



Universidad Nacional Autónoma de  
México

Facultad de Química

**Estudio estructural y de reactividad de  
complejos de Pd(II) y 2,2-bipiridina**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

**PRESENTA**

**FELIPE SANTIAGO CHONTAL VIDAL**



Mexico, DF

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **Jurado Asignado**

Presidente:                    Profesor  Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

Vocal:                         Profesor  José Manuel Méndez Stivalet

Secretario:                 Profesor  David Morales Morales

1er Suplente:               Profesor  Margarita Chávez Martínez

2do Suplente:               Profesor  Jorge Luis López Zepeda

Sitio donde se desarrolló en tema

Laboratorio 3. Departamento de Química Inorgánica. Instituto de     Química.  
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema

Dr David Morales Morales

---

Sustentante

Felipe Santiago Chontal Vidal

---

Nunca consideres el estudio como una obligación,  
sino como una oportunidad para penetrar en el  
bello y maravilloso mundo del saber.

Albert Einstein

## Agradecimientos

A Dios, por darme la vida y las fuerzas necesarias para continuar avanzando y progresando en esta vida.

A mis padres, Saul Chontal y Raquel Vidal, por su cariño y su apoyo incondicional, gracias a sus esfuerzos he llegado hasta aquí. A mi mejor amigo, mi hermano, porque en las buenas y en las malas has estado para ayudarme y apoyarme.

Gracias a ustedes soy lo que soy, y puedo asegurar que será gracias a ustedes que el día de mañana seré una mejor persona.

Al Dr David Morales, por aceptarme en su laboratorio, por el tiempo, el apoyo y el esfuerzo que me brindo, y porque gracias a el volví a encontrar el gusto de estudiar química. Más que un asesor, lo considero un amigo y espero seguir contando con su apoyo en los años por venir.

A mis amigos y compañeros (en especial a Beto, Memo, Uli y Sandra) por hacer de la licenciatura una etapa más agradable y amena, porque me ofrecieron su ayuda incondicional y me apoyaron cuando los necesite. Espero seguir contando con su amistad y quiero que sepan que pueden contar conmigo cuando sea.

Al equipo de trabajo del Laboratorio 3 de Inorgánica: Reyna, Hugo, Fabiola, Esteban, Marco, Poncho, Brenda, Alcives, Carmela, Paty, Yunuem, Magda, Adolfo, Bianca, Salvador y Fabi Estudiante. Sin duda alguna, el mejor y más divertido equipo de trabajo del instituto.

Por el apoyo técnico y académico, a la Facultad de Química, el Instituto de Química y en general a la UNAM. Además gracias a CONACYT por la beca brindada.

## INDICE GENERAL

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| Índice General .....               | 1  |
| Índice de Tablas .....             | 4  |
| Índice de Esquemas y Figuras ..... | 5  |
| Abreviaturas.....                  | 8  |
| I.- Resumen .....                  | 9  |
| II.- Introducción .....            | 10 |

### CAPITULO 1: ANTECEDENTES

|  |    |
|--|----|
| 1.1 Bipiridina .....                       | 13 |
| 1.2 Ligantes tiolatos .....                | 13 |
| 1.3 Química Supramolecular .....           | 14 |
| 1.4 Interacciones no covalentes .....      | 15 |
| 1.4.1 Interacciones $\pi$ - $\pi$ .....    | 16 |
| 1.4.2 Puente de hidrógeno. ....            | 17 |
| 1.4.3 Interacciones de Van der Waals. .... | 19 |
| 1.5 Fluor .....                            | 20 |

### CAPITULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

|                     |    |
|---------------------|----|
| 2.1 Hipótesis.....  | 23 |
| 2.2 Objetivos ..... | 23 |
| General .....       | 23 |
| Particulares .....  | 23 |

### CAPITULO 3: ANÁLISIS DE RESULTADOS

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Compuesto I: [Pd(bpy)(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]..... | 27 |
| <i>Espectrometría de masas</i> .....   | 27 |
| <i>Resonancia magnética nuclear</i> .....                                      | 29 |

|   |    |
|---|----|
| RMN de $^1\text{H}$ .....   | 29 |
| RMN de $^{19}\text{F}$ .....  | 31 |
| 3.2 Compuesto II: $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$ .....   | 32 |
| <i>Espectrometría de masas</i> .....  | 32 |
| <i>Resonancia magnética nuclear</i> .....   | 34 |
| RMN de $^1\text{H}$ .....   | 34 |
| RMN de $^{19}\text{F}$ .....  | 35 |
| <i>Difracción de Rayos X</i> .....  | 35 |
| 3.3 Compuesto III: $[\text{Pd}(\text{terbpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ .....  | 37 |
| <i>Espectrometría de masas</i> .....  | 37 |
| <i>Resonancia magnética nuclear</i> .....   | 38 |
| RMN de $^1\text{H}$ .....   | 39 |
| RMN de $^{19}\text{F}$ .....  | 40 |
| <i>Difracción de Rayos X</i> .....  | 41 |
| 3.4 Compuesto IV: $[\text{Pd}(\text{terbpy})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{H})_2]$ .....   | 43 |
| <i>Espectrometría de masas</i> .....  | 43 |
| <i>Resonancia magnética nuclear</i> .....   | 45 |
| RMN de $^1\text{H}$ .....   | 45 |
| RMN de $^{19}\text{F}$ .....  | 46 |
| <i>Difracción de Rayos X</i> .....  | 47 |
| 3.5 Compuesto V: <i>trans</i> - $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]$ .....            | 50 |
| <i>Resonancia Magnética Nuclear</i> .....   | 50 |
| RMN de $^1\text{H}$ .....   | 50 |
| RMN de $^{19}\text{F}$ .....  | 51 |
| RMN de $^{31}\text{P}$ .....  | 52 |
| <i>Difracción de Rayos X</i> .....  | 52 |
| 3.6 Compuesto VI: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})_2]$ ..... | 54 |
| <i>Difracción de Rayos X</i> .....  | 54 |
| 3.7 Catálisis .....   | 56 |
| 3.8 Análisis Cristalográfico de los Compuestos II, III, IV, V y VI. ....  | 59 |
| <i>Compuesto II</i> .....   | 59 |

|                            |    |
|----------------------------|----|
| <i>Compuesto III</i> ..... | 69 |
| <i>Compuesto IV</i> .....  | 74 |
| <i>Compuesto V</i> .....   | 78 |
| <i>Compuesto VI</i> .....  | 81 |

#### **CAPITULO 4: CONCLUSIONES**

|                    |    |
|--------------------|----|
| Conclusiones ..... | 87 |
|--------------------|----|

#### **CAPITULO 5: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

|  |    |
|--|----|
| 5.1 Síntesis de [Pd(bpy)Cl <sub>2</sub> ] .....  | 91 |
| 5.2 Síntesis de [Pd(terbpy)Cl <sub>2</sub> ] .....   | 91 |
| 5.3 Síntesis de [Pd(bpy)(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] .....   | 92 |
| 5.4 Síntesis de [Pd(bpy)(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] .....   | 92 |
| 5.5 Síntesis de [Pd(terbpy)(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] .....  | 92 |
| 5.6 Síntesis de [Pd(terbpy)(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] .....  | 93 |
| 5.7 Síntesis de compuestos del tipo [Pd(bpy)(SR <sub>F</sub> )] mono y difuorados.....   | 93 |
| 5.8 Síntesis de <i>trans</i> -[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl(SC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -3,4-F <sub>2</sub> )] .....       | 93 |
| 5.9 Síntesis de [Pd(PPh <sub>3</sub> )(μ-SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)(SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-F)] <sub>2</sub> ..... | 94 |
| 5.10 Pruebas catalíticas.....  | 94 |

#### **CAPITULO 6: INSTRUMENTACIÓN**

|                       |    |
|-----------------------|----|
| Instrumentación....., | 96 |
| Referencias.....      | 98 |

#### **ANEXO I**

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| Anexo I. Datos cristalográficos ..... | 101 |
|---------------------------------------|-----|



## ÍNDICE DE TABLAS.

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 1.</b> Resumen de interacciones no covalentes. ....  | 16 |
| <b>Tabla 2.</b> Interacciones y propiedades del puente de hidrógeno. ....                                       | 18 |
| <b>Tabla 3.</b> Asignación de señales del espectro de masas (FAB <sup>+</sup> ) del <b>Compuesto I.</b> ....    | 28 |
| <b>Tabla 4:</b> Asignación de señales del espectro de masas (FAB <sup>+</sup> ) del <b>Compuesto II.</b> ....   | 33 |
| <b>Tabla 5.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del <b>Compuesto II.</b> ....           | 36 |
| <b>Tabla 6.</b> Asignación de señales del espectro de masas (FAB <sup>+</sup> ) del <b>Compuesto III.</b> ....  | 38 |
| <b>Tabla 7:</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del <b>Compuesto III.</b> ....          | 42 |
| <b>Tabla 8.</b> Asignación de señales del espectro de masas (FAB <sup>+</sup> ) del <b>Compuesto IV.</b> ....   | 44 |
| <b>Tabla 9.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del <b>Compuesto IV.</b> ....           | 48 |
| <b>Tabla 10.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del <b>Compuesto V.</b> ...            | 54 |
| <b>Tabla 11.</b> Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del <b>Compuesto VI.</b> ...           | 56 |
| <b>Tabla 12.</b> Resultados de las pruebas catalíticas (Heck-Mizoroki) para los <b>compuestos I y II.</b> ....  | 57 |
| <b>Tabla 13.</b> Resultados de las pruebas catalíticas (Suzuki-Miyaura) para los <b>compuestos I y II.</b> .... | 58 |

## ÍNDICE DE ESQUEMAS Y FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Esquema 1.</b> Síntesis de los compuestos [Pd(bpy)(SR <sub>F</sub> ) <sub>2</sub> ] y [Pd(terbpy)(SR <sub>F</sub> ) <sub>2</sub> ].                      | 8  |
| <b>Figura 1.</b> 2,2'-bipiridina y algunos de sus derivados.  | 13 |
| <b>Figura 2.</b> Nitrogenasa, los átomos de hierro se encuentran unidos a tioles.   | 14 |
| <b>Figura 3.</b> Tipos de interacciones $\pi$ - $\pi$ .   | 16 |
| <b>Figura 4.</b> Interacción C-H... $\pi$ .   | 17 |
| <b>Figura 5.</b> Diversos arreglos de puentes de hidrógeno: (a) linear, (b) angular, (c) donador bifurcado y (d) aceptor bifurcado.                         | 19 |
| <b>Figura 6:</b> Distribución en la densidad electrónica del estilbena y decafluoroestilbena calculada con PC Spartan.                                      | 20 |
| <b>Figura 7.</b> Interacciones en los cristales de a) benceno, b) hexafluorobenceno y c) benceno/hexafluorobenceno.   | 21 |
| <b>Esquema 2:</b> Reacciones de obtención de los <b>compuestos I a IV</b> .   | 26 |
| <b>Figura 8.</b> Espectro de masas (FAB <sup>+</sup> ) para el compuesto <b>I</b> .   | 27 |
| <b>Figura 9.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (300 MHz, Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) del <b>Compuesto I</b>           | 30 |
| <b>Figura 10.</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F (282 MHz, 25°C, Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) del <b>Compuesto I</b> . | 31 |
| <b>Figura 11.</b> Espectro de masas (FAB <sup>+</sup> ) para el <b>Compuesto II</b> .   | 32 |
| <b>Figura 12.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (300 MHz, 25°C, Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) del <b>Compuesto II</b> . | 34 |
| <b>Figura 13.</b> Espectro de <sup>19</sup> F (282 MHz, 25°C, Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) del <b>Compuesto II</b> .       | 35 |
| <b>Figura 14.</b> Representación (DIAMOND <sup>35</sup> ) del <b>Compuesto II</b> .   | 36 |
| <b>Figura 15.</b> Espectro de masas (FAB <sup>+</sup> ) del <b>Compuesto III</b> .  | 37 |
| <b>Figura 16.</b> Espectro de <sup>1</sup> H (300MHz, 25°C, Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> -CDCl <sub>3</sub> ) del <b>Compuesto III</b> .                  | 39 |
| <b>Figura 17.</b> Espectro de <sup>19</sup> F (282 MHz, 25°C, Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> -CDCl <sub>3</sub> ) del <b>Compuesto III</b> .                | 40 |
| <b>Figura 18.</b> Estructura de rayos X (DIAMOND <sup>35</sup> ) de la ocupación mayoritaria del <b>Compuesto III</b> .                                     | 41 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 19.</b> Espectro de masas (FAB <sup>+</sup> ) del <b>Compuesto IV.</b> ....  | 43 |
| <b>Figura 20.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (300 MHz, 25°C, CDCl <sub>3</sub> ) del <b>Compuesto IV.</b> .....                                 | 45 |
| <b>Figura 21.</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F (282 MHz, 25°C, CDCl <sub>3</sub> ) del <b>Compuesto IV.</b> .....                                | 46 |
| <b>Figura 22.</b> Estructura molecular (DIAMOND) obtenida por difracción de rayos X del <b>Compuesto IV.</b> .....                                     | 47 |
| <b>Esquema 3.</b> Reacciones de obtención de los <b>compuestos V y VI.</b> .....   | 49 |
| <b>Figura 23.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (300 MHz, 25°C, Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> -CDCl <sub>3</sub> ) del <b>Compuesto V.</b> .....  | 50 |
| <b>Figura 24.</b> Espectro de RMN de <sup>19</sup> F (282 MHz, 25°C, Acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> -CDCl <sub>3</sub> ) del <b>Compuesto V.</b> ..... | 51 |
| <b>Figura 25.</b> Espectro de RMN de <sup>31</sup> P (121 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) del <b>Compuesto V.</b> .....                                       | 52 |
| <b>Figura 26.</b> Estructura de rayos X (DIAMOND) del <b>Compuesto V.</b> .....  | 53 |
| <b>Figura 27.</b> Estructura de rayos X (DIAMOND) del <b>Compuesto VI.</b> .....   | 55 |
| <b>Esquema 4.</b> Reacciones de acoplamiento C-C del tipo Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura. ....   | 56 |
| <b>Figura 28.</b> Representación de la celda unitaria del <b>Compuesto II.</b> .....   | 60 |
| <b>Figura 28.</b> Interacciones π-π inter e intermoleculares en el <b>Motivo 1.</b> .....  | 61 |
| <b>Figura 29.</b> Puentes de hidrógeno presentes en el <b>Motivo II.</b> .....   | 62 |
| <b>Figura 30.</b> Crecimiento lineal en el eje <b>c.</b> .....   | 63 |
| <b>Figura 31.</b> Crecimiento lineal con <b>Motivos I y II</b> a través del eje <b>b.</b> .....  | 65 |
| <b>Figura 32.</b> Crecimiento lineal en el eje <b>c.</b> .....   | 66 |
| <b>Figura 33.</b> Lámina generada con el crecimiento de interacciones en el plano <b>ab.</b> .....   | 67 |
| <b>Figura 34.</b> Estructura tridimensional de las moléculas en los ejes <b>a, b y c.</b> .....  | 68 |
| <b>Figura 35.</b> Representación de la celda unitaria del <b>Compuesto III.</b> .....  | 69 |
| <b>Figura 36.</b> Interacciones π- π que estabilizan el <b>Motivo I</b> encontrado en el compuesto <b>III.</b> .....                                   | 70 |
| <b>Figura 37.</b> Puentes de hidrógeno e interacciones C-H•••π que dan lugar al motivo el <b>Motivo III.</b> .....                                     | 71 |
| <b>Figura 38.</b> Arreglo en 1D donde se observan los <b>Motivos I y III.</b> .....  | 72 |
| <b>Figura 39.</b> Arreglo 2D del <b>Compuesto III.</b> .....   | 73 |
| <b>Figura 40.</b> Celda unitaria del <b>Compuesto IV.</b> .....  | 75 |

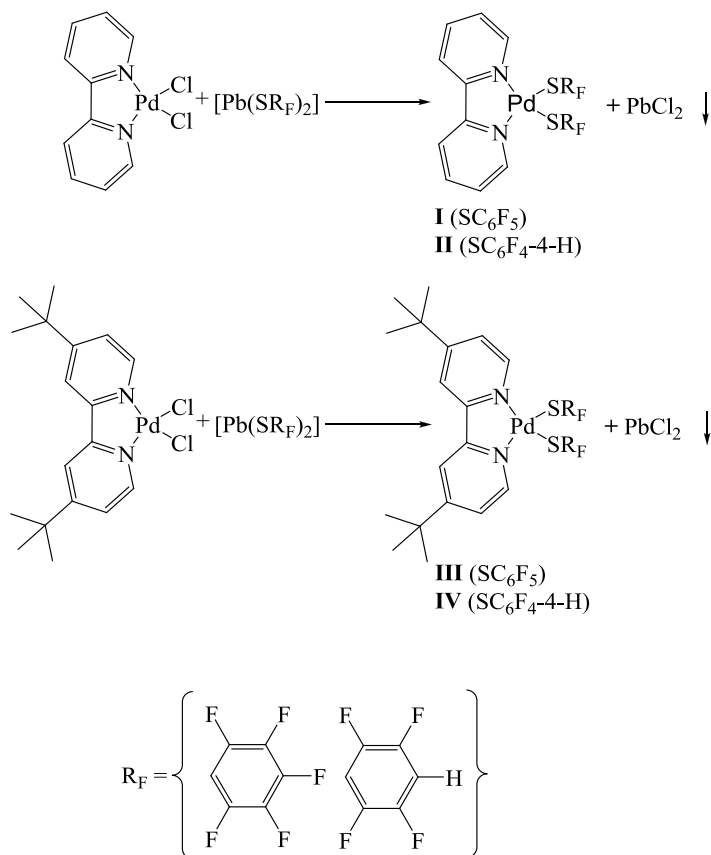
|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 41.</b> Interacciones $\pi$ - $\pi$ y C-F $\cdots\pi_F$ en el <b>Compuesto IV</b> . .....                           | 76 |
| <b>Figura 42.</b> Interacciones F $\cdots$ F que se presentan en el <b>Motivo IV</b> . .....                                  | 77 |
| <b>Figura 43.</b> Arreglo en 2D a través de puentes de hidrógeno C-H $\cdots$ F encontrados en el <b>Compuesto IV</b> . ..... | 77 |
| <b>Figura 44:</b> Celda unitaria de la estructura cristalina del <b>Compuesto V</b> . .....                                   | 78 |
| <b>Figura 45.</b> Arreglo en una dimensión por interacciones C-H $\cdots$ Cl. ....  | 80 |
| <b>Figura 46:</b> celda unitaria de la estructura cristalina del <b>Compuesto VI</b> . .....                                  | 82 |
| <b>Figura 47</b> <b>Motivo V</b> , en él se muestran los puentes de hidrógeno que generan este arreglo. ....                  | 83 |
| <b>Figura 48.</b> Arreglo a través del eje b generado por el <b>Motivo V</b> . .....  | 84 |
| <b>Figura 49.</b> Interacciones C-H $\cdots\pi$ que se presentan en el <b>Motivo VI</b> . ....                                | 85 |
| <b>Figura 50.</b> Arreglo en 2D como resultado de los <b>Motivos V y VI</b> . .....   | 86 |

## Abreviaturas

|                          |  |
|--------------------------|--|
| bpy                      | 2,2'-bipiridina  |
| terbpy                   | 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina  |
| RMN                      | Resonancia Magnética Nuclear   |
| RMN de $^1\text{H}$      | Resonancia Magnética Nuclear de Protón   |
| RMN de $^{19}\text{F}$   | Resonancia Magnética Nuclear de Flúor 19   |
| RMN de $^{31}\text{P}$   | Resonancia Magnética Nuclear de Fosforo 31   |
| FAB <sup>+</sup>         | Bombardeo de Átomos Rápidos (por sus siglas en inglés <i>Fast Atom Bombardment</i> ) |
| m/z                      | Relación masa-carga  |
| Hz                       | Hertz  |
| C-C                      | Enlace sencillo carbono-carbono  |
| DMSO- $d_6$              | Dimetil sulfóxido deuterado  |
| Acetona- $d_6$           | Acetona deuterada  |
| $\text{CDCl}_3$          | Clorofomo deuterado  |
| $^x\text{J}_{\text{YZ}}$ | Constante de acoplamiento del átomo "Y" con el átomo "Z" a "X" enlaces de distancia. |
| mmol                     | Milimol  |
| mL                       | Mililitro  |
| g                        | Gramo  |
| mg                       | Miligramo  |
| 1D                       | Una dimensión  |
| 2D                       | Dos dimensiones  |
| 3D                       | Tres dimensiones   |
| eq.                      | Equivalentes.  |
| kJ                       | kilojoules   |

## Resumen

Se sintetizaron 6 compuestos de coordinación derivados de tiofenolatos fluorados y Pd(II) como centro metálico. Los tiofenolatos de paladio de fórmula  $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**I**),  $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**II**) (bpy = 2,2'-bipiridina) se prepararon a partir de la reacción de  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  y las sales de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  y  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  respectivamente; por su parte los compuestos  $[\text{Pd}(\text{terbpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (**III**) y  $[\text{Pd}(\text{terbpy})(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (**IV**) (terbpy = 4,4'-diterbutil-2,2'-bipirina) se prepararon de manera similar a partir de la reacción estequiometrica entre  $[\text{Pd}(\text{terbpy})\text{Cl}_2]$  y las sales de plomo de las tiolatos correspondientes  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  y  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (esquema 1).



**Esquema 1.** Síntesis de los compuestos  $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SR}_F)_2]$  (**I** y **II**) y  $[\text{Pd}(\text{terbpy})(\text{SR}_F)_2]$  (**III** y **IV**)

## Introducción

Las reacciones con tiolatos con menor contenido de flúor dan lugar en todos los casos a sistemas poliméricos insolubles en la mayor parte de los disolventes comunes. Por lo que a estos productos en el medio de reacción les fue adicionada  $\text{PPh}_3$ , con el fin de romper los posibles puentes  $\text{Pd-S}_R\text{-Pd}$  dando lugar a los compuestos *trans*- $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]$  (**V**) y  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})_2]$  (**VI**).

Todos los compuestos fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas como RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  (**I- V**), así como espectrometría de masas (**I- IV**), y en los casos en los que fue posible obtener cristales con las características adecuadas, por medio de difracción de rayos X de monocristal. Adicionalmente los compuestos **V** y **VI** fueron también caracterizados por medio de RMN de  $^{31}\text{P}$ .

Dentro de la química de coordinación la 2,2'-bipiridina tiene gran importancia debido a que es un ligante que presenta características estéricas y electrónicas particulares, así como la posibilidad de interactuar de manera no covalente (interacciones tipo  $\pi$ - $\pi$ ) con otros compuestos gracias a los anillos aromáticos que se encuentran en su estructura; además de que estas características pueden ser modificadas mediante la funcionalización en alguna de sus posiciones.<sup>1</sup>

Por otro lado, los sistemas fluorados han sido estudiados debido a la capacidad de presentar interacciones no covalentes inter e intramoleculares ( $\pi$ ... $\pi$ , C-H...F). Gran parte de los estudios sobre compuestos fluorados tienen como finalidad el encontrar como estas interacciones afectan el ordenamiento de las moléculas dentro de sistemas cristalinos, propiedades fisicoquímicas, reactividad química y actividad biológica.<sup>2</sup>

En la literatura se encuentran reportados diferentes tipos de ligantes fluorados que permiten modificaciones de la densidad electrónica y los efectos estéricos, un ejemplo de estos tipos de ligantes son los bencen-tiolatos, en especial aquellos que cuentan con sistemas fluoro-aromáticos, puesto que permiten la modulación de los efectos electrónicos y estéricos con sólo variar el número y la posición de los átomos de flúor dentro de los sistemas aromáticos.<sup>3</sup>

Por tal motivo en esta investigación se realizaron estudios sistemáticos de los efectos ocasionados en los arreglos cristalinos, por la variación de dos ligantes bloqueadores (bpy y terbpy) y bencentiolatos fluorados, utilizando como centro metálico Pd(II) que define la geometría de las especies a obtenerse como planos cuadrados.



