 a 25.36
Índice de rangos	-31 $\leq h \leq$ 31, -11 $\leq k \leq$ 11, -28 $\leq l \leq$ 28
Reflexiones colectadas	24193
Reflexiones independientes	5495 [R (int) = 0.0436]
Corrección	Empírica
Método de refinamiento	R1= 0.0307, Rw= 0.0676

**Tabla 16.** Distancias y ángulos de enlace del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**)

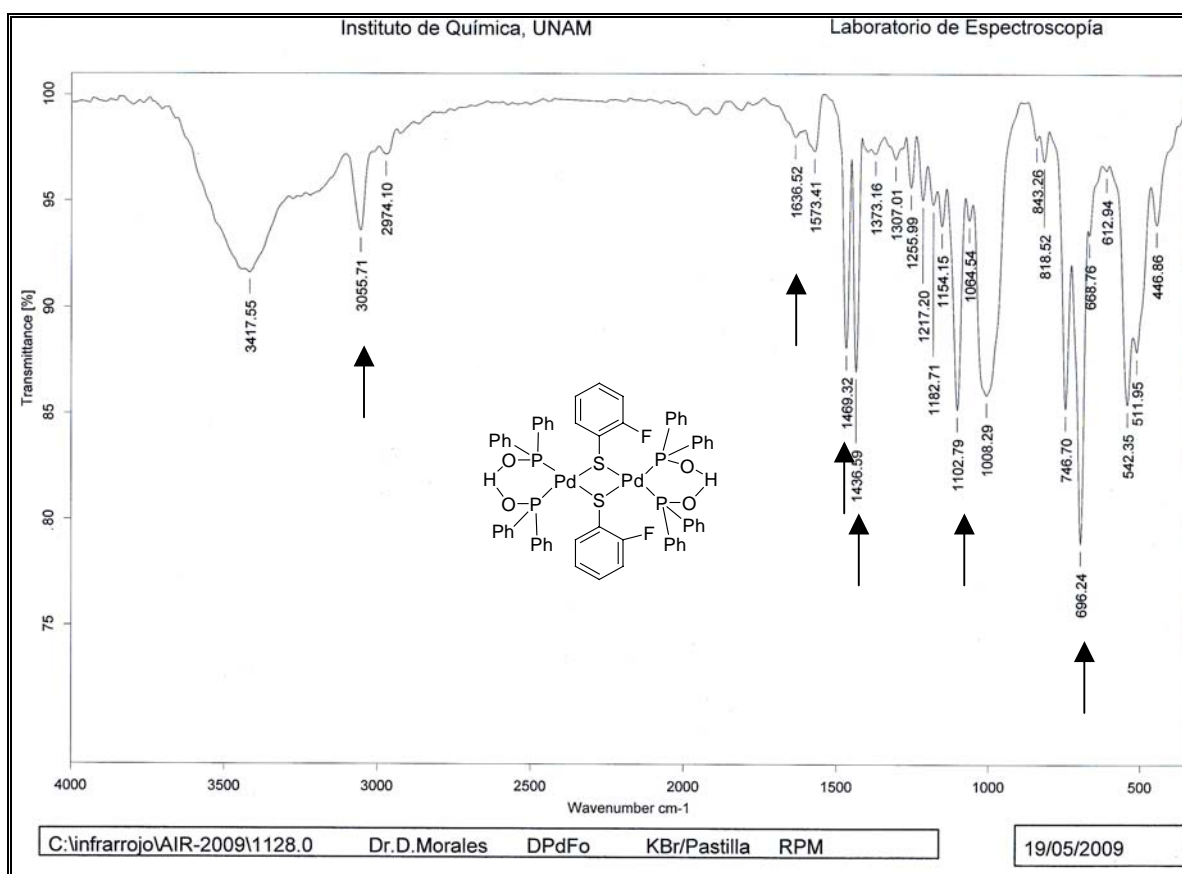
Enlace	Distancia de enlace [Å]	Angulo de enlace	[°]
Pd(1)-P(1)	2.2735(8)	P(1)-S(1)-Pd(1)#1	169.48(3)
Pd(1)-P(2)	2.2644(8)	Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1	85.67(2)
Pd(1)-S(1)	2.3990(7)	O(1)-P(1)-C(7)	105.94(12)
S(1)-C(1)	1.813(3)	O(1)-P(1)-Pd(1)	113.55(8)
P(1)-O(1)	1.5648(19)	C(25)-S(1)-Pd(1)	99.30(10)



**Figura 23.** Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (**4**)

### 3.2.17 Espectroscopía de Infrarrojo

En la figura 24 se presenta el espectro de infrarrojo IR correspondiente del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (**5**) {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} asimismo en la tabla 17 se anexa información sobresaliente que indica la presencia de grupos funcionales en la molécula.



**Figura 24.** Espectro de I.R. del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (5) mediante la técnica de pastilla KBr.

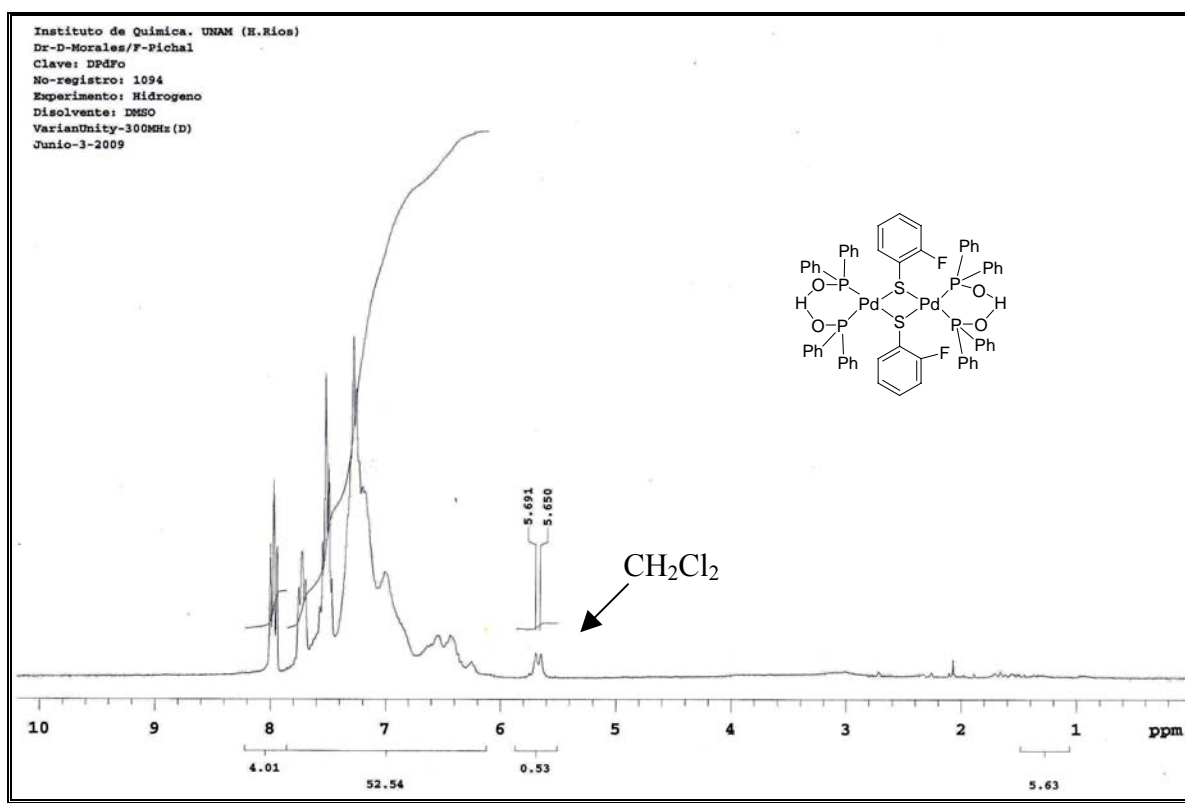
**Tabla 17.** Bandas de absorción en el I.R del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (5)

Señal ( $cm^{-1}$ )	Bandas de absorción observadas en I.R
3055	Vibración C-H insaturación aromática
1573	Bandas de vibración C=C aromático
1636-2000	Sobretonos aromáticos
696	Arilo monosustituido
1469 y 1102	Bandas de vibración C-F
1436	Compuestos organofosforados

3.2.18 Resonancia magnética multinuclear ( $^1H$ ,  $^{19}F\{H\}$ ,  $^{31}P\{H\}$ ) para el compuesto **(5)**

Resonancia magnética nuclear de  $^1H$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  **(5)** {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En el espectro del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  **(5)** se pueden distinguir un conjunto de señales en un rango de 6.8 a 7.8 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos presentes en las fosfinas, además se observa otro grupo de señales en 8.0 ppm correspondiente a los protones del anillo tiofenolato fluorado.



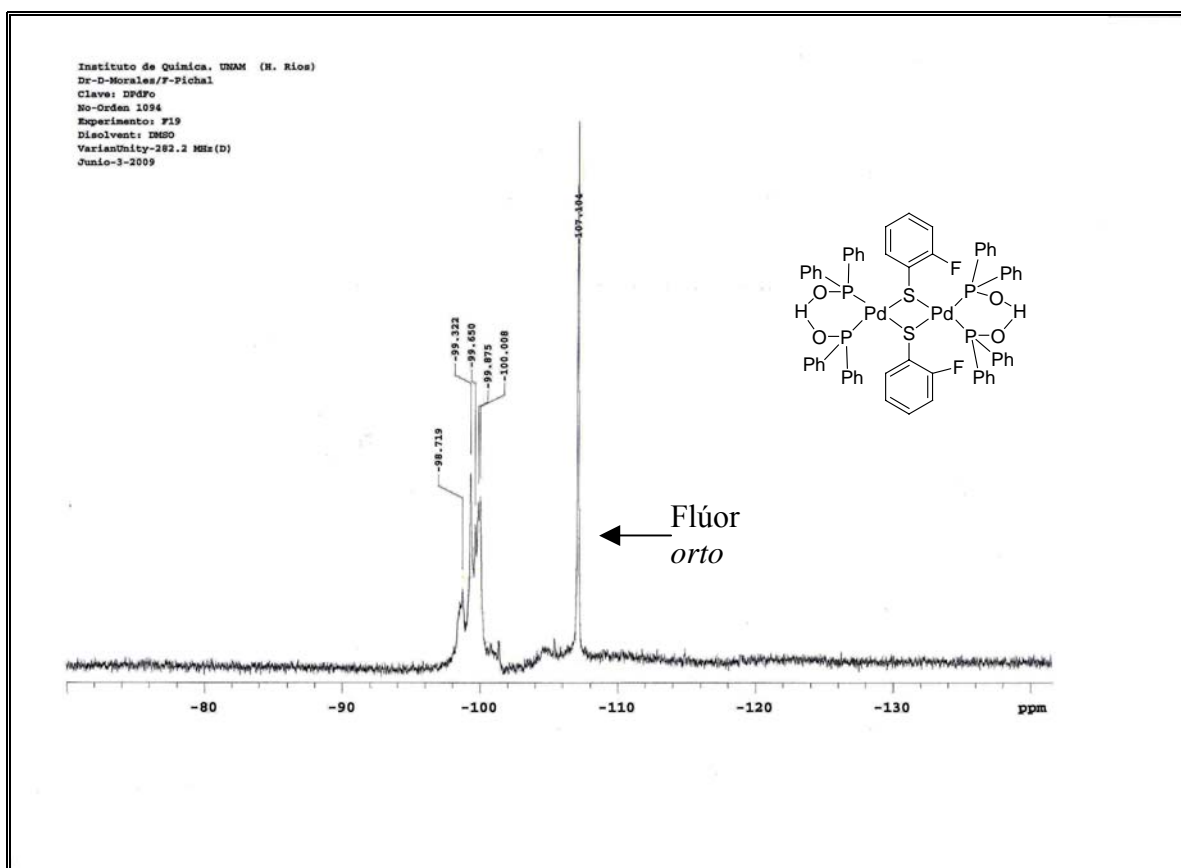
**Figura 25.** Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO a 25°C, 300 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  **(5)**

Resonancia magnética nuclear de  $^{19}F\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

El espectro correspondiente al compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  **(5)** presenta un singlete intenso, con un  $\delta$  de -107.1 ppm propio de flúor en posición *orto*



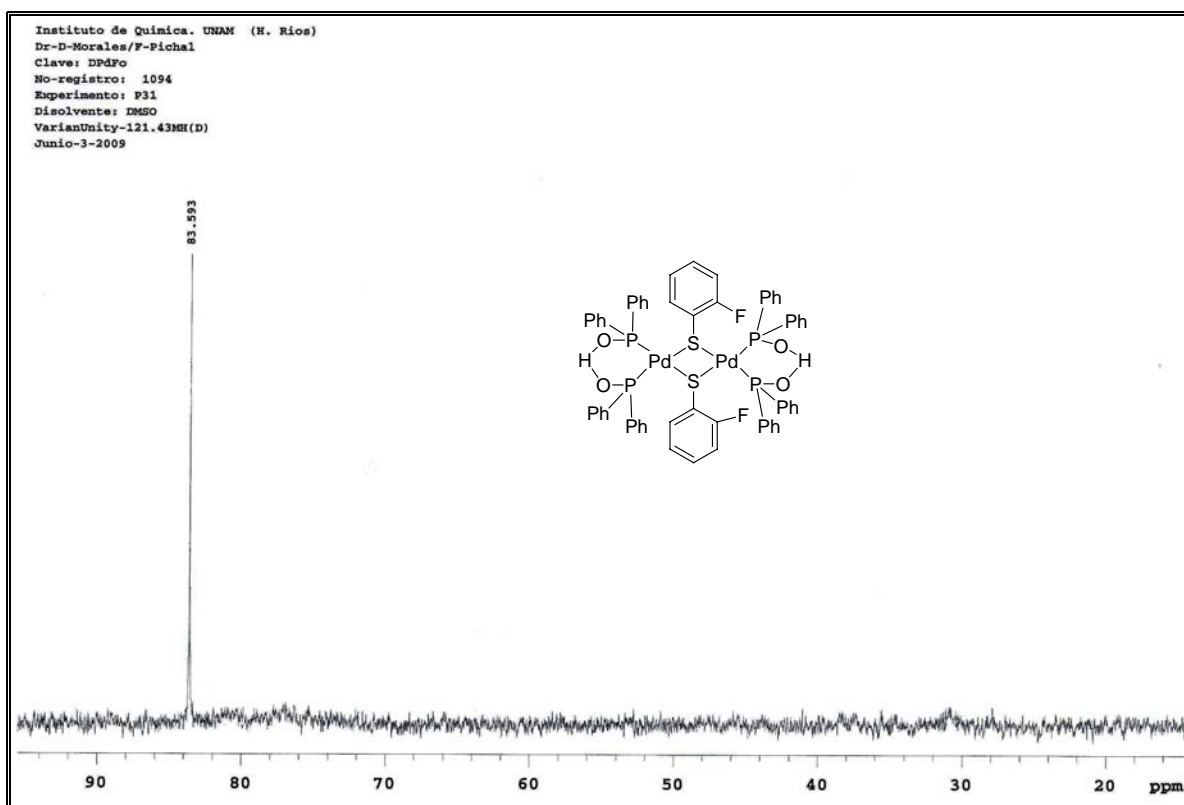
al ligante tiofenolato fluorado. De igual manera que sus análogos *fluorados* (compuestos 1,2,3 y 4) se presenta una serie de señales como consecuencia de la presencia de isómeros planares y no planares con configuraciones *syn* y *anti* en disolución.



**Figura 26.** Espectro de RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 282 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (**5**)

Resonancia magnética nuclear de  $^{31}P\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

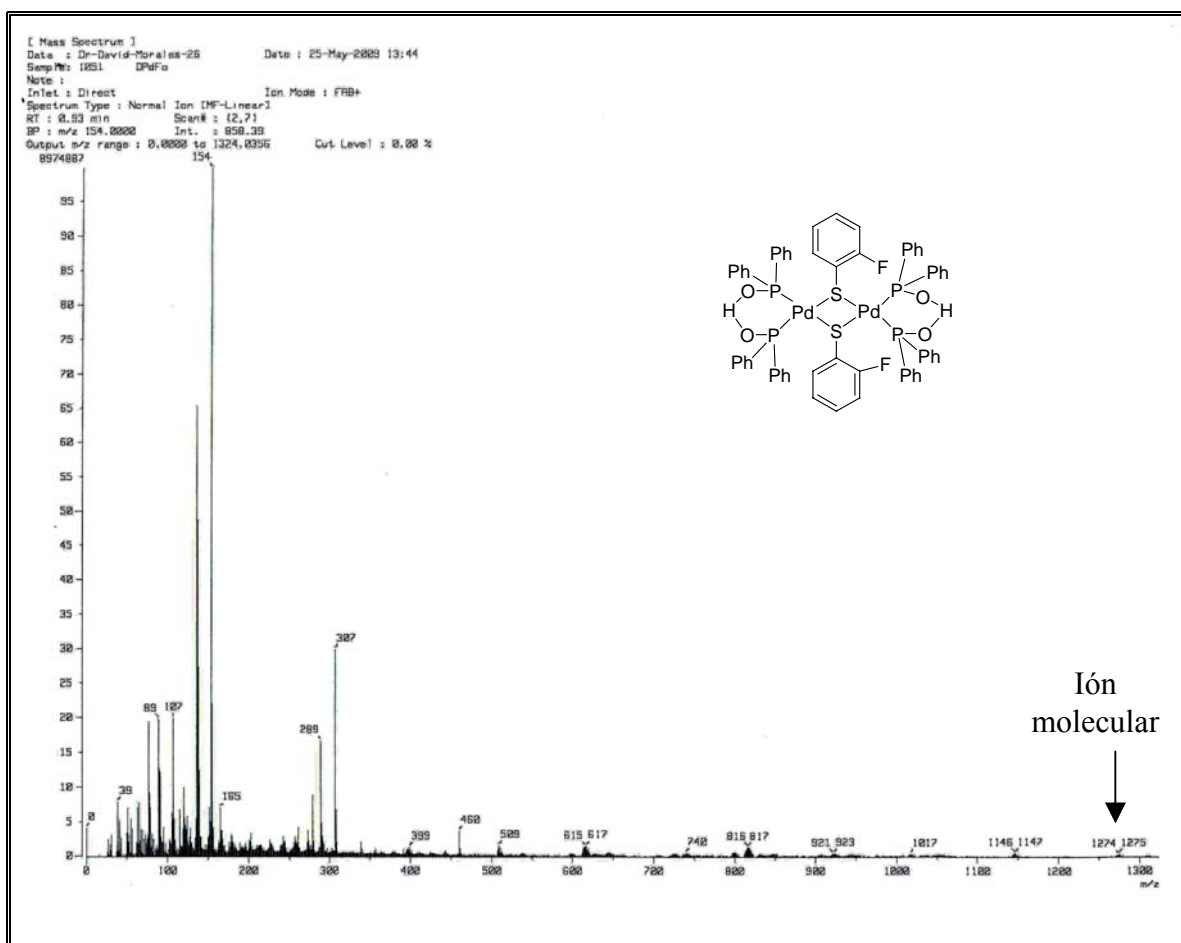
Es posible observar en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  para el compuesto (**5**), un singulete en 79.1 ppm, como es de esperarse para la presencia de un solo tipo de fósforo en la molécula.



**Figura 27.** Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 121 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (**5**)

3.2.19 Espectrometría de masas  $FAB^+$  para el compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (**5**) {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Del análisis de espectrometría de masas por el método  $FAB^+$  se puede percibir aquí de igual manera el ión molecular  $[M^+]$  correspondiente a la masa molecular del compuesto (**5**) en 1275 m/z y un pico base en 154 m/z correspondiente a la pérdida de dos grupos fenilo. En la tabla 18 se muestran los fragmentos selectos identificados con su respectiva relación m/z.



**Figura 28.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (5)

**Tabla 18.** Fragmentos selectos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (5)

Fragmento	Relación m/z
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2]^+$	1275
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_4(\mu-SC_6H_4-2-F)]]^+$	1147
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_3(\mu-SC_6H_4-2-F)]]^+$	1017
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_2]^+$	817
$[Ph_2]^+$	154

3.2.20 Difracción de Rayos-X de cristal único del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)]<sub>2</sub> (**5**) {bis-μ<sub>2</sub>-[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Para el compuesto (**5**) también se obtuvieron cristales con las características adecuadas para realizar el análisis cristalográfico por medio de la técnica de difracción de rayos-X de monocristal. En las siguientes tablas se muestra información cristalográfica relevante sobre las características del cristal (tabla 19) y colección de datos como las distancias y ángulos de enlace más representativos (tabla 20). La estructura cristalina del dímero de Pd [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-F)]<sub>2</sub> (**5**) se muestra en la figura 29.

De acuerdo a la figura 28 es posible señalar que en la estructura del compuesto (**5**), cada átomo de paladio tiene dos enlaces con los átomos de azufre de los grupos tiofenolatofluorafos. El análisis de los ángulos de enlace (tabla 20) prueba que este compuesto tiene una geometría cuadrada ligeramente distorsionada con ángulos Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1 **174.37(3)**, P(1)-Pd(1)-P(2) **87.71(4)**, O(1)-P(1)-C(7) **104.04(16)**, O(1)-P(1)-Pd(1) **115.90(11)** y distancias de enlace Pd(1)-P(1) **2.2695(10)**, Pd(1)-P(2) **2.2805(10)**, Pd(1)-S(1) **2.4259(9)**, S(1)-C(1) **1.774(4)**.