# **Capítulo 1:**

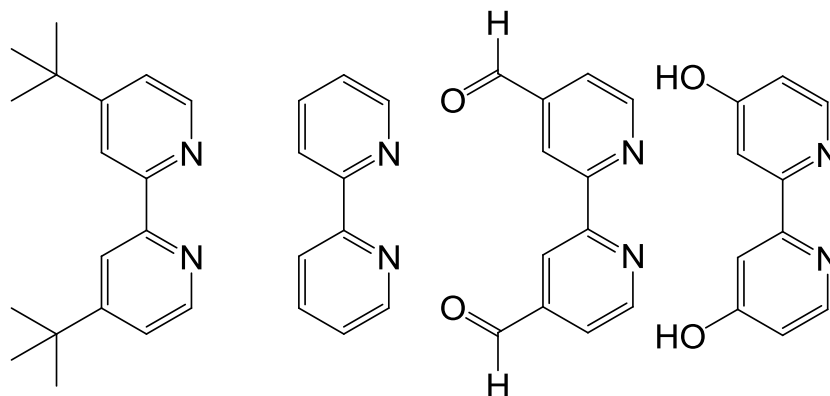
# **Antecedentes**

## 1.1 Bpiridina

La 2,2'-bipiridina es un compuesto aromático bicíclico que fue descubierta a finales del siglo XIX<sup>4</sup>, y cuya síntesis se reportó hasta 1973<sup>5</sup>. Es un ligante muy común dentro de la química de coordinación<sup>6</sup> debido a las características electrónicas y estéricas que posee, tales como la capacidad para coordinarse a una gran variedad de cationes metálicos, estabilizar complejos debido a su estructura rígida y formar un anillo quelato de cinco miembros, así como también por su carácter neutro.

Dentro de la versatilidad de la bpiridina (bpy) está también la posibilidad de modificar y de gran manera influenciar arreglos supramoleculares y propiedades químicas a través de la funcionalización en posiciones del sistema aromático (Figura 1).

Este ligante además presenta otras posibles aplicaciones, que van desde la síntesis de cromóforos<sup>7</sup>, su uso en determinaciones colorimétricas de metales como el hierro<sup>8</sup>, como fuente de estudio de las interacciones metal-ADN<sup>9</sup> y en electroquímica<sup>10</sup>.

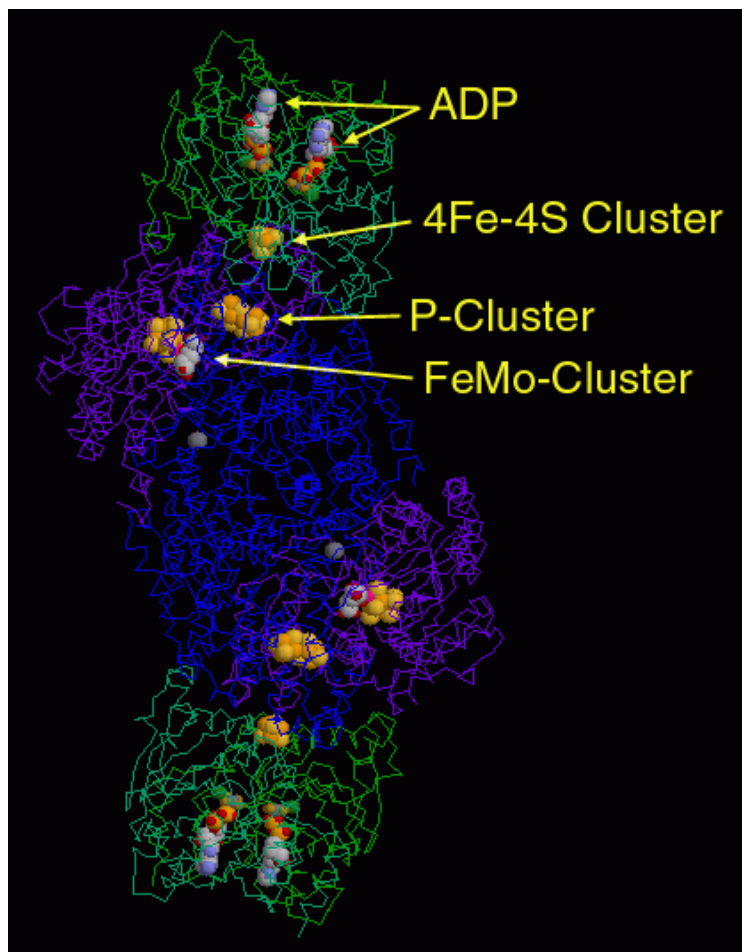


**Figura 1.** 2,2'-bipiridina y algunos de sus derivados

## 1.2 Ligantes tiolatos

Los ligantes azufrados han adquirido gran importancia a causa de las propiedades que presentan en sistemas catalíticos, sintéticos y biológicos<sup>11</sup>, ejemplos de estos procesos son la hidrodesulfuración de hidrocarburos<sup>12</sup>, la fijación del nitrógeno<sup>13</sup> y la transferencia biológica de electrones<sup>14</sup>; parte de su estudio está enfocado en el diseño de compuestos que

presenten una robusta actividad catalítica<sup>15</sup> o que mimeticen la actividad biológica de los centros activos de diferentes metaloenzimas<sup>16</sup> (Figura 2).



**Figura 2.** Nitrogenasa, los átomos de hierro del centro activo se encuentran unidos a tioles.

### 1.3 Química Supramolecular

Debido a la importancia que las interacciones no covalentes tienen en el desarrollo de nuevos materiales, estudio de sistemas biológicos y diseño de nuevos fármacos, es importante mencionar el área que se encarga del estudio de estas interacciones.

La química supramolecular ha sido definida como “la química más allá de la molécula”<sup>17</sup>, y se encarga de estudiar la organización de arreglos moleculares por la asociación de especies químicas que se mantienen unidas por interacciones no covalentes. Estas interacciones son principalmente de tipo puente de hidrógeno, interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals y poseen la característica de ser aditivas y cooperativas<sup>18</sup>.

La química supramolecular puede ser dividida en dos categorías: química de anfitrión-huésped y la química de auto ensamble. Una definición de química de anfitrión-huésped es: “El componente anfitrión es definido como una molécula orgánica o ion con sitios de enlace que pueden converger en el complejo” El componente huésped se puede definir como cualquier molécula o ión con sitios de enlace que pueden diverger en el compuesto<sup>17</sup>.

La química de auto ensamble se presenta cuando entre las especies no hay una diferencia significativa de tamaño, y puede definirse como un equilibrio en donde dos o más moléculas se unen para formar un agregado<sup>17</sup>. Dicho proceso es espontaneo, reversible y dependiente de los efectos de la temperatura y el disolvente<sup>17</sup>.

El conocimiento obtenido del estudio supramolecular en el estado sólido puede ser utilizado para generar sistemas puramente sintéticos, dado que la mayoría de arreglos que se han logrado crear en un laboratorio son variaciones o adaptaciones de sistemas o moléculas presentes en la naturaleza. La ingeniería de cristales (subdisciplina de la química supramolecular) se encarga de la exploración de sistemas cristalinos y de aplicar la información que se obtuvo al diseño racional de nuevos materiales<sup>19</sup>.

#### **1.4 Interacciones no covalentes**

El objeto de estudio de la Química Supramolecular son las interacciones no covalentes que engloban tanto efectos atractivos como repulsivos. Estas interacciones poseen valores de energía cuyos valores van desde los 2 kJmol<sup>-1</sup> (para las interacciones de dispersión) hasta los 300 kJmol<sup>-1</sup> (para las interacciones de tipo ion-ion).

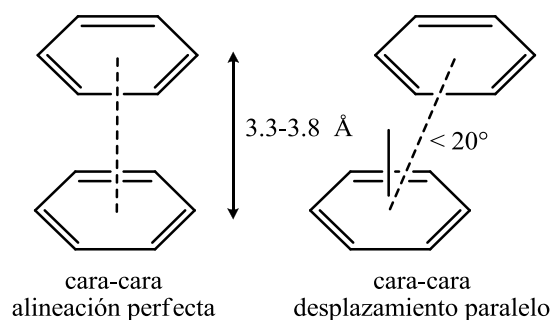
**Tabla 1.** Resumen de interacciones no covalentes.

| Interacción         | Fuerza (kJ mol <sup>-1</sup> )                 | Ejemplo  |
|---------------------|--|--|
| Ion-ion             | 200-300  | Cloruro de tetrabutilamonio                            |
| Ion-dipolo          | 200-50   | Sodio[15]corona[5]                                     |
| Dipolo-dipolo       | 5-50   | Acetona  |
| Puente de hidrógeno | 4-120  | H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , alcoholes |
| Catión- $\pi$       | 5-80   | K <sup>+</sup> en benceno                              |
| $\pi$ - $\pi$       | 0-50   | Benceno y grafito                                      |
| Van der Waals       | <5 (depende de la superficie y el área)        | Empaquetamiento molecular de cristales de Ar.          |
| Hidrofóbicas        | Relacionada a la interacción solvente-solvente | Complejos de intrusión de la ciclodextrina             |

A continuación se describirán las interacciones que para este trabajo resultan más relevantes

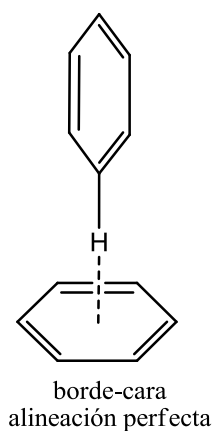
#### 1.4.1 Interacciones $\pi$

El concepto de “interacción  $\pi$ - $\pi$ ” no está bien definido y es comúnmente usado para los arreglos de moléculas que contienen grupos aromáticos con planos moleculares paralelos, separados por una distancia interplanar de entre 3.3-3.8 Å<sup>20</sup>. Sin embargo también es usado para arreglos en los cuales existe un desplazamiento en los planos moleculares (**Figura 3**)



### Figura 3. Tipos de interacciones $\pi$ - $\pi$ .

Existe otra interacción de tipo  $\pi$  que es la que produce un arreglo en forma de T, el cual se presenta cuando un átomo de hidrógeno de un compuesto interactúa de forma perpendicular con el plano de otro anillo aromático (**Figura 4**).



**Figura 4.** Interacción C-H... $\pi$ .

Esta clase de interacciones son importantes debido al papel biológico que representan en procesos de reconociendo de proteínas y fármacos<sup>21</sup>. Lo que lleva a que la mayor parte de su estudio este basado en el desarrollo de fármacos con mayor eficacia y en la creación y optimización de receptores con papel biológico.

#### 1.4.2 Enlace de hidrógeno.

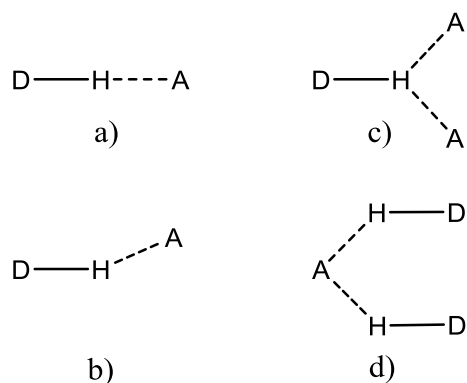
También conocida como puente de hidrógeno esta interacción puede ser presumiblemente la más importante en el diseño de arquitecturas supramoleculares a causa de su fuerza (4-120 kJmol<sup>-1</sup>) y su alto grado de direccionalidad<sup>17</sup>.

**Tabla 2.** Interacciones y propiedades del puente de hidrógeno.

| Interacción/Propiedad                 | Fuerte  | Moderada                      | Débil              |
|---------------------------------------|---|-------------------------------|--------------------|
| D-H...A                               | Principalmente Covalente                                      | Principalmente electrostática | Electrostática     |
| Energía de enlace kJmol <sup>-1</sup> | 60-120  | 16-60                         | <12                |
| Distancia de enlace (Å)               |   |                               |                    |
| H...A                                 | 1.2-1.5   | 1.5-2.2                       | 2.2-3.2            |
| D...A                                 | 2.2-2.5   | 2.5-3.5                       | 3.2-4              |
| Angulo de enlace (°)                  | 175-180   | 130-180                       | 90-150             |
| Ejemplos                              | Complejos de HF<br>H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> | Alcoholes<br>ADN, ARN         | C-H...A<br>D-H...π |

Este enlace representa primordialmente una interacción dipolo-dipolo entre un donador y un aceptor de protones; los donadores de protones son generalmente grupos que contienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo, lo que genera un dipolo en donde el carácter positivo le es conferido al hidrógeno. El aceptor es una molécula que contiene un grupo electroatractor y con una carga negativa que puede interactuar con una o más carga positivas.

Tanto los aceptores como los donadores pueden interaccionar entre sí en relaciones 1:1, 2:1, 3:1 etc; lo que significa que un mismo grupo puede adquirir diversos arreglos espaciales (**Figura 5**).



**Figura 5.** Diversos arreglos de puentes de hidrógeno: (a) lineal, (b) angular, (c) donador bifurcado y (d) aceptor bifurcado.

Existen diversos tipos de especiesceptoras, por ejemplo carbonilos, aminas, anillos aromáticos (interacción  $C-H \cdots \pi$ ) y halógenos. Estos últimos han sido estudiados por años. De hecho el primer uso del término “enlace de hidrógeno” este relacionado con una interacción halógeno-aceptor<sup>22</sup> dentro de la discusión de las fuerzas que forman el anión de Pauling<sup>23</sup>.

Los poco electronegativos y pesados halógenos como el bromo y el yodo son aceptores de protones débiles. En cambio el cloro y el flúor han sido detectados frecuentemente en puentes de hidrógeno debido a la carga parcial negativa que adquieren dentro de varios compuestos<sup>24</sup>.

### 1.4.3 Interacciones de Van der Waals.

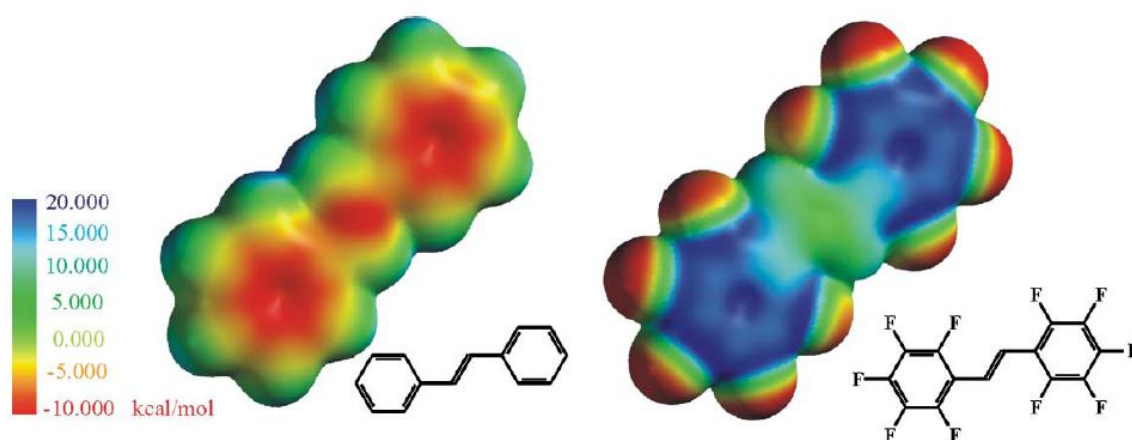
Esta tipo de interacciones son efectos de dispersión que comprenden dos tipos de componentes, las interacciones de London y las de intercambio y repulsión. Las interacciones de Van der Waals se presentan cuando existen variaciones en la distribución electrónica entre especies que se encuentran muy cercanas entre sí, estas variaciones generan movimientos momentáneos en las nubes electrónicas de la molécula generando un dipolo instantáneo que puede interactuar de manera atractiva con las cargas parciales,



dipolos o con dipolos instantáneos (interacciones de London) de otras moléculas. La fuerza que presentan las interacciones de London dependerá de la polarizabilidad de la molécula o átomo (entre más polarizable sea el átomo, más fuerte será la interacción).

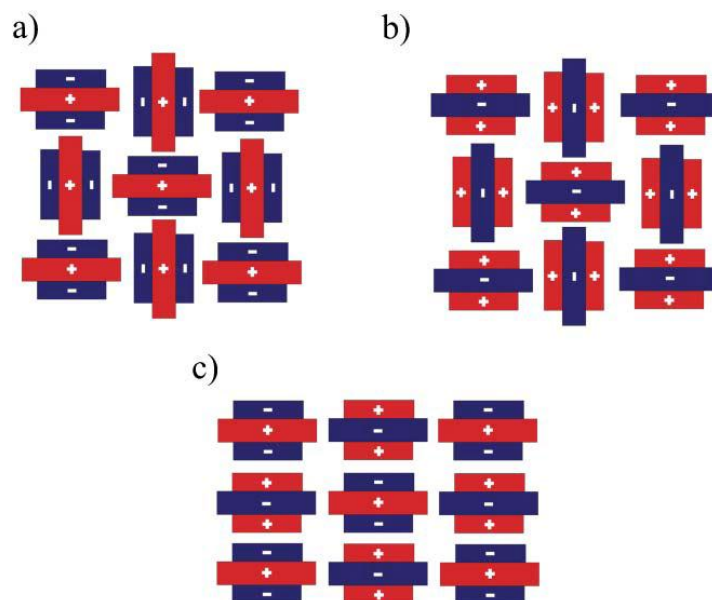
## 1.5 Flúor

De todos los elementos el flúor presenta la más alta electronegatividad, esto da como resultado que en enlaces C-F se presente la mayor polarización de enlace en una serie de enlaces C-halógeno. Esto y su efecto de inducción son factores que afectan no sólo la reactividad sino también las interacciones que presentan los compuestos orgánicos fluorados. Un ejemplo de dicha influencia es el cambio en la distribución electrónica de sistemas aromáticos cuando se reemplazan los átomos de H por F, por ejemplo el estilbena y su análogo fluorado, el decafluoroestilbena (**Figura 6**)<sup>25</sup>.



**Figura 6:** Distribución en la densidad electrónica del estilbena y decafluoroestilbena calculada con PC Spartan

Un interés más general sobre los compuestos aromáticos fluorados es debido a las interacciones C-F... $\pi_F$ , estas interacciones son parecidas a las interacciones C-H... $\pi$ , con la diferencia de que el carácter positivo se manifiesta en la nube  $\pi$  del anillo aromático perfluorado debido a la tracción de densidad electrónica por parte de los átomos de flúor



**Figura 7.** Interacciones en los cristales de a) benceno, b) hexafluorobenceno y c) benceno/hexafluorobenceno.

En la figura 7 se muestra el empaquetamiento en estructura cristalina del benceno y del hexafluorobenceno, con interacciones lado-cara, mientras que en una mezcla 1:1 de estos compuestos las interacciones que se presentan son cara cara.

En casos reportados en la literatura<sup>32</sup> se hace la descripción de interacciones  $X\cdots X$ , dentro de las cuales se hace énfasis en las que se llevan a cabo entre dos átomos de flúor. Dichas interacciones son raramente observadas y si se llegan a presentar son extremadamente débiles, aunque se han reportado casos en los cuales las distancias entre los átomos pueden llegar a ser superiores a 3 Å.

El flúor presenta interacciones de tipo puente de hidrógeno, sin embargo a pesar de ser el átomo más electronegativo, tiene una mayor dificultad para formarlos comparado con átomos como oxígeno y nitrógeno. Estas interacciones se presentan en arreglos cuyos ángulos van desde los 70 a los 180° y con distancias que oscilan entre los 2.44 y 2.90Å.

# **Capítulo 2:**

# **Hipótesis y Objetivos**

## 2.1 Hipótesis

Será posible la síntesis de derivados de Pd(II), y 2,2'-bipiridina y 4,4'-diterbutil-2,2'-dipiridina que servirán como modelo para el estudio de las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  y puente de hidrógeno en estado sólido. Es de esperarse que la presencia de dos grupos terbutilo en las posiciones 4 y 4' de la molécula de bipiridina modifique el arreglo supramolecular.

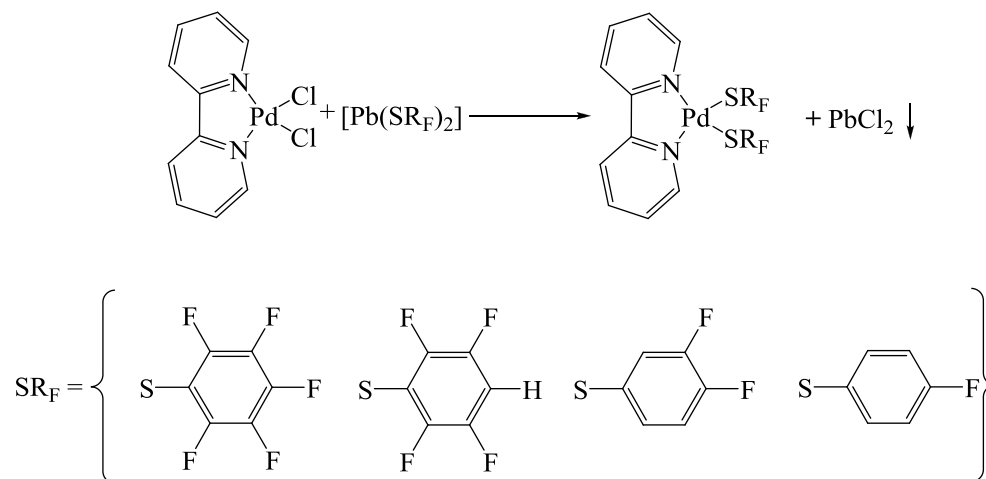
## 2.2 Objetivos

### General:

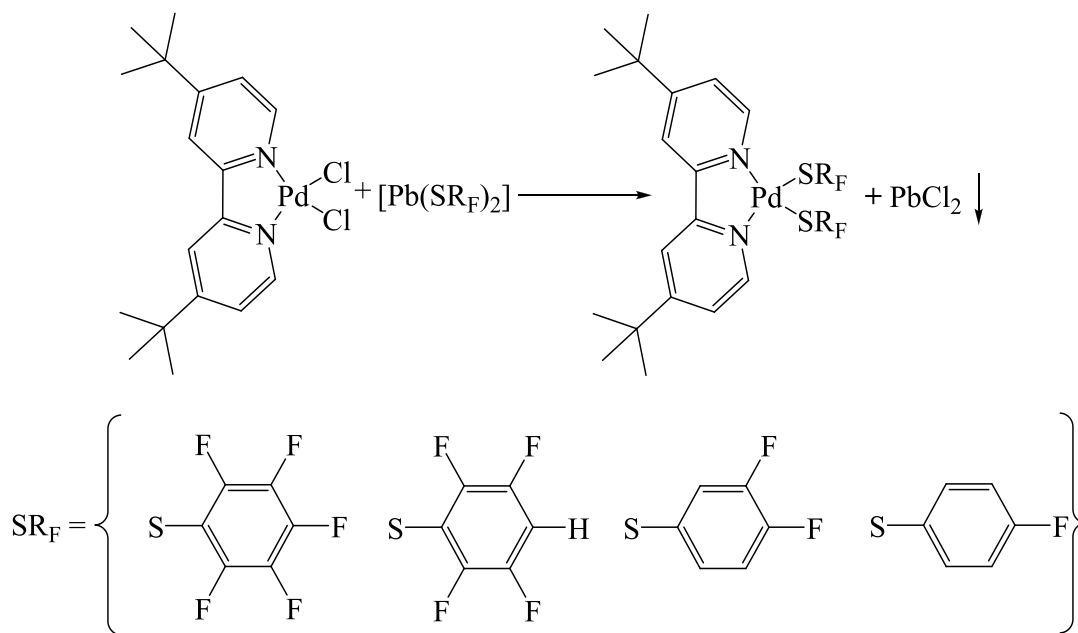
Se sintetizarán y caracterizarán las especies de Pd(II) derivadas de 2,2'-bipiridina y 4,4'-diterbutil-2,2' y bencentiolatos fluorados. Estudios de la participación de las interacciones no covalentes en el arreglo en estado sólido de estas especies se llevaran a cabo con el fin de determinar su repercusión e importancia en el arreglo cristalino de las especies obtenidas.

### Particulares:

Sintetizar las serie de compuestos del tipo  $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SR}_f)_2]$ :



Sintetizar las serie de compuestos del tipo  $[\text{Pd}(\text{tebpy})(\text{SR}_f)_2]$ :



Caracterizar los compuestos obtenidos por técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y heteronúcleos, espectroscopía de infrarrojo (IR) y espectrometría de masas (EM) y en los casos que sean favorables por Difracción de Rayos X de monocristal.

Realizar un estudio sobre las interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$  y puente de hidrógeno que se presentan en el arreglo cristalino (estado sólido) de estos compuestos.

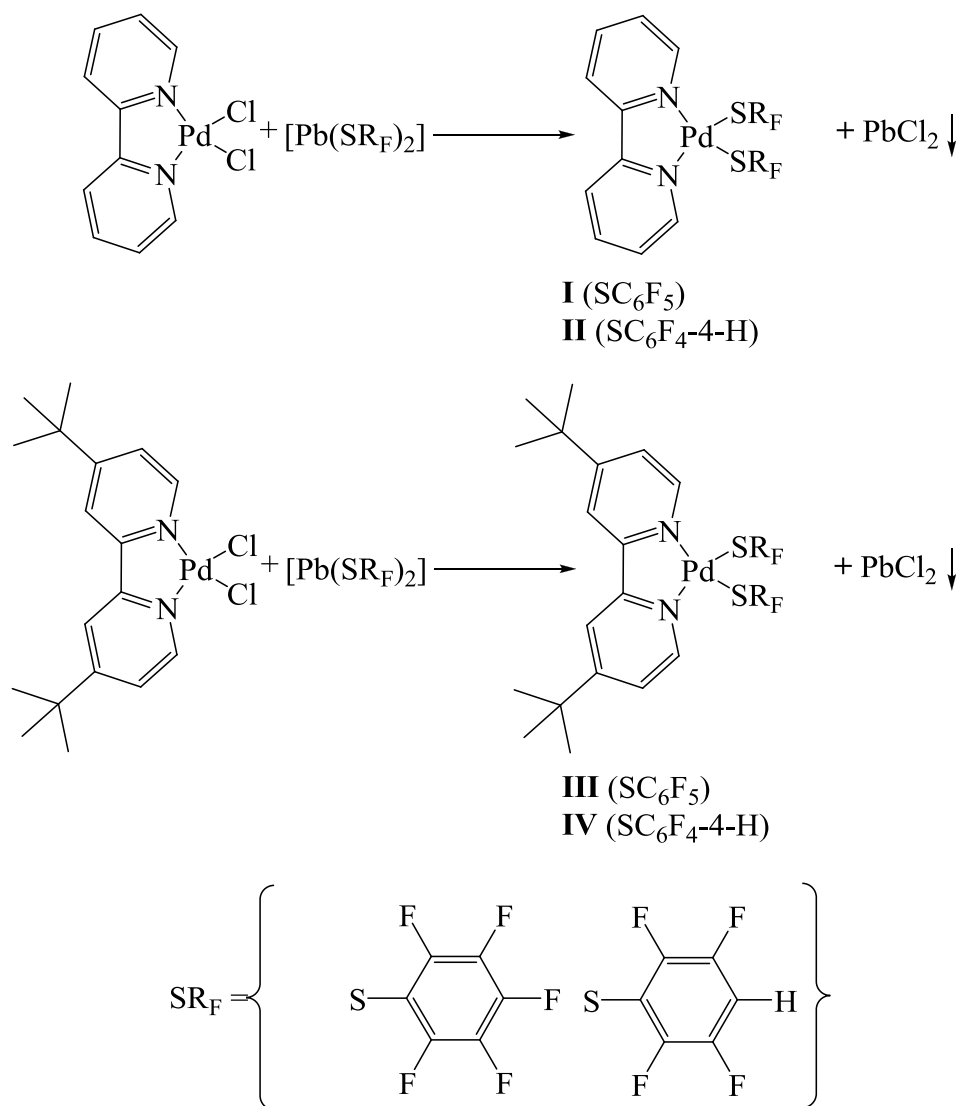
Realizar la evaluación catalítica de los compuestos obtenidos en reacciones de acoplamiento cruzado C-C del tipo Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura.

# **Capítulo 3:**

## **Análisis de resultados**

Los Compuestos I-IV se obtuvieron en base al siguiente esquema de reacción, el cual consistió en hacer reacciones estequiométricas de la materia prima [Pd(bpy)Cl<sub>2</sub>] y [Pd(terbpy)Cl<sub>2</sub>] con las sales de plomo correspondientes [Pb(SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>] a temperatura ambiente utilizando diclorometano como disolvente.

Las materias primas [Pd(bpy)Cl<sub>2</sub>]<sup>26</sup> y [Pd(terbpy)Cl<sub>2</sub>]<sup>27</sup> se prepararon en base a lo reportado en la literatura.



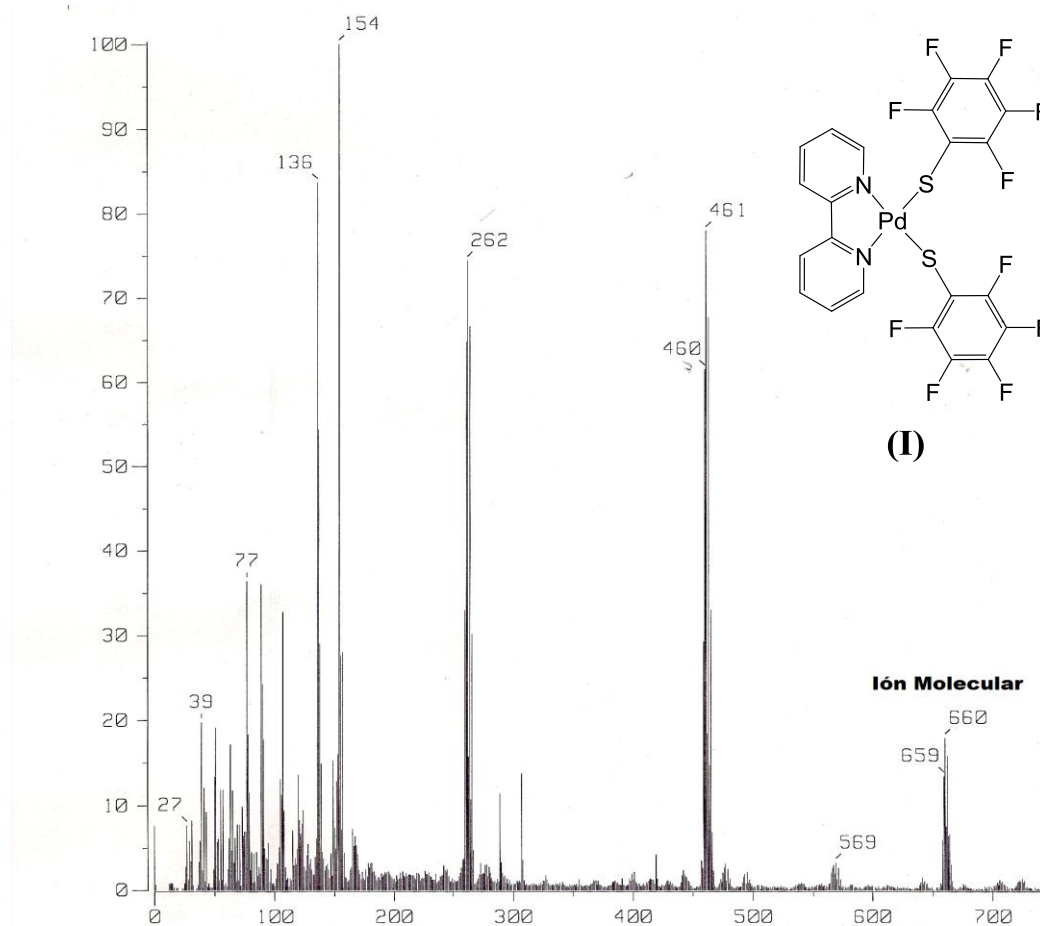
**Esquema 2:** Reacciones de obtención de los **compuestos I a IV**

### 3.1 Compuesto I: $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$

El **Compuesto I** se obtuvo como un sólido rojo soluble en acetona y diclorometano, que se descompone a una temperatura de  $361^\circ\text{C}$

#### *Espectrometría de masas*

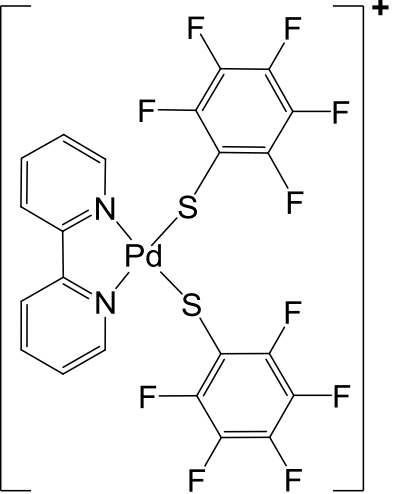
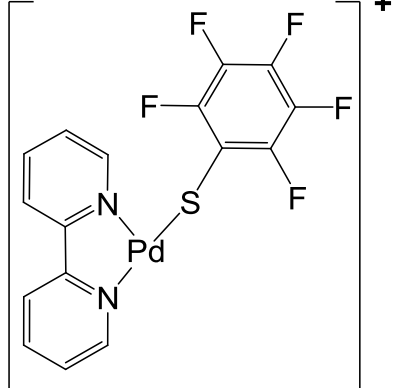
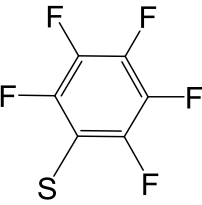
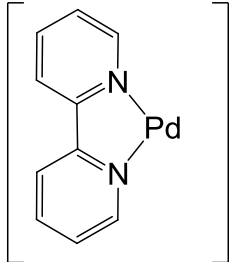
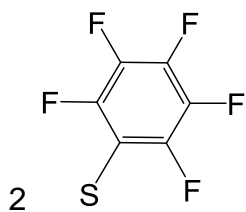
La espectrometría de masas mostró para el **Compuesto I** la presencia del ion molecular en  $660\text{ m/z}$  (**Figura 8**), esto es un primer indicio de la formación del producto esperado. En la **Tabla 3** se asignan algunos fragmentos detectados en el espectro.



**Figura 8.** Espectro de masas ( $\text{FAB}^+$ ) para el compuesto **I**.



**Tabla 3.** Asignación de señales del espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del **Compuesto I**.

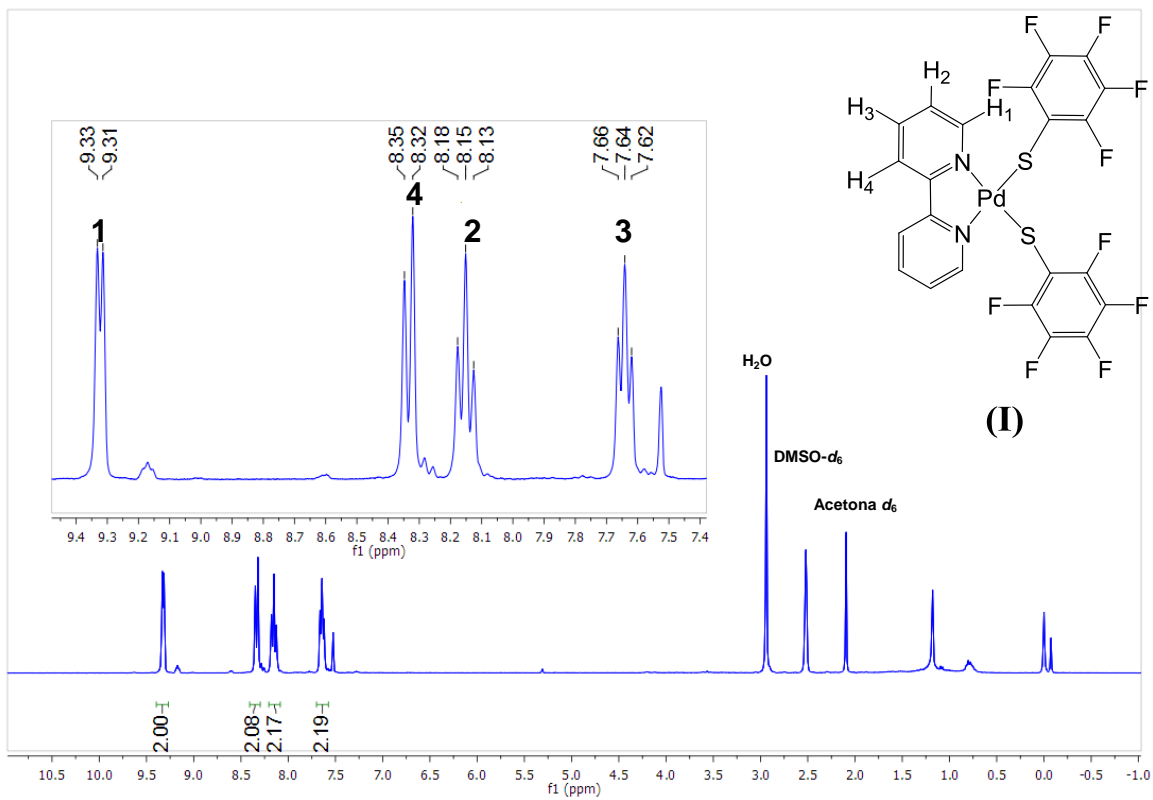
| m/z (%)                               | Fragmento detectado   | Fragmento perdido   |
|---------------------------------------|---|---|
| <p>660 (20%)</p> <p>Ión molecular</p> |   | <p>e<sup>-</sup></p>  |
| <p>461 (78%)</p>                      |  |   |
| <p>262 (75%)</p>                      |  |  |

## *Resonancia magnética nuclear*

### RMN de $^1\text{H}$

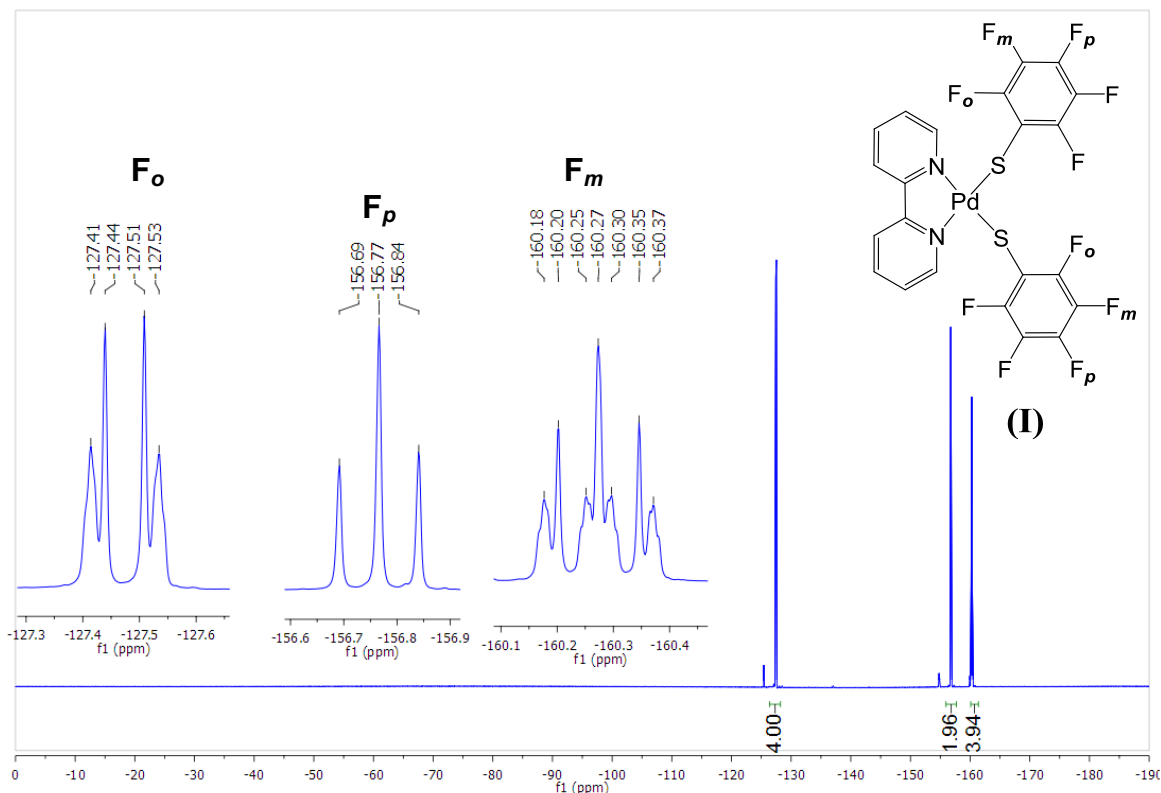
En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del **Compuesto I** (Figura 9) se observan señales en el intervalo de  $\delta$  7.6 a  $\delta$  8.4 ppm, correspondientes a los protones de la bipyridina que aparecen en la región de protones aromáticos. En la Figura 9 han sido señaladas cada señal con el átomo al que corresponde.

La señal que aparece en  $\delta$  9.32 ppm corresponde al protón marcado como 1, esta señal aparece como una señal doble ( $^3J_{\text{HH}} = 5.73$  Hz). La señal que aparece centrada en  $\delta$  8.33 ppm corresponde al protón que se encuentra en la posición marcada como 4, dicha señal es una señal doble ( $^3J_{\text{HH}} = 7.98$  Hz). La señal que está en  $\delta$  8.15 ppm corresponde al átomo de hidrógeno marcado como 2, esta señal es una señal múltiple ( $^3J_{\text{HH}} = 7.98$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.68$  Hz). La última señal de nuestro interés aparece en  $\delta$  7.64 como una señal múltiple y corresponde al protón que se encuentra marcado con 3 ( $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.23$  Hz).



**Figura 9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, 25°C, Acetona- $d_6$ -DMSO- $d_6$ ) del **Compuesto I.**

## RMN de $^{19}\text{F}$



**Figura 10.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (282 MHz, 25°C, Acetona- $d_6$ -DMSO- $d_6$ ) del **Compuesto I**

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  se pueden notar tres señales principales que corresponden a los tres tipos de flúor existentes en la molécula.

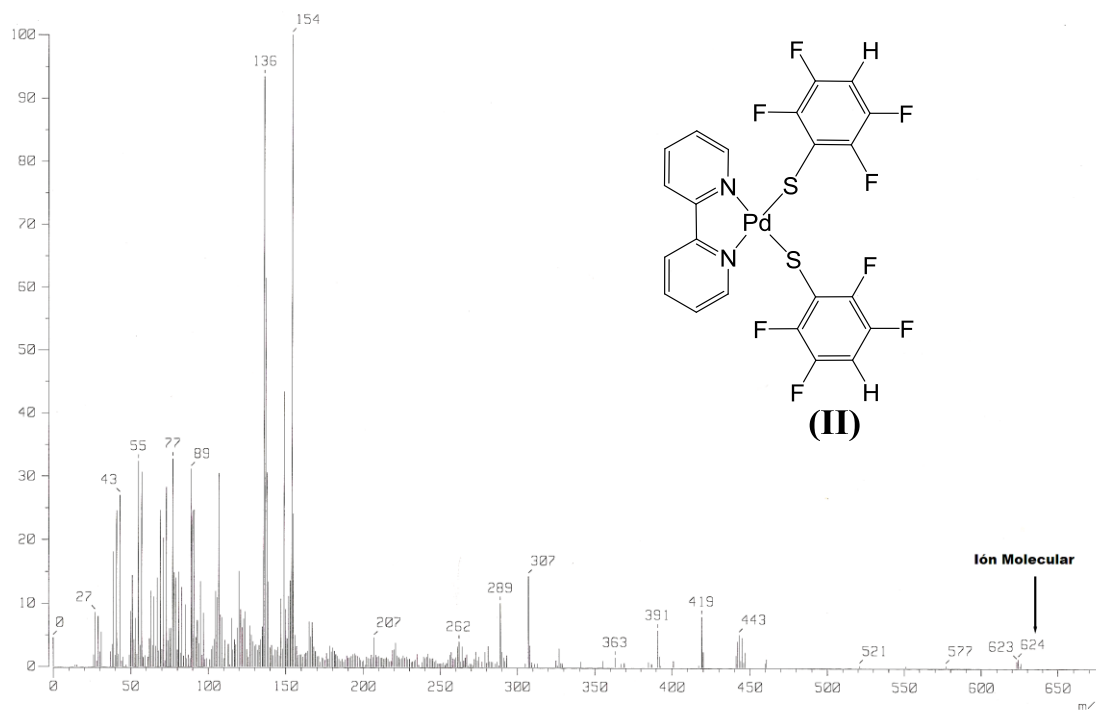
La señal de flúor en  $\delta$  -127.48 ppm es un multiplete que corresponde a los átomos de flúor en posición *orto*, la multiplicidad indica que esta acoplado a otros dos átomos de F a tres y cuatro enlaces de distancia ( $^3J_{\text{FF}}=19.3$  Hz,  $^4J_{\text{FF}}=7.11$  Hz). La señal localizada en  $\delta$  -156.77 ppm aparece como una señal múltiple ( $^3J_{\text{FF}}=22.3$  Hz,  $^4J_{\text{FF}}=21.7$  Hz) los que indica que esta acoplada a tres y cuatro enlaces de distancia con dos átomos de flúor; esta señal corresponde al flúor en *para*. La última señal de nuestro interés aparece en  $\delta$  160.7 ppm y corresponde al flúor en *meta*, esta aparece como una señal múltiple ( $^3J_{\text{FF}}=19.65$  Hz,  $^3J_{\text{FF}}=16.53$  Hz,  $^5J_{\text{FF}}=6.49$  Hz).

### 3.2 Compuesto II: [Pd(bpy)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]

Este compuesto se obtuvo como un sólido rojo soluble en disolventes como acetona y diclorometano, el producto tiene un punto de fusión superior a los 380°C.