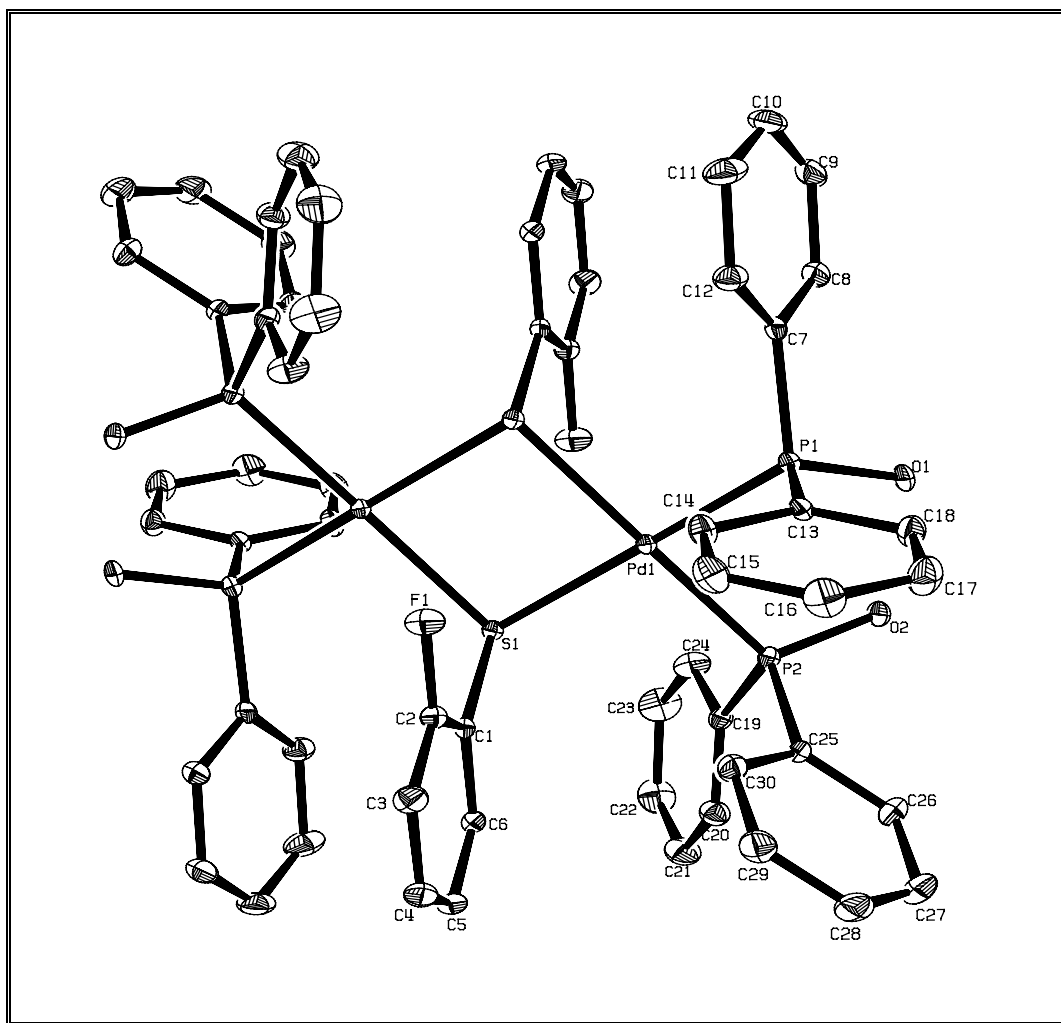
Los resultados completos de la difracción de rayos X de cristal único de este compuesto se localizan en el apéndice.

**Tabla 19.** Datos cristalográficos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (**5**)

Fórmula química	$C_{62} H_{50} C_{16} F_2 O_4 P_4 Pd_2 S_2$
Temperatura (K)	298(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
Constantes de celda	
a (Å)	14.8732(16)
b (Å)	15.1903(16)
c (Å)	15.6956(17)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	90, 113.40 (2), 90
V (Å <sup>3</sup> )	3254.3(6)
Z	2
Densidad (mg/m <sup>3</sup> )	1.542
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.012
F (000)	1516
Tamaño (mm)	0.38 x 0.23 x 0.05
Rango de $\theta$ (°)	1.60 a 25.35
Índice de rangos	-17 $\leq$ h $\leq$ 17, -18 $\leq$ k $\leq$ 18, -18 $\leq$ l $\leq$ 18
Reflexiones colectadas	26293
Reflexiones independientes	5948 [R(int) = 0.0664]
Corrección	Empírica
Método de refinamiento	R1= 0.0352, Rw= 0.0649

**Tabla 20.** Distancias y ángulos de enlace del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (**4**)

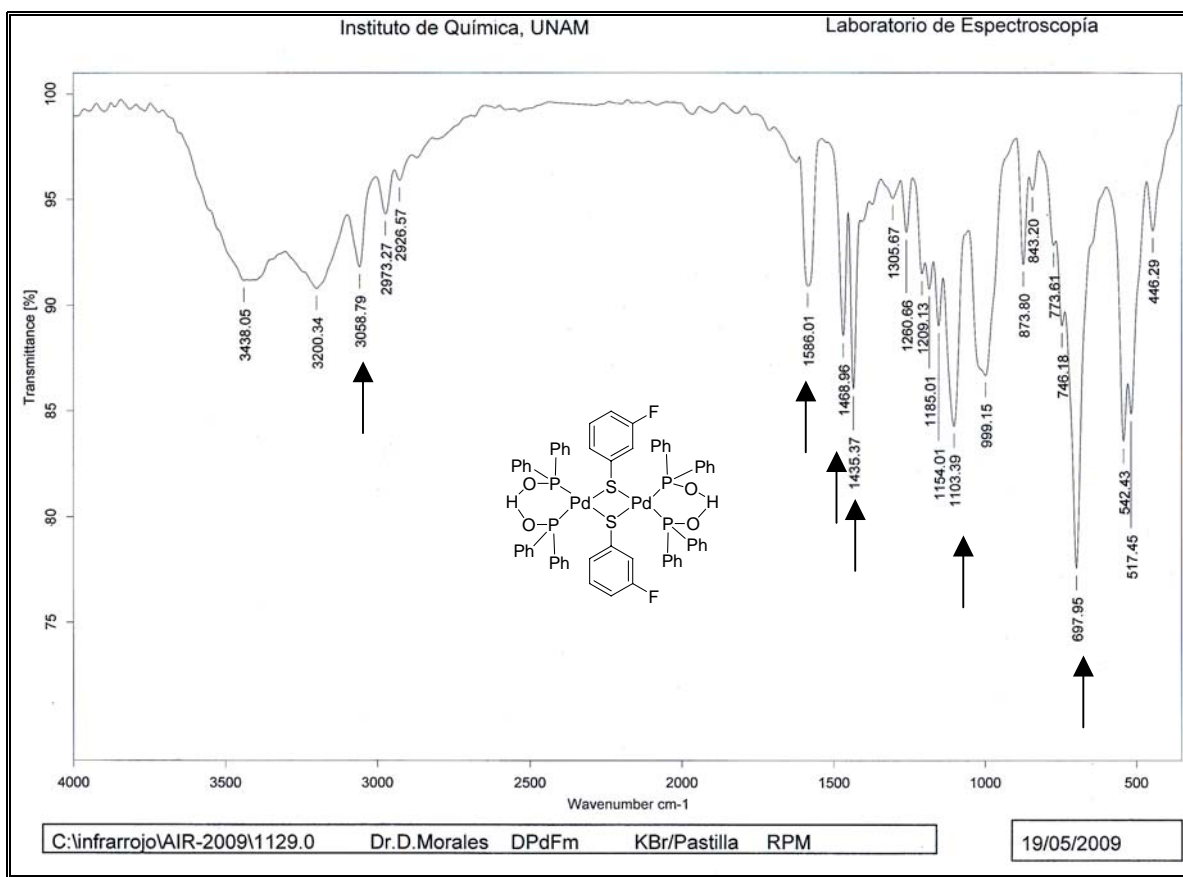
Enlace	Distancia de enlace [Å]	Angulo de enlace	[°]
Pd(1)-P(1)	2.2695(10)	P(1)-S(1)-Pd(1)#1	174.37(3)
Pd(1)-P(2)	2.2805(10)	P(1)-Pd(1)-P(2)	87.71(4)
Pd(1)-S(1)	2.4259(9)	O(1)-P(1)-C(7)	104.04(16)
S(1)-C(1)	1.774(4)	O(1)-P(1)-Pd(1)	115.90(11)
P(1)-O(1)	1.552(2)	P(2)-Pd(1)-S(1)#1	176.59(4)



**Figura 29.** Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2$  (**5**)

### 3.2.21 Espectroscopía de Infrarrojo

En la figura 30 se presenta el espectro de infrarrojo IR correspondiente del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  (**6**) {bis- $\mu_2$ -[(3-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} además en la tabla 21 se muestra información sobresaliente que indica la presencia de grupos funcionales en la molécula.



**Figura 30.** Espectro de I.R. del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  (6) mediante la técnica de pastilla KBr.

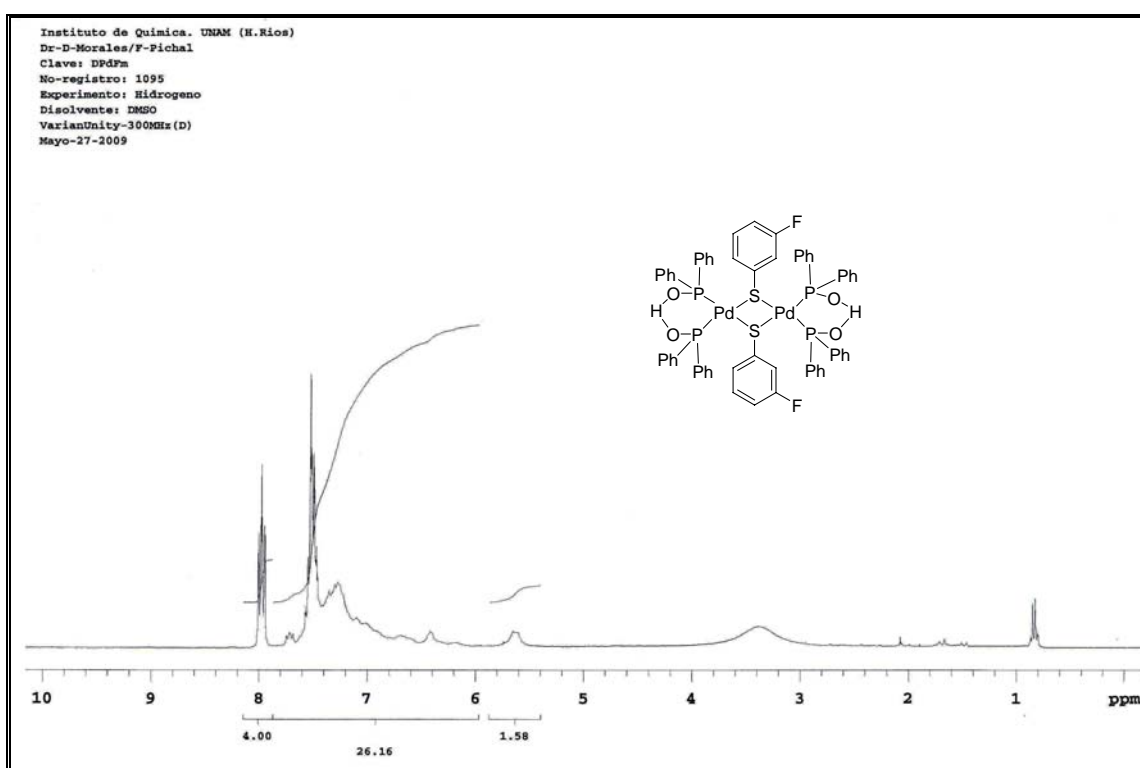
**Tabla 21.** Bandas de absorción en el I.R del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  (6)

Señal ( $cm^{-1}$ )	Bandas de absorción observadas en I.R
3058	Vibración C-H insaturación aromática
1586	Bandas de vibración C=C aromático
1586-2000	Sobretonos aromáticos
697	Arilo monosustituido
1468 y 1103	Bandas de vibración C-F
1435	Compuestos organofosforados

3.2.22 Resonancia magnética multinuclear ( $^1H$ ,  $^{19}F\{^1H\}$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ) para el compuesto **(6)**

Resonancia magnética nuclear de  $^1H$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  **(6)** {bis- $\mu_2$ -[(3-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En el espectro del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  **(6)** se pueden distinguir un conjunto de señales en un rango de 6.2 a 7.8 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos presentes en las fosfinas, además se observa otro grupo de señales en 8 ppm correspondiente a los protones del anillo tiofenolato fuorado.



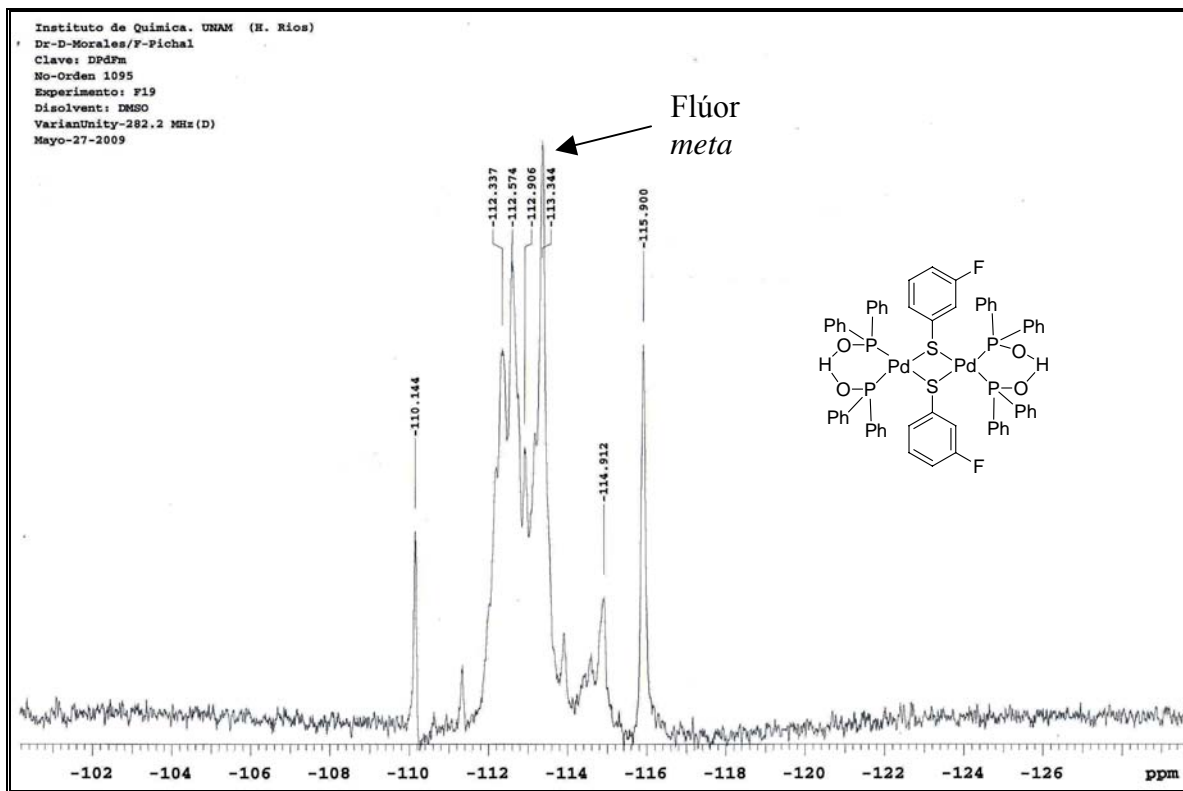
**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO a 25°C, 300 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  **(6)**

Resonancia magnética nuclear de  $^{19}F\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(3-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

El espectro correspondiente al compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  **(6)** presenta una serie de señales, sin embargo destaca un singlete intenso, con un  $\delta$  de -113.34 ppm característico de flúor en posición *meta* al ligante tiofenolato fuorado. De igual manera que sus análogos *fluorados* (compuestos 1, 2,3,4 y 5) se presenta una serie



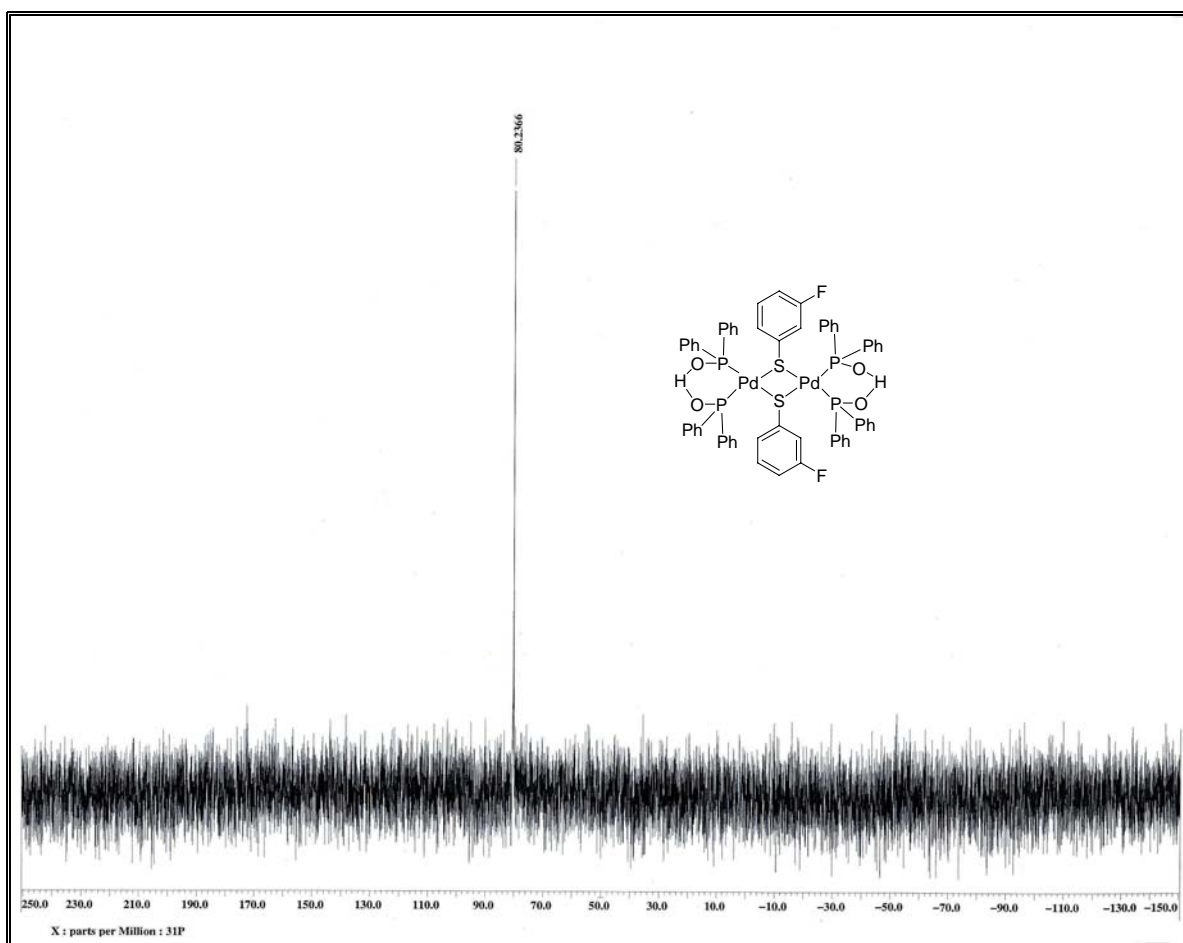
de señales como consecuencia de la presencia de isómeros planares y no planares con configuraciones *syn* y *anti* en disolución.



**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 282 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  (**6**)

Resonancia magnética nuclear de  $^{31}P\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(3-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

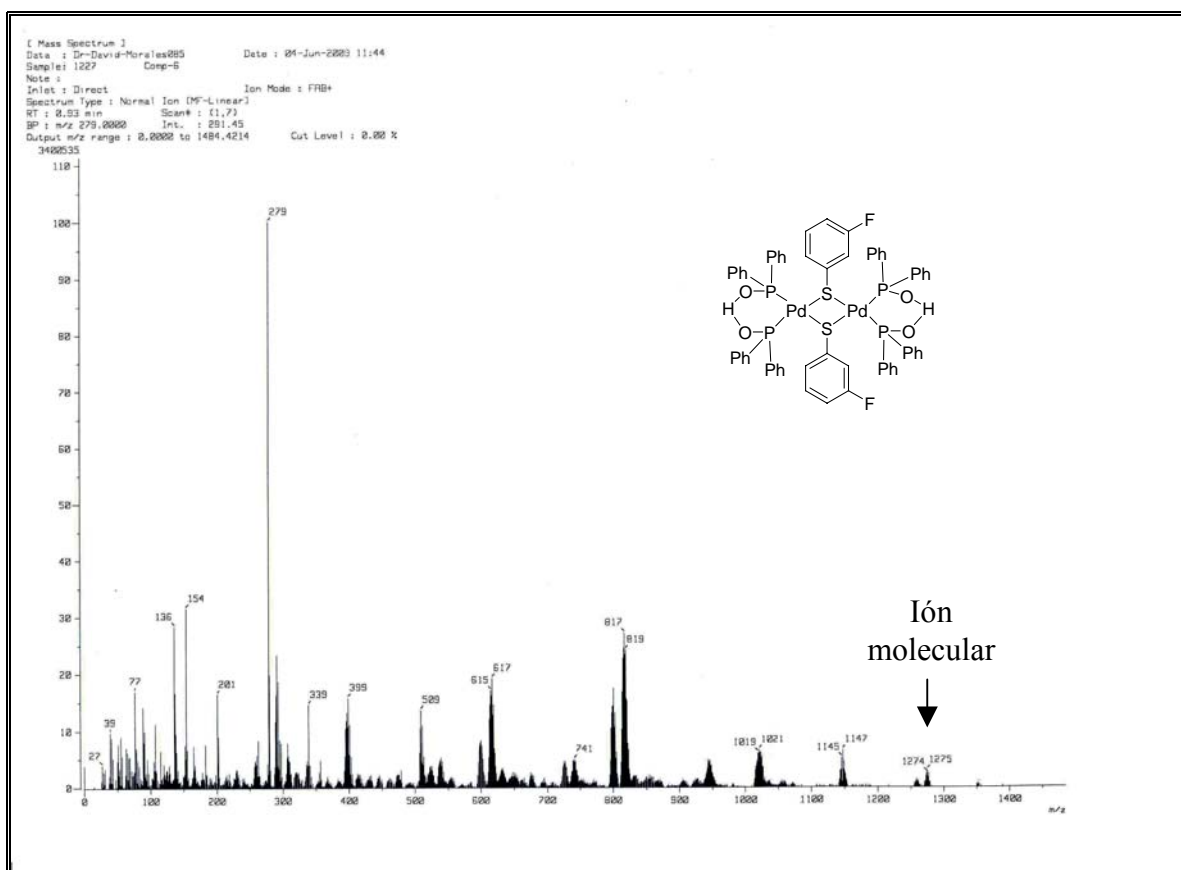
Es posible observar en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  para el compuesto (**6**), un singlete en 80.2 ppm, como es de esperarse para la presencia de un solo tipo de fósforo en la molécula.



**Figura 33.** Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 121 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  (**6**)

3.2.23 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F)]_2$  (**6**) {bis- $\mu_2$ -[(3-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Del análisis de espectrometría de masas por el método FAB<sup>+</sup> se puede percibir de igual manera el ión molecular  $[M^+]$  correspondiente a la masa molecular del compuesto (**6**) en 1275 m/z y un pico base en 279 m/z correspondiente a la pérdida de un grupo  $[(H\cdots OPPh_3)]^+$ . En la tabla 22 se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.



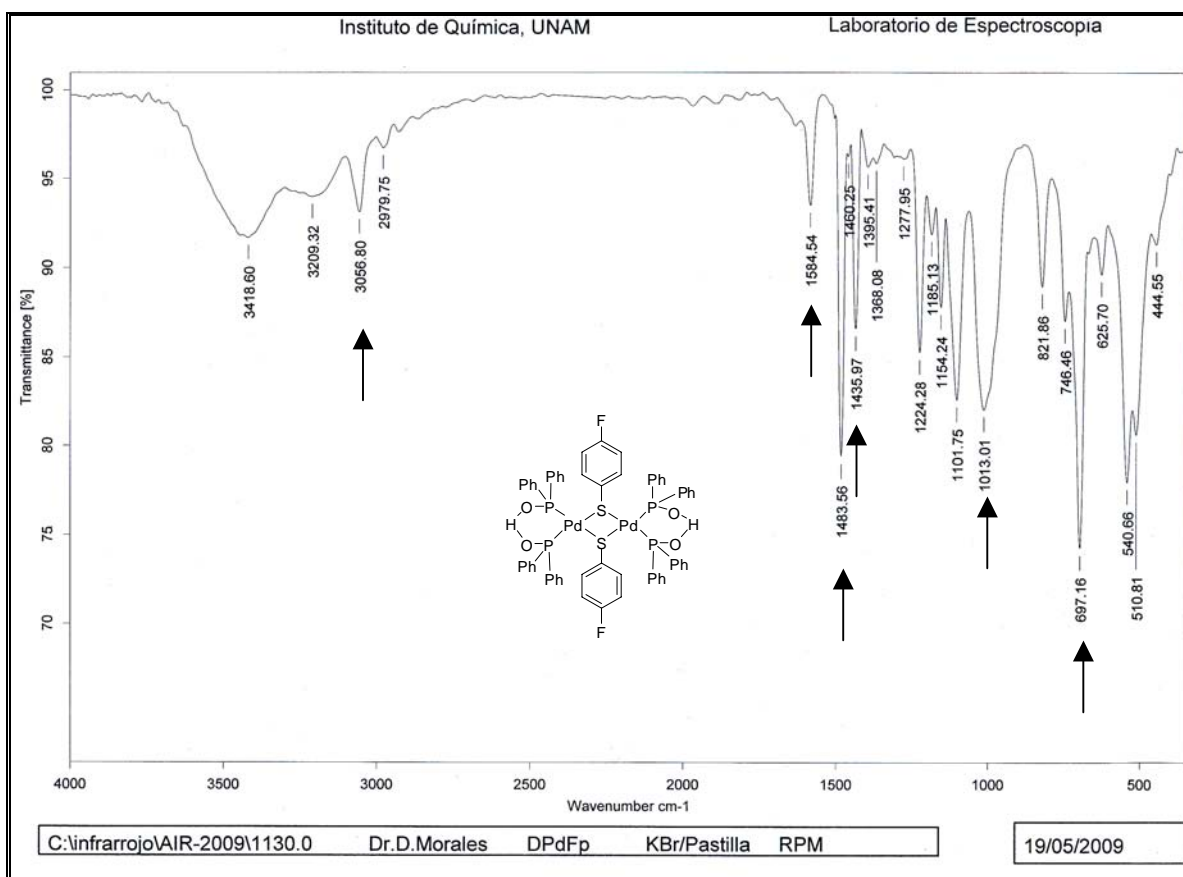
**Figura 34.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F_2)]_2$  (6)

**Tabla 22.** Fragmentos selectos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-3-F_2)]_2$  (6)

Fragmento	Relación m/z
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2]^+$	1275
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_4(\mu-SC_6H_4-2-F)]]^+$	1147
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_3(\mu-SC_6H_4-2-F)]]^+$	1019
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_2]^+$	817
$[(H\cdots OPh_3)]^+$	279
$[Ph_2]^+$	154

### 3.2.24 Espectroscopía de Infrarrojo

En la figura 35 se presenta el espectro de infrarrojo IR correspondiente del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (**7**) {bis- $\mu_2$ -[(4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} además en la tabla 23 se muestra información sobresaliente que indica la presencia de grupos funcionales en la molécula.



**Figura 35.** Espectro de I.R. del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (**7**) mediante la técnica de pastilla KBr.

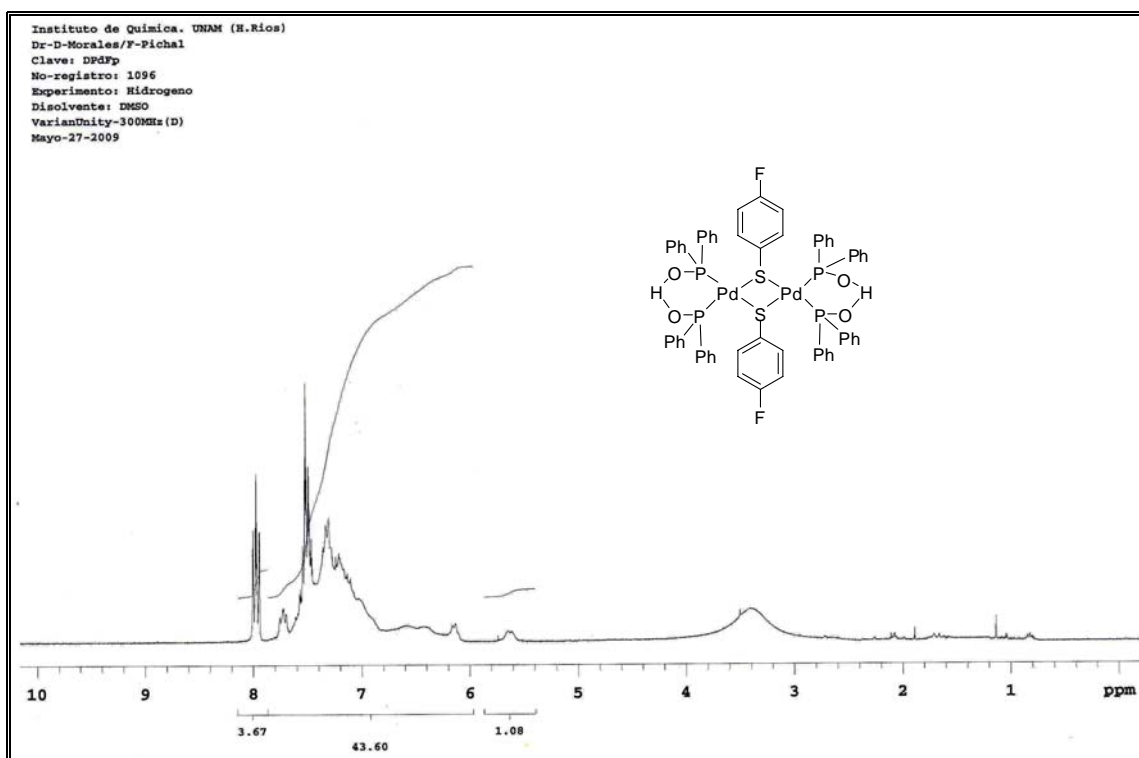
**Tabla 23.** Bandas de absorción en el I.R del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)]<sub>2</sub> (**7**)

Señal (cm <sup>-1</sup> )	Bandas de absorción observadas en I.R
3056	Vibración C-H instauración aromática
1584	Bandas de vibración C=C aromático
1584-2000	Sobretonos aromáticos
697	Arilo monosustituido
1483 y 1013	Bandas de vibración C-F

3.2.25 Resonancia magnética multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F {H}, <sup>31</sup>P {H}) para el compuesto (**7**)

Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)]<sub>2</sub> (**7**) {bis-μ<sub>2</sub>-[(4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

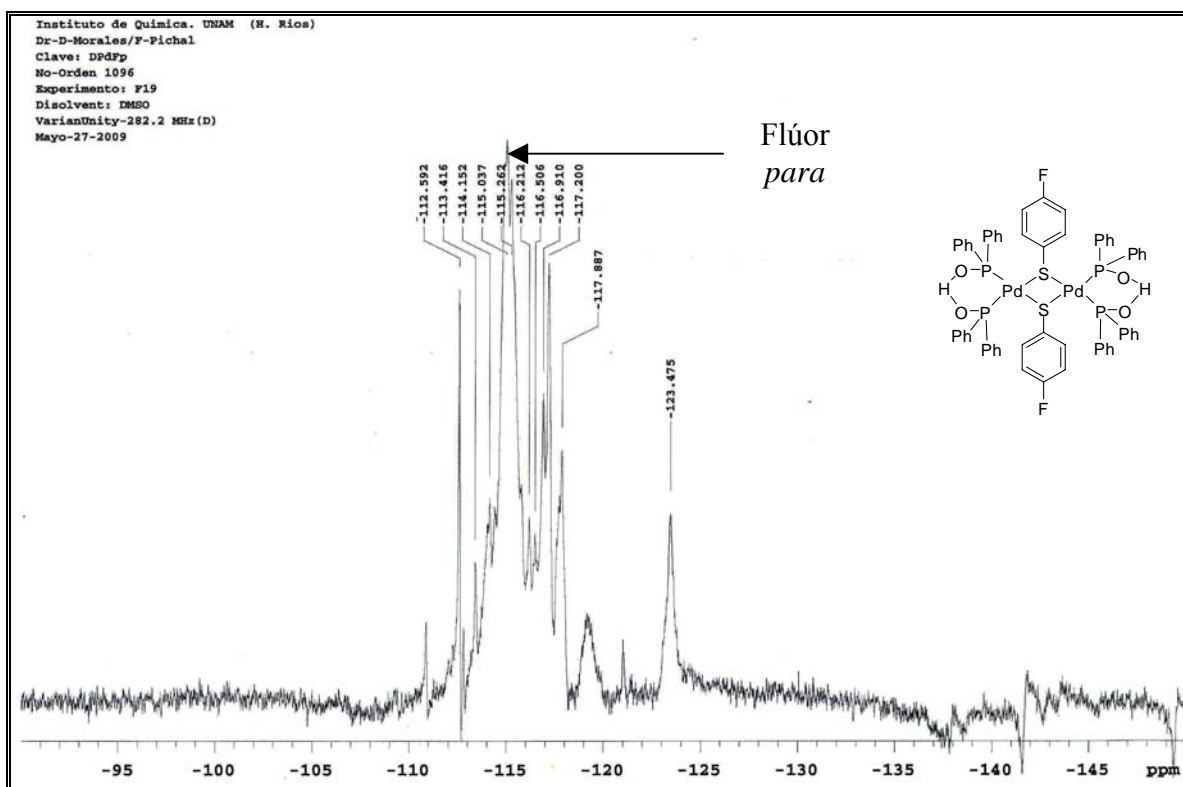
En el espectro del compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-F)]<sub>2</sub> (**7**) de la misma manera que para el compuesto (**5**) y (**6**) se pueden distinguir un conjunto de señales en un rango de 6.2 a 7.8 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos presentes en las fosfinas, además se observa otra señal en 8 ppm correspondiente a los protones del anillo tiofenolato fuorado.



**Figura 36.** Espectro de RMN de  $^1H$  en DMSO a  $25^\circ C$ , 300 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (7)

Resonancia magnética nuclear de  $^{19}F\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$

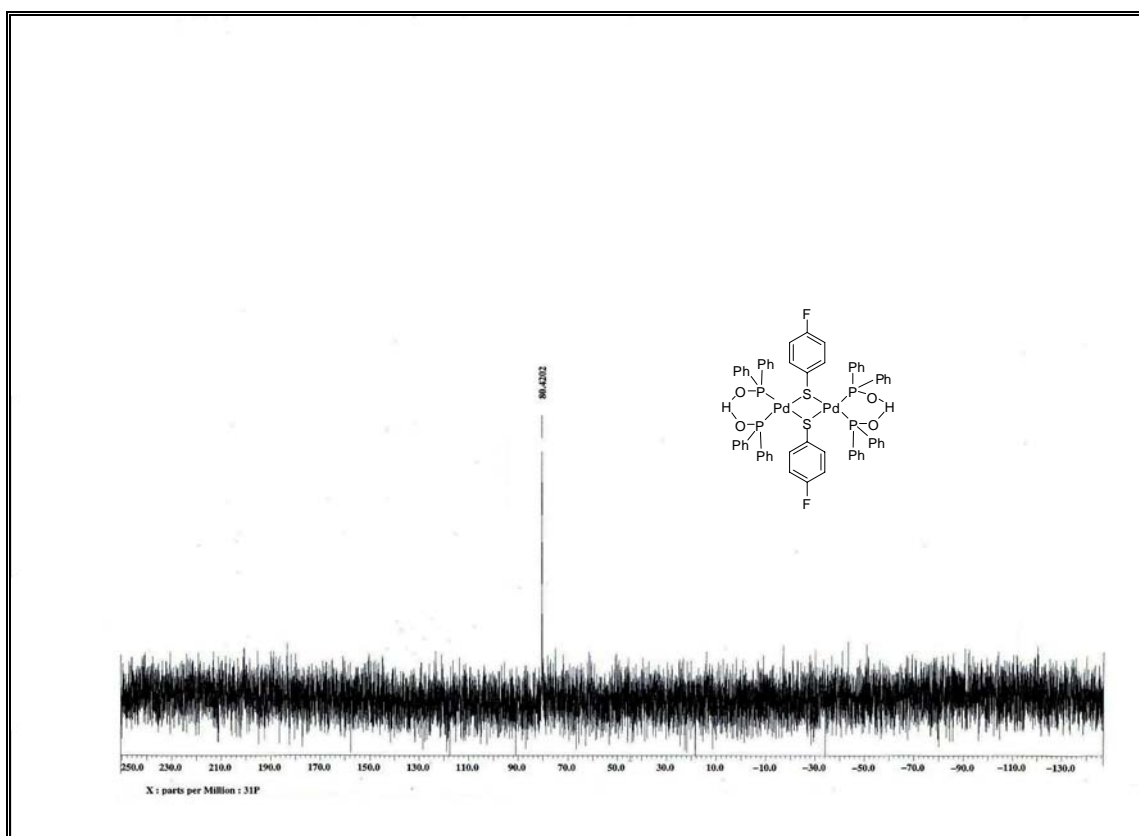
El espectro correspondiente al compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (7) presenta una serie de señales, sin embargo destaca un singlete intenso, con un  $\delta$  de -115.26 ppm característico de flúor en posición *para* al ligante tiofenolato fluorado. De igual manera que sus análogos *fluorados* se presenta una serie de señales como consecuencia de la presencia de isómeros planares y no planares con configuraciones *syn* y *anti* en disolución.



**Figura 37.** Espectro de RMN de  $^{19}F\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 282 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (**6**)

Resonancia magnética nuclear de  $^{31}P\{^1H\}$  del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  {bis- $\mu_2$ -[(4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Es posible observar en el espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  para el compuesto (**7**), un singlete en ppm, como es de esperarse para la presencia de un solo tipo de fósforo en la molécula.

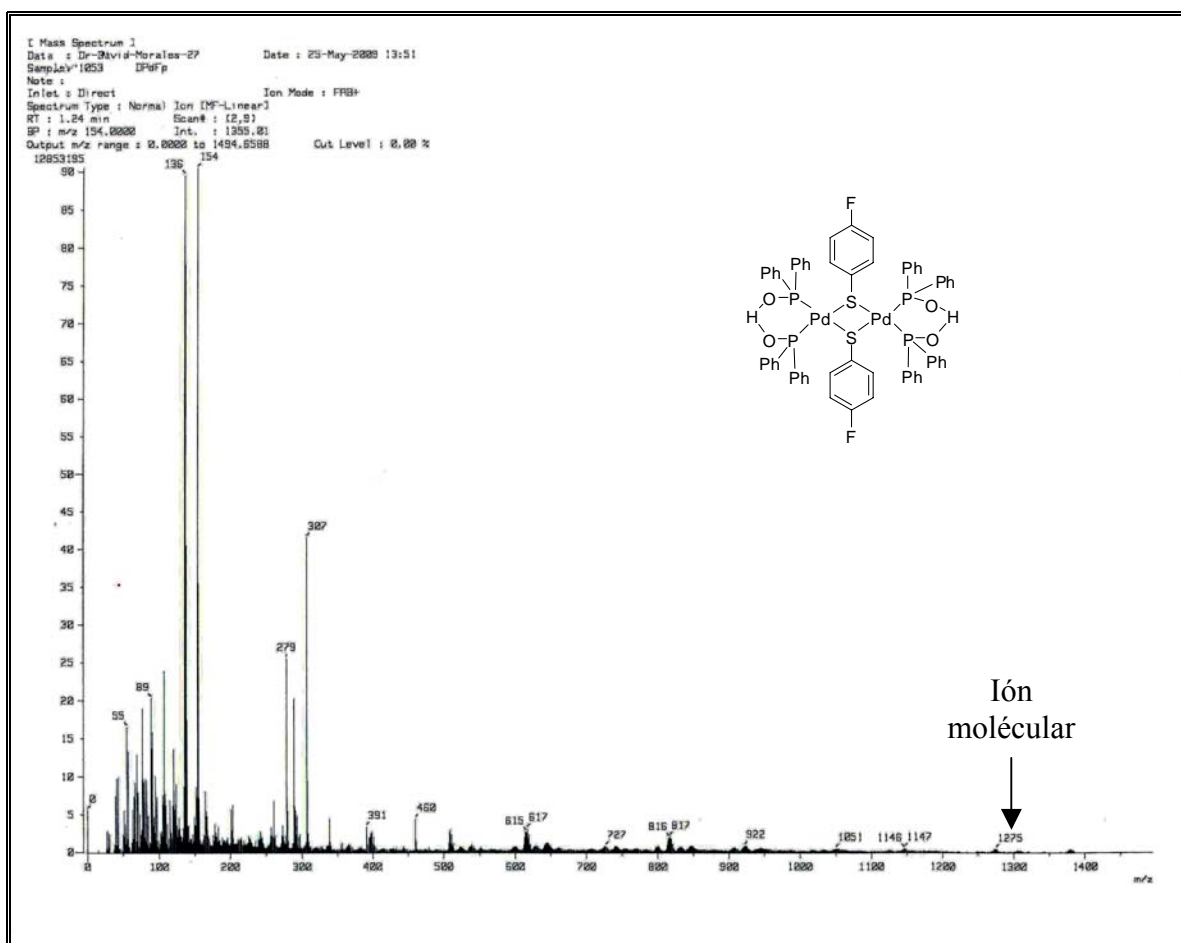


**Figura 38.** Espectro de RMN de  $^{31}P\{^1H\}$  en DMSO a 25°C, 112 MHz del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (7)

3.2.26 Espectrometría de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (7) {bis- $\mu_2$ -[(4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Del análisis de espectrometría de masas por el método FAB<sup>+</sup> se puede percibir de igual manera el ión molecular  $[M^+]$  correspondiente a la masa molecular del compuesto (6) en 1275 m/z y un pico base en 154 m/z correspondiente a la pérdida de dos grupos fenilo. En la tabla 24 se muestran los fragmentos identificados con su respectiva relación m/z.





**Figura 39.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (**7**)

**Tabla 24.** Fragmentos selectos del compuesto  $[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (**7**)

Fragmento	Relación m/z
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2-F)]_2]^+$	1275
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_4(\mu-SC_6H_4-2-F)]]^+$	1147
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_3(\mu-S)]]^+$	1051
$[[Pd(H\cdots OPh_2)_2]^+$	817
$[2Ph_2]^+$	307
$[Ph_2]^+$	154

# *Evaluación Catalítica*

## 4.1 INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de reacciones de acoplamiento cruzado dirigidas a la formación de enlaces carbono-carbono catalizadas por metales de transición ha sido de gran utilidad para los Químicos sintéticos. Entre los métodos más eficientes y ampliamente usados se encuentra la reacción de Suzuki-Miyaura, entre otras variantes de acoplamiento cruzado que son mediadas por complejos de paladio.