#### *Espectrometría de masas*

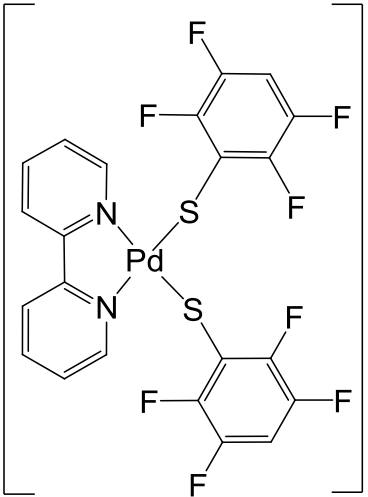
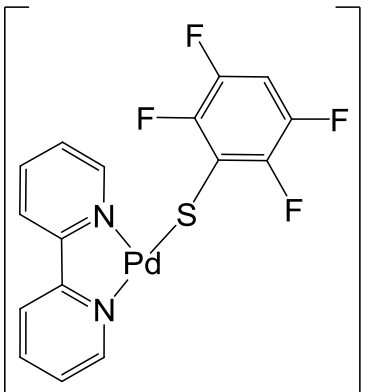
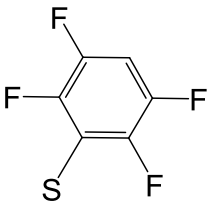
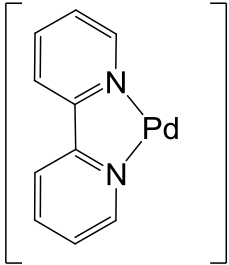
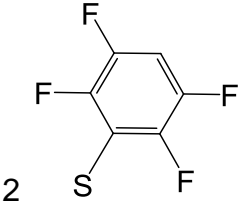
El análisis por espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>) espectro de masas del **Compuesto II** se muestra a continuación:



**Figura 11.** Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) para el **Compuesto II**

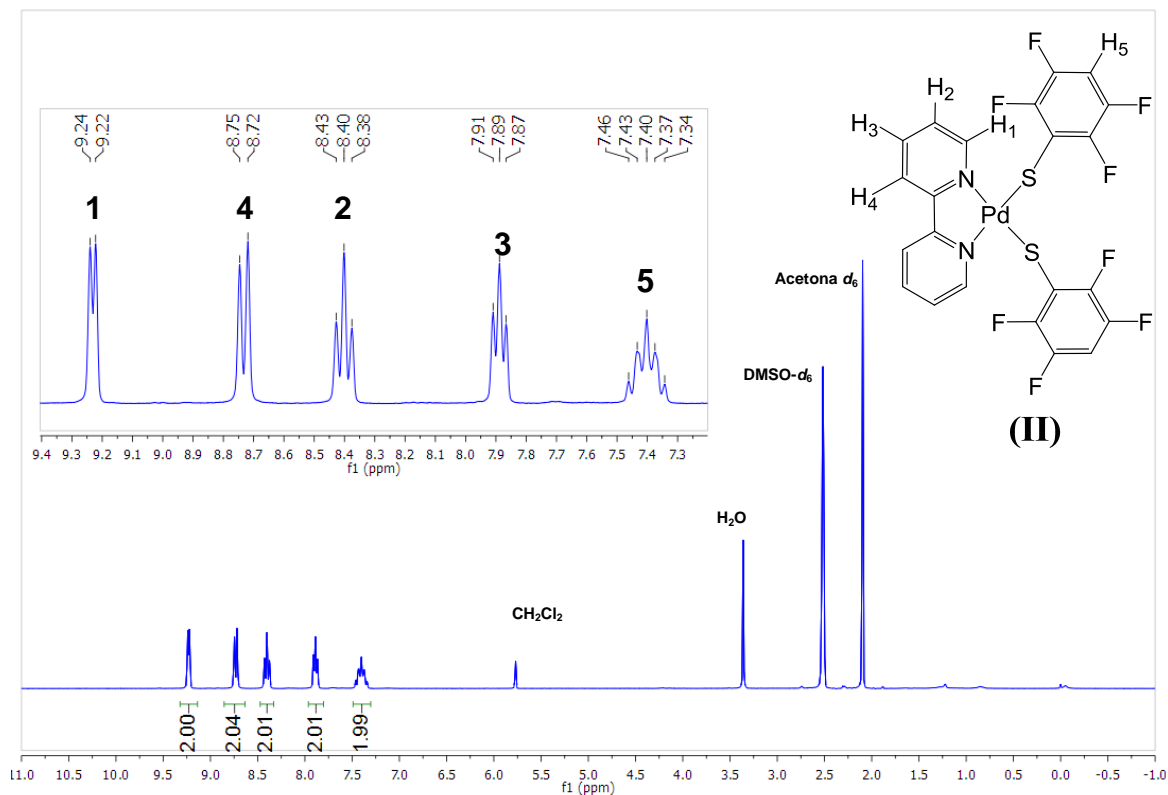
En base a este espectro de masas se puede hacer la siguiente tabla asignando los fragmentos más representativos.

**Tabla 4.** Asignación de señales del espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del **Compuesto II**.

| m/z (%)                   | Fragmento detectado   | Fragmento perdido   |
|---------------------------|---|---|
| 624 (3%)<br>Ión molecular |    | e <sup>-</sup>  |
| 443 (5%)                  |   |   |
| 262 (4%)                  |  |  |

En este espectro de masas el patrón de fragmentación observado es congruente con la formulación propuesta para este compuesto, indicio de que el producto esperado si se formó.

RMN de  $^1\text{H}$

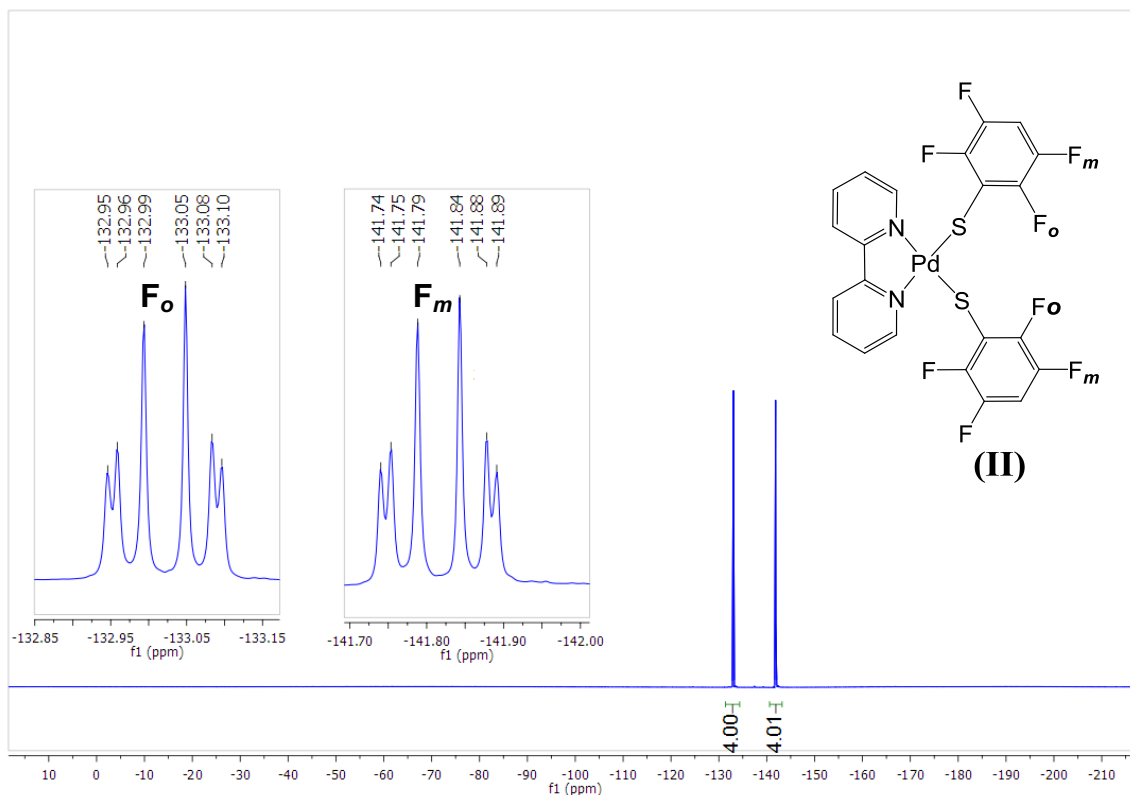


**Figura 12.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , Acetona- $d_6$ -DMSO- $d_6$ ) del **Compuesto II**

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  presenta señales similares en la región aromática a las observadas para el **Compuesto I**, y haciendo una analogía con él se han asignado las señales a los átomos correspondientes. La señal que hace diferente a este espectro proviene del átomo de hidrógeno que no está presente en el **Compuesto I**, en este caso es el fluor en *para* fue sustituido por un protón, por lo cual la señal marcada como  $\text{H}_5$  corresponde al átomo de hidrógeno en posición *para* dentro del anillo del tiolato fluorado.

Nuevamente las integraciones corresponden al número de átomos de hidrógeno presentes en la molécula y además conservan la relación entre ellos.

## RMN de $^{19}\text{F}$



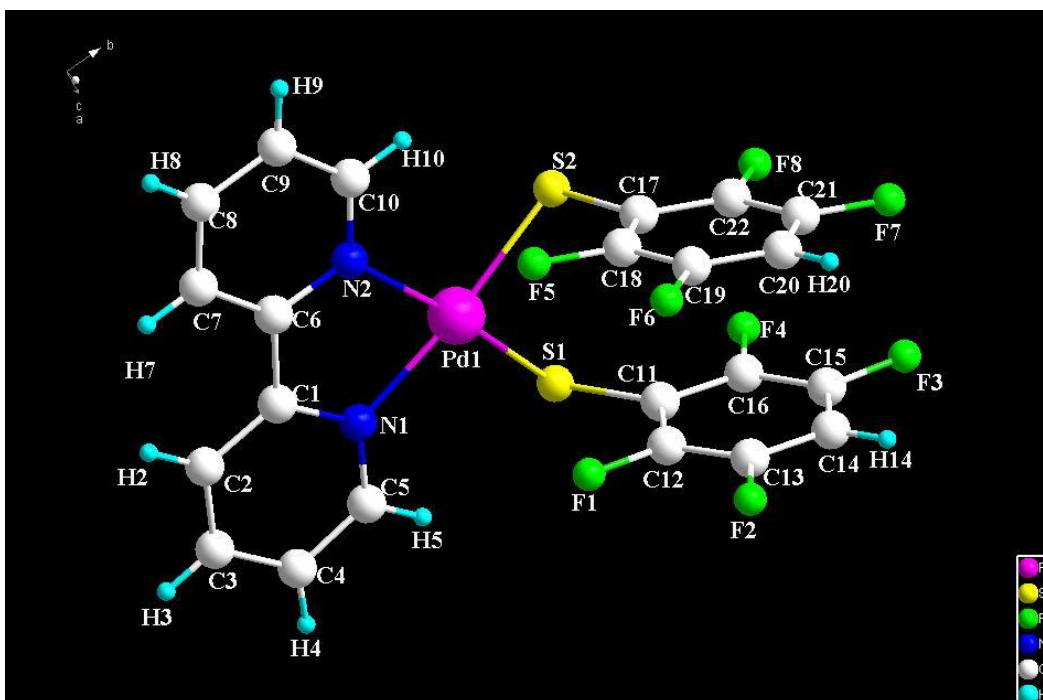
**Figura 13.** Espectro de  $^{19}\text{F}$  (282 MHz, 25°C, Acetona- $d_6$ -DMSO- $d_6$ ) del **compuesto II**.

En este espectro (**Figura 13**) se observan claramente dos señales, lo cual es congruente con el número de átomos de flúor que son magnéticamente diferentes. La señal que aparece en  $\delta$  -133.024 ppm corresponde a los átomos en posición *orto*, mientras que la señal que aparece en  $\delta$  -141.82 ppm corresponde a los átomos de flúor en posición *para*. Ambas señales aparecen como multipletes debido al acoplamiento a 3 y 4 enlaces de distancia con otro átomo de flúor ( $^3J_{\text{FF}}=15.3$  Hz,  $^4J_{\text{FF}}=9.7$  Hz).

### Difracción de Rayos X

Para el caso del **Compuesto II** se logró obtener un monocristal con las características adecuadas para su análisis por difracción de Rayos X de cristal único. Estos cristales fueron obtenidos de la recristalización del compuesto en la mezcla de disolventes acetona/isopropanol. La estructura molecular encontrada se presenta en la **Figura 14**.





**Figura 14.** Representación (DIAMOND<sup>35</sup>) del **Compuesto II**.

**Tabla 5.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del **Compuesto II**.

| Distancias de enlace (Å) |            |
|--------------------------|------------|
| Pd(1)-N(1)               | 2.090(3)   |
| Pd(1)-N(2)               | 2.101(3)   |
| Pd(1)-S(1)               | 2.2816(15) |
| Pd(1)-S(2)               | 2.2930(11) |
| Ángulo de enlace (°)     |            |
| N(1)-Pd(1)-N(2)          | 78.59(12)  |
| N(1)-Pd(1)-S(1)          | 95.10(10)  |
| S(1)-Pd(1)-S(2)          | 89.50(4)   |
| S(2)-Pd(1)-N(2)          | 96.51(8)   |
| N(1)-Pd(1)-S(2)          | 174.36(9)  |
| N(2)-Pd(1)-S(1)          | 171.52(8)  |

En la estructura se observa que el átomo de paladio se encuentra en una geometría de cuadrado plano ligeramente distorsionado, con la bipyridina coordinada de manera

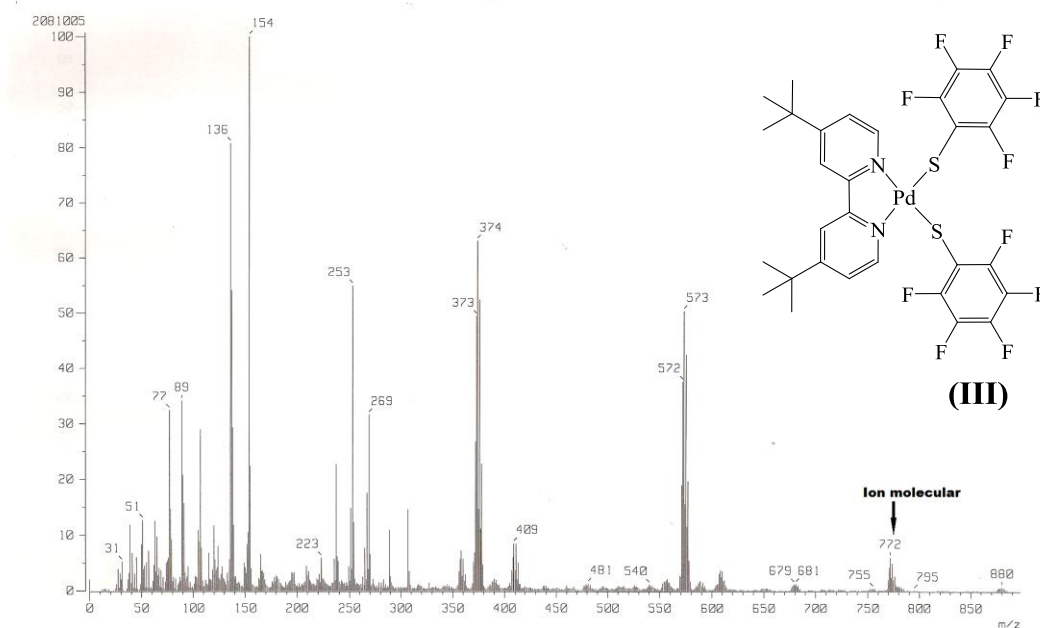
bidentada y dos tiolatos fluorados que completan la esfera de coordinación del centro metálico.

Los valores de distancias y ángulos de enlace más importantes se presentan en la **Tabla 5**.

### 3.3 Compuesto III: [Pd(terbpy)(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

#### *Espectrometría de masas*

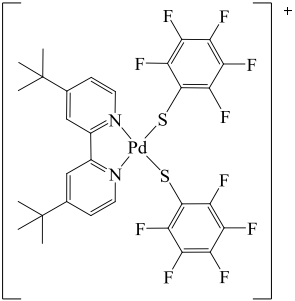
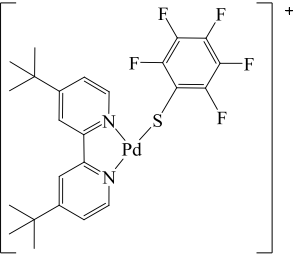
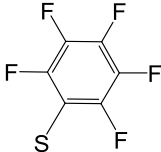
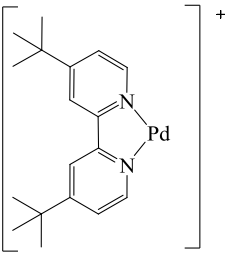
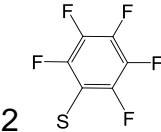
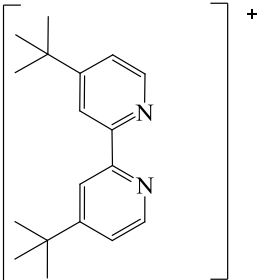
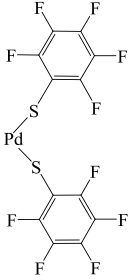
El análisis de espectrometría de masas en la modalidad de FAB<sup>+</sup> del **Compuesto III** arroja el siguiente espectro



**Figura 15.** Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del **Compuesto III**.

Con base al espectro de masas obtenido para el **Compuesto III** (**Figura 15**) se realizó la tabla de asignación de los picos que se presenta a continuación:

**Tabla 6.** Asignación de señales del espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del **Compuesto III.**

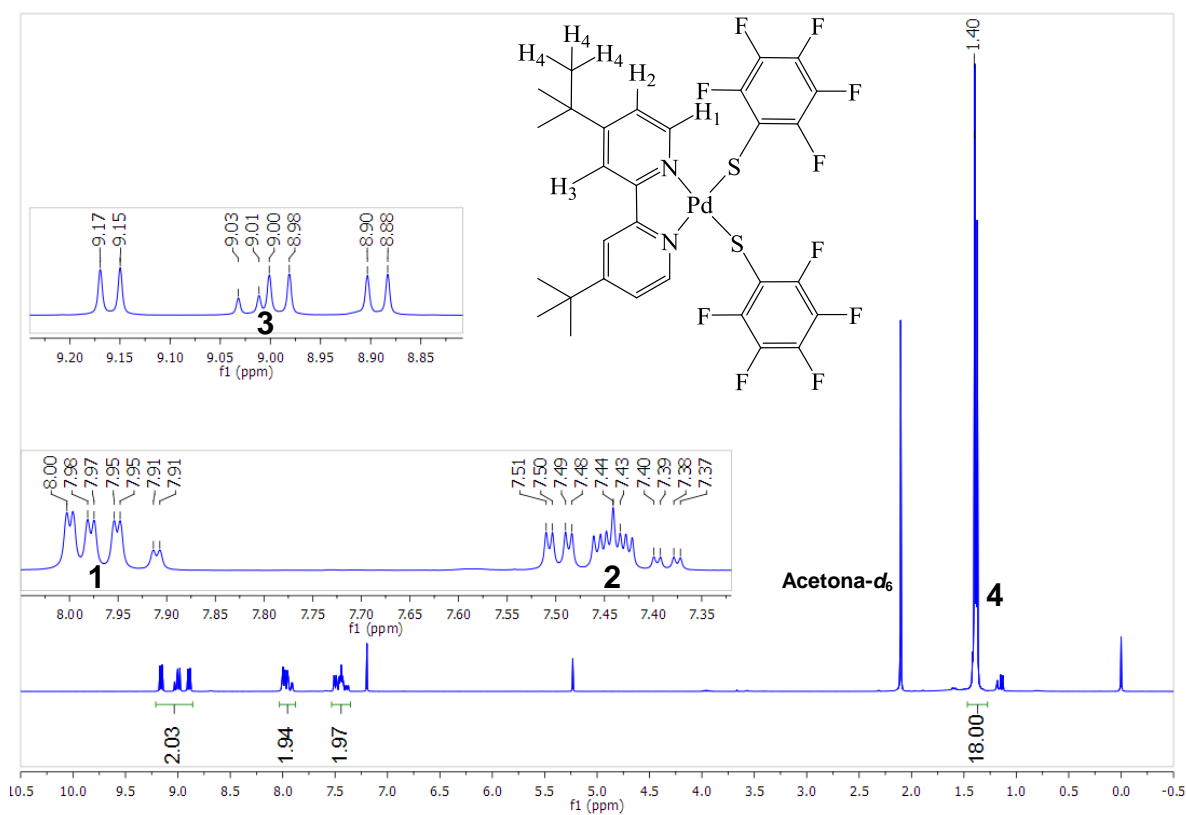
| m/z (%)                              | Fragmento detectado   | Fragmento perdido  |
|--------------------------------------|---|--|
| <p>772 (7%)</p> <p>Ión molecular</p> |    | <p>e<sup>-</sup></p>   |
| <p>573 (52%)</p>                     |    |             |
| <p>374 (65%)</p>                     |  | <p>2</p>  |
| <p>269 (32%)</p>                     |  |           |

Se observa la presencia del ión molecular en 772 m/z, lo que es congruente con la formulación propuesta e indicativo de la presencia de la especie deseada.

### Resonancia Magnética Nuclear

#### RMN de $^1\text{H}$

En la **Figura 16** se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , donde se pueden observar la presencia de átomos de hidrógeno aromáticos y de los metilos del grupo terbutilo



**Figura 16.** Espectro de  $^1\text{H}$  (300MHz, 25°C, Acetona- $d_6$ - $\text{CDCl}_3$ ) del **Compuesto III**.

Las señales que aparecen en  $\delta$  1.4 ppm corresponden a los protones de los metilos de los terbutilos. Si bien se esperaría una señal para todos los protones, en esta zona aparecen

señales traslapadas en una región muy pequeña, lo cual se puede atribuir a efectos dinámicos de estos grupos funcionales. La integración indica la presencia de 18 protones, que corresponde al número de protones presentes en dos grupos terbutilos

El grupo de señales que aparecen en el intervalo  $\delta$  8.88 ppm a  $\delta$  9.17 ppm integran para dos átomos de hidrógeno, y fueron asignadas a los hidrógenos en posición 3, las señales que están en el intervalo  $\delta$  7.91 ppm a  $\delta$  8.0 ppm corresponden a los hidrógenos en la posición marcada con 1, el último grupo de señales de nuestro interés aparecen en el intervalo 7.35 ppm a 7.55 ppm y corresponden a los hidrógenos que están en las posiciones 2.

El que aparezcan señales múltiples para los protones aromáticos se puede explicar en base a equilibrios dinámicos que pueden presentar los grupos terbutilo (los que mayor libertad de movimiento tienen dentro de la molécula), dicho equilibrio sería lo suficientemente lento de manera que el equipo de RMN puede diferenciar las conformaciones diferentes.

RMN de  $^{19}\text{F}$

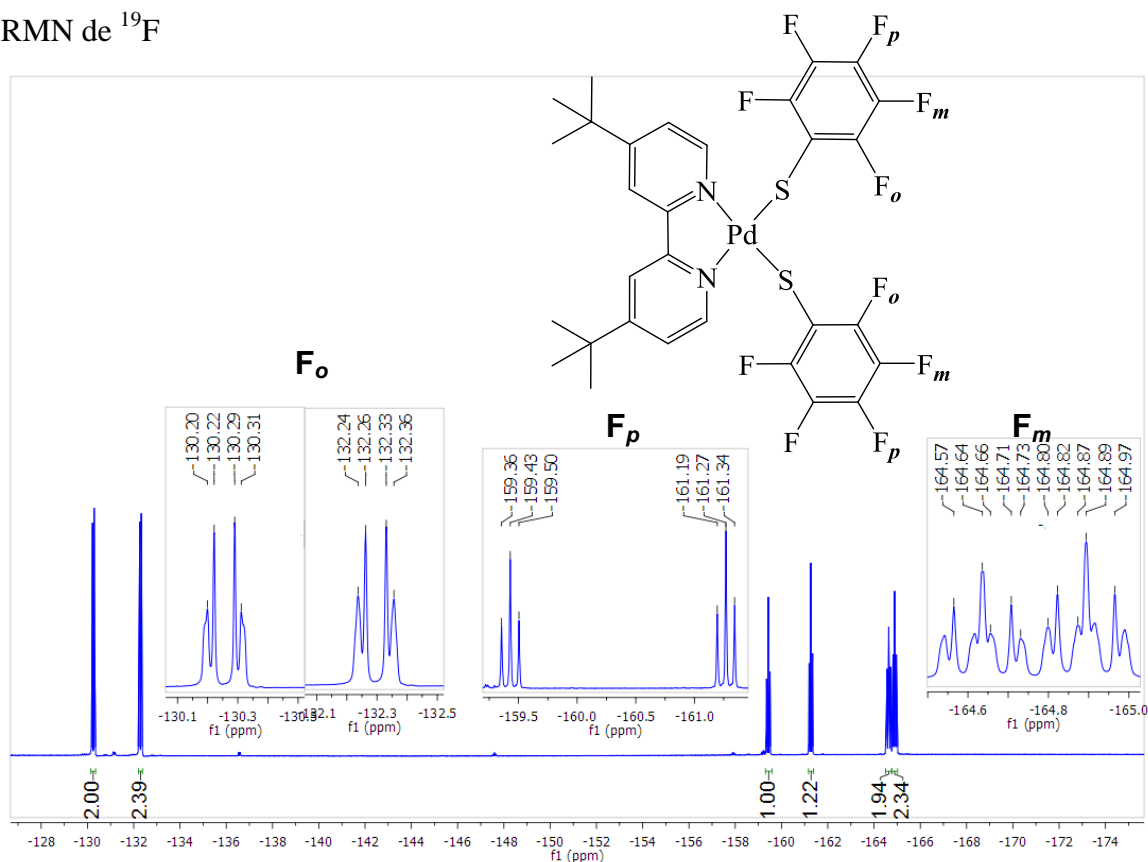


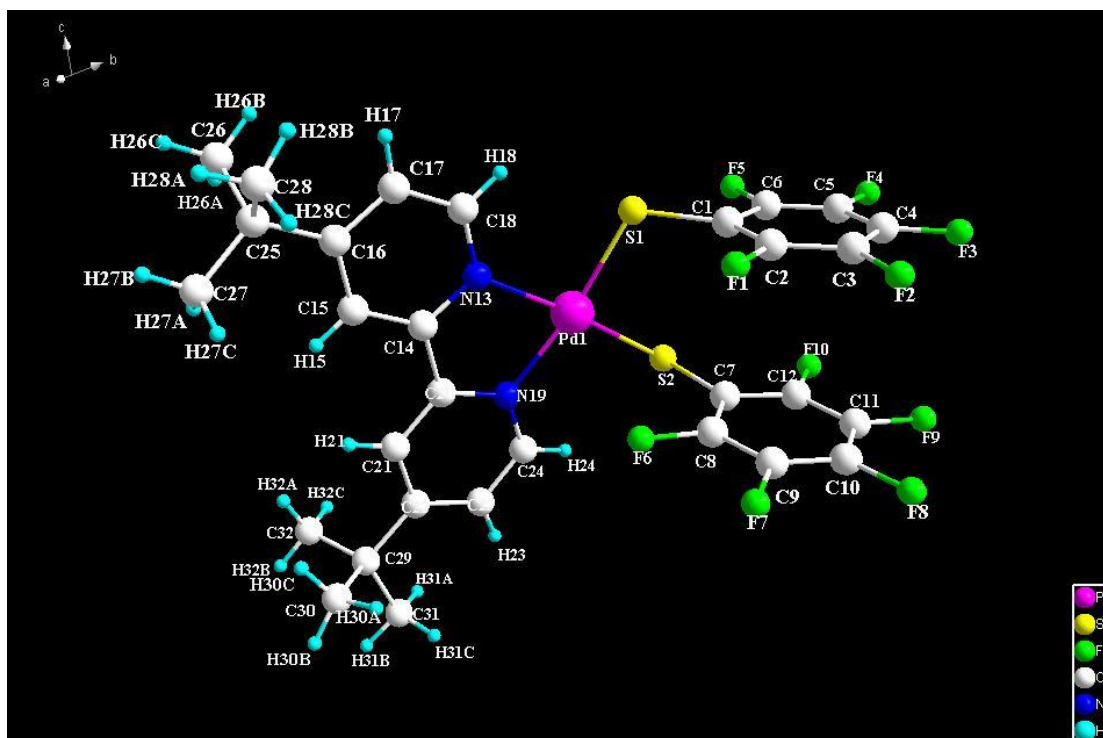
Figura 17. Espectro de  $^{19}\text{F}$  (282 MHz, 25°C, Acetona- $d_6$ - $\text{CDCl}_3$ ) del **Compuesto III**

En este espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  observan 6 señales que corresponden a los tres diferentes átomos de F en la molécula. Las señales que aparecen en el intervalo de  $\delta$  -130 ppm a  $\delta$  -132.96 corresponden a los fluors en posición *orto*, mientras que para los fluors en *meta* las señales aparecen en el intervalo de  $\delta$  -164.54 ppm a  $\delta$  -167.99 ppm. Finalmente para los fluors en posición *para* las señales aparecen en un intervalo de  $\delta$  -159.34 ppm a  $\delta$  -161.34 ppm

Al igual que en RMN de  $^1\text{H}$ , en este espectro se observa el efecto de los procesos dinámicos presentes en el **Compuesto III**.

#### Difracción de Rayos X

Por evaporación lenta de una disolución saturada del **Compuesto III** en diclorometano/isopropanol fue posible obtener cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal. La estructura molecular se presenta en la **Figura 18**. El compuesto presenta desorden en los grupos *terbutilos*.



**Figura 18.** Estructura de rayos X (DIAMOND<sup>35</sup>) de la ocupación mayoritaria del **Compuesto III**

La geometría del **Compuesto III** se puede describir como un cuadrado plano ligeramente distorsionado. Valores seleccionados de distancias y ángulos de enlace se presentan en la **Tabla 5**.

**Tabla 7.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del **Compuesto III**

| Distancias de enlace (Å) |            |
|--------------------------|------------|
| Pd(1)-N(13)              | 2.069(3)   |
| Pd(1)-N(19)              | 2.070(3)   |
| Pd(1)-S(1)               | 2.2700(14) |
| Pd(1)-S(2)               | 2.2892(12) |
| Ángulos de enlace (°)    |            |
| N(13)-Pd(1)-N(19)        | 78.91(11)  |
| N(13)-Pd(1)-S(1)         | 92.07(8)   |
| S(1)-Pd(1)-S(2)          | 93.72(5)   |
| S(2)-Pd(1)-N(19)         | 95.32(9)   |
| N(13)-Pd(1)-S(2)         | 173.56(8)  |
| N(19)-Pd(1)-S(1)         | 170.95(10) |
| Pd(1)-S(1)-C(1)          | 113.21(14) |
| Pd(1)-S(2)-C(7)          | 108.46(14) |

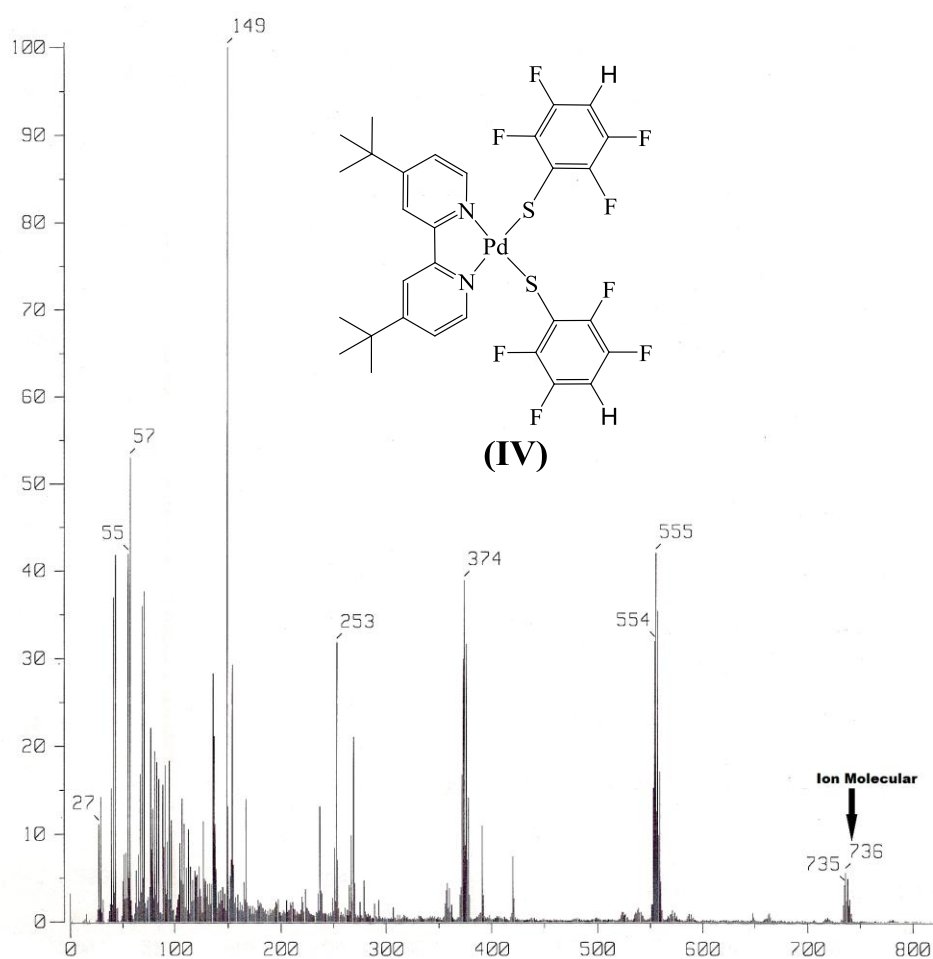
Se puede observar al átomo de paladio ocupando la posición central del cuadrado plano ligeramente distorsionado, con la 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina dicoordinada al paladio formando un quelato de 5 miembros y completando la esfera de coordinación los dos ligantes bencenotolatos fluorados SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.

### 3.4 Compuesto IV: [Pd(terbpy)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>]

#### *Espectrometría de masas*

En la **Figura 19** se muestra el espectro de masas del **Compuesto IV**, en donde se observa el pico correspondiente al ión molecular (736 m/z, 5%) y el pico debido a la pérdida de un grupo (SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H) (555 m/z, 41%).

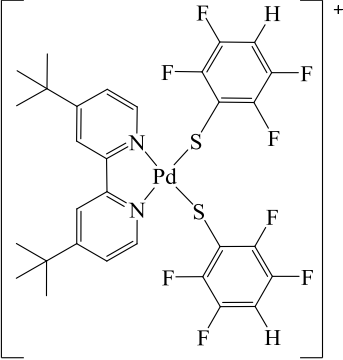
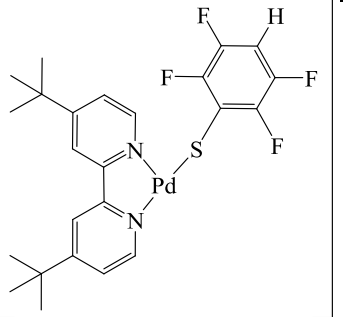
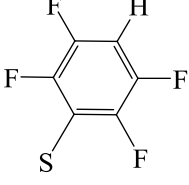
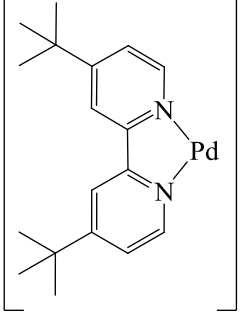
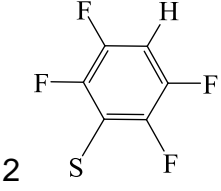
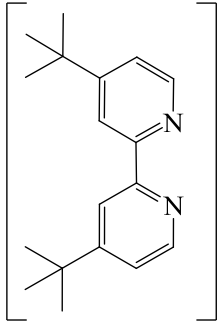
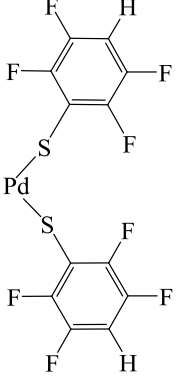
Algunos otros picos relevantes han sido asignados a diferentes fragmentos, como se indica en la **Tabla 6**.



**Figura 19.** Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del **Compuesto IV**.



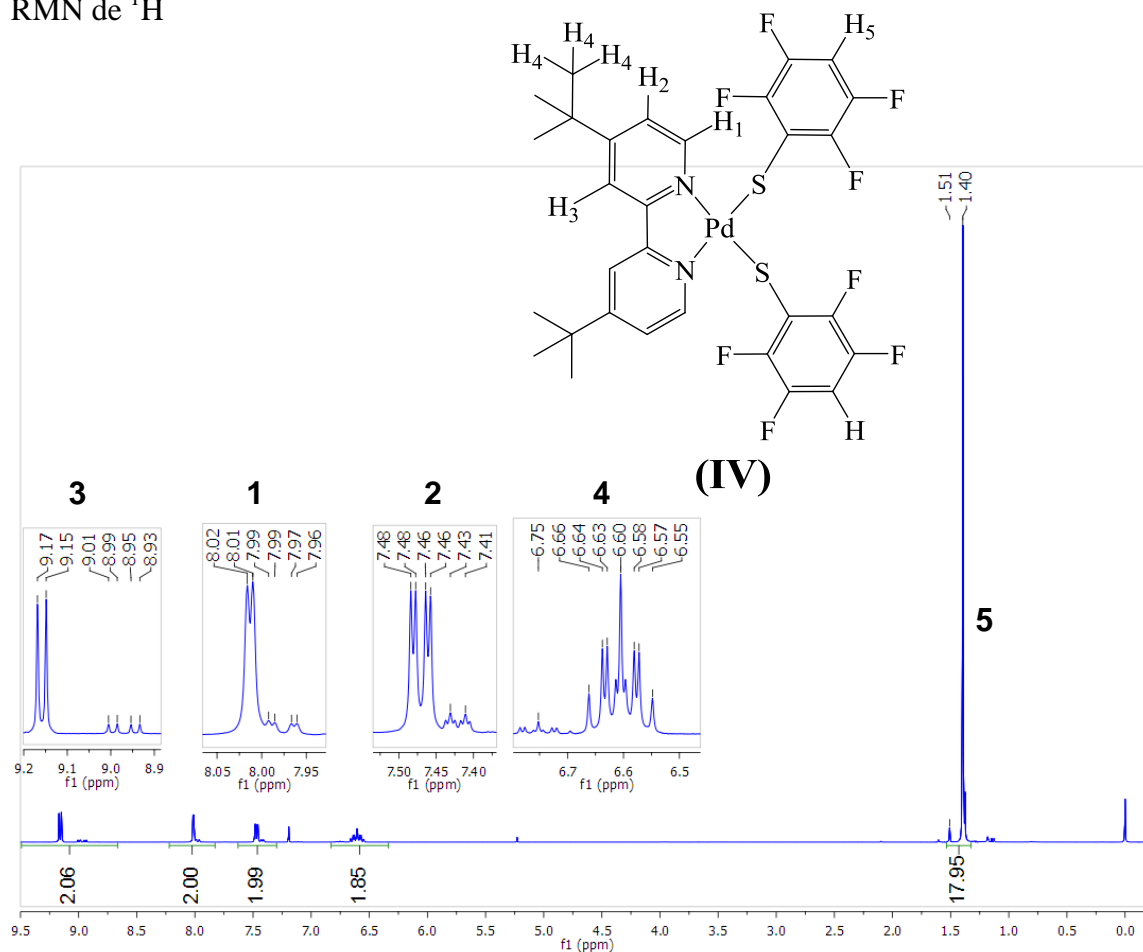
**Tabla 8.** Asignación de señales del espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) del **Compuesto IV.**

| m/z                                  | Fragmento detectado   | Fragmento perdido   |
|--------------------------------------|---|---|
| <p>736 (5%)</p> <p>Ión molecular</p> |    | <p>e<sup>-</sup></p>  |
| <p>555 (41%)</p>                     |   |    |
| <p>374 (38%)</p>                     |  |  |
| <p>269 (23%)</p>                     |  |  |

El valor del ion molecular obtenido es congruente con la formulación propuesta y es indicativo de que obtuvimos el producto esperado.

### Resonancia Magnética Nuclear

RMN de  $^1\text{H}$



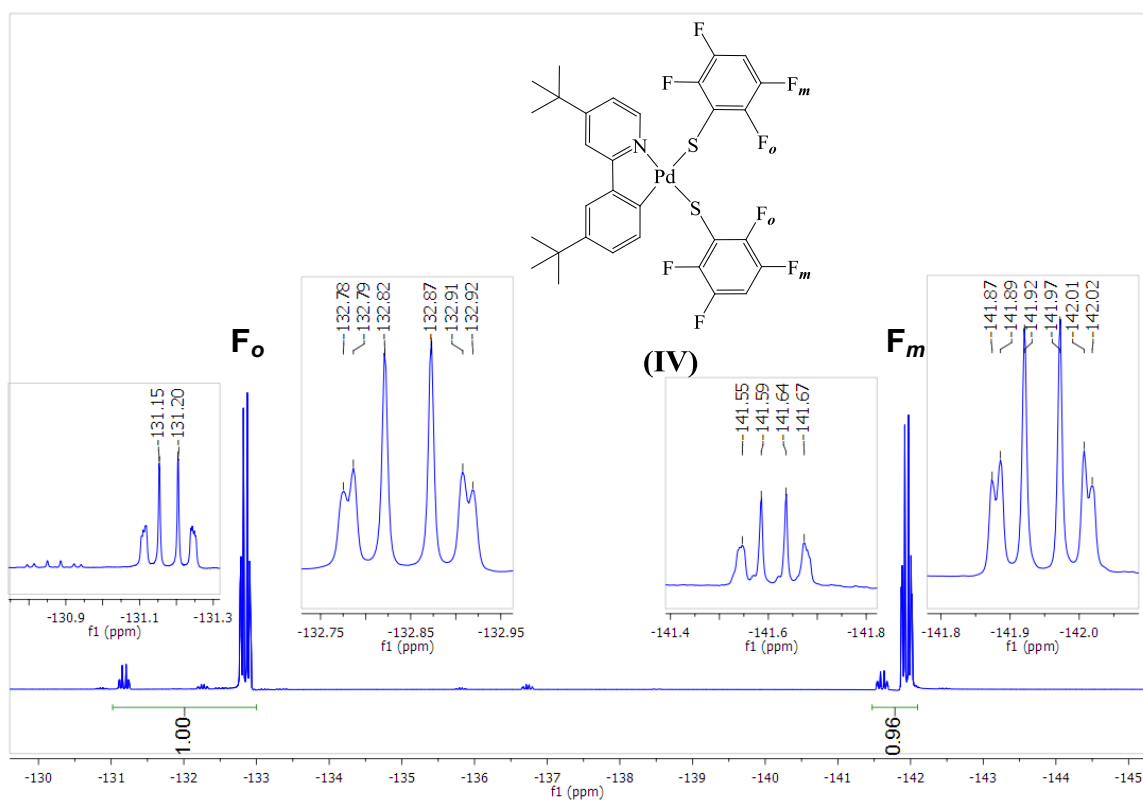
**Figura 20.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (300 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del **Compuesto IV**

Las señales que aparecen en un intervalo de  $\delta$  8.93 ppm a  $\delta$  9.17 ppm corresponden a los protones en las posiciones marcadas como 3, las señales dentro del intervalo de  $\delta$  7.86 ppm a  $\delta$  8.02 ppm corresponden a los átomos de hidrógeno en las posiciones marcadas como 1. Mientras que las señales que corresponden a los protones marcados como 2 aparecen en un intervalo de  $\delta$  7.41 ppm a  $\delta$  7.48 ppm. El grupo de señales que aparecen en un intervalo de  $\delta$  6.57 ppm a  $\delta$  6,78 ppm corresponden a los átomos de hidrógeno del anillo aromático

fluorado (marcado como 5). Finalmente las señales que aparecen en la región de los alifáticos en un intervalo de  $\delta$  1.40 a  $\delta$  1.51 corresponden a los metilos de los grupos terbutilos.

En este espectro se pueden ver otras señales de menor intensidad cerca de las señales principales, esto indica la existencia de átomos de hidrógeno con ambientes químicos diferentes, lo que muestra que al igual que en el Compuesto III, esta molécula puede presentar equilibrios dinámicos.

RMN de  $^{19}\text{F}$



**Figura 21.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (282 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ ) del **Compuesto IV**

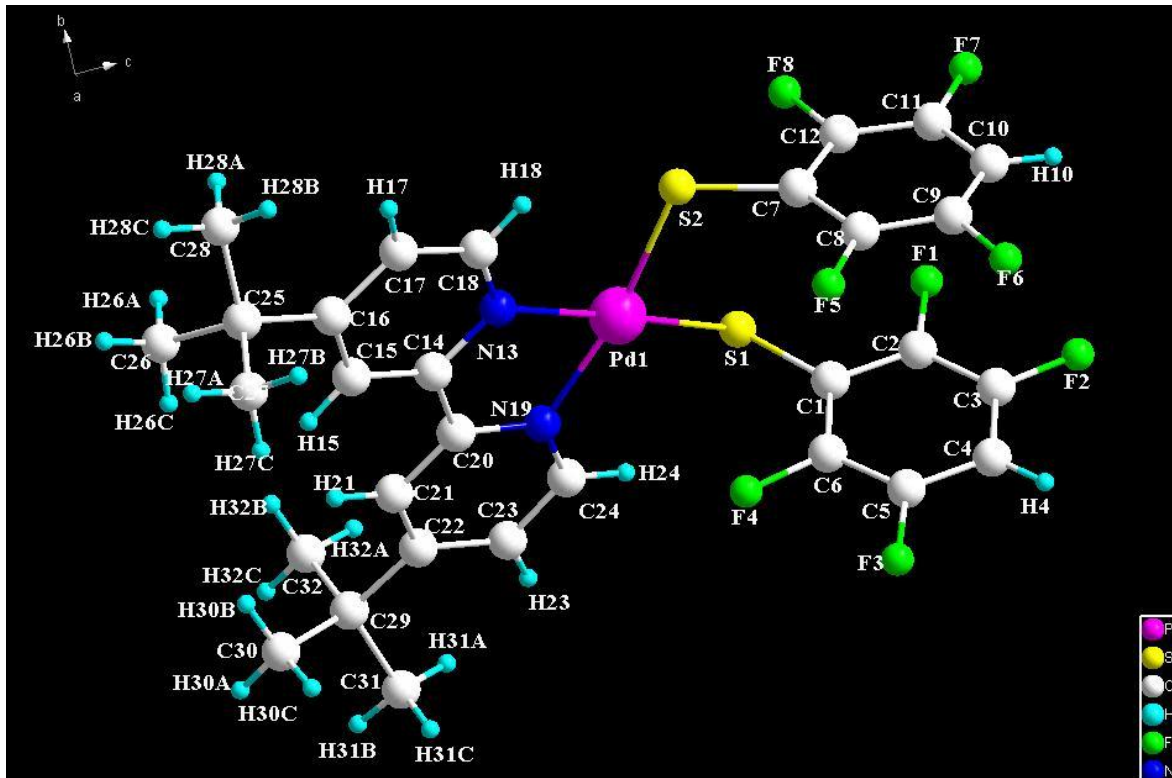
Para este espectro las señales que aparecen en un desplazamiento a mas bajo campo ( $\delta$  - 131.11 ppm a  $\delta$  -121.92 ppm) fueron asignadas a los átomos de flúor en *orto*, y las que se

observan a campo más alto ( $\delta$  -141.55 ppm a  $\delta$  -142.02 ppm) a los átomos de flúor en posición *meta*.

Se pueden ver dos señales pequeñas cercanas a las dos ya mencionadas, que presentan la misma multiplicidad. Dichas señales se pueden explicar por la existencia de un equilibrio dinámico en disolución para el **Compuesto IV**.