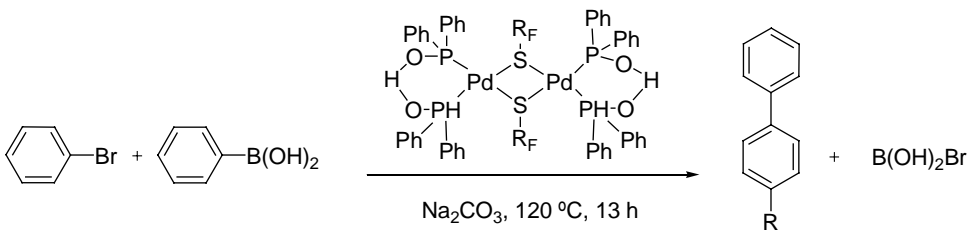
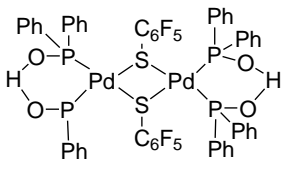
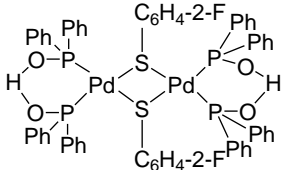
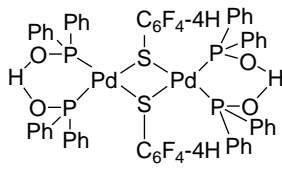
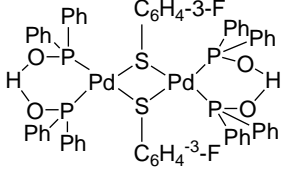
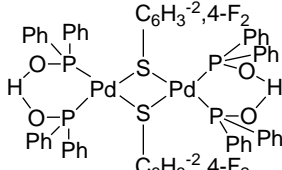
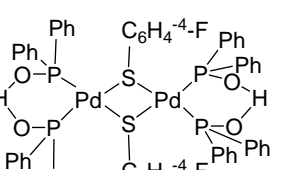
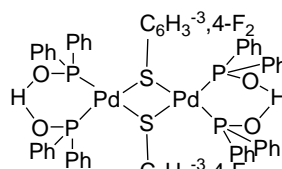
Nuestro grupo de investigación tiene pleno interés en conducir estudios en el diseño, preparación y exploración de las propiedades catalíticas de compuestos de metales de transición conteniendo ligantes tiofenolato fluorados, que por sus características estructurales pueden dar lugar a especies con potenciales aplicaciones en una gran variedad de transformaciones orgánicas.

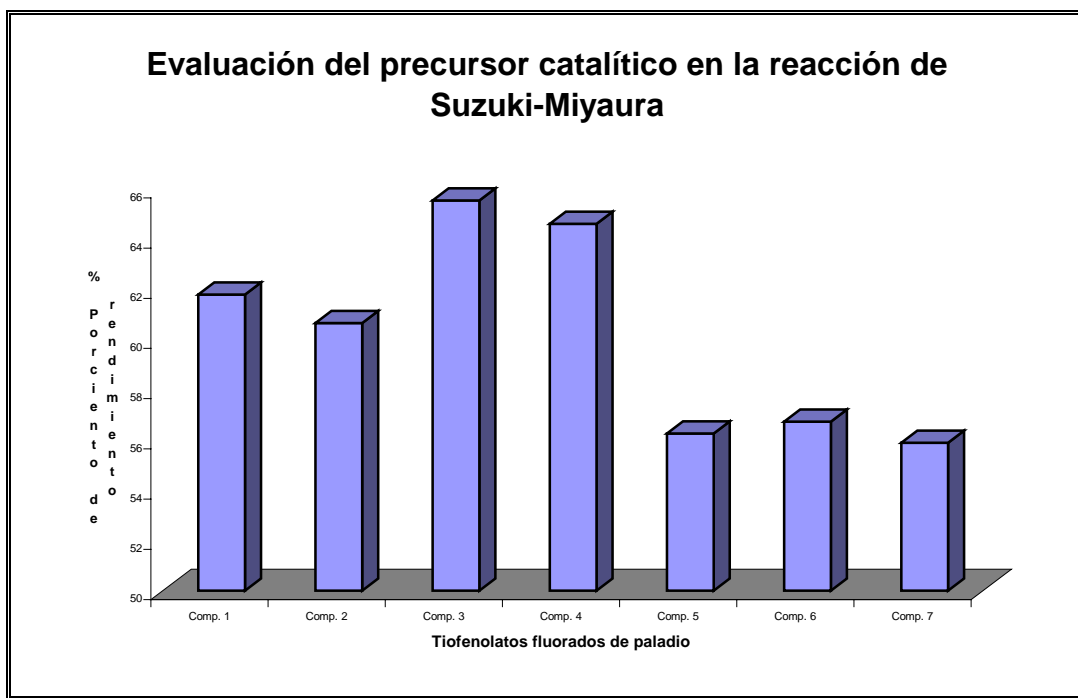
Como primera aproximación se evaluó la serie completa de los complejos  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SR_F)]_2$  donde  $R_F = (C_6F_5, SC_6F_4-4-H, C_6H_3-2,4-F_2, C_6H_3-3,4-F_2, C_6H_4-2F, C_6H_4-3F, C_6H_4-4F)$  (**1-7**) en reacciones de acoplamiento cruzado para la formación de enlaces C-C tipo Suzuki-Miyaura, con el objetivo de examinar la reactividad de estos compuestos, y evaluar el posible efecto de los sustituyentes fluorados en la actividad catalítica. Las reacciones se llevaron a cabo en un tubo de vidrio, en atmósfera abierta, en donde se introduce un equivalente (2.29 mmol) de bromobencenos *para*-sustituídos, 1.3 equivalentes (2.52 mmol) de ácido fenilborónico, 1.1 equivalentes (2.52 mmol) de  $Na_2CO_3$  y (3mg, 0.1 mol%) de catalizador, en 3mL de DMF a una temperatura de 120 °C por 13 horas. Al cabo de este tiempo el sustrato orgánico fue separado de la mezcla de reacción tomando una alícuota para su identificación y cuantificación, siendo analizado por un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).

Los resultados obtenidos indican que el complejo  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-4-F)]_2$  (**7**) da lugar al rendimiento más pobre para la formación de bifenilo; mientras que el complejo  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (**3**) resultó ser el más activo, con un rendimiento de 65.53 % (Tabla 23). Por lo tanto el compuesto (**3**) fue utilizado para realizar las reacciones siguientes.

En todas las reacciones los rendimientos fueron calculados en base al bromobenceno residual.

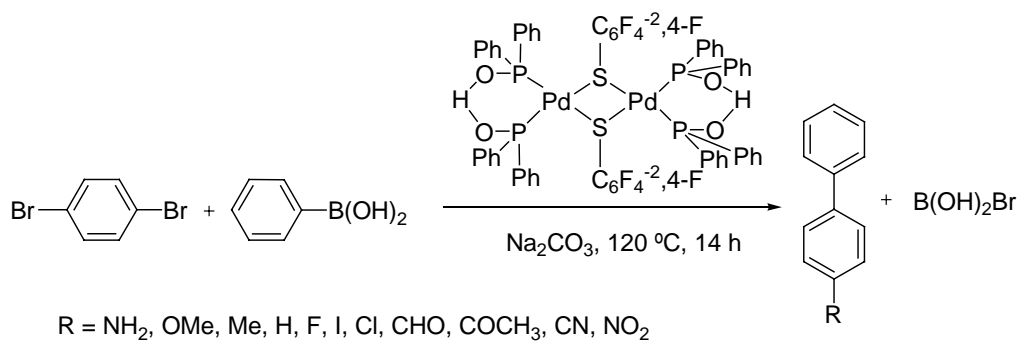
**Tabla 23.** Reacción Suzuki-Miyaura promovida por complejos  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)_2]$

$[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)_2]$	Rendimiento (%)	$[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)_2]$	Rendimiento (%)
			
 <p>(1)</p>	61.79	 <p>(5)</p>	56.25
 <p>(2)</p>	60.65	 <p>(6)</p>	56.72
 <p>(3)</p>	65.53	 <p>(7)</p>	55.88
 <p>(4)</p>	64.60		

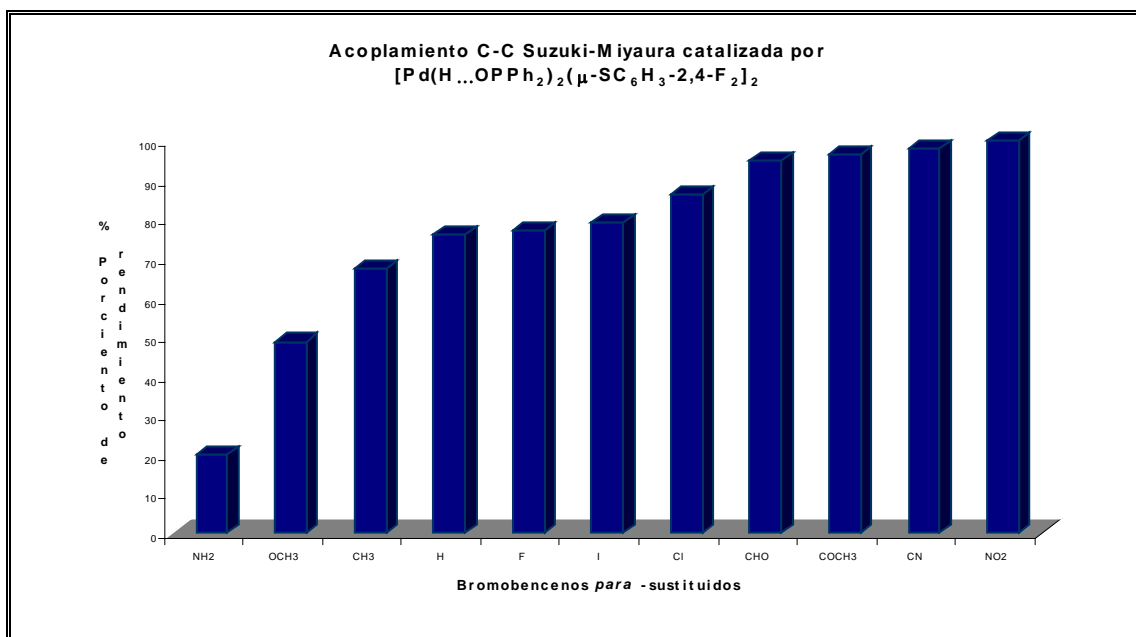


**Gráfico 1.** Evaluación del precursor catalítico en la reacción de Suzuki-Miyaura

**Tabla 24.** Acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura catalizado por  
 $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$  (**3**)



Sustrato	Parámetro de Hammett	Conversión(%) Suzuki-Miyaura*
	-0.66	19.8
	-0.27	48.7
	-0.17	67.5
	0	75.9
	0.06	77.1
	0.18	79.3
	0.23	86.4
	0.42	94.9
	0.5	96.3
	0.66	97.8
	0.78	>99



**Gráfico 2.** Evaluación del compuesto  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)_2]$  (**3**) en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura

De acuerdo a los resultados obtenidos utilizando el complejo  $[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)_2]$  (**3**) {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} como precursor de catalizador, este demostró ser un sistema eficiente en el acoplamiento C-C entre diversos bromobenzenos *para*-sustituídos y ácido fenilborónico

Al observar los resultados se puede distinguir notablemente que la naturaleza donadora y electroattractora de los sustituyentes en posición *para* al bromobenceno, influyen de manera importante en el desarrollo del acoplamiento, observándose así que a mayor carácter electroattractor se favorecen dichos acoplamientos.

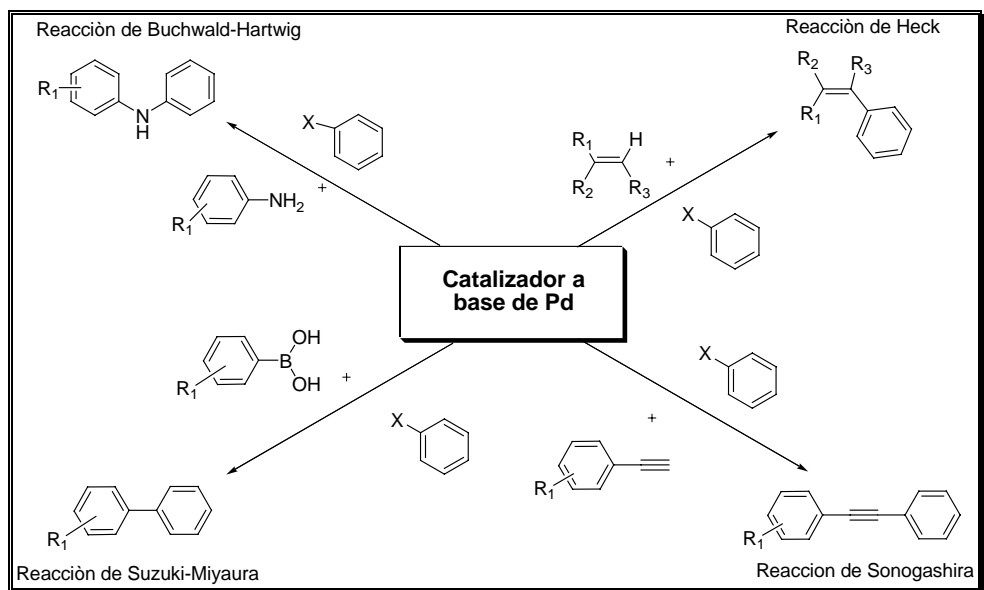
De esta manera los presentes resultados son prometedores pues resultan atractivos siendo el complejo (**3**) {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} una promesa en otras transformaciones importantes en síntesis orgánica mediadas por Pd(II).

# *Conclusiones*



## 5.1 CONCLUSIONES

- ❖ En este trabajo se sintetizaron y se caracterizaron siete nuevos dímeros de Pd  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)]_2$  donde  $R_F = (\text{C}_6\text{F}_5, \text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}, \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{-2F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-3F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-4F})$ .
- ❖ Fue posible lograr dichos compuestos debido al hecho que el ligante cloruro puente es más lábil, permitiendo de esta manera llevar a cabo la sustitución de los mismos por ligantes tiofenolato fluorados mediante reacciones de metátesis, en donde la generación de cloruro de plomo representa la fuerza motriz de esta reacción, logrando así la familia de sistemas binucleares del tipo  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)]_2$  donde  $R_F = (\text{C}_6\text{F}_5, \text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}, \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{-2-F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-3-F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-F})$ .
- ❖ Se puede afirmar de manera general que los sistemas binucleares descritos en este trabajo presentan una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, que puede deberse a las distintas conformaciones que se adquieren en disolución y a la presencia de los grupos fosfina que a través de la retrodonación del Pd a este ligante puedan distorsionar el enlace Pd-S.
- ❖ Los resultados obtenidos en la evaluación catalítica son atractivos siendo el complejo  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ , (**3**), {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} una alternativa prometedora en otras transformaciones importantes en síntesis orgánica mediada por Pd(II) (esquema 19), dichos experimentos se encuentran en proceso en nuestro grupo de investigación. Además la síntesis de complejos con otros metales de transición se hace obligada debido a lo novedoso de los ligantes presentados en este trabajo.



**Esquema 19.** Diversos acoplaments mediatos por Pd

# *Procedimiento Experimental*

## 6.1 INSTRUMENTACIÓN

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

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

El análisis de RMN se realizó con empleo del espectrómetro JEOL GX300 a 300 MHz para  $^1\text{H}$ , 282 MHz para  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y 121 MHz para  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , utilizando como disolvente DMSO para todos los compuestos.

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

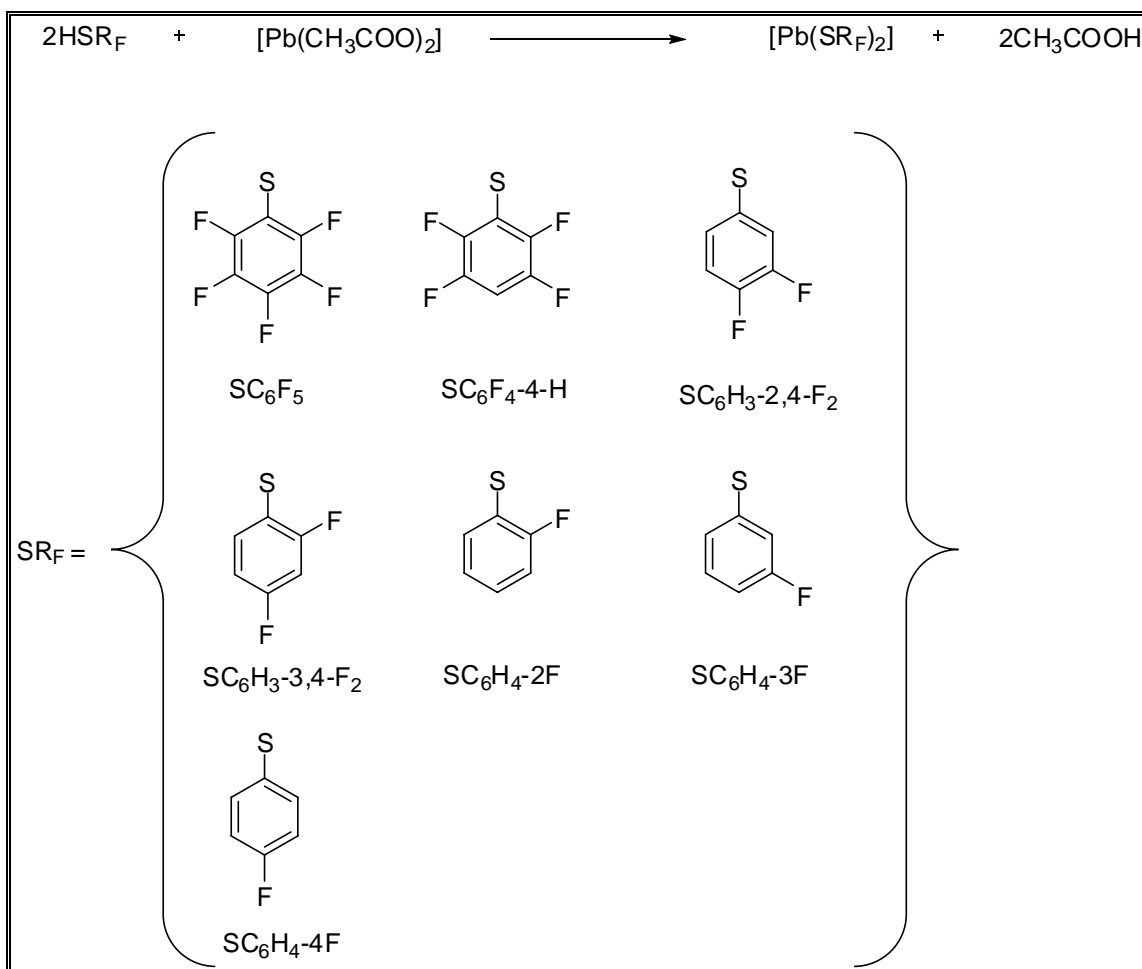
El análisis cristalográfico de rayos X se pudo realizar por el método de difracción de monocristal en un equipo de difracción BRUKER SMART APEX CCD.

## 6.2 Disolventes y reactivos

Todos los disolventes empleados (diclorometano, metanol, pentano, tolueno y etanol) fueron previamente secados y destilados bajo atmósfera de nitrógeno de acuerdo a los procedimientos experimentales descritos en la literatura.

Los reactivos  $[\text{PdCl}_2]$ ,  $[\text{COD}]$  (diciclooctadieno),  $[\text{PClPh}_2]$ ,  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2]$  así como los tioles  $\text{HSR}_F$  donde  $\text{R}_F = (\text{C}_6\text{F}_5, \text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}, \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2, \text{C}_6\text{H}_4\text{-2F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-3F}, \text{C}_6\text{H}_4\text{-4F})$  fueron adquiridos de Aldrich & Chem Co; y se emplearon sin previa purificación.

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



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

### 6.3 Técnicas de síntesis

#### 6.3.1 Síntesis del compuesto [Pd(H...OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-S C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (I)

{ bis-μ<sub>2</sub>-[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II) }

En un matraz de bola de 100 ml se colocó una disolución de  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (100 mg, 0.091 mmol) en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionaron lentamente y gota a gota una disolución de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (50 mg 0.035 mmol) en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se dejó a reflujo durante 18 hrs, al termino de esto se pudo observar la aparición de un sólido blanco  $[\text{PbCl}_2]$ . La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y posteriormente se filtró en un embudo de vidrio sinterizado con celita, para eliminar el  $\text{PbCl}_2\downarrow$  formado, se lavo con dos porciones 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se evaporó al vacío. El producto obtenido se recrystalizó de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -pentano obteniéndose un sólido color amarillo intenso. El punto de fusión observado fue de 209.2 °C.

### 6.3.2 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ (**2**)

{bis- $\mu_2$ -[(tetraflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En un matraz de bola de 100 ml se colocó una disolución de  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (100 mg, 0.091 mmol) en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionaron lentamente y gota a gota una disolución de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (50 mg 0.036 mmol) en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se dejó a reflujo durante 18 hrs, al termino de esto se pudo observar la aparición de un sólido blanco  $[\text{PbCl}_2]$ . La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y posteriormente se filtró en un embudo de vidrio sinterizado con celita, para eliminar el  $\text{PbCl}_2\downarrow$  formado, se lavo con dos porciones 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se evaporó al vacío. El producto obtenido se recrystalizó de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -pentano obteniéndose un sólido color amarillo intenso. El punto de fusión observado fue 212.6 °C.

### 6.3.3 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2]$ (**3**)

{bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En un matraz de bola de 100 ml se colocó una disolución de  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (100 mg, 0.091 mmol) en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionaron lentamente y gota a gota una disolución de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2]$  (50 mg, 0.038mmol) en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se dejó a reflujo durante 18 hrs, al termino de esto se pudo observar la aparición de un sólido blanco  $[\text{PbCl}_2]$ . La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y posteriormente se filtró en un embudo de vidrio sinterizado con celita, para eliminar el

$\text{PbCl}_2\downarrow$  formado, se lavo con dos porciones 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se evaporó al vacío. El producto obtenido se recrystalizó de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -pentano obteniéndose un sólido color amarillo-anaranjado intenso. El punto de fusión observado fue de  $210.5^\circ\text{C}$ .

#### 6.3.4 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$ (**4**)

{bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En un matraz de bola de 100 ml se colocó una disolución de  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (100 mg, 0.091 mmol) en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionaron lentamente y gota a gota una disolución de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)_2]$  (50 mg 0.038 mmol) en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se dejó a reflujo durante 18 hrs, al termino de esto se pudo observar la aparición de un sólido blanco  $[\text{PbCl}_2]$ . La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y posteriormente se filtró en un embudo de vidrio sinterizado con celita, para eliminar el  $\text{PbCl}_2\downarrow$  formado, se lavo con dos porciones 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se evaporó al vacío. El producto obtenido se recrystalizó de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -pentano obteniéndose un sólido color amarillo. El punto de fusión observado fue de  $213.7^\circ\text{C}$ .

#### 6.3.5 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})_2]$ (**5**)

{bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En un matraz de bola de 100 ml se colocó una disolución de  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (100 mg, 0.091 mmol) en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionaron lentamente y gota a gota una disolución de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2F})_2]$  (50 mg, 0.039 mmol) en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se dejó a reflujo durante 18 hrs, al termino de esto se pudo observar la aparición de un sólido blanco  $[\text{PbCl}_2]$ . La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y posteriormente se filtró en un embudo de vidrio sinterizado con celita, para eliminar el  $\text{PbCl}_2\downarrow$  formado, se lavo con dos porciones 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se evaporó al vacío. El producto obtenido se recrystalizó de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -pentano obteniéndose un sólido color amarillo intenso. El punto de fusión fue de  $215^\circ\text{C}$ .

### 6.3.6 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-3F})_2]$ (**6**)

bis- $\mu_2$ -[(3-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En un matraz de bola de 100 ml se colocó una disolución de  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (100 mg, 0.091 mmol) en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionaron lentamente y gota a gota una disolución de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-3F})_2]$  (50 mg, 0.039 mmol) en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se dejó a reflujo durante 18 hrs, al termino de esto se pudo observar la aparición de un sólido blanco  $[\text{PbCl}_2]$ . La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y posteriormente se filtró en un embudo de vidrio sinterizado con celita, para eliminar el  $\text{PbCl}_2\downarrow$  formado, se lavo con dos porciones 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se evaporó al vacío. El producto obtenido se recristalizó de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -pentano obteniéndose un sólido color amarillo intenso, con un punto de fusión de  $213.9^\circ\text{C}$ .

### 6.3.7 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4F})_2]$ (**7**)

{bis- $\mu_2$ -[(4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

En un matraz de bola de 100 ml se colocó una disolución de  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (100 mg, 0.091 mmol) en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionaron lentamente y gota a gota una disolución de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4F})_2]$  (50 mg, 0.039 mmol) en 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se dejó a reflujo durante 18 hrs, al termino de esto se pudo observar la aparición de un sólido blanco  $[\text{PbCl}_2]$ . La disolución fue enfriada a temperatura ambiente y posteriormente se filtró en un embudo de vidrio sinterizado con celita, para eliminar el  $\text{PbCl}_2\downarrow$  formado, se lavo con dos porciones 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se evaporó al vacío. El producto obtenido se recristalizó de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -pentano obteniéndose un sólido fino color amarillo intenso y un punto de fusión de  $214.2^\circ\text{C}$ .

Reacciones de formación de enlace C-C (reacción de Suzuki-Miyaura)

### 6.3.8 Evaluación del mejor precursor catalítico

En un tubo de vidrio tipo Schlenk, provisto con agitador magnético, fueron colocados 1 equivalente de bromobenzenos *para*-sustituídos, 1.1 equivalentes de ácido fenilborónico, 1.1 equivalentes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y (3mg, 0.1 mol%) de respectivo



catalizador  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SR}_F)]_2$  disuelto en 3 mL de DMF, fue cerrado herméticamente y sumergido en un baño con aceite de silicón a una temperatura de 120 °C por 13 horas. Al cabo de este tiempo el sustrato orgánico fue separado de la mezcla de reacción tomando una alícuota para su identificación y cuantificación, siendo analizado por un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).

#### Reacciones con bromobencenos *para*-sustituidos

##### 6.3.9 Evaluación del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$ (**3**) en reacción de Suzuki-Miyaura

En un tubo de vidrio tipo Schlenk, provisto con agitador magnético, fueron colocados un equivalente (2.29 mmol) de bromobencenos *para*-sustituidos, 1.1 equivalentes (2.52 mmol) de ácido fenilborónico, 1.1 equivalentes (2.52 mmol) de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y (3mg, 0.1 mol%) de catalizador  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$  (**3**), disuelto en 3 mL de DMF, fue cerrado herméticamente y sumergido en un baño con aceite de silicón a una temperatura de 120 °C por 13 horas. Al cabo de este tiempo el sustrato orgánico fue separado de la mezcla de reacción tomando una alícuota para su identificación y cuantificación, siendo analizado por un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (CG/EM).

##### 6.3.10 Síntesis del compuesto $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-Cl})]_2$

[bis- $\mu_2$ -(cloro)-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)]

Una disolución de  $[\text{PClPh}_2]$  (0.75 ml, 4.05 mmol) en 5 ml de THF fue adicionada gota a gota a una disolución en agitación de  $[\text{PdCl}_2(\text{COD})_2]$  (0.76 g, 2.0 mmol) en 10 ml de THF que se encontraba en un matraz Schlenk a temperatura ambiente, posteriormente se agregó 0.5 ml de agua y se dejó agitando durante 24 horas. Posteriormente se evaporó al vacío el disolvente y se obtuvo un polvo blanco en buenos rendimientos.

# Apéndice 1

## Datos de Difracción de Rayos-X de los compuestos 1, 3, 4 y 5

$[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6F_5)]_2$  (1)  
{bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)- $\mathcal{P}$ - $\mathcal{P}'$ ]-bis-paladio (II)}

$[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-2,4-F_2)]_2$  (3)  
{bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)- $\mathcal{P}$ - $\mathcal{P}'$ ]-bis-paladio (II)}

$[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_3-3,4-F_2)]_2$  (4)  
{bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)- $\mathcal{P}$ - $\mathcal{P}'$ ]-bis-paladio (II)}

$[Pd(H\cdots OPPh_2)_2(\mu-SC_6H_4-2F)]_2$  (5)  
{bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)- $\mathcal{P}$ - $\mathcal{P}'$ ]-bis-paladio (II)}

Índice del apéndice 1.

Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{F}_5)]_2$  (1) {bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

- Tabla 1 Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura.....(1)
- Tabla 2 Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado del Uij.....(2)
- Tabla 3 longitudes de enlace [Å] y ángulos [deg].....(3)
- Tabla 4 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....(6)
- Tabla 5 Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....(7)
- Esquema del compuesto.....(8)

Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$  (3), {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

- Tabla 1 Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura.....(9)
- Tabla 2 Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado del Uij.....(10)
- Tabla 3 longitudes de enlace [Å] y ángulos [deg].....(11)
- Tabla 4 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....(14)
- Tabla 5 Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....(15)
- Esquema del compuesto.....(16)

Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$  (4) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

- Tabla 1 Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura.....(17)
- Tabla 2 Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) U(eq) se define como un

tercio de la traza del tensor ortogonalizado del  $U_{ij}$ .....(18)

- Tabla 3 longitudes de enlace [A] y ángulos [deg].....(19)
- Tabla 4 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....(22)
- Tabla 5 Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....(23)
- Esquema del compuesto.....(24)

Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$  (5),  $\{\text{bis-}\mu_2\text{-}[(2\text{-flúor)tiofenol}]\text{-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']\text{-bis-paladio (II)}\}$

- Tabla 1 Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura.....(25)
- Tabla 2 Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )  $U(\text{eq})$  se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado del  $U_{ij}$ .....(26)
- Tabla 3 longitudes de enlace [A] y ángulos [deg].....(27)
- Tabla 4 Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....(31)
- Tabla 5 Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....(32)
- Esquema del compuesto.....(33)

**Tabla 1: Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para: Compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-S C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (1) {bis-μ<sub>2</sub>-[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}**

Empirical formula	C60 H40 F10 O4 P4 Pd2 S2
Formula weight	1415.72
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 11.8866(16) Å    alpha =
115.271(2) deg.	b = 12.0280(17) Å    beta =
100.916(2) deg.	c = 12.4402(17) Å    gamma =
104.765(2) deg.	
Volume	1462.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	1
Density (calculated)	1.608 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.874 mm <sup>-1</sup>
F(000)	706
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.88 to 25.35 deg.
Index ranges	-14<=h<=14, -14<=k<=14, -
14<=l<=14	
Reflections collected	12174
Independent reflections	5347 [R(int) = 0.0508]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9642 and 0.8141
Refinement method	Full-matrix least-squares on
F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5347 / 0 / 370
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.843
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0659
R indices (all data)	R1 = 0.0552, wR2 = 0.0696

**Tabla 2 Coordenadas atómicas (x 10<sup>4</sup>) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) para: Compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-S C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (1) {bis-μ<sub>2</sub>-[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-**

**bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}** U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado del Uij.

	x	y	z	U(eq)
Pd	4780(1)	3990(1)	13350(1)	40(1)
S	6399(1)	5947(1)	15230(1)	42(1)
P(1)	5993(1)	3769(1)	12133(1)	52(1)
P(2)	3066(1)	2497(1)	11653(1)	44(1)
O(1)	5329(2)	2875(3)	10676(2)	74(1)
O(2)	3198(2)	2000(2)	10333(2)	54(1)
C(1)	7018(3)	3043(4)	12583(4)	53(1)
C(2)	7697(4)	3497(4)	13815(4)	71(1)
C(3)	8438(5)	2882(5)	14116(5)	89(2)
C(4)	8510(5)	1796(5)	13176(6)	89(2)
C(5)	7833(5)	1316(5)	11965(6)	98(2)
C(6)	7109(4)	1939(4)	11658(4)	80(1)
C(7)	6929(4)	5334(4)	12342(4)	57(1)
C(8)	6337(5)	5928(5)	11820(4)	86(2)
C(9)	6994(8)	7101(7)	11917(5)	117(2)
C(10)	8232(8)	7699(6)	12512(7)	119(3)
C(11)	8836(5)	7128(5)	13041(6)	109(2)
C(12)	8180(4)	5953(4)	12964(5)	74(1)
C(13)	2038(3)	3381(3)	11692(3)	44(1)
C(14)	2129(4)	4074(4)	11038(4)	60(1)
C(15)	1422(5)	4827(4)	11051(4)	82(2)
C(16)	612(5)	4881(5)	11701(5)	90(2)
C(17)	513(4)	4206(5)	12348(4)	78(1)
C(18)	1220(4)	3471(4)	12355(4)	59(1)
C(19)	2345(4)	1021(4)	11715(3)	53(1)
C(20)	1067(4)	399(4)	11363(3)	65(1)
C(21)	584(5)	-832(5)	11259(4)	97(2)
C(22)	1327(7)	-1436(6)	11493(5)	117(3)
C(23)	2576(7)	-866(6)	11825(5)	115(2)
C(24)	3110(5)	396(5)	11952(4)	78(1)
C(25)	6335(4)	7254(4)	14948(3)	48(1)
C(26)	5248(4)	7341(4)	14432(4)	60(1)
C(27)	5242(6)	8328(6)	14159(5)	87(2)
C(28)	6319(9)	9264(6)	14408(6)	111(2)
C(29)	7398(7)	9257(5)	14956(5)	93(2)
C(30)	7416(5)	8239(5)	15207(4)	69(1)
F(1)	4155(2)	6444(2)	14177(2)	75(1)
F(2)	4155(4)	8335(3)	13612(3)	136(1)
F(3)	6301(4)	10219(3)	14112(4)	166(2)
F(4)	8477(3)	10181(3)	15209(3)	141(1)
F(5)	8511(2)	8239(2)	15716(2)	91(1)

**Tabla 3. longitudes de enlace [Å] y ángulos [deg] para:  
 Compuesto[Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-S C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (1) {bis-μ<sub>2</sub>-[(pentaflúor)tiofenol]-  
 bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}**

---

Pd-P(2)	2.2591(10)
Pd-P(1)	2.2628(11)
Pd-S#1	2.4433(10)
Pd-S	2.4495(9)
S-C(25)	1.766(4)
S-Pd#1	2.4433(10)
P(1)-O(1)	1.557(3)
P(1)-C(7)	1.804(4)
P(1)-C(1)	1.806(4)
P(2)-O(2)	1.545(2)
P(2)-C(19)	1.805(4)
P(2)-C(13)	1.807(4)
C(1)-C(2)	1.375(5)
C(1)-C(6)	1.384(5)
C(2)-C(3)	1.381(5)
C(3)-C(4)	1.368(6)
C(4)-C(5)	1.345(6)
C(5)-C(6)	1.377(6)
C(7)-C(12)	1.369(5)
C(7)-C(8)	1.380(5)
C(8)-C(9)	1.368(7)
C(9)-C(10)	1.351(8)
C(10)-C(11)	1.370(8)
C(11)-C(12)	1.381(6)
C(13)-C(18)	1.385(5)
C(13)-C(14)	1.391(5)
C(14)-C(15)	1.381(5)
C(15)-C(16)	1.366(6)
C(16)-C(17)	1.367(6)
C(17)-C(18)	1.369(5)
C(19)-C(24)	1.385(5)
C(19)-C(20)	1.395(5)
C(20)-C(21)	1.383(6)
C(21)-C(22)	1.343(7)
C(22)-C(23)	1.361(8)
C(23)-C(24)	1.413(7)
C(25)-C(30)	1.378(5)
C(25)-C(26)	1.381(5)
C(26)-F(1)	1.338(5)
C(26)-C(27)	1.368(6)
C(27)-F(2)	1.346(6)
C(27)-C(28)	1.349(8)
C(28)-C(29)	1.337(8)
C(28)-F(3)	1.352(5)
C(29)-F(4)	1.342(6)
C(29)-C(30)	1.391(6)
C(30)-F(5)	1.335(5)
P(2)-Pd-P(1)	91.67(4)
P(2)-Pd-S#1	90.69(4)
P(1)-Pd-S#1	171.95(4)
P(2)-Pd-S	167.20(3)
P(1)-Pd-S	94.42(4)
S#1-Pd-S	84.81(3)
C(25)-S-Pd#1	104.39(13)
C(25)-S-Pd	102.75(13)

Pd#1-S-Pd	95.19(3)
O(1)-P(1)-C(7)	104.32(17)
O(1)-P(1)-C(1)	106.40(17)
C(7)-P(1)-C(1)	108.07(19)
O(1)-P(1)-Pd	117.06(11)
C(7)-P(1)-Pd	112.90(13)
C(1)-P(1)-Pd	107.62(13)
O(2)-P(2)-C(19)	105.69(16)
O(2)-P(2)-C(13)	105.76(15)
C(19)-P(2)-C(13)	110.25(19)
O(2)-P(2)-Pd	117.54(11)
C(19)-P(2)-Pd	113.16(12)
C(13)-P(2)-Pd	104.13(11)
C(2)-C(1)-C(6)	116.9(4)
C(2)-C(1)-P(1)	123.7(3)
C(6)-C(1)-P(1)	119.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.6(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(5)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(5)
C(5)-C(6)-C(1)	121.3(5)
C(12)-C(7)-C(8)	118.4(4)
C(12)-C(7)-P(1)	124.3(3)
C(8)-C(7)-P(1)	117.3(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.5(6)
C(10)-C(9)-C(8)	121.0(7)
C(9)-C(10)-C(11)	119.4(7)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(6)
C(7)-C(12)-C(11)	120.7(5)
C(18)-C(13)-C(14)	118.1(4)
C(18)-C(13)-P(2)	125.7(3)
C(14)-C(13)-P(2)	116.1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120.8(4)
C(16)-C(15)-C(14)	119.8(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(5)
C(16)-C(17)-C(18)	120.7(5)
C(17)-C(18)-C(13)	120.6(4)
C(24)-C(19)-C(20)	119.5(4)
C(24)-C(19)-P(2)	116.3(3)
C(20)-C(19)-P(2)	123.5(3)
C(21)-C(20)-C(19)	119.6(5)
C(22)-C(21)-C(20)	120.9(6)
C(21)-C(22)-C(23)	121.2(6)
C(22)-C(23)-C(24)	119.8(6)
C(19)-C(24)-C(23)	119.1(5)
C(30)-C(25)-C(26)	116.2(4)
C(30)-C(25)-S	119.9(4)
C(26)-C(25)-S	123.9(3)
F(1)-C(26)-C(27)	117.8(5)
F(1)-C(26)-C(25)	120.3(4)
C(27)-C(26)-C(25)	122.0(5)
F(2)-C(27)-C(28)	120.5(6)
F(2)-C(27)-C(26)	119.4(6)
C(28)-C(27)-C(26)	120.1(6)
C(29)-C(28)-C(27)	120.4(6)
C(29)-C(28)-F(3)	120.1(7)
C(27)-C(28)-F(3)	119.5(7)
C(28)-C(29)-F(4)	121.1(6)
C(28)-C(29)-C(30)	120.0(6)
F(4)-C(29)-C(30)	118.9(6)
F(5)-C(30)-C(25)	120.3(4)



F(5)-C(30)-C(29)	118.4(5)
C(25)-C(30)-C(29)	121.3(5)

---

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:

#1 -x+1,-y+2,-z+1

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para: Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-S C}_6\text{F}_5)]_2$  (1) {bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

El factor exponencial de desplazamiento anisotrópico toma la forma:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

U12	U11	U22	U33	U23	U13
—					
Pd	39(1)	45(1)	29(1)	14(1)	10(1)
15(1)					
S	38(1)	47(1)	33(1)	15(1)	9(1)
12(1)					
P(1)	47(1)	65(1)	37(1)	18(1)	17(1)
21(1)					
P(2)	45(1)	44(1)	33(1)	15(1)	8(1)
14(1)					
O(1)	73(2)	102(2)	32(2)	19(2)	23(2)
33(2)					
O(2)	64(2)	52(2)	29(1)	11(1)	8(1)
19(1)					
C(1)	50(3)	51(3)	53(3)	19(2)	24(2)
19(2)					
C(2)	88(4)	74(3)	57(3)	26(3)	26(3)
50(3)					
C(3)	111(4)	96(4)	86(4)	49(3)	37(3)
69(4)					
C(4)	93(4)	70(4)	119(5)	47(4)	44(4)
49(3)					
C(5)	100(4)	57(3)	115(5)	15(3)	43(4)
44(3)					
C(6)	73(3)	72(3)	66(3)	8(3)	23(3)
32(3)					
C(7)	64(3)	77(3)	47(2)	36(2)	34(2)
35(3)					
C(8)	112(4)	106(4)	56(3)	50(3)	29(3)
48(4)					
C(9)	217(8)	113(6)	79(4)	72(4)	82(5)
85(6)					
C(10)	197(8)	81(5)	133(6)	69(5)	123(6)
57(5)					
C(11)	111(5)	78(4)	159(6)	56(4)	91(5)
39(4)					
C(12)	70(3)	68(3)	108(4)	50(3)	50(3)
37(3)					
C(13)	38(2)	43(2)	37(2)	16(2)	2(2)
9(2)					
C(14)	64(3)	57(3)	51(3)	25(2)	14(2)
22(2)					
C(15)	103(4)	75(3)	82(4)	50(3)	22(3)
43(3)					
C(16)	97(4)	98(4)	92(4)	45(3)	32(3)
66(4)					
C(17)	68(3)	98(4)	77(3)	42(3)	28(3)
45(3)					