### Difracción de Rayos X

El **Compuesto IV** presenta desorden en los grupos terbutilos y en los ligantes tiolatos fluorados (SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H) 0.699: 0.301 (la estructura se muestra en la Figura 22)



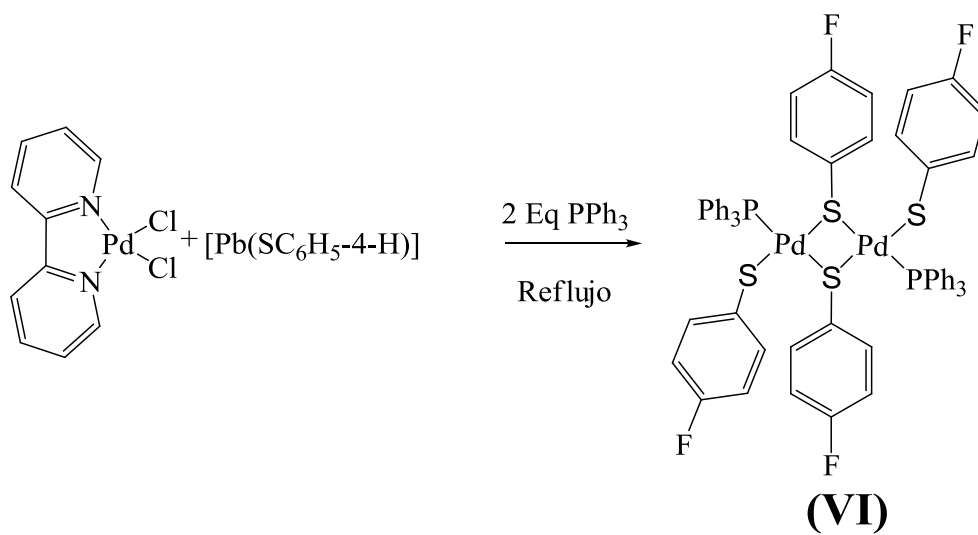
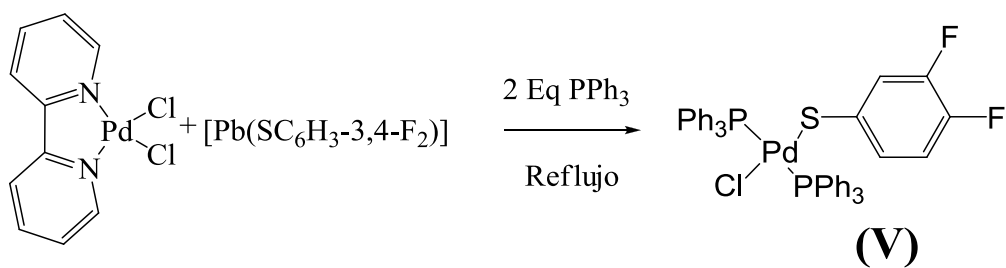
**Figura 22.** Estructura molecular (DIAMOND<sup>35</sup>) obtenida por difracción de rayos X del **Compuesto IV**

**Tabla 9.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del **Compuesto IV**

| Distancias de enlace (Å) |            |
|--------------------------|------------|
| Pd(1)-N(13)              | 2.070(3)   |
| Pd(1)-N(19)              | 2.081(3)   |
| Pd(1)-S(1)               | 2.288(13)  |
| Pd(1)-S(2)               | 2.277(16)  |
| Ángulo de enlace (°)     |            |
| N(13)-Pd(1)-N(19)        | 78.74(139) |
| N(13)-Pd(1)-S(2)         | 92.72(10)  |
| S(2)-Pd(1)-S(1)          | 93.25(5)   |
| S(1)-Pd(1)-N(19)         | 94.88(10)  |
| N(13)-Pd(1)-S(1)         | 172.03(10) |
| N(19)-Pd(1)-S(2)         | 170.41(10) |
| Pd(1)-S(1)-C(1)          | 111.7(3)   |
| Pd(1)-S(1)-C(1B)         | 105.9(5)   |
| Pd(1)-S(2)-C(7)          | 112.4(4)   |
| Pd(1)-S(2)-C(7B)         | 113.5(3)   |

Al igual que en los casos anteriores el paladio tiene una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada.

Los **Compuestos V-VI** se obtuvieron en base al siguiente esquema de reacción, el cual consistió en hacer reaccionar a la materia prima  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  con el compuesto  $[\text{Pb}(\text{SR}_F)_2]$  correspondiente, en presencia de trifenilfosfina a reflujo en acetona como como disolvente.

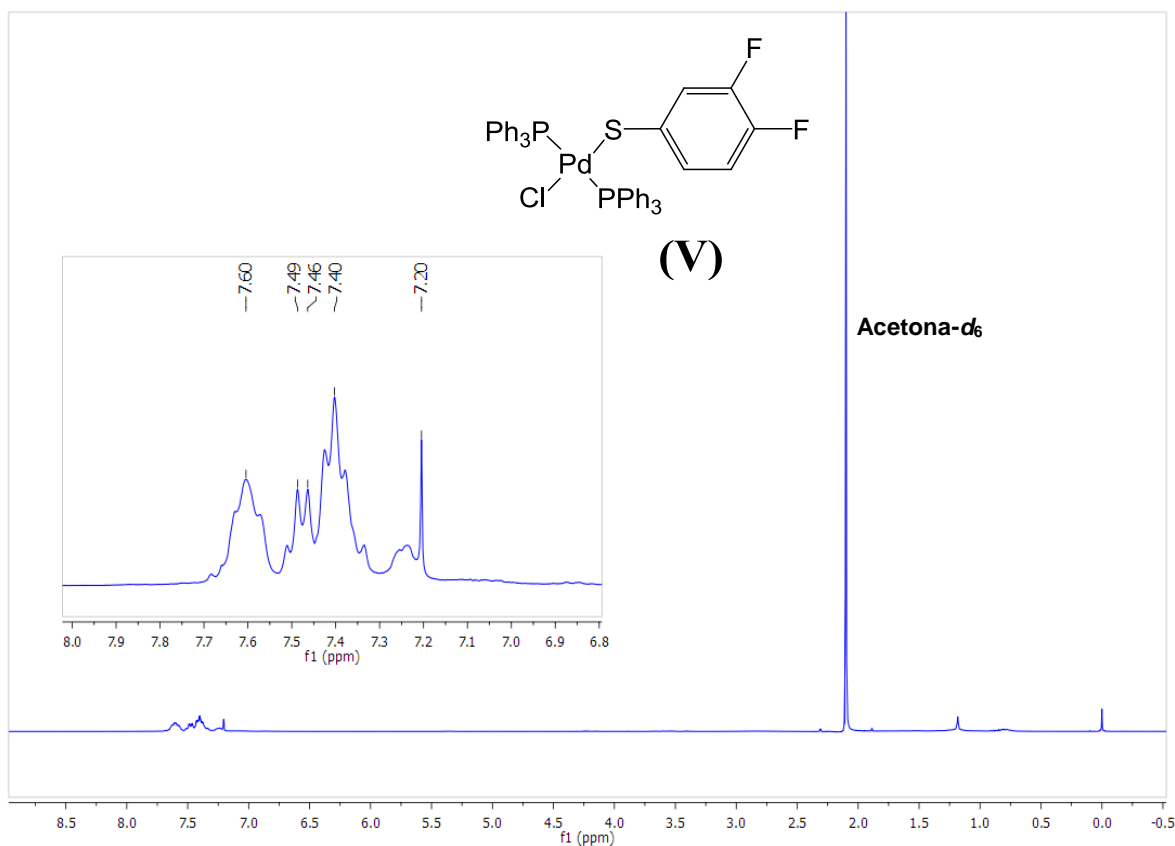


**Esquema 3.** Reacciones de obtención de los **compuestos V y VI.**

### 3.5 Compuesto V: *trans*-[Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(SC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,4-F<sub>2</sub>)]

#### Resonancia Magnética Nuclear

RMN de <sup>1</sup>H

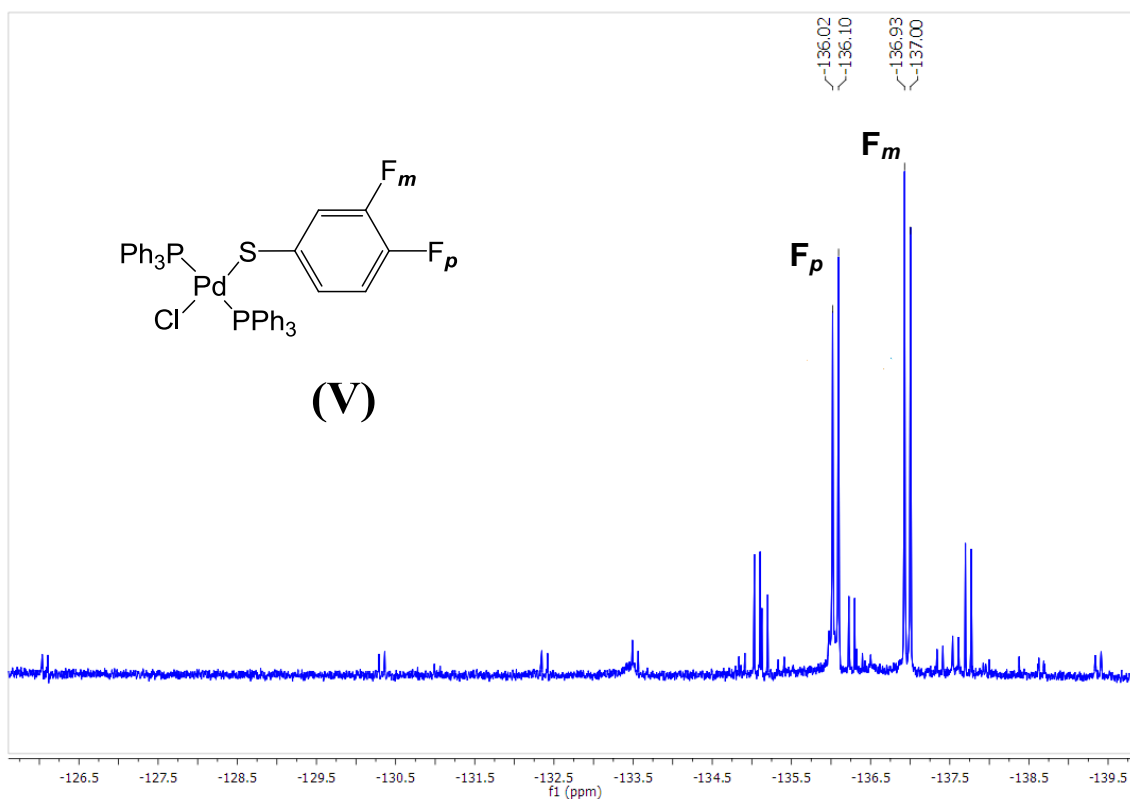


**Figura 23.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, 25°C, Acetona-d<sub>6</sub>-CDCl<sub>3</sub>) del **Compuesto V**

En la **Figura 23** se muestra el espectro de RMN <sup>1</sup>H obtenido del **Compuesto V**, y en este se pueden observar en el área de protones aromáticos diversas señales que corresponden a los protones de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina y a los protones del anillo fluorado. Sin embargo debido a la poca resolución del espectro y el traslape de las señales es casi imposible determinar cuál señal corresponde a qué tipo de protón.

Sin embargo estos resultados son congruentes con la estructura propuesta.

RMN de  $^{19}\text{F}$

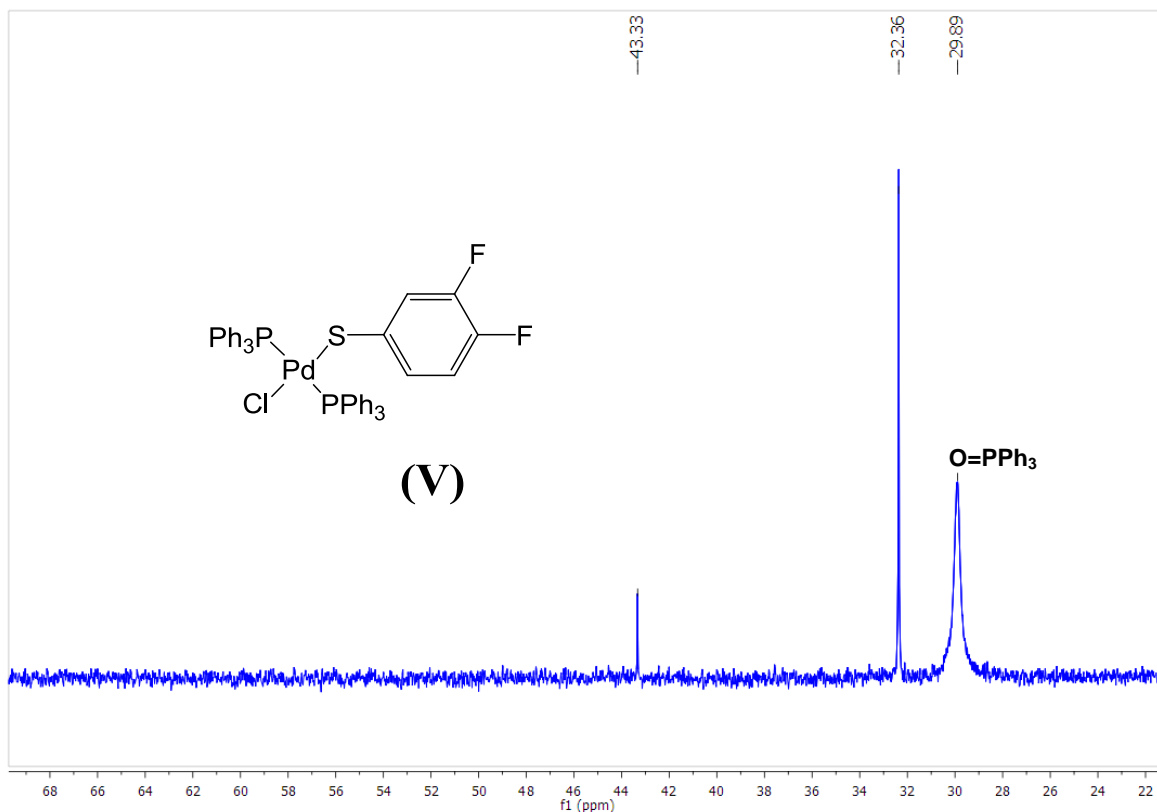


**Figura 24.** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  (282 MHz, 25°C, Acetona- $d_6$ - $\text{CDCl}_3$ ) del **Compuesto V**

En el espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  (**Figura 24**) se pueden observar dos señales principales, estas señales corresponden a los átomos de flúor del anillo aromático del tiol. Las señales en  $\delta$  -136.06 ppm y en  $\delta$  -136.97 ppm son asignadas a los átomos en las posiciones *para* y *meta* respectivamente. Las señales son dobletes con una constante de acoplamiento  $^3J_{\text{FF}} = 21.26$ . Se puede ver también que hay otras señales, que son producto de las impurezas de la muestra.



## RMN de $^{31}\text{P}$



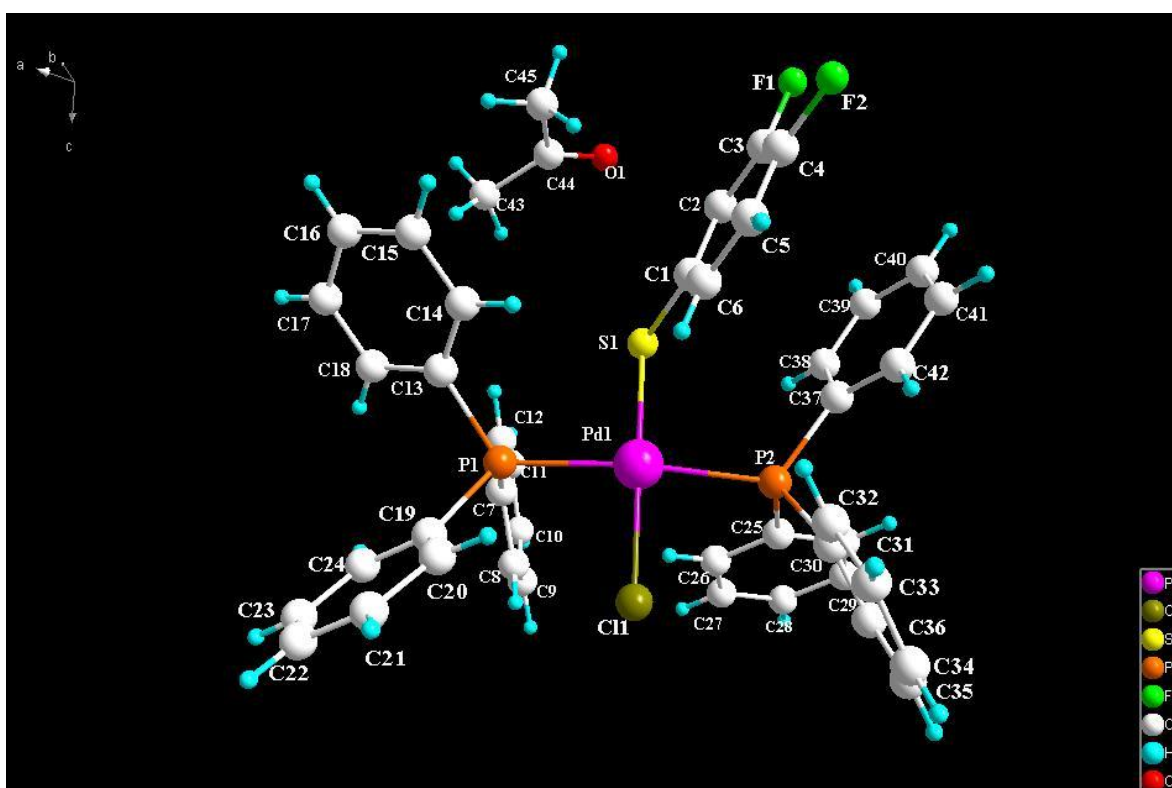
**Figura 25.** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del **Compuesto V**

El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$  fósforo (**Figura 25**) muestra una señal principal que corresponde al fósforo de la trifenilfosfina unida al centro metálico ( $\delta$  32.3 ppm) además se ve el óxido de la trifenilfosfina en  $\delta$  29.9 ppm y una impureza cerca de  $\delta$  43 ppm, que también podría ser indicativo de la presencia del isómero *cis* en disolución, en menor proporción, o bien el producto de donde la sustitución de los dos ligantes Cl se haya llevado a cabo, en ambos casos sería congruente observar la señal de  $^{31}\text{P}$  desplazada a campo mas bajo.

## Difracción de Rayos X

Se obtuvieron cristales de este complejo a partir de acetona que fueron apropiados para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal

En la Figura 26 se muestra la estructura de rayos X del **Compuesto V**, se puede notar que el átomo de paladio se encuentra en una geometría de cuadrado plano ligeramente distorsionado, con dos trifenilfosfinas en conformación *trans* y completando la esfera de coordinación un ligante cloruro y un tiolato en arreglo mutuamente *trans*.



**Figura 26.** Estructura de rayos x del **Compuesto V**

Los datos de ángulos y las distancias de enlace más representativos son mostrados en la tabla 10.

**Tabla 10.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del **Compuesto V**

| Distancias de enlace (Å) |            |
|--------------------------|------------|
| Pd(1)-P(1)               | 2.3239(12) |
| Pd(1)-P(2)               | 2.3286(12) |
| Pd(1)-S(1)               | 2.2929(11) |
| Pd(1)-Cl(1)              | 2.3266(11) |
| Ángulo de enlace (°)     |            |
| Cl(1)-Pd(1)-P(1)         | 91.00(4)   |
| P(1)-Pd(1)-S(1)          | 88.67(4)   |
| S(1)-Pd(1)-P(2)          | 91.35(4)   |
| P(2)-Pd(1)-Cl(1)         | 87.73(4)   |
| Cl(1)-Pd(1)-S(1)         | 175.29(4)  |
| P(1)-Pd(1)-P(2)          | 164.66(4)  |

### 3.6 Compuesto VI: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})]_2$

El compuesto VI se obtuvo de manera similar análoga al **Compuesto V**, de este compuesto también fue posible obtener cristales adecuados a los que se les realizó estudios por difracción de rayos X de monocristal.

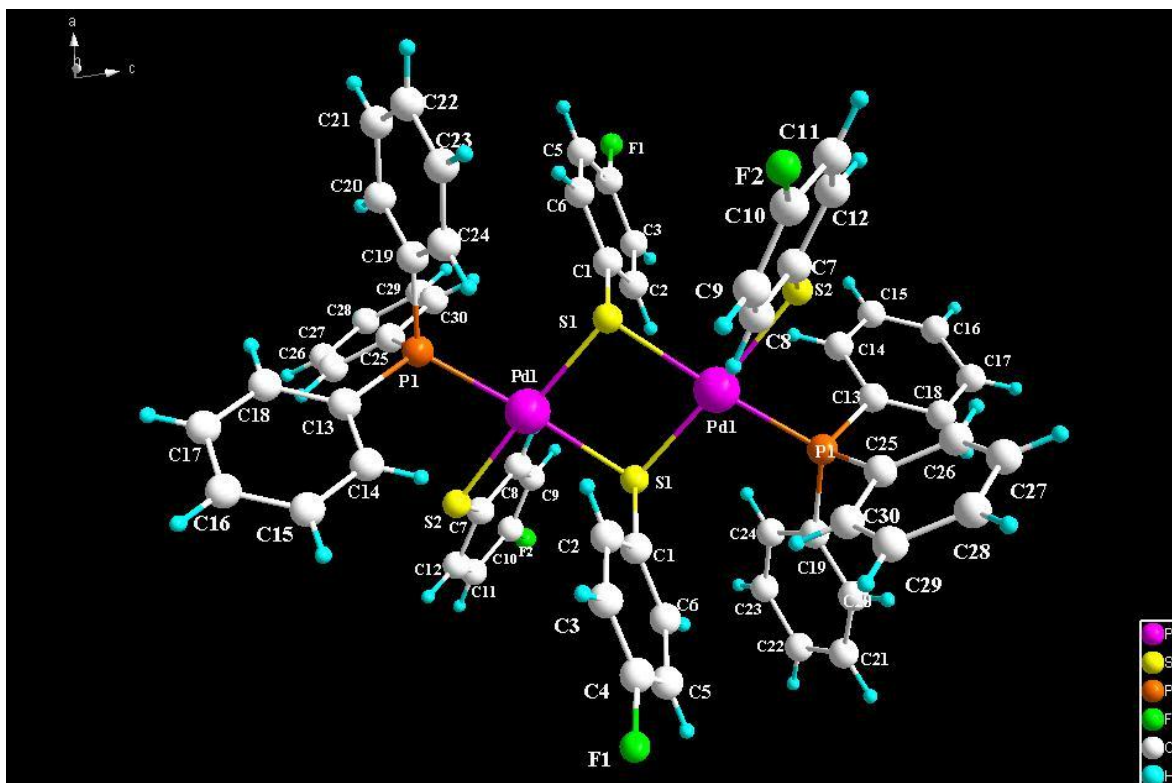
Hasta este momento se continua trabajando en la purificación del compuesto

#### *Difracción de Rayos X*

En la Figura 27 se muestra la estructura del **Compuesto VI**, en ella se puede notar que se trata de una estructura dinuclear consistente en dos átomos de Pd puenteados por dos tiolatos fluorados y completando al esfera de coordinación de cada uno de los Pd un ligante  $\text{PPh}_3$  y un tiolato fluorado monocoordinado por S. El sistema dinuclear es plano con los tiolatos en una conformación *anti* y las fosfinas en una conformación *trans*.

La nuclearidad de esta especie es consistente con la presencia del tiol fluorado toda vez que es bien sabido que los tioles con menor contenido de flúor en el anillo aromático dan lugar

a especies de nuclearidad mayor o incluso polímeros, ya que los pares electrónicos del S están mas disponibles.



**Figura 27.** Estructura de rayos X (DIAMOND<sup>35</sup>) del **Compuesto VI**

Los datos de ángulos y las distancias de enlace más representativos son mostrados en la Tabla 11.

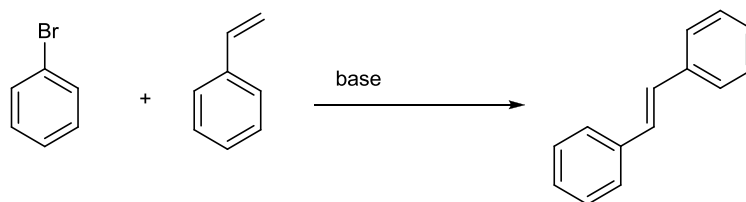
**Tabla 11.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de la estructura del **Compuesto VI**

| Distancias de enlace (Å) |           |
|--------------------------|-----------|
| Pd(1)-P(1)               | 2.2701(7) |
| Pd(1)-S(2)               | 2.3283(8) |
| Pd(1)-S(1)               | 2.3498(7) |
| Pd(1)-S(1)a              | 2.3773(7) |
| Ángulo de enlace (°)     |           |
| S(1)-Pd(1)-S(1)a         | 85.04(2)  |
| S(1)-Pd(1)-P(1)          | 98.89(2)  |
| P(1)-Pd(1)-S(2)          | 83.77(2)  |
| S(2)-Pd(1)-S(1)a         | 92.29(2)  |
| S(1)a-Pd(1)-P(1)         | 176.07(2) |
| S(1)-Pd(1)-S(2)          | 176.49(3) |

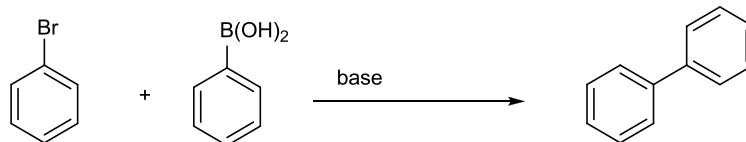
### 3.7 Catálisis

Debido a que existe una gran variedad de compuestos de Pd que son útiles como catalizadores<sup>28</sup>. Los **Compuestos I** y **II** fueron utilizados para evaluar su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura.

Reaccion de Heck



Reaccion de Suzuki



**Esquema 4.** Reacciones de acoplamiento C-C del tipo Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura

En la tabla siguiente se muestran los resultados de las pruebas catalíticas que se realizaron sobre los compuestos

**Tabla 12.** Resultados de las pruebas catalíticas (Heck-Mizoroki) para los **compuestos I y**

**II**

| Acoplamiento del tipo Heck-Mizoroki |             |     |       |       |
|-------------------------------------|-------------|-----|-------|-------|
| Compuesto                           | Temperatura |     |       |       |
|                                     | 60          | 80  | 100   | 120   |
| I                                   | s/r         | s/r | Desc. | Desc. |
| II                                  | s/r         | s/r | Desc. | Desc. |

Para las reacciones de acoplamiento tipo Heck-Mizoroki se utilizó 0.1% del complejo como catalizador, bromobenceno (1 eq.), estireno (1 eq.), bicarbonato de sodio (1.2 eq.) y 5 ml de DMF como disolvente, el tiempo de reacción fue de 5 minutos realizando pruebas a diferentes temperaturas utilizando microondas como fuente alternativa de energía. La mezcla de reacción resultante fue analizada por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

Bajo estas condiciones de reacción los resultados en ambos casos fueron negativos y un incremento en la temperatura sólo conduce a la descomposición del catalizador, siendo esto evidente por un cambio de coloración de rojo a gris, con la posterior aparición de un precipitado negro debido a la formación de Pd(0).

De manera análoga las reacciones de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura se realizaron usando 1% del compuesto correspondiente como catalizador, bicarbonato de sodio (2.2 eq.), bromobenceno (1 eq.), ácido fenilborónico (1eq.) y 5 ml de DMF como disolvente. En este caso se probó la reacción a diferentes temperaturas, e.g 60, 80, 100 y 120 °C manteniendo en todos los casos un tiempo constante de reacción de 5 minutos.

**Tabla 13.** Resultados de las pruebas catalíticas (Suzuki-Miyaura) para los **compuestos I y**

**II.**

| Acoplamiento del tipo Suzuki-Miyaura |              |              |     |     |
|--------------------------------------|--------------|--------------|-----|-----|
| Compuesto                            | Temperatura  |              |     |     |
|                                      | 60           | 80           | 100 | 120 |
| I                                    | trifenilboro | trifenilboro | <5% | 6%  |
| II                                   | trifenilboro | trifenilboro | <5% | 5%  |

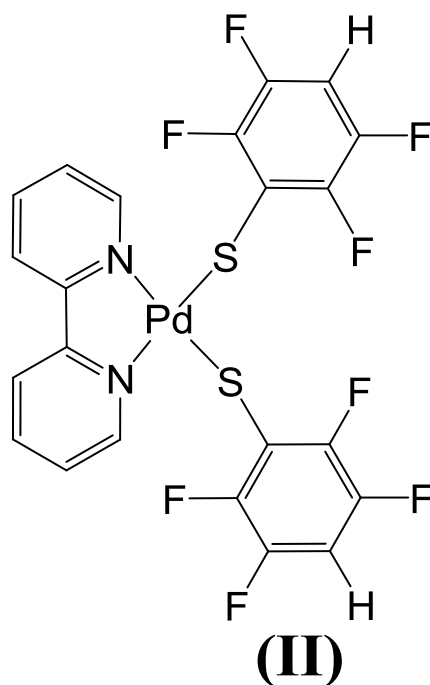
Para el caso de las catálisis de tipo Suzuki-Miyaura se observó que a temperaturas menores de 100°C el compuesto forma trifenilboro, pero no se observó la formación del bifenilo; en cambio a temperaturas de 100°C y 120°C se observa la aparición del producto deseado (bifenilo) pero en cantidades muy pequeñas. A 100°C no hay cambio aparente en la coloración de la mezcla de reacción, sin embargo a 120°C se observa un ligero oscurecimiento en el color de la mezcla de reacción y la aparición de una cantidad mínima de sólido color negro, indicativo de la descomposición del catalizador.

### 3.8 Análisis Cristalográfico de los Compuestos II, III, IV, V y VI.

Con base en lo descrito en la sección de antecedentes y usando los programas MERCURY 2.3<sup>29</sup> y el programa PLATON<sup>30</sup> for Windows Taskbar v1.15 se realizó el análisis de las estructuras de rayos X determinadas con el fin de obtener datos acerca de la interacciones que se presentan dentro de la estructura cristalina.

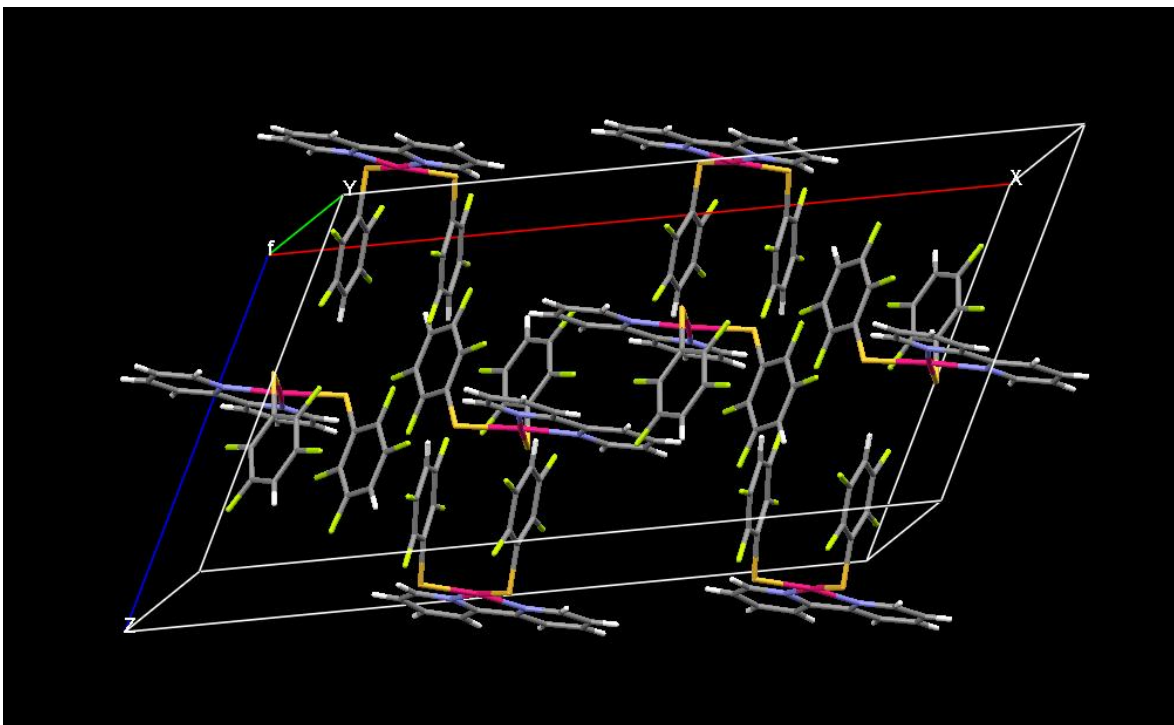
Como ya se mencionó antes, los cinco compuestos cristalizados presentan una geometría de cuadrado plano alrededor del átomo de paladio. Los datos cristalográficos completos se presentan en el Apéndice 1.

#### *Compuesto II*



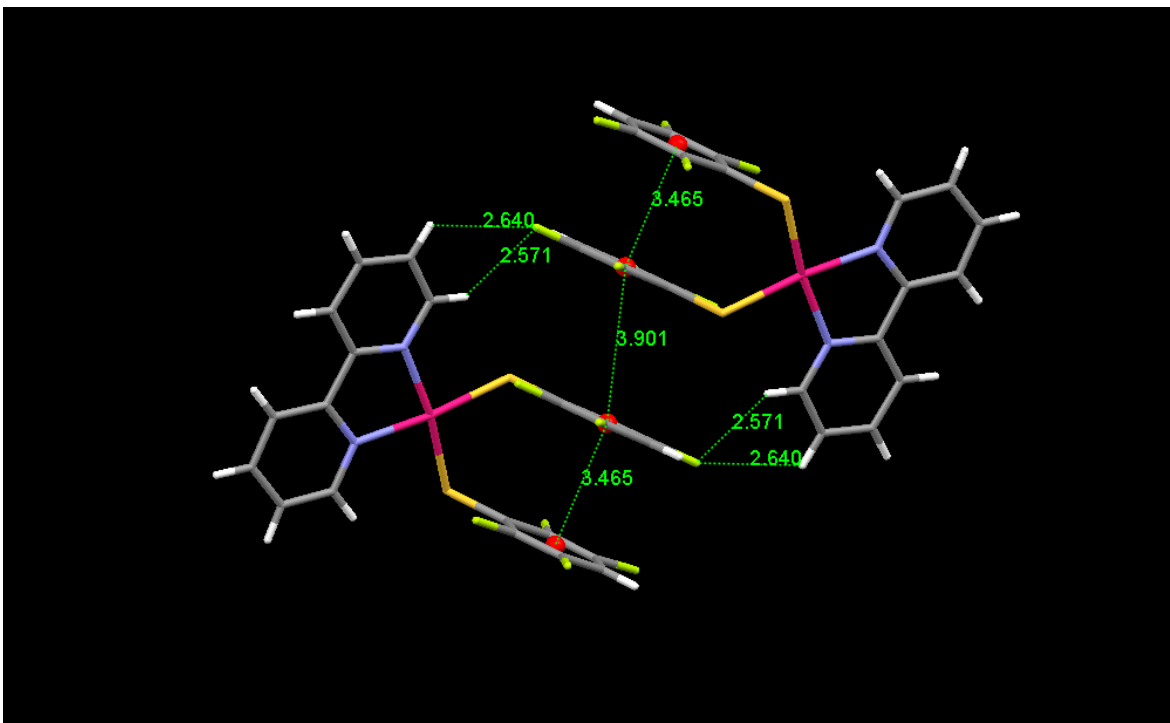
El **compuesto II** presenta un su celda unitaria 8 moléculas, como se puede ver en la **Figura 28**.





**Figura 28.** Representación (MERCURY<sup>29</sup>) de la celda unitaria del **Compuesto II**

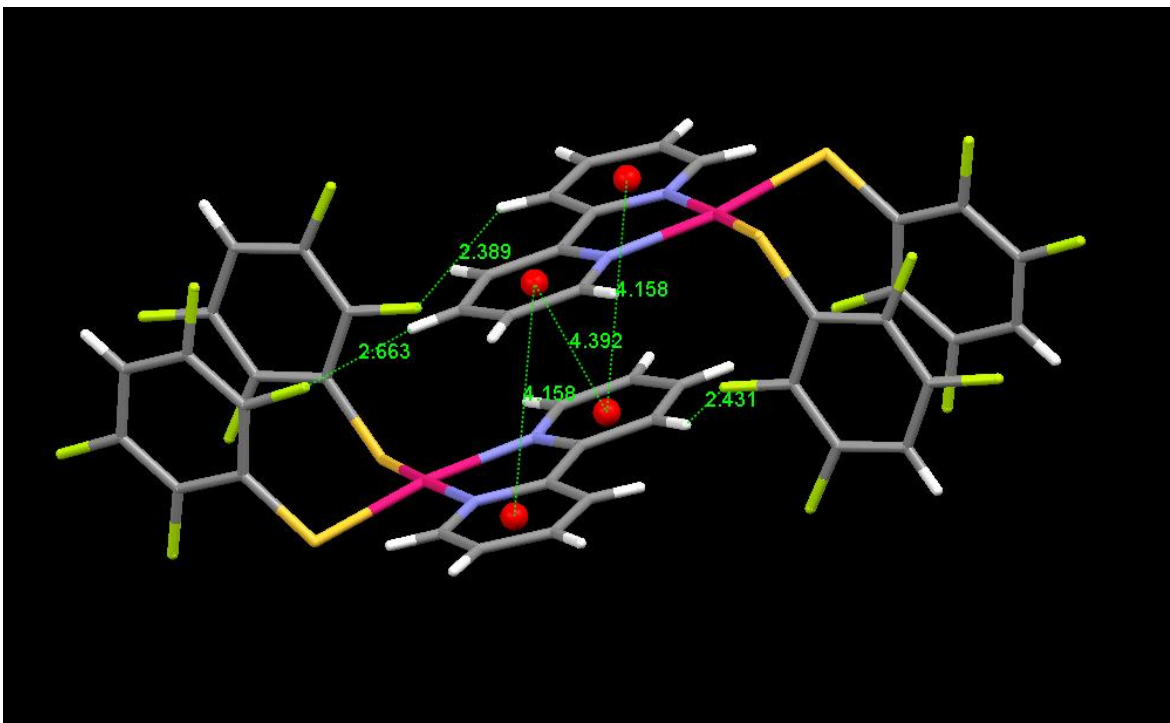
En este compuesto se encontraron diversos motivos, producto de las diversas interacciones no covalentes, el **Motivo I** se muestra en la **Figura 28** en la cual se observan interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares e intermoleculares entre los anillos fluorados. También existen dentro de este motivo interacciones de puente de hidrógeno que pueden estabilizar el **Motivo I**



**Figura 28.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  inter e intermoleculares en el **Motivo 1** (MERCURY<sup>29</sup>).

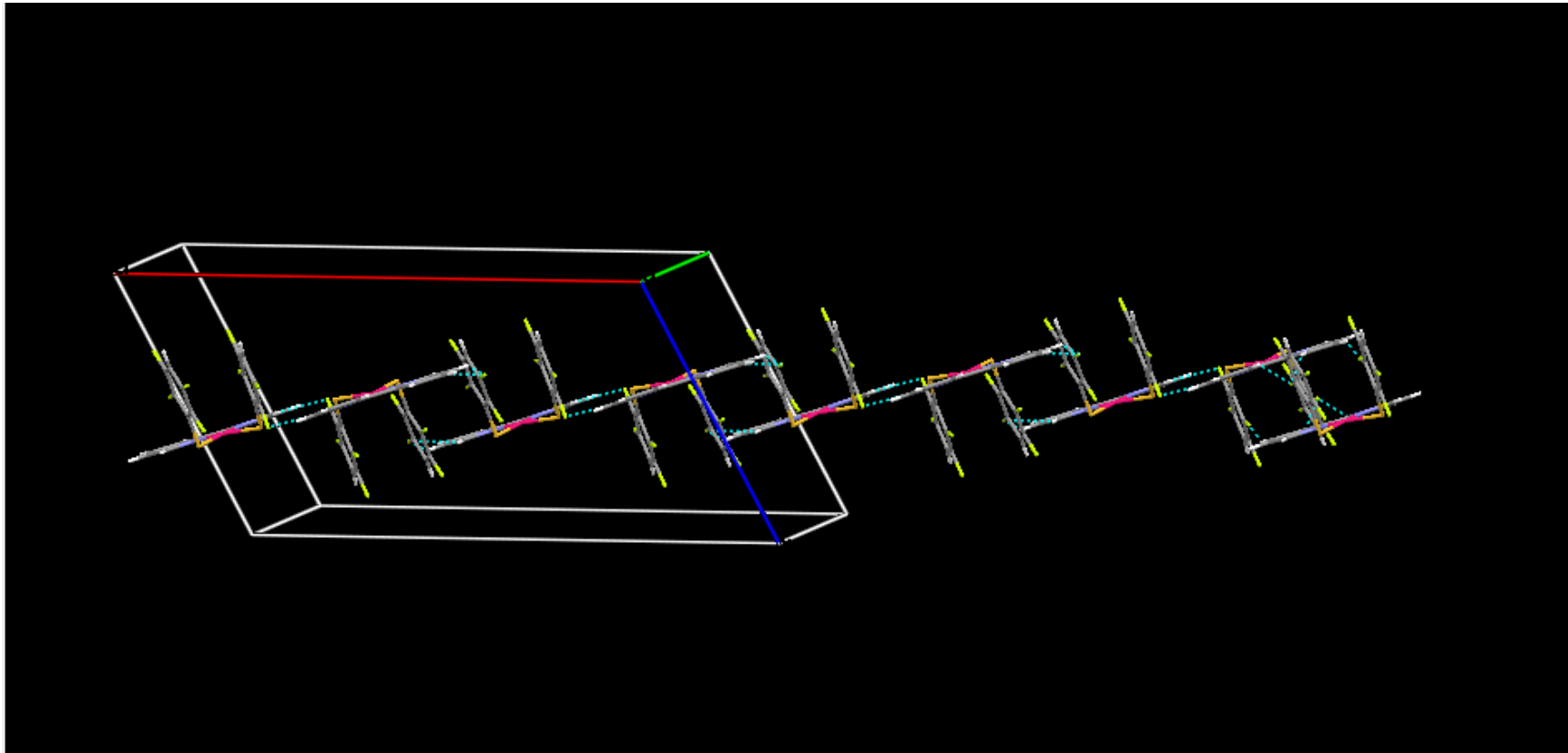
Se puede ver que la distancia que se presenta entre los anillos fluorados de moléculas diferentes están por encima de la distancia que marca la definición de interacción  $\pi$ - $\pi$ , sin embargo aún puede considerarse como una interacción  $\pi$ - $\pi$  débil.

El **Motivo II** presenta interacciones tipo puente de hidrógeno C-H...F entre los átomos de flúor (F1 y F5) y los hidrógenos de la bipiridina (**Figura 29**). En base a las distancias reportadas (vistas es la sección de antecedentes) se puede clasificar a los puentes de hidrógeno como fuertes y moderados. Aun cuando en este motivo los puentes de hidrógeno se encuentran paralelos, las distancias entre los centroides son demasiado grandes para se considerada una interacción.



**Figura 29.** Puentes de hidrógeno presentes en el **Motivo II** (MERCURY<sup>29</sup>).

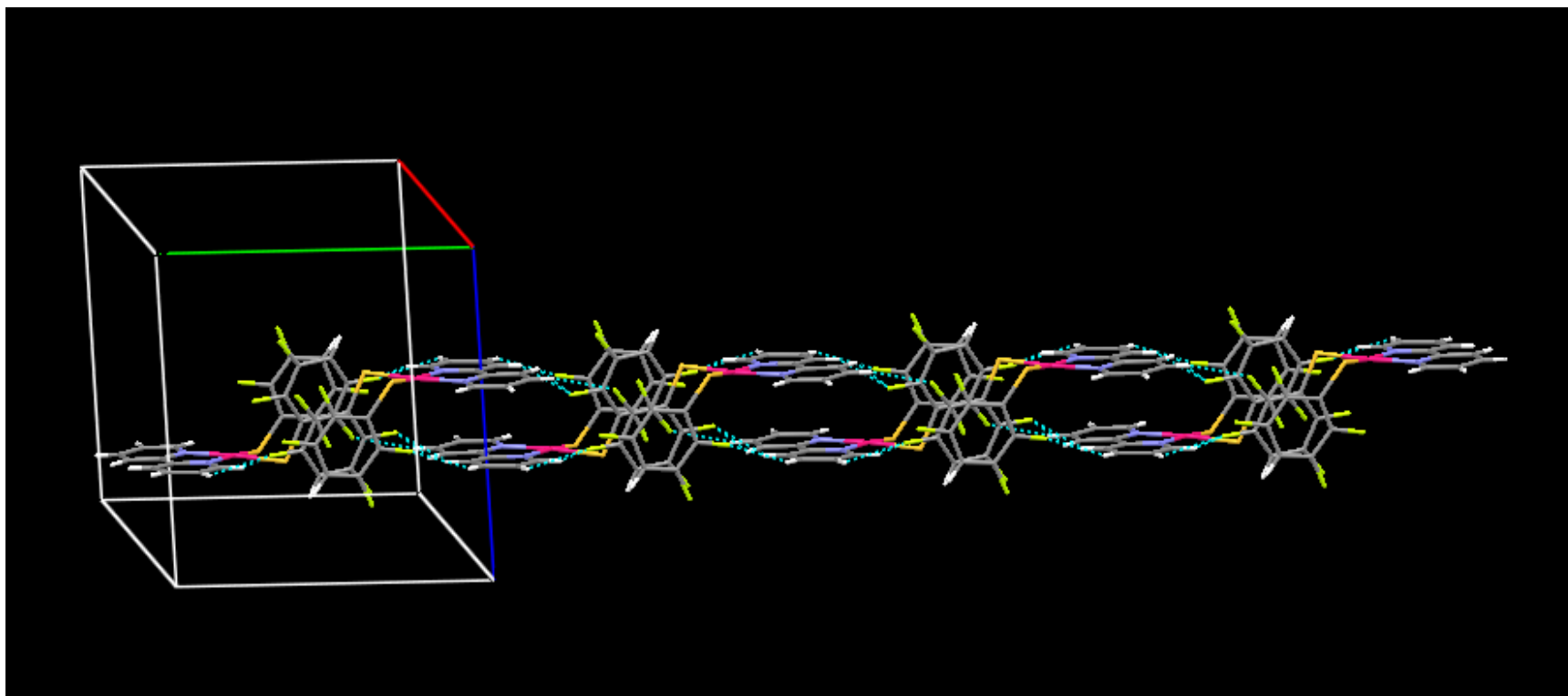
El **Motivo II** genera un arreglo en 1D a través del eje  $c$  por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos.