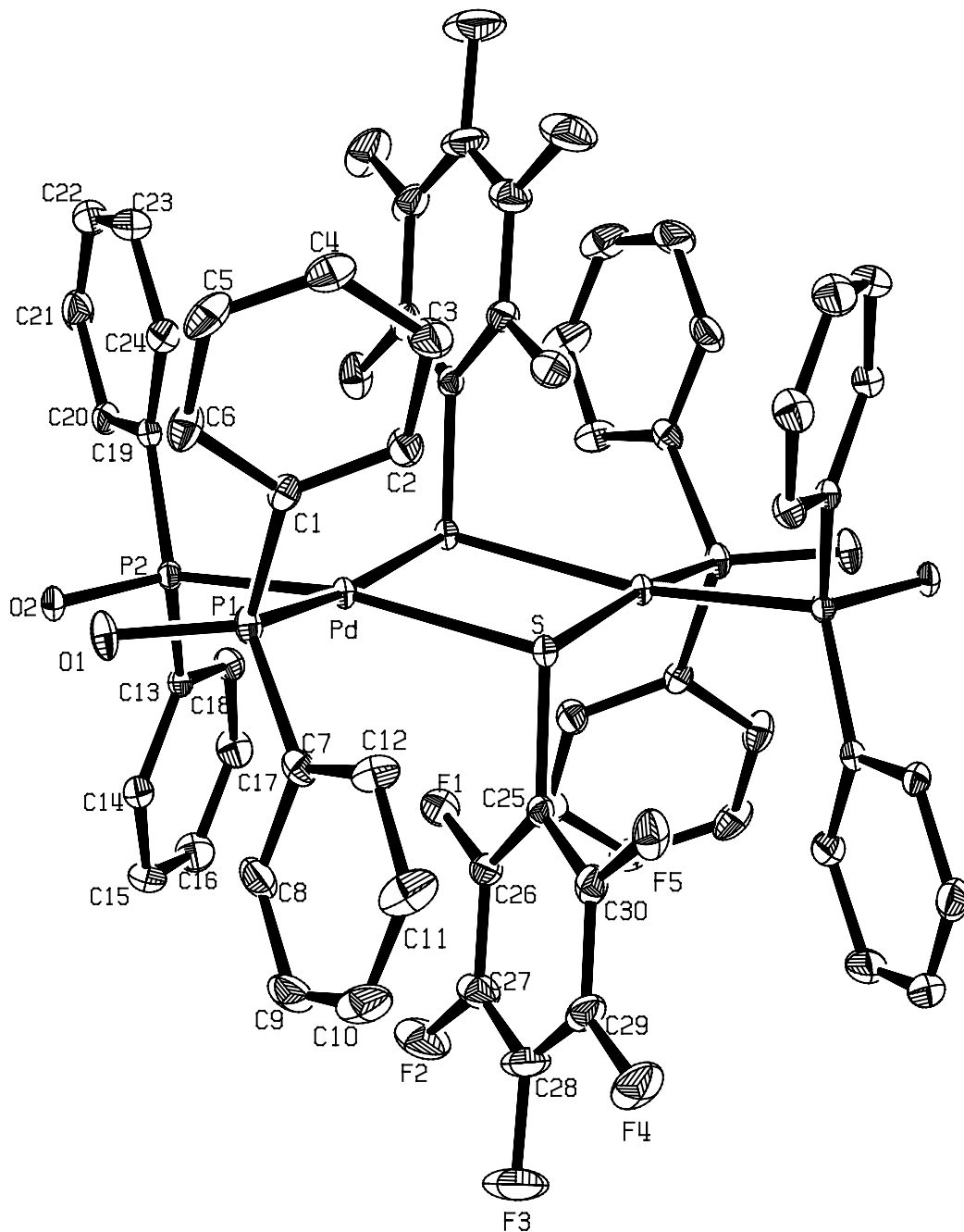
C(18)	50(3)	66(3)	56(3)	30(2)	10(2)	
21(2)						
C(19)	66(3)	46(2)	34(2)	16(2)	4(2)	
17(2)						
C(20)	70(3)	47(3)	45(3)	19(2)	-1(2)	-
2(2)						
C(21)	108(5)	73(4)	58(3)	27(3)	7(3)	-
15(3)						
C(22)	181(7)	60(4)	72(4)	36(3)	9(5)	
11(5)						
C(23)	187(7)	78(5)	87(4)	45(4)	22(5)	
71(5)						
C(24)	103(4)	64(3)	60(3)	26(3)	15(3)	
38(3)						
C(25)	57(3)	47(2)	36(2)	18(2)	19(2)	
15(2)						
C(26)	77(3)	56(3)	55(3)	28(2)	28(3)	
32(3)						
C(27)	125(5)	95(4)	88(4)	59(4)	55(4)	
73(4)						
C(28)	203(8)	70(4)	112(5)	65(4)	88(6)	
69(5)						
C(29)	142(6)	52(3)	74(4)	29(3)	57(4)	
12(4)						
C(30)	77(4)	65(3)	49(3)	22(2)	29(3)	
10(3)						
F(1)	63(2)	84(2)	84(2)	44(2)	20(1)	
39(2)						
F(2)	181(3)	164(3)	156(3)	115(3)	74(3)	
127(3)						
F(3)	292(5)	123(3)	198(4)	129(3)	145(4)	
117(3)						
F(4)	183(3)	76(2)	129(3)	46(2)	80(3)	-
11(2)						
F(5)	64(2)	98(2)	67(2)	31(2)	15(2)	-
14(2)						

---

-

Tabla 5. Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) Para: Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-S C}_6\text{F}_5)]_2$  (1) {bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7657	4236	14461	86
H(3)	8887	3205	14956	107
H(4)	9024	1393	13372	107
H(5)	7854	555	11329	117
H(6)	6674	1611	10813	96
H(8)	5487	5527	11399	103
H(9)	6581	7493	11567	140
H(10)	8670	8490	12563	142
H(11)	9688	7532	13453	131
H(12)	8593	5579	13337	89
H(14)	2673	4030	10586	71
H(15)	1498	5295	10620	98
H(16)	127	5379	11703	108
H(17)	-41	4247	12788	93
H(18)	1151	3026	12810	71
H(20)	544	809	11200	77
H(21)	-268	-1247	11023	116
H(22)	982	-2258	11427	140
H(23)	3077	-1306	11967	138
H(24)	3964	800	12191	94



Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-S C}_6\text{F}_5)]_2$  (1)  
 {bis- $\mu_2$ -[(pentaflúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-  
 bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Tabla 1: Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para:  
 Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$  (3), {bis- $\mu_2$ -[(2,4-  
 flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio  
 (II)}

Empirical formula	C60 H48 F4 O4 P4 Pd2 S2
Formula weight	1309.78
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions deg.	a = 12.8184(18) Å    alpha = 90
107.262(2) deg.	b = 12.5256(17) Å    beta =
deg.	c = 18.183(3) Å    gamma = 90
Volume	2787.9(7) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.560 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.895 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1320
Crystal size	0.124 x 0.124 x 0.058 mm
Theta range for data collection	1.73 to 25.43 deg.
Index ranges 21<=l<=21	-15<=h<=15, -15<=k<=15, -
Reflections collected	29717
Independent reflections	5139 [R(int) = 0.0886]
Absorption correction equivalents	Semi-empirical from
Max. and min. transmission	0.9549 and 0.8800
Refinement method F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on
Data / restraints / parameters	5139 / 1 / 356
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1120
R indices (all data)	R1 = 0.0800, wR2 = 0.1234

**Tabla 2 Coordenadas atómicas (x 10<sup>4</sup>) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) para: Compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3), {bis-μ<sub>2</sub>-[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)} U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado del U<sub>ij</sub>.**

---

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	5271(1)	8876(1)	4466(1)	34(1)
S(1)	3902(1)	9407(1)	5068(1)	36(1)
P(1)	4192(1)	7530(1)	3844(1)	40(1)
P(2)	6659(1)	8322(1)	4007(1)	45(1)
O(1)	4730(3)	6605(3)	3535(2)	59(1)
O(2)	6563(4)	7169(3)	3675(3)	58(1)
C(1)	4200(4)	8634(4)	5924(3)	35(1)
C(2)	5241(5)	8454(5)	6387(3)	49(1)
C(3)	5467(5)	7878(5)	7066(3)	59(2)
C(4)	4590(6)	7464(5)	7257(4)	61(2)
C(5)	3545(5)	7583(5)	6816(3)	58(2)
C(6)	3355(5)	8187(4)	6148(3)	49(1)
C(7)	3253(5)	8190(5)	3024(3)	48(1)
C(8)	2609(6)	9051(5)	3094(4)	66(2)
C(9)	1984(7)	9579(6)	2456(5)	97(3)
C(10)	1980(9)	9272(8)	1742(5)	107(3)
C(11)	2592(8)	8441(9)	1650(4)	101(3)
C(12)	3253(5)	7879(6)	2287(4)	69(2)
C(13)	3381(5)	6877(4)	4387(3)	47(1)
C(14)	2274(5)	6998(6)	4230(4)	64(2)
C(15)	1704(8)	6439(8)	4632(5)	96(3)
C(16)	2258(11)	5730(8)	5190(6)	109(4)
C(17)	3352(10)	5613(6)	5366(5)	97(3)
C(18)	3936(7)	6193(5)	4961(4)	70(2)
C(19)	6801(5)	9204(5)	3253(3)	49(1)
C(20)	7806(6)	9484(6)	3167(4)	68(2)
C(21)	7855(8)	10110(6)	2547(5)	82(2)
C(22)	6915(8)	10430(6)	2013(4)	85(3)
C(23)	5911(7)	10136(6)	2075(4)	75(2)
C(24)	5862(6)	9523(5)	2695(4)	66(2)
C(25)	7962(5)	8309(5)	4754(4)	55(2)
C(26)	8468(5)	9211(7)	5129(5)	81(2)
C(27)	9437(7)	9159(8)	5712(5)	98(3)
C(28)	9929(7)	8201(10)	5908(6)	105(3)
C(29)	9463(8)	7306(9)	5554(6)	105(3)
C(30)	8470(6)	7345(6)	4972(4)	78(2)
F(1)	6082(4)	8868(4)	6217(3)	62(2)
F(1B)	2344(7)	8363(8)	5749(5)	55(3)
F(2)	4803(4)	6902(4)	7928(2)	99(2)

---

Tabla 3. longitudes de enlace [Å] y ángulos [deg] para: Compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,4-F<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (3), {bis-μ<sub>2</sub>-[(2,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

---

Pd(1)-P(1)	2.2592(14)
Pd(1)-P(2)	2.2844(15)
Pd(1)-S(1)	2.4213(13)
Pd(1)-S(1)#1	2.4366(13)
S(1)-C(1)	1.776(5)
S(1)-Pd(1)#1	2.4366(13)
P(1)-O(1)	1.538(4)
P(1)-C(7)	1.814(6)
P(1)-C(13)	1.824(6)
P(2)-O(2)	1.556(4)
P(2)-C(19)	1.813(6)
P(2)-C(25)	1.814(6)
C(1)-C(2)	1.368(7)
C(1)-C(6)	1.384(7)
C(2)-F(1)	1.313(7)
C(2)-C(3)	1.385(8)
C(3)-C(4)	1.372(8)
C(4)-C(5)	1.350(9)
C(4)-F(2)	1.364(7)
C(5)-C(6)	1.389(8)
C(6)-F(1B)	1.303(9)
C(7)-C(8)	1.386(9)
C(7)-C(12)	1.396(8)
C(8)-C(9)	1.368(9)
C(9)-C(10)	1.352(12)
C(10)-C(11)	1.344(13)
C(11)-C(12)	1.404(11)
C(13)-C(14)	1.370(8)
C(13)-C(18)	1.375(8)
C(14)-C(15)	1.371(9)
C(15)-C(16)	1.375(13)
C(16)-C(17)	1.351(12)
C(17)-C(18)	1.399(11)
C(19)-C(24)	1.383(8)
C(19)-C(20)	1.387(8)
C(20)-C(21)	1.389(10)
C(21)-C(22)	1.365(11)
C(22)-C(23)	1.374(10)
C(23)-C(24)	1.381(9)
C(25)-C(30)	1.373(9)
C(25)-C(26)	1.378(9)
C(26)-C(27)	1.374(10)
C(27)-C(28)	1.354(12)
C(28)-C(29)	1.342(13)
C(29)-C(30)	1.394(11)
P(1)-Pd(1)-P(2)	91.07(5)
P(1)-Pd(1)-S(1)	90.73(5)
P(2)-Pd(1)-S(1)	174.68(5)
P(1)-Pd(1)-S(1)#1	166.25(5)
P(2)-Pd(1)-S(1)#1	95.15(5)
S(1)-Pd(1)-S(1)#1	84.18(5)
C(1)-S(1)-Pd(1)	104.51(16)
C(1)-S(1)-Pd(1)#1	102.58(16)
Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1	95.82(5)



O(1)-P(1)-C(7)	107.6(3)
O(1)-P(1)-C(13)	104.4(2)
C(7)-P(1)-C(13)	107.7(3)
O(1)-P(1)-Pd(1)	118.06(17)
C(7)-P(1)-Pd(1)	103.24(18)
C(13)-P(1)-Pd(1)	115.27(17)
O(2)-P(2)-C(19)	106.6(2)
O(2)-P(2)-C(25)	103.4(3)
C(19)-P(2)-C(25)	107.2(3)
O(2)-P(2)-Pd(1)	116.29(17)
C(19)-P(2)-Pd(1)	110.82(19)
C(25)-P(2)-Pd(1)	111.92(19)
C(2)-C(1)-C(6)	117.2(5)
C(2)-C(1)-S(1)	123.1(4)
C(6)-C(1)-S(1)	119.7(4)
F(1)-C(2)-C(1)	120.6(5)
F(1)-C(2)-C(3)	116.5(5)
C(1)-C(2)-C(3)	122.8(5)
C(4)-C(3)-C(2)	116.9(6)
C(5)-C(4)-F(2)	119.2(6)
C(5)-C(4)-C(3)	123.5(6)
F(2)-C(4)-C(3)	117.4(6)
C(4)-C(5)-C(6)	117.7(6)
F(1B)-C(6)-C(1)	120.3(6)
F(1B)-C(6)-C(5)	117.8(6)
C(1)-C(6)-C(5)	121.9(6)
C(8)-C(7)-C(12)	118.3(6)
C(8)-C(7)-P(1)	123.2(4)
C(12)-C(7)-P(1)	118.2(5)
C(9)-C(8)-C(7)	120.9(7)
C(10)-C(9)-C(8)	120.7(9)
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(8)
C(10)-C(11)-C(12)	121.2(8)
C(7)-C(12)-C(11)	118.7(8)
C(14)-C(13)-C(18)	119.8(6)
C(14)-C(13)-P(1)	124.0(5)
C(18)-C(13)-P(1)	116.1(5)
C(13)-C(14)-C(15)	121.1(7)
C(14)-C(15)-C(16)	118.8(9)
C(17)-C(16)-C(15)	121.2(8)
C(16)-C(17)-C(18)	119.9(8)
C(13)-C(18)-C(17)	119.1(8)
C(24)-C(19)-C(20)	118.7(6)
C(24)-C(19)-P(2)	118.0(5)
C(20)-C(19)-P(2)	123.0(5)
C(19)-C(20)-C(21)	120.1(7)
C(22)-C(21)-C(20)	120.0(7)
C(21)-C(22)-C(23)	120.9(7)
C(22)-C(23)-C(24)	119.1(8)
C(23)-C(24)-C(19)	121.2(7)
C(30)-C(25)-C(26)	117.8(7)
C(30)-C(25)-P(2)	118.4(6)
C(26)-C(25)-P(2)	123.8(5)
C(27)-C(26)-C(25)	121.8(8)
C(28)-C(27)-C(26)	119.3(9)
C(29)-C(28)-C(27)	120.5(9)
C(28)-C(29)-C(30)	120.7(9)
C(25)-C(30)-C(29)	119.8(8)

---

Transformaciones de simetría para generar átomos  
equivalentes:  
#1 -x+1,-y+2,-z+1

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para:  
 Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H} \cdots \text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2$  (3),  $\{\text{bis-}\mu_2\text{-}[(2,4\text{-flúor)tiofenol}]\text{-bis}[\text{hidrógeno-bis}(\text{difenilfosfinito})\text{-P-P'}]\text{-bis-paladio (II)}\}$

El factor exponencial de desplazamiento anisotrópico toma la forma:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	
Pd(1)	39(1)	33(1)	33(1)	-3(1)	17(1)	-
1(1)						
S(1)	39(1)	38(1)	35(1)	-4(1)	17(1)	-
2(1)						
P(1)	47(1)	36(1)	40(1)	-6(1)	16(1)	-
3(1)						
P(2)	48(1)	42(1)	52(1)	-4(1)	28(1)	
1(1)						
O(1)	68(3)	43(2)	73(3)	-21(2)	31(2)	-
5(2)						
O(2)	65(3)	44(2)	79(3)	-12(2)	44(2)	
2(2)						
C(1)	40(3)	33(3)	40(3)	-4(2)	23(2)	-
2(2)						
C(2)	48(4)	48(3)	51(4)	6(3)	16(3)	
0(3)						
C(3)	55(4)	67(4)	50(4)	13(3)	11(3)	
3(3)						
C(4)	76(5)	68(4)	48(4)	18(3)	30(4)	-
4(3)						
C(5)	66(4)	61(4)	54(4)	8(3)	27(3)	-
13(3)						
C(6)	51(4)	51(4)	47(3)	-2(3)	19(3)	
1(3)						
C(7)	56(4)	49(4)	37(3)	-2(3)	9(3)	-
19(3)						
C(8)	84(5)	48(4)	50(4)	1(3)	-5(3)	
5(4)						
C(9)	125(7)	55(4)	77(6)	2(4)	-22(5)	
0(5)						
C(10)	125(8)	104(7)	69(6)	37(6)	-8(6)	-
22(6)						
C(11)	118(8)	153(9)	32(4)	18(5)	23(5)	-
32(7)						
C(12)	68(4)	97(5)	47(4)	-1(4)	25(3)	-
16(4)						
C(13)	67(4)	37(3)	40(3)	-8(2)	19(3)	-
9(3)						
C(14)	62(4)	84(5)	47(4)	1(3)	18(3)	-
22(4)						
C(15)	105(7)	124(7)	74(5)	-23(5)	48(5)	-
57(6)						
C(16)	180(11)	88(6)	82(7)	-13(5)	72(8)	-
68(7)						

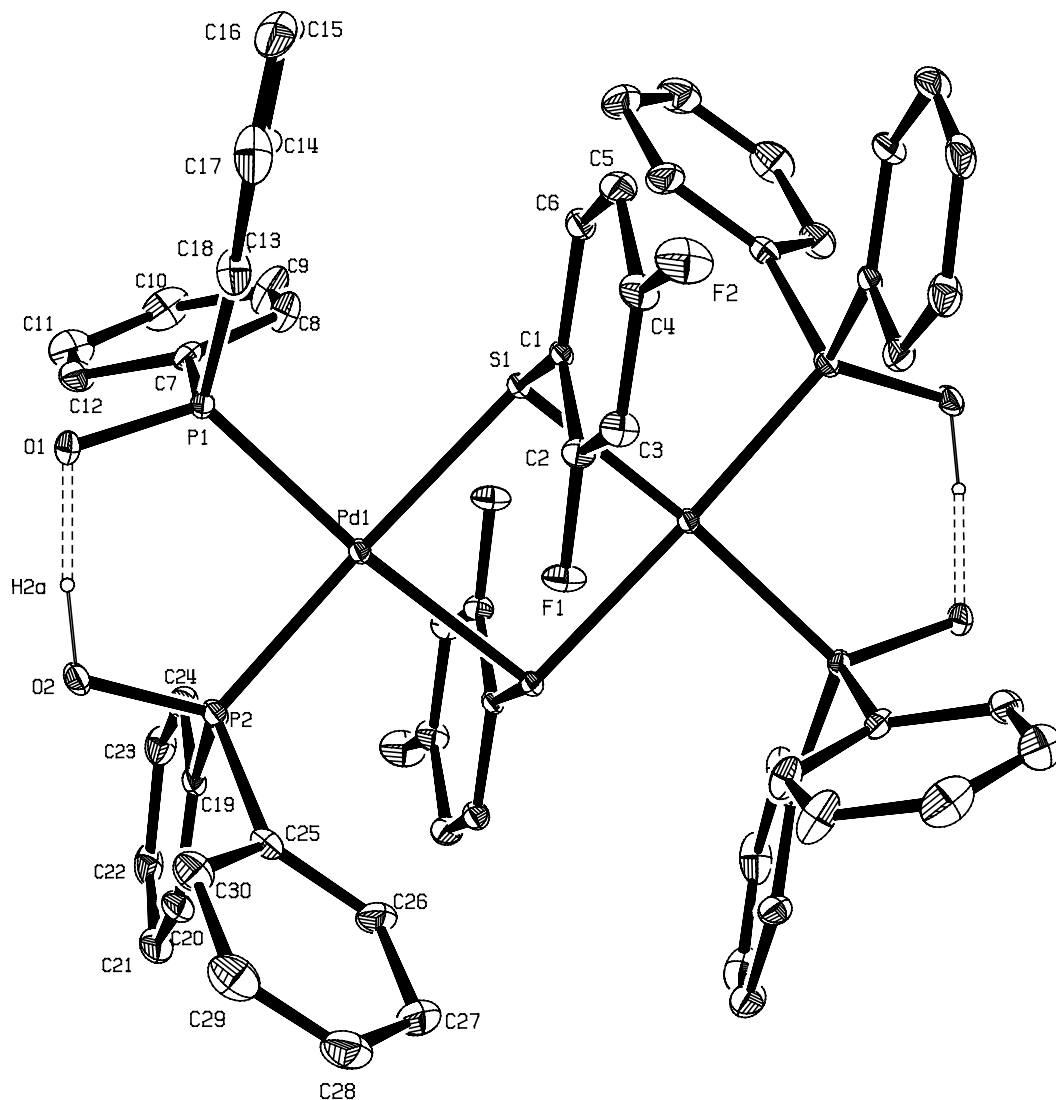
4(6)	C(17)	194(11)	51(4)	60(5)	19(4)	58(6)	
13(4)	C(18)	106(6)	50(4)	55(4)	8(3)	25(4)	
7(3)	C(19)	58(4)	50(3)	48(3)	-12(3)	31(3)	-
6(4)	C(20)	68(4)	76(5)	73(5)	-7(4)	43(4)	-
25(5)	C(21)	103(6)	76(5)	96(6)	-12(5)	70(5)	-
24(6)	C(22)	139(8)	79(6)	57(5)	-15(4)	60(5)	-
11(4)	C(23)	110(6)	70(5)	51(4)	-2(3)	32(4)	-
18(4)	C(24)	79(5)	70(5)	55(4)	-9(3)	29(4)	-
10(3)	C(25)	50(4)	59(4)	63(4)	3(3)	29(3)	
1(4)	C(26)	43(4)	89(6)	106(6)	-12(5)	12(4)	
10(5)	C(27)	60(5)	111(7)	115(7)	-21(6)	12(5)	-
13(6)	C(28)	61(6)	145(10)	104(7)	10(7)	20(5)	
41(6)	C(29)	88(7)	120(8)	104(7)	30(6)	28(6)	
18(4)	C(30)	74(5)	83(5)	80(5)	9(4)	27(4)	
6(3)	F(1)	41(3)	83(4)	63(4)	24(3)	16(2)	-
11(5)	F(1B)	42(6)	78(7)	45(6)	6(5)	16(5)	-
1(3)	F(2)	98(3)	129(4)	69(3)	50(3)	27(2)	-

---

-

Tabla 5. Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) Para: Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H} \cdots \text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)_2$  (3),  $\{\text{bis-}\mu_2\text{-}[(2,4\text{-flúor)tiofenol}]\text{-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']\text{-bis-paladio (II)}\}$

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	5830(60)	6890(50)	3610(40)	87
H(2)	5821	8730	6238	59
H(3)	6180	7776	7378	70
H(5)	2972	7271	6954	70
H(6)	2640	8294	5843	58
H(8)	2602	9273	3580	80
H(9)	1557	10154	2514	116
H(10)	1552	9638	1313	129
H(11)	2578	8234	1156	121
H(12)	3682	7311	2219	83
H(14)	1904	7467	3844	77
H(15A)	955	6537	4530	115
H(16)	1872	5324	5449	131
H(17A)	3717	5149	5757	117
H(18)	4689	6116	5078	84
H(20A)	8447	9251	3524	81
H(21)	8529	10312	2497	99
H(22)	6953	10853	1601	102
H(23)	5274	10348	1704	90
H(24)	5185	9320	2738	79
H(26)	8145	9874	4983	98
H(27)	9751	9776	5969	118
H(28)	10596	8163	6291	125
H(29)	9806	6652	5698	125
H(30)	8151	6719	4732	94



Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-2,4-F}_2)]_2$  (3)  
 {bis- $\mu_2$ -[(2,4-flúor)tiófenol]-bis[hidrógeno-  
 bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Tabla 1 Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para:  
 Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$  (4) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-  
 flúor)tiófenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio  
 (II)}

S8	Empirical formula	C244 H192 Cl8 F16 O16 P16 Pd8
	Formula weight	5570.78
	Temperature	298(2) K
	Wavelength	0.71073 Å
	Crystal system	Monoclinic
	Space group	C2/c
102.7190(10) deg.	Unit cell dimensions	a = 26.301(2) Å    alpha = 90 deg. b = 9.8559(8) Å    beta = c = 23.7700(19) Å    gamma = 90
deg.	Volume	6010.4(8) Å <sup>3</sup>
	Z	1
	Density (calculated)	1.539 Mg/m <sup>3</sup>
	Absorption coefficient	0.922 mm <sup>-1</sup>
	F(000)	2800
	Crystal size	0.34 x 0.18 x 0.09 mm
	Theta range for data collection	2.09 to 25.36 deg.
28<=l<=28	Index ranges	-31<=h<=31, -11<=k<=11, -
	Reflections collected	24193
	Independent reflections	5495 [R(int) = 0.0436]
	Absorption correction	Empirical
	Max. and min. transmission	0.8884 and 0.8195
F <sup>2</sup>	Refinement method	Full-matrix least-squares on
	Data / restraints / parameters	5495 / 85 / 405
	Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.941
	Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0676
	R indices (all data)	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0704

**Tabla 2** Coordenadas atómicas (x 10<sup>4</sup>) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) para: Compuesto [Pd(H···OPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-F<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (4) {bis-μ<sub>2</sub>-[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado del Uij.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2055(1)	1508(1)	283(1)	34(1)
S(1)	2817(1)	2842(1)	659(1)	41(1)
P(1)	1439(1)	-55(1)	-96(1)	41(1)
P(2)	1887(1)	1171(1)	1167(1)	42(1)
O(1)	1407(1)	-1268(2)	320(1)	51(1)
O(2)	1653(1)	-226(2)	1267(1)	54(1)
C(1)	787(1)	613(3)	-360(1)	46(1)
C(2)	693(1)	1977(4)	-315(2)	62(1)
C(3)	193(1)	2487(4)	-499(2)	82(1)
C(4)	-207(2)	1627(5)	-728(2)	90(1)
C(5)	-120(1)	273(5)	-771(2)	82(1)
C(6)	376(1)	-247(4)	-588(1)	65(1)
C(7)	1637(1)	-783(3)	-713(1)	46(1)
C(8)	2120(1)	-1406(3)	-618(2)	62(1)
C(9)	2331(2)	-1849(4)	-1069(2)	85(1)
C(10)	2052(2)	-1668(4)	-1623(2)	92(1)
C(11)	1576(2)	-1083(4)	-1721(2)	87(1)
C(12)	1364(1)	-630(3)	-1272(1)	64(1)
C(13)	1427(1)	2480(3)	1266(1)	51(1)
C(14)	1409(2)	3728(4)	999(2)	73(1)
C(15)	1046(2)	4702(5)	1065(2)	95(2)
C(16)	698(2)	4421(6)	1389(2)	102(2)
C(17)	714(2)	3211(6)	1663(2)	101(2)
C(18)	1073(1)	2220(4)	1603(2)	73(1)
C(19)	2440(1)	1420(3)	1768(1)	43(1)
C(20)	2588(1)	2683(3)	1997(1)	51(1)
C(21)	3015(1)	2820(4)	2457(1)	62(1)
C(22)	3287(1)	1698(4)	2684(2)	71(1)
C(23)	3148(1)	436(4)	2456(2)	72(1)
C(24)	2725(1)	296(3)	1997(1)	60(1)
C(25)	3285(1)	1515(3)	831(1)	48(1)
C(26)	3674(1)	1628(4)	1330(2)	71(1)
C(27)	4042(2)	614(6)	1459(2)	95(1)
F(1)	4449(6)	960(30)	1908(8)	144(4)
F(1A)	4380(9)	430(40)	1971(6)	116(5)
C(28)	4033(2)	-475(5)	1102(3)	100(2)
F(2)	4412(2)	-1481(7)	1200(7)	123(3)
F(2A)	4407(9)	-1150(30)	1517(17)	114(6)
C(29)	3661(2)	-606(4)	612(2)	88(1)
C(30)	3284(1)	394(3)	481(2)	65(1)
C(31)	-27(12)	-1088(15)	2330(20)	160(5)
Cl(1)	-558(18)	-1400(40)	2660(30)	150(5)
Cl(2)	65(7)	678(8)	2423(10)	200(3)
C(31A)	-128(9)	-1590(20)	2249(18)	162(5)
Cl(1A)	-610(19)	-1190(40)	2640(30)	150(5)
Cl(2A)	334(4)	-319(11)	2398(5)	200(3)



Tabla 3. longitudes de enlace [Å] y ángulos [deg] para: Compuesto:  
 $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$  (4) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-  
bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Pd(1)-P(2)	2.2644(8)
Pd(1)-P(1)	2.2735(8)
Pd(1)-S(1)	2.3990(7)
Pd(1)-S(1)#1	2.4234(7)
S(1)-C(25)	1.781(3)
S(1)-Pd(1)#1	2.4234(7)
P(1)-O(1)	1.5648(19)
P(1)-C(7)	1.810(3)
P(1)-C(1)	1.813(3)
P(2)-O(2)	1.548(2)
P(2)-C(19)	1.818(3)
P(2)-C(13)	1.819(3)
C(1)-C(2)	1.376(4)
C(1)-C(6)	1.387(4)
C(2)-C(3)	1.385(4)
C(3)-C(4)	1.368(5)
C(4)-C(5)	1.361(5)
C(5)-C(6)	1.381(5)
C(7)-C(12)	1.371(4)
C(7)-C(8)	1.385(4)
C(8)-C(9)	1.382(5)
C(9)-C(10)	1.371(5)
C(10)-C(11)	1.354(6)
C(11)-C(12)	1.383(5)
C(13)-C(18)	1.379(4)
C(13)-C(14)	1.380(4)
C(14)-C(15)	1.387(5)
C(15)-C(16)	1.349(6)
C(16)-C(17)	1.355(6)
C(17)-C(18)	1.388(5)
C(19)-C(20)	1.379(4)
C(19)-C(24)	1.380(4)
C(20)-C(21)	1.391(4)
C(21)-C(22)	1.362(5)
C(22)-C(23)	1.374(5)
C(23)-C(24)	1.382(4)
C(25)-C(30)	1.384(4)
C(25)-C(26)	1.389(4)
C(26)-C(27)	1.380(5)
C(27)-F(1A)	1.354(11)
C(27)-C(28)	1.364(6)
C(27)-F(1)	1.378(10)
C(28)-C(29)	1.352(6)
C(28)-F(2)	1.390(6)
C(28)-F(2A)	1.399(15)
C(29)-C(30)	1.384(5)
C(31)-Cl(2)	1.763(9)
C(31)-Cl(1)	1.772(9)
C(31A)-Cl(2A)	1.729(9)
C(31A)-Cl(1A)	1.768(9)
P(2)-Pd(1)-P(1)	90.03(3)
P(2)-Pd(1)-S(1)	93.00(3)
P(1)-Pd(1)-S(1)	169.48(3)
P(2)-Pd(1)-S(1)#1	172.48(3)
P(1)-Pd(1)-S(1)#1	92.60(3)
S(1)-Pd(1)-S(1)#1	85.67(2)

C(25)-S(1)-Pd(1)	99.30(10)
C(25)-S(1)-Pd(1)#1	100.18(10)
Pd(1)-S(1)-Pd(1)#1	94.33(2)
O(1)-P(1)-C(7)	105.94(12)
O(1)-P(1)-C(1)	108.59(12)
C(7)-P(1)-C(1)	106.36(14)
O(1)-P(1)-Pd(1)	113.55(8)
C(7)-P(1)-Pd(1)	106.38(9)
C(1)-P(1)-Pd(1)	115.33(10)
O(2)-P(2)-C(19)	105.97(12)
O(2)-P(2)-C(13)	108.25(14)
C(19)-P(2)-C(13)	104.01(13)
O(2)-P(2)-Pd(1)	116.00(8)
C(19)-P(2)-Pd(1)	115.10(9)
C(13)-P(2)-Pd(1)	106.71(10)
C(2)-C(1)-C(6)	119.2(3)
C(2)-C(1)-P(1)	120.1(2)
C(6)-C(1)-P(1)	120.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	120.4(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.7(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(4)
C(5)-C(6)-C(1)	119.9(4)
C(12)-C(7)-C(8)	118.2(3)
C(12)-C(7)-P(1)	124.0(3)
C(8)-C(7)-P(1)	117.4(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.6(4)
C(10)-C(9)-C(8)	119.0(4)
C(11)-C(10)-C(9)	119.9(4)
C(10)-C(11)-C(12)	121.3(4)
C(7)-C(12)-C(11)	119.9(4)
C(18)-C(13)-C(14)	118.2(3)
C(18)-C(13)-P(2)	119.8(3)
C(14)-C(13)-P(2)	121.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	121.3(4)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(5)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(4)
C(16)-C(17)-C(18)	121.3(4)
C(13)-C(18)-C(17)	119.4(4)
C(20)-C(19)-C(24)	119.2(3)
C(20)-C(19)-P(2)	122.6(2)
C(24)-C(19)-P(2)	118.2(2)
C(19)-C(20)-C(21)	120.4(3)
C(22)-C(21)-C(20)	119.7(3)
C(21)-C(22)-C(23)	120.6(3)
C(22)-C(23)-C(24)	119.9(3)
C(19)-C(24)-C(23)	120.3(3)
C(30)-C(25)-C(26)	118.8(3)
C(30)-C(25)-S(1)	122.6(2)
C(26)-C(25)-S(1)	118.6(3)
C(27)-C(26)-C(25)	118.7(4)
F(1A)-C(27)-C(28)	111.7(14)
F(1A)-C(27)-F(1)	24.8(9)
C(28)-C(27)-F(1)	125.5(11)
F(1A)-C(27)-C(26)	126.2(12)
C(28)-C(27)-C(26)	121.0(4)
F(1)-C(27)-C(26)	112.5(12)
C(29)-C(28)-C(27)	121.4(4)
C(29)-C(28)-F(2)	115.7(8)
C(27)-C(28)-F(2)	122.8(8)
C(29)-C(28)-F(2A)	145.6(18)

C(27)-C(28)-F(2A)	91(2)
F(2)-C(28)-F(2A)	34.4(15)
C(28)-C(29)-C(30)	118.2(4)
C(29)-C(30)-C(25)	121.7(4)
Cl(2)-C(31)-Cl(1)	102.4(13)
Cl(2A)-C(31A)-Cl(1A)	106.2(13)

---

**Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:**

**#1 -x+1,-y+2,-z+1**

Tabla 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para:  
 Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$  (4) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-  
 flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio  
 (II)}

El factor exponencial de desplazamiento anisotrópico toma la  
 forma:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	
U12						
Pd(1)	36(1)	35(1)	33(1)	2(1)	8(1)	-
4(1)						
S(1)	45(1)	43(1)	34(1)	2(1)	8(1)	-
9(1)						
P(1)	40(1)	40(1)	43(1)	0(1)	8(1)	-
6(1)						
P(2)	44(1)	46(1)	36(1)	3(1)	12(1)	-
4(1)						
O(1)	56(1)	41(1)	56(1)	7(1)	11(1)	-
11(1)						
O(2)	61(1)	56(1)	47(1)	11(1)	15(1)	-
15(1)						
C(1)	38(2)	56(2)	46(2)	0(2)	10(1)	-
6(2)						
C(2)	44(2)	64(2)	79(2)	9(2)	16(2)	-
1(2)						
C(3)	56(2)	80(3)	113(3)	25(3)	25(2)	
17(2)						
C(4)	44(2)	125(4)	99(3)	25(3)	14(2)	
14(3)						
C(5)	43(2)	122(4)	77(3)	-6(3)	5(2)	-
19(2)						
C(6)	50(2)	76(2)	65(2)	-9(2)	8(2)	-
13(2)						
C(7)	52(2)	33(2)	54(2)	-5(1)	14(2)	-
8(1)						
C(8)	66(2)	46(2)	74(2)	-6(2)	15(2)	
3(2)						
C(9)	88(3)	60(2)	117(4)	-13(3)	48(3)	
13(2)						
C(10)	132(4)	72(3)	90(3)	-16(2)	63(3)	
12(3)						
C(11)	124(4)	86(3)	53(2)	-12(2)	24(3)	
6(3)						
C(12)	70(2)	68(2)	52(2)	-10(2)	11(2)	
0(2)						
C(13)	44(2)	70(2)	37(2)	-9(2)	5(1)	
3(2)						
C(14)	90(3)	72(3)	57(2)	3(2)	20(2)	
29(2)						
C(15)	108(4)	91(3)	77(3)	-13(2)	-1(3)	
45(3)						
C(16)	63(3)	129(4)	107(4)	-39(3)	1(3)	
36(3)						
C(17)	52(2)	147(5)	109(4)	-38(4)	32(3)	
0(3)						
C(18)	52(2)	97(3)	74(3)	-18(2)	24(2)	-
10(2)						
C(19)	45(2)	52(2)	34(2)	5(1)	13(1)	-
1(2)						

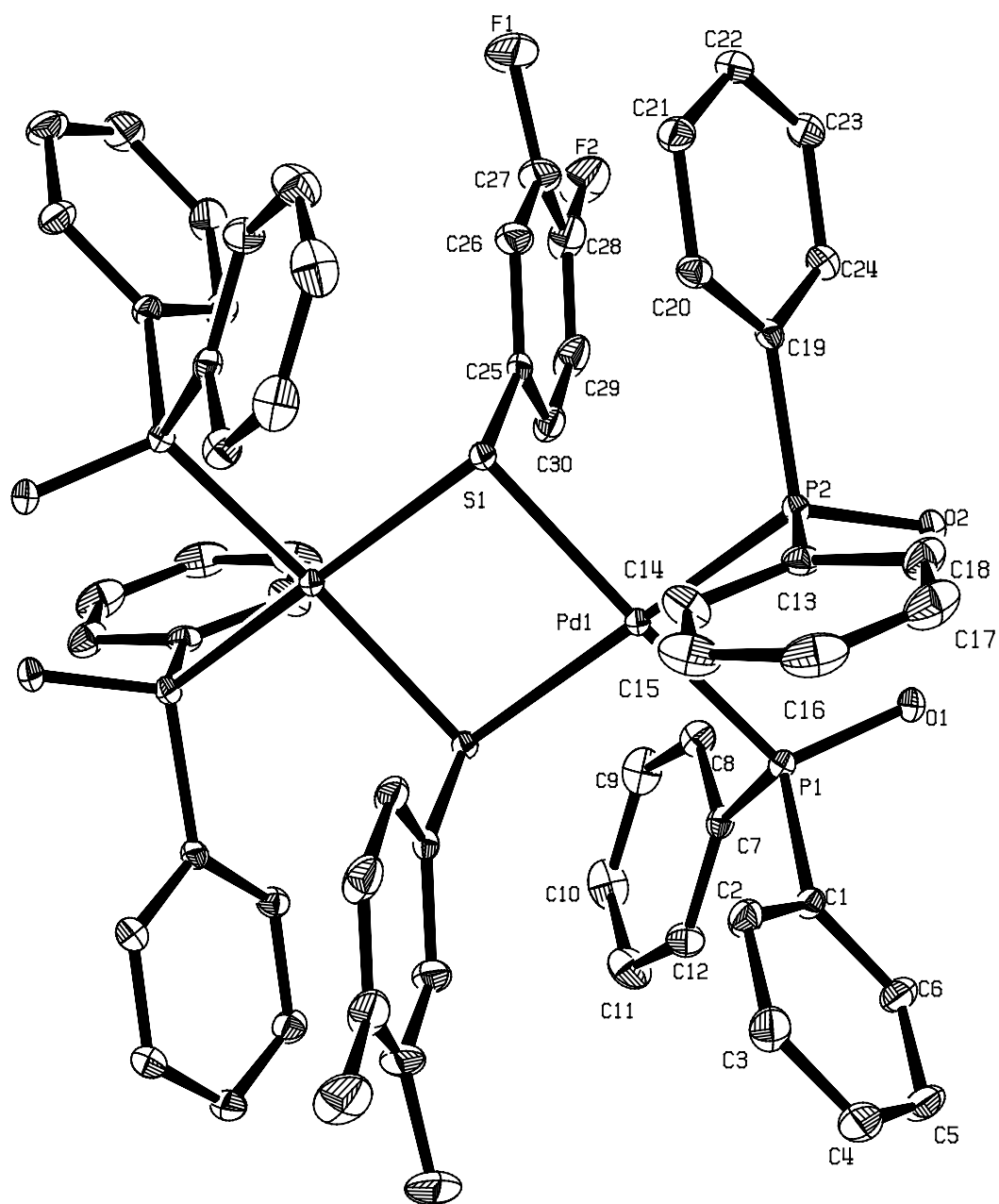
2(2)	C(20)	54(2)	57(2)	41(2)	-3(2)	11(2)	
14(2)	C(21)	65(2)	74(2)	48(2)	-11(2)	13(2)	-
11(2)	C(22)	62(2)	96(3)	50(2)	12(2)	-1(2)	-
1(2)	C(23)	62(2)	77(3)	70(2)	26(2)	-2(2)	
1(2)	C(24)	63(2)	57(2)	56(2)	12(2)	8(2)	-
8(2)	C(25)	40(2)	56(2)	49(2)	15(2)	12(1)	-
2(2)	C(26)	48(2)	101(3)	61(2)	13(2)	4(2)	-
7(3)	C(27)	45(2)	135(4)	94(3)	38(3)	-7(2)	
0(6)	F(1)	77(5)	165(11)	157(6)	57(7)	-50(4)	
15(7)	F(1A)	83(6)	140(12)	106(6)	41(6)	-22(5)	
10(2)	C(28)	55(3)	75(3)	163(5)	41(3)	10(3)	
29(2)	F(2)	67(2)	92(3)	198(8)	14(4)	0(3)	
33(7)	F(2A)	62(7)	81(11)	186(13)	26(10)	2(10)	
4(2)	C(29)	61(2)	53(2)	148(4)	9(3)	17(3)	-
7(2)	C(30)	51(2)	49(2)	90(3)	10(2)	7(2)	-
10(10)	C(31)	73(9)	187(8)	202(14)	-8(13)	-7(8)	-
29(7)	C1(1)	125(7)	170(9)	145(5)	-14(8)	5(6)	-
35(6)	C1(2)	183(7)	191(6)	233(7)	33(9)	63(6)	-
12(7)	C(31A)	96(9)	184(11)	188(13)	-16(12)	-9(9)	
29(7)	C1(1A)	125(7)	170(9)	145(5)	-14(8)	5(6)	-
35(6)	C1(2A)	183(7)	191(6)	233(7)	33(9)	63(6)	-

---

-

Tabla 5. Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) Para: Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$  (4) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

	x	y	z	U(eq)
H(2)	966	2560	-160	74
H(3)	130	3410	-468	99
H(4)	-542	1970	-855	108
H(5)	-396	-303	-924	99
H(6)	434	-1172	-617	78
H(8)	2307	-1530	-241	75
H(9)	2656	-2264	-997	102
H(10)	2191	-1947	-1932	110
H(11)	1386	-984	-2098	104
H(12)	1037	-222	-1348	77
H(14)	1644	3919	769	87
H(15)	1042	5543	887	115
H(16)	446	5059	1424	123
H(17)	480	3042	1897	121
H(18)	1074	1388	1787	87
H(20)	2401	3447	1842	61
H(21)	3113	3673	2610	75
H(22)	3569	1788	2995	86
H(23)	3338	-324	2611	87
H(24)	2633	-558	1841	71
H(26)	3685	2374	1572	85
H(29)	3658	-1349	370	106
H(30)	3023	310	147	78
H(31A)	281	-1585	2524	191
H(31B)	-113	-1333	1927	191
H(31C)	29	-2466	2372	195
H(31D)	-279	-1633	1838	195



Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]_2$  (4) {bis- $\mu_2$ -[(3,4-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Tabla 1 Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura. Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$  (5), {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

Empirical formula	C62 H50 Cl6 F2 O4 P4 Pd2 S2
Formula weight	1510.52
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/n
Unit cell dimensions	a = 14.8732(16) Å    alpha = 90
deg.	b = 15.1903(16) Å    beta =
113.404(2) deg.	c = 15.6956(17) Å    gamma = 90
deg.	
Volume	3254.3(6) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.542 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.012 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1516
Crystal size	0.38 x 0.23 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.60 to 25.35 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -18<=k<=18, -
18<=l<=18	
Reflections collected	26293
Independent reflections	5948 [R(int) = 0.0664]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.9415 and 0.7726
Refinement method	Full-matrix least-squares on
F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5948 / 157 / 427
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.854
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0649
R indices (all data)	R1 = 0.0562, wR2 = 0.0691



Tabla 2 Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros equivalentes de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor ortogonalizado del Uij. Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H} \cdots \text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$  (5), {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	9122(1)	5868(1)	4595(1)	38(1)
S(1)	9719(1)	4846(1)	5889(1)	40(1)
F(1)	8799(2)	3609(2)	4244(2)	77(1)
P(1)	8492(1)	6708(1)	3295(1)	44(1)
O(1)	8125(2)	7636(1)	3421(2)	57(1)
P(2)	8097(1)	6586(1)	5122(1)	47(1)
O(2)	8002(2)	7594(2)	4895(2)	62(1)
C(1)	8758(2)	4073(2)	5667(3)	42(1)
C(2)	8405(3)	3544(3)	4890(3)	55(1)
C(3)	7652(3)	2949(3)	4723(3)	73(1)
C(4)	7242(3)	2885(3)	5362(4)	80(2)
C(5)	7562(3)	3394(3)	6129(4)	71(1)
C(6)	8314(3)	3988(2)	6287(3)	53(1)
C(7)	9282(3)	6917(3)	2687(3)	50(1)
C(8)	9857(3)	7664(3)	2915(3)	75(1)
C(9)	10449(4)	7868(4)	2453(5)	103(2)
C(10)	10455(5)	7338(5)	1760(5)	112(2)
C(11)	9891(4)	6594(5)	1521(4)	105(2)
C(12)	9297(3)	6388(3)	1985(3)	72(1)
C(13)	7462(3)	6108(2)	2487(3)	46(1)
C(14)	7479(3)	5206(3)	2396(3)	65(1)
C(15)	6670(4)	4756(3)	1809(3)	86(2)
C(16)	5834(4)	5202(4)	1315(4)	98(2)
C(17)	5794(4)	6084(4)	1391(4)	95(2)
C(18)	6602(3)	6543(3)	1970(3)	67(1)
C(19)	8535(3)	6538(2)	6376(3)	52(1)
C(20)	7985(3)	6245(3)	6841(3)	71(1)
C(21)	8339(5)	6245(4)	7790(4)	95(2)
C(22)	9257(5)	6533(4)	8274(4)	113(2)
C(23)	9845(4)	6826(4)	7841(4)	113(2)
C(24)	9471(4)	6826(3)	6885(4)	82(2)
C(25)	6880(3)	6137(2)	4681(3)	50(1)
C(26)	6108(3)	6620(3)	4734(3)	77(1)
C(27)	5180(4)	6278(5)	4407(4)	104(2)
C(28)	4995(4)	5475(5)	4005(4)	101(2)
C(29)	5734(4)	4985(3)	3933(4)	91(2)
C(30)	6678(3)	5320(3)	4275(3)	67(1)
C(31)	7383(3)	4412(3)	-601(3)	99(1)
Cl(1)	6928(6)	5456(4)	-597(7)	133(3)
Cl(2)	7222(9)	4061(5)	-1674(4)	158(3)
Cl(3)	8636(4)	4441(5)	110(6)	158(3)
Cl(1A)	7153(8)	5414(5)	-215(6)	144(3)
Cl(2A)	6584(6)	4309(5)	-1771(3)	130(2)
Cl(3A)	8571(5)	4344(6)	-470(9)	176(4)
Cl(1B)	8074(19)	5181(15)	176(14)	187(8)
Cl(2B)	6331(10)	4884(18)	-1403(16)	159(7)
Cl(3B)	8059(18)	3989(14)	-1201(17)	121(5)

Tabla 3 longitudes de enlace [Å] y ángulos [deg]. Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H} \cdots \text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$  (5), {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiofenol]-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}.

---

Pd(1)-P(1)	2.2695(10)
Pd(1)-P(2)	2.2805(10)
Pd(1)-S(1)#1	2.4018(9)
Pd(1)-S(1)	2.4259(9)
S(1)-C(1)	1.774(4)
S(1)-Pd(1)#1	2.4018(9)
F(1)-C(2)	1.362(4)
P(1)-O(1)	1.552(2)
P(1)-C(13)	1.801(4)
P(1)-C(7)	1.813(4)
P(2)-O(2)	1.565(2)
P(2)-C(25)	1.796(4)
P(2)-C(19)	1.813(4)
C(1)-C(2)	1.379(5)
C(1)-C(6)	1.382(5)
C(2)-C(3)	1.381(5)
C(3)-C(4)	1.368(6)
C(3)-H(3)	0.9300
C(4)-C(5)	1.349(6)
C(4)-H(4)	0.9300
C(5)-C(6)	1.381(5)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(12)	1.370(5)
C(7)-C(8)	1.380(5)
C(8)-C(9)	1.380(6)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.356(8)
C(9)-H(9)	0.9300
C(10)-C(11)	1.366(8)
C(10)-H(10)	0.9300
C(11)-C(12)	1.387(6)
C(11)-H(11)	0.9300
C(12)-H(12)	0.9300
C(13)-C(14)	1.379(5)
C(13)-C(18)	1.381(5)
C(14)-C(15)	1.372(5)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.356(6)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.348(6)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.375(6)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-C(20)	1.369(5)
C(19)-C(24)	1.372(5)
C(20)-C(21)	1.369(6)
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-C(22)	1.345(7)
C(21)-H(21)	0.9300
C(22)-C(23)	1.378(7)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.377(6)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-C(30)	1.373(5)
C(25)-C(26)	1.393(5)

C(26)-C(27)	1.369(6)
C(26)-H(26)	0.9300
C(27)-C(28)	1.351(7)
C(27)-H(27)	0.9300
C(28)-C(29)	1.369(7)
C(28)-H(28)	0.9300
C(29)-C(30)	1.385(6)
C(29)-H(29)	0.9300
C(30)-H(30)	0.9300
C(31)-Cl(2)	1.691(5)
C(31)-Cl(3A)	1.698(6)
C(31)-Cl(1B)	1.706(8)
C(31)-Cl(1A)	1.722(6)
C(31)-Cl(1)	1.726(6)
C(31)-Cl(2B)	1.727(7)
C(31)-Cl(3B)	1.749(7)
C(31)-Cl(3)	1.751(5)
C(31)-Cl(2A)	1.753(6)
C(31)-H(31)	0.9800
P(1)-Pd(1)-P(2)	87.71(4)
P(1)-Pd(1)-S(1)#1	93.53(3)
P(2)-Pd(1)-S(1)#1	176.59(4)
P(1)-Pd(1)-S(1)	174.37(3)
P(2)-Pd(1)-S(1)	94.47(3)
S(1)#1-Pd(1)-S(1)	84.59(3)
C(1)-S(1)-Pd(1)#1	105.24(12)
C(1)-S(1)-Pd(1)	105.12(12)
Pd(1)#1-S(1)-Pd(1)	95.41(3)
O(1)-P(1)-C(13)	107.80(16)
O(1)-P(1)-C(7)	104.04(16)
C(13)-P(1)-C(7)	105.38(18)
O(1)-P(1)-Pd(1)	115.90(11)
C(13)-P(1)-Pd(1)	106.28(12)
C(7)-P(1)-Pd(1)	116.73(12)
O(2)-P(2)-C(25)	107.36(16)
O(2)-P(2)-C(19)	104.33(16)
C(25)-P(2)-C(19)	106.02(18)
O(2)-P(2)-Pd(1)	113.46(10)
C(25)-P(2)-Pd(1)	113.26(13)
C(19)-P(2)-Pd(1)	111.73(13)
C(2)-C(1)-C(6)	116.7(4)
C(2)-C(1)-S(1)	123.6(3)
C(6)-C(1)-S(1)	119.8(3)
F(1)-C(2)-C(1)	119.5(3)
F(1)-C(2)-C(3)	117.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)	123.0(4)
C(4)-C(3)-C(2)	118.1(4)
C(4)-C(3)-H(3)	120.9
C(2)-C(3)-H(3)	120.9
C(5)-C(4)-C(3)	120.8(4)
C(5)-C(4)-H(4)	119.6
C(3)-C(4)-H(4)	119.6
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(4)
C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(6)-C(5)-H(5)	119.7
C(5)-C(6)-C(1)	120.9(4)
C(5)-C(6)-H(6)	119.5
C(1)-C(6)-H(6)	119.5
C(12)-C(7)-C(8)	119.0(4)
C(12)-C(7)-P(1)	122.8(3)

C(8)-C(7)-P(1)	118.1(3)
C(7)-C(8)-C(9)	120.5(5)
C(7)-C(8)-H(8)	119.8
C(9)-C(8)-H(8)	119.8
C(10)-C(9)-C(8)	119.8(6)
C(10)-C(9)-H(9)	120.1
C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(9)-C(10)-C(11)	120.9(6)
C(9)-C(10)-H(10)	119.6
C(11)-C(10)-H(10)	119.6
C(10)-C(11)-C(12)	119.4(6)
C(10)-C(11)-H(11)	120.3
C(12)-C(11)-H(11)	120.3
C(7)-C(12)-C(11)	120.5(5)
C(7)-C(12)-H(12)	119.8
C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(14)-C(13)-C(18)	117.8(4)
C(14)-C(13)-P(1)	122.0(3)
C(18)-C(13)-P(1)	120.1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	121.1(4)
C(15)-C(14)-H(14)	119.4
C(13)-C(14)-H(14)	119.4
C(16)-C(15)-C(14)	119.7(5)
C(16)-C(15)-H(15)	120.1
C(14)-C(15)-H(15)	120.1
C(17)-C(16)-C(15)	120.5(5)
C(17)-C(16)-H(16)	119.7
C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(5)
C(16)-C(17)-H(17)	119.8
C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(17)-C(18)-C(13)	120.5(4)
C(17)-C(18)-H(18)	119.7
C(13)-C(18)-H(18)	119.7
C(20)-C(19)-C(24)	118.4(4)
C(20)-C(19)-P(2)	123.9(4)
C(24)-C(19)-P(2)	117.6(3)
C(21)-C(20)-C(19)	121.8(5)
C(21)-C(20)-H(20)	119.1
C(19)-C(20)-H(20)	119.1
C(22)-C(21)-C(20)	118.7(5)
C(22)-C(21)-H(21)	120.6
C(20)-C(21)-H(21)	120.6
C(21)-C(22)-C(23)	121.8(6)
C(21)-C(22)-H(22)	119.1
C(23)-C(22)-H(22)	119.1
C(24)-C(23)-C(22)	118.4(5)
C(24)-C(23)-H(23)	120.8
C(22)-C(23)-H(23)	120.8
C(19)-C(24)-C(23)	120.8(5)
C(19)-C(24)-H(24)	119.6
C(23)-C(24)-H(24)	119.6
C(30)-C(25)-C(26)	118.0(4)
C(30)-C(25)-P(2)	121.6(3)
C(26)-C(25)-P(2)	120.4(3)
C(27)-C(26)-C(25)	120.7(5)
C(27)-C(26)-H(26)	119.7
C(25)-C(26)-H(26)	119.7
C(28)-C(27)-C(26)	120.4(5)
C(28)-C(27)-H(27)	119.8
C(26)-C(27)-H(27)	119.8

C(27)-C(28)-C(29)	120.6(5)
C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(29)-C(28)-H(28)	119.7
C(28)-C(29)-C(30)	119.3(5)
C(28)-C(29)-H(29)	120.3
C(30)-C(29)-H(29)	120.3
C(25)-C(30)-C(29)	120.9(4)
C(25)-C(30)-H(30)	119.5
C(29)-C(30)-H(30)	119.5
Cl(2)-C(31)-Cl(1)	113.1(4)
Cl(2)-C(31)-Cl(3)	109.7(4)
Cl(1)-C(31)-Cl(3)	107.1(4)
Cl(1A)-C(31)-Cl(2A)	107.5(3)
Cl(3A)-C(31)-Cl(1A)	110.7(4)
Cl(3A)-C(31)-Cl(2A)	111.2(4)
Cl(1B)-C(31)-Cl(2B)	110.5(6)
Cl(1B)-C(31)-Cl(3B)	108.9(6)
Cl(2B)-C(31)-Cl(3B)	107.9(6)
Cl(1)-C(31)-H(31)	108.9
Cl(2)-C(31)-H(31)	108.9
Cl(3)-C(31)-H(31)	108.9
Cl(1A)-C(31)-H(31)	102.3
Cl(2A)-C(31)-H(31)	98.4
Cl(3A)-C(31)-H(31)	125.1
Cl(1B)-C(31)-H(31)	113.1
Cl(2B)-C(31)-H(31)	96.8
Cl(3B)-C(31)-H(31)	118.7

---

**Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes:**

**#1 -x+1,-y+2,-z+1**

**Table 4. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).  
 Compuesto:  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$  (5),  $\{\text{bis-}\mu_2\text{-}[(2\text{-flúor)tiofenol}]\text{-bis[hidrógeno-bis(difenilfosfinito)-P-P']\text{-bis-paladio (II)}\}$**

**El factor exponencial de desplazamiento anisotrópico toma la forma:**

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

---

	U11	U22	U33	U23	U13
U12					
Pd(1)	41(1)	31(1)	45(1)	1(1)	21(1)
2(1)					

---

S(1)	44(1)	36(1)	44(1)	2(1)	22(1)	
3(1)						
F(1)	86(2)	81(2)	77(2)	-33(1)	48(2)	-
31(1)						
P(1)	50(1)	34(1)	52(1)	6(1)	22(1)	
3(1)						
O(1)	72(2)	29(1)	74(2)	9(1)	32(2)	
10(1)						
P(2)	52(1)	38(1)	58(1)	1(1)	30(1)	
6(1)						
O(2)	83(2)	32(1)	88(2)	0(1)	51(2)	
11(1)						
C(1)	40(2)	36(2)	53(2)	7(2)	20(2)	
6(2)						
C(2)	55(3)	50(3)	68(3)	2(2)	32(2)	
0(2)						
C(3)	64(3)	63(3)	97(4)	-21(3)	36(3)	-
20(2)						
C(4)	62(3)	69(3)	121(5)	5(3)	48(3)	-
14(3)						
C(5)	58(3)	78(3)	92(4)	19(3)	47(3)	
5(3)						
C(6)	49(2)	56(3)	61(3)	13(2)	29(2)	
11(2)						
C(7)	45(2)	49(2)	54(3)	19(2)	17(2)	
11(2)						
C(8)	66(3)	62(3)	106(4)	24(3)	44(3)	
4(3)						
C(9)	79(4)	93(4)	152(6)	59(4)	60(4)	
8(3)						
C(10)	84(5)	164(7)	106(5)	72(5)	58(4)	
21(5)						
C(11)	84(4)	176(7)	68(4)	9(4)	44(3)	
11(4)						
C(12)	65(3)	96(4)	58(3)	5(3)	28(3)	
1(3)						
C(13)	54(3)	36(2)	51(2)	7(2)	24(2)	
1(2)						
C(14)	72(3)	47(3)	65(3)	0(2)	17(2)	
0(2)						
C(15)	103(4)	52(3)	89(4)	-11(3)	24(3)	-
20(3)						
C(16)	81(4)	92(4)	99(5)	-14(4)	13(3)	-
24(3)						
C(17)	59(3)	95(4)	109(5)	1(4)	8(3)	
5(3)						
C(18)	53(3)	57(3)	82(3)	3(3)	16(3)	
3(2)						
C(19)	61(3)	44(2)	59(3)	-7(2)	33(2)	
5(2)						
C(20)	80(3)	76(3)	63(3)	5(3)	34(3)	-
1(3)						
C(21)	118(5)	111(4)	67(4)	6(3)	49(4)	-
3(4)						
C(22)	143(6)	132(5)	59(4)	-6(4)	34(4)	
5(5)						
C(23)	102(5)	148(6)	77(4)	-42(4)	20(4)	-
30(4)						
C(24)	80(4)	99(4)	72(4)	-29(3)	37(3)	-
21(3)						

C(25)	46(2)	52(3)	59(3)	12(2)	28(2)	
13(2)						
C(26)	58(3)	80(3)	99(4)	5(3)	37(3)	
16(3)						
C(27)	58(4)	129(5)	133(6)	19(4)	45(4)	
20(4)						
C(28)	48(3)	131(5)	114(5)	24(4)	24(3)	-
9(4)						
C(29)	73(4)	84(4)	103(4)	0(3)	23(3)	-
17(3)						
C(30)	55(3)	63(3)	81(3)	3(3)	24(3)	
0(2)						
C(31)	107(3)	92(3)	109(3)	30(3)	53(3)	-
6(3)						
Cl(1)	138(5)	115(3)	176(8)	30(4)	93(5)	
25(3)						
Cl(2)	211(8)	152(5)	109(3)	-20(3)	61(4)	-
33(6)						
Cl(3)	121(3)	136(4)	167(6)	-33(5)	5(3)	
10(3)						
Cl(1A)	143(5)	182(6)	93(5)	-44(4)	33(4)	
6(4)						
Cl(2A)	152(5)	136(5)	111(3)	-35(3)	61(3)	-
33(4)						
Cl(3A)	107(3)	173(7)	253(10)	56(7)	77(4)	
31(4)						
Cl(1B)	181(13)	177(13)	153(12)	-39(9)	13(10)	
2(11)						
Cl(2B)	122(10)	158(14)	167(13)	16(11)	25(7)	
21(9)						
Cl(3B)	135(12)	134(12)	121(13)	33(9)	78(9)	
-2(11)						

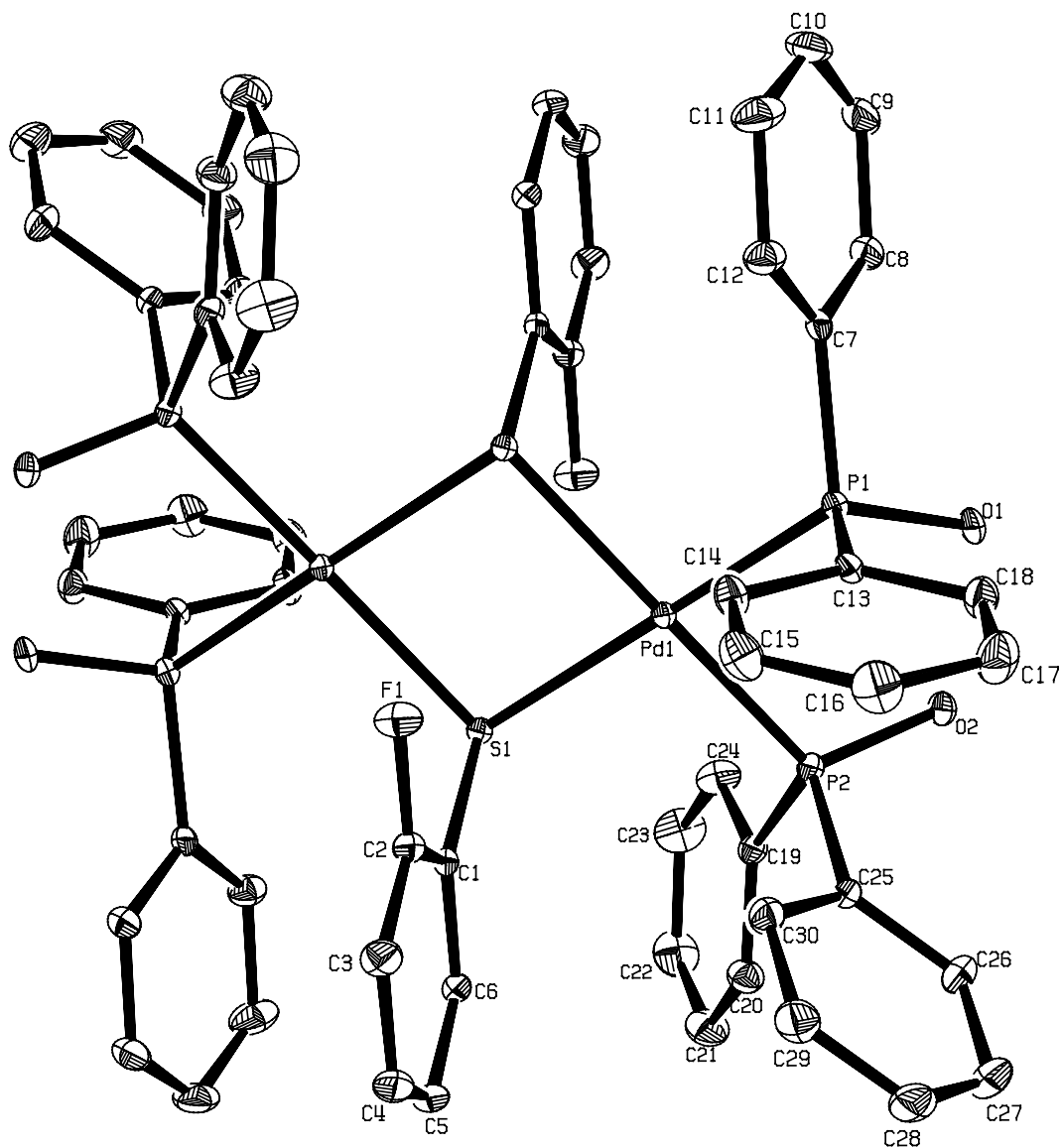
---

-

Tabla 5: Coordenadas de hidrógeno ( $x \cdot 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $A^2 \cdot 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(3)	7430	2601	4191	88
H(4)	6738	2485	5266	96
H(5)	7273	3344	6555	85
H(6)	8525	4335	6819	63
H(8)	9846	8032	3384	89
H(9)	10842	8368	2615	124
H(10)	10847	7481	1444	134
H(11)	9907	6230	1051	126
H(12)	8905	5887	1820	87
H(14)	8049	4897	2737	78
H(15)	6694	4148	1750	103
H(16)	5284	4897	921	117
H(17)	5217	6382	1050	114
H(18)	6569	7152	2015	80
H(20)	7354	6040	6502	85
H(21)	7952	6051	8094	114
H(22)	9502	6534	8919	136
H(23)	10480	7019	8186	136
H(24)	9857	7023	6581	98
H(26)	6223	7180	4995	92
H(27)	4674	6601	4462	125
H(28)	4360	5254	3775	121
H(29)	5604	4432	3656	109
H(30)	7181	4987	4230	80
H(31)	7058	4000	-335	119





Compuesto  $[\text{Pd}(\text{H}\cdots\text{OPPh}_2)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-2F})]_2$  (5)  
 {bis- $\mu_2$ -[(2-flúor)tiófenol]-bis[hidrógeno-  
 bis(difenilfosfinito)-P-P']-bis-paladio (II)}