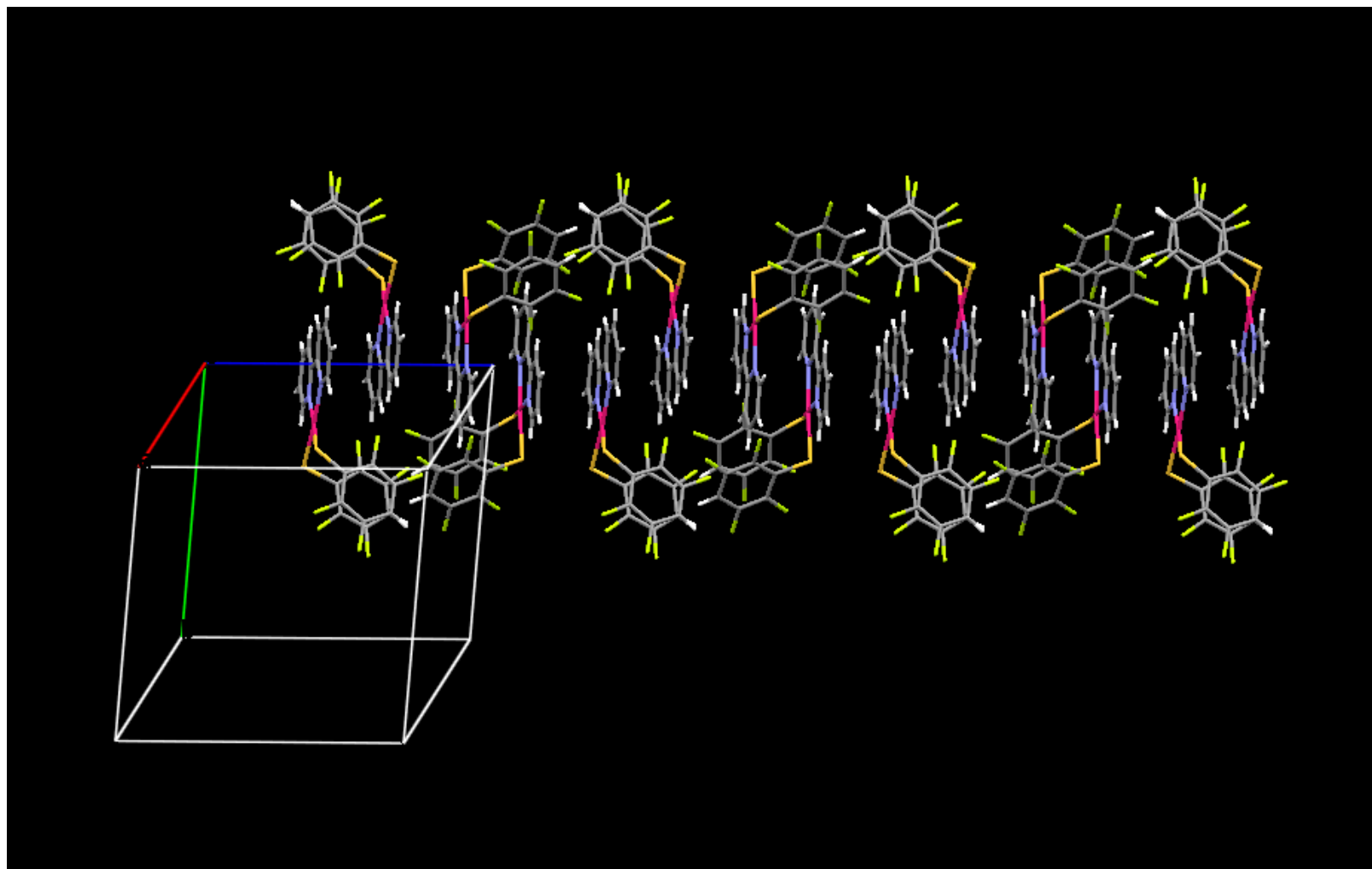
**Figura 30.** Crecimiento lineal en el eje  $c$  (MERCURY<sup>29</sup>).

Este arreglo se asocia a través del **Motivo I** para dar un arreglo en 2D en el plano *ac*.

Con la combinación de interacciones de los **Motivos I y II** se puede desarrollar el arreglo supramolecular de crecimiento lineal sobre el eje **b** como se puede ver en las **Figura 31**.

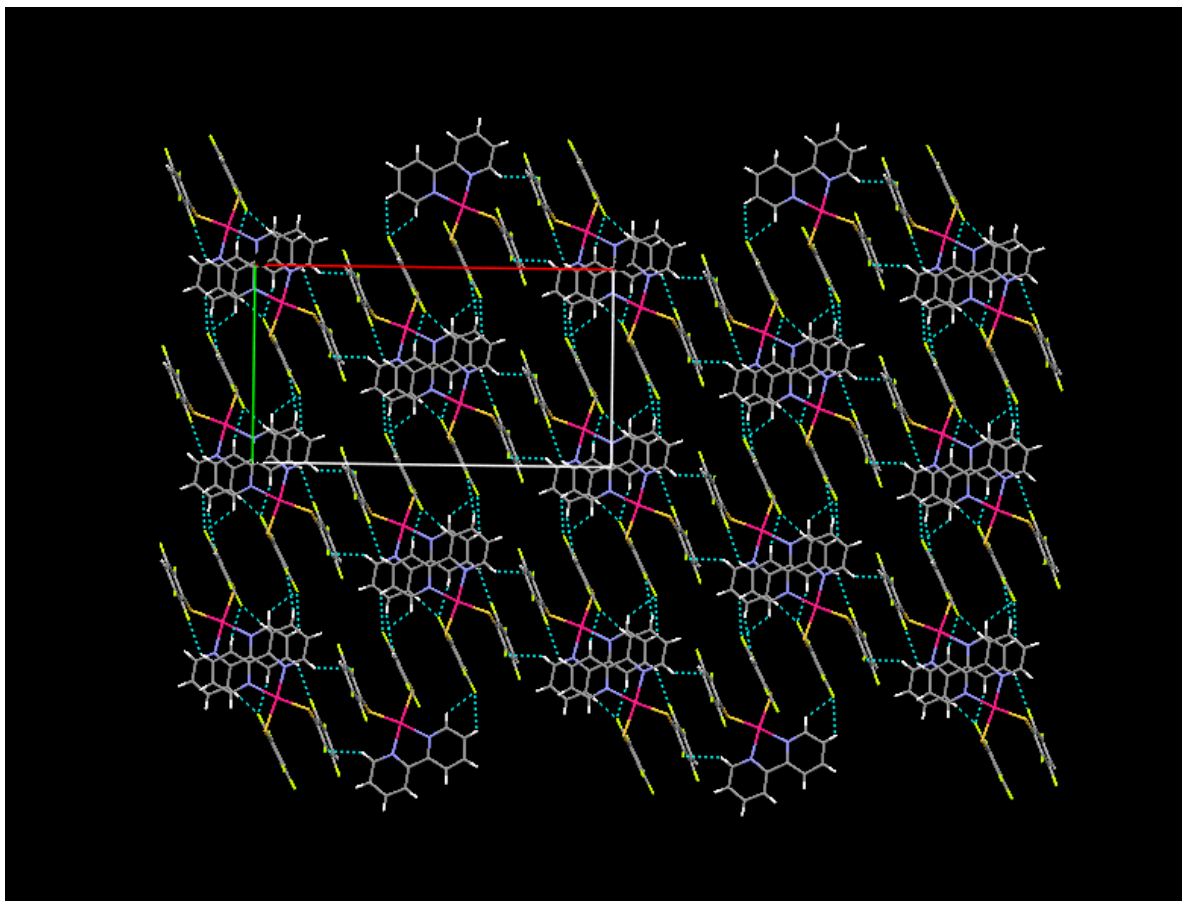


**Figura 31.** Crecimiento lineal con **Motivos I y II** a través del eje ***b*** (MERCURY<sup>29</sup>).



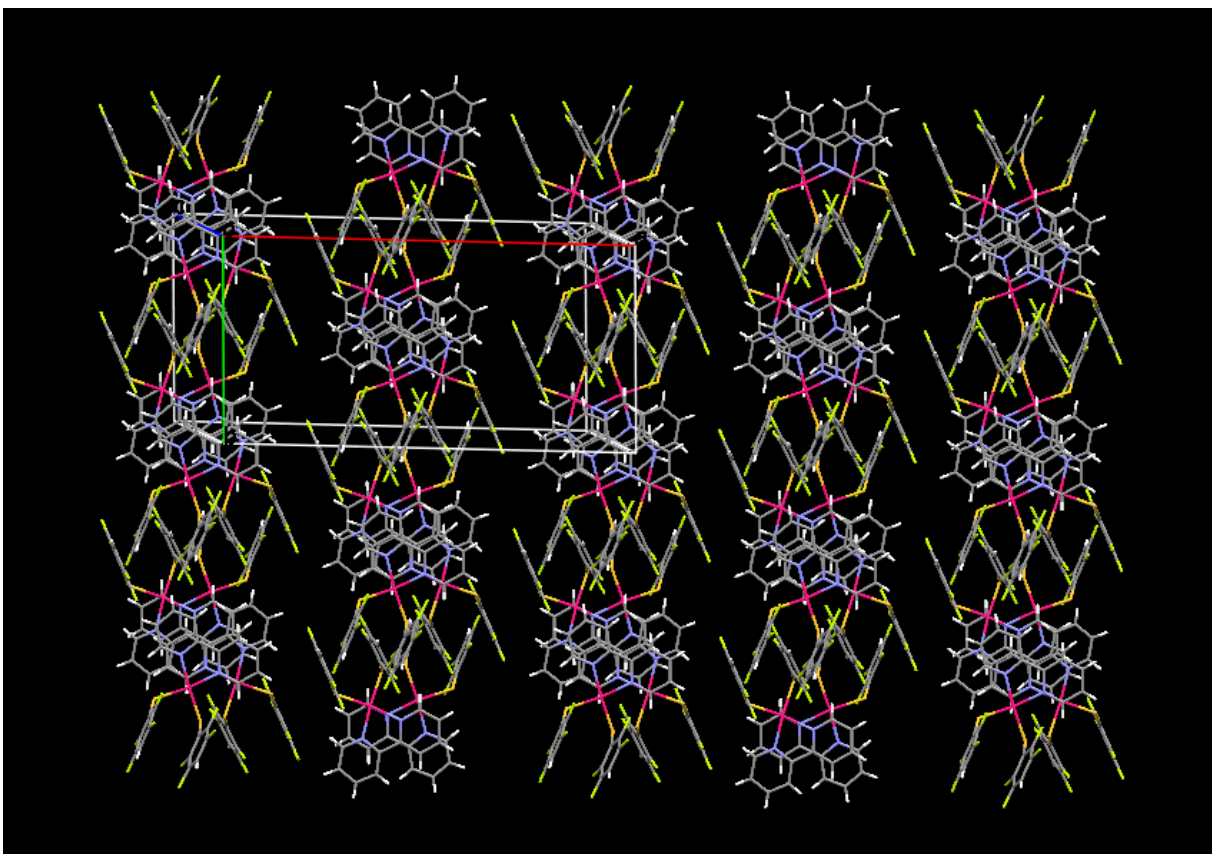
**Figura 32.** Crecimiento lineal en el eje *c* (MERCURY<sup>29</sup>).

Utilizando los **Motivos I, II y III** se forma un arreglo en 2D en el plano *ab*, como se muestra en la **Figura 33**.



**Figura 33.** Lámina generada con el crecimiento de interacciones en el plano *ab* (MERCURY<sup>29</sup>).

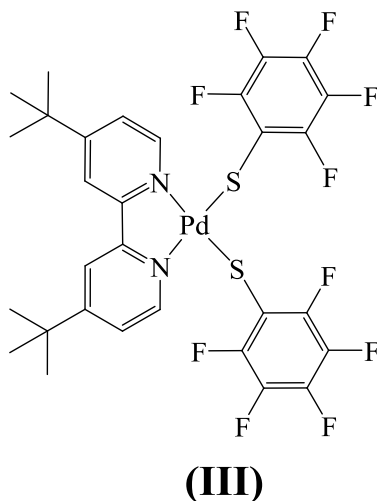




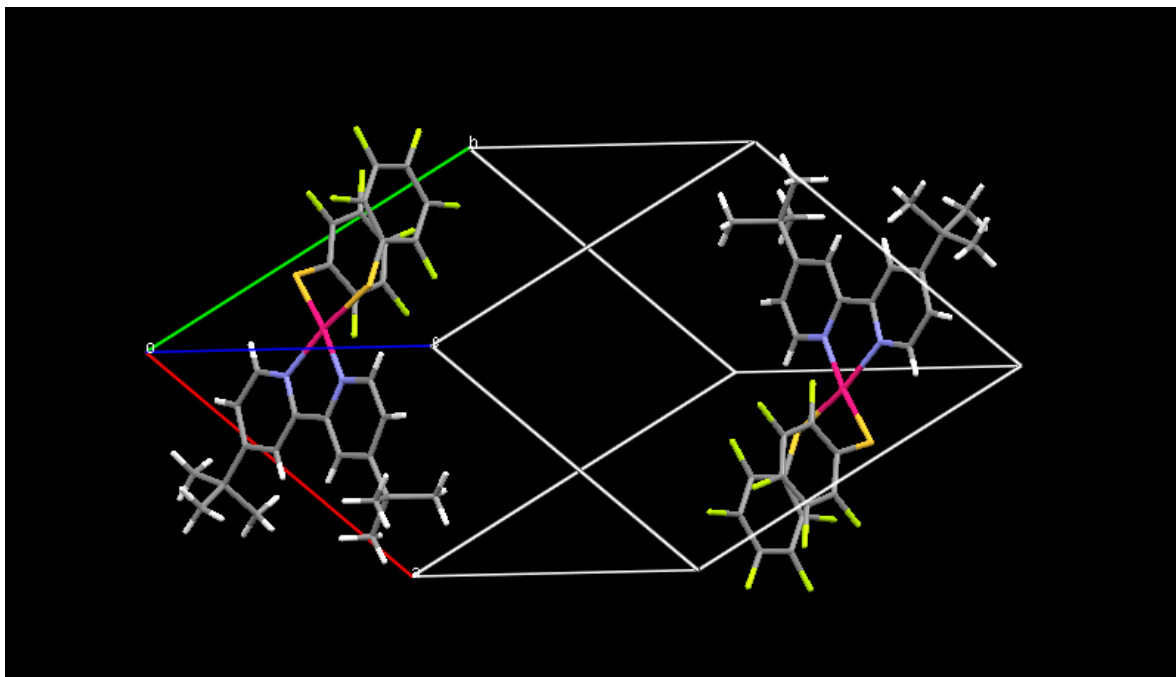
**Figura 34.** Estructura tridimensional de las moléculas en los ejes *a*, *b* y *c* (MERCURY<sup>29</sup>).

Como se puede observar, la combinación de estas interacciones nos lleva a la generación del arreglo en tres dimensiones.

### Compuesto III

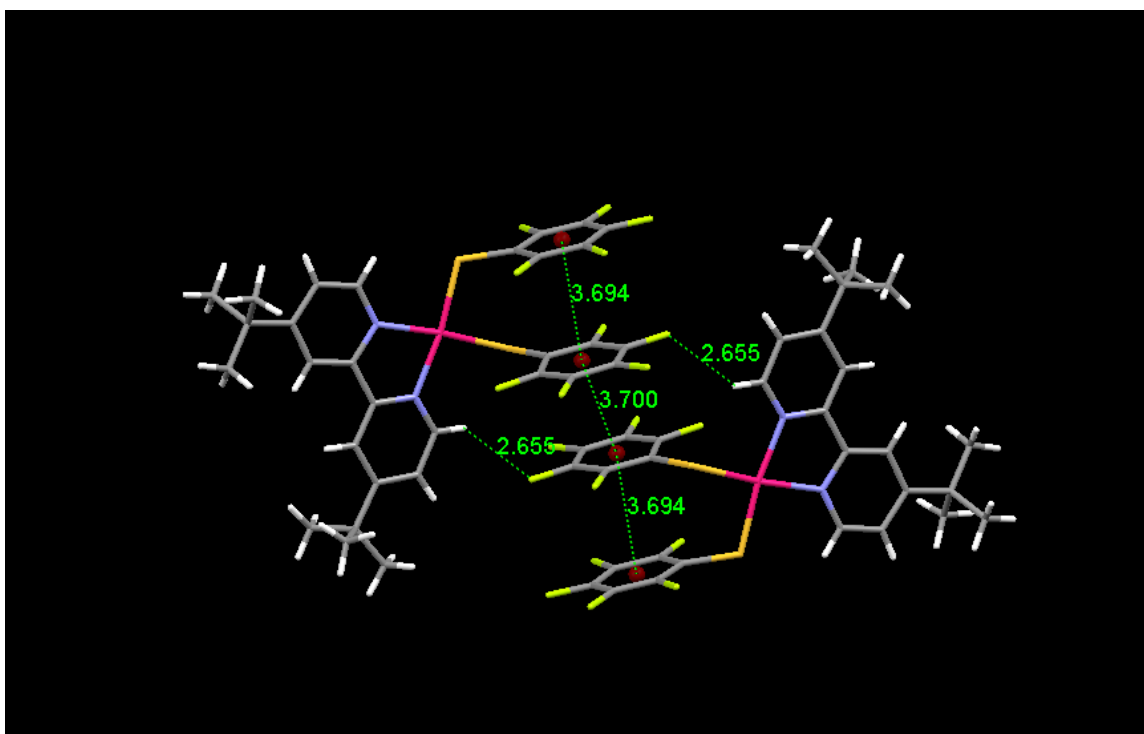


El **Compuesto III** presenta al igual que el **Compuesto II** diversos arreglos que permiten el desarrollo de la red tridimensional en el estado cristalino. Así, en este análisis presentamos algunas de las interacciones encontradas. En la **Figura 35** se presenta la celda unitaria del compuesto donde se observa que hay dos moléculas contenidas.



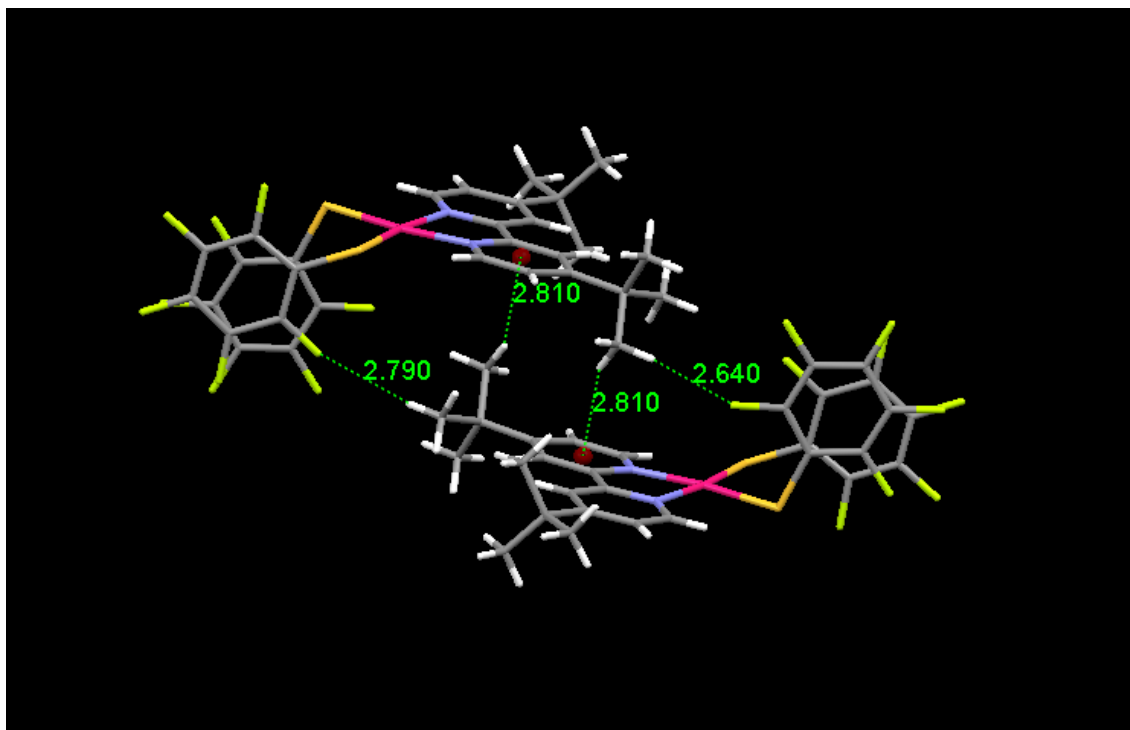
**Figura 35.** Representación (MERCURY<sup>29</sup>) de la celda unitaria del **Compuesto III**.

La red cristalina de este compuesto está estabilizada por interacciones  $\pi$ - $\pi$ , C-H $\cdots$  $\pi$ <sup>31</sup>, C-H $\cdots$ F. Al igual que en el **Compuesto III**, se observa el **Motivo I** correspondiente a las interacciones de tipo  $\pi_F$ - $\pi_F$  de los sistemas fluorados que asocia a dos moléculas del **Compuesto III** (Figura 36), como se observa en la estructura la interacción  $\pi$ - $\pi$  intermolecular es de 3.69 Å, que es más corta que la observada en el compuesto II.



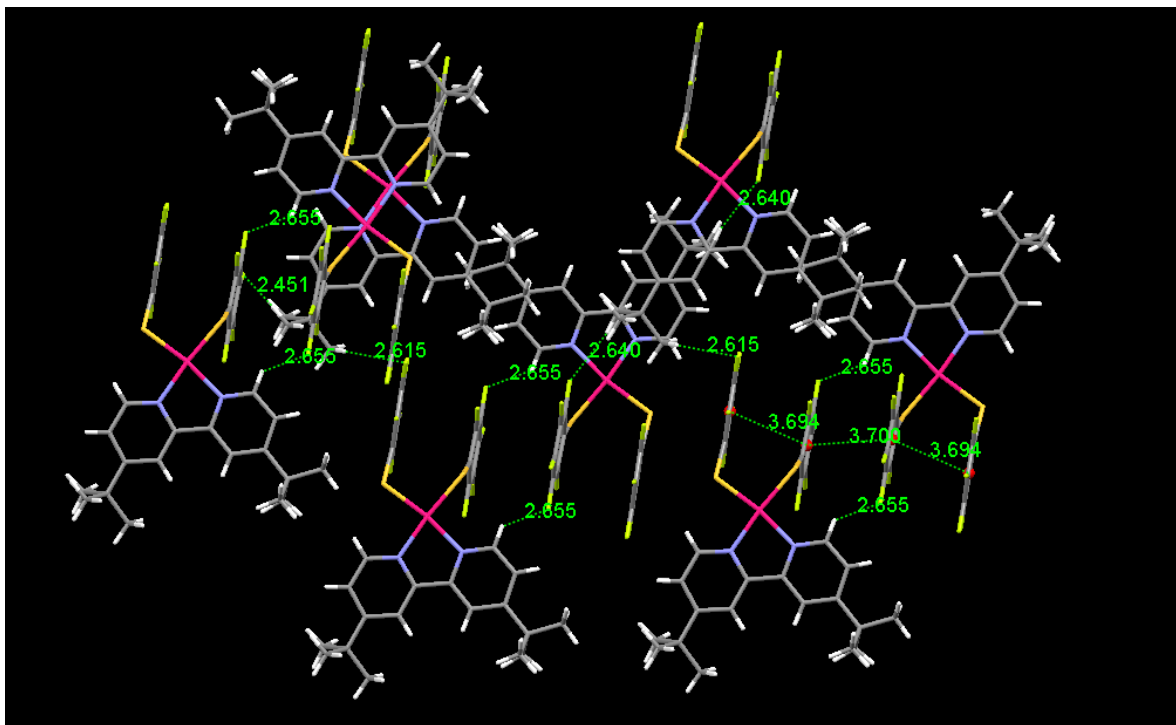
**Figura 36.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  que estabilizan el **Motivo I**(MERCURY<sup>29</sup>) encontrado en el compuesto **III**.

Dentro de las interacciones con sistemas aromáticos también se encuentra el **Motivo III**, el cual consiste en la interacción C-H $\cdots$  $\pi$  entre un átomo de hidrógeno de un terbutilo (H28C) y un anillo de la bipiridina (Cg: C14, C15, C16, C17, C18, N13). En este motivo también está presente una interacción C-H $\cdots$ F, esta interacción se ilustra en la Figura 37.



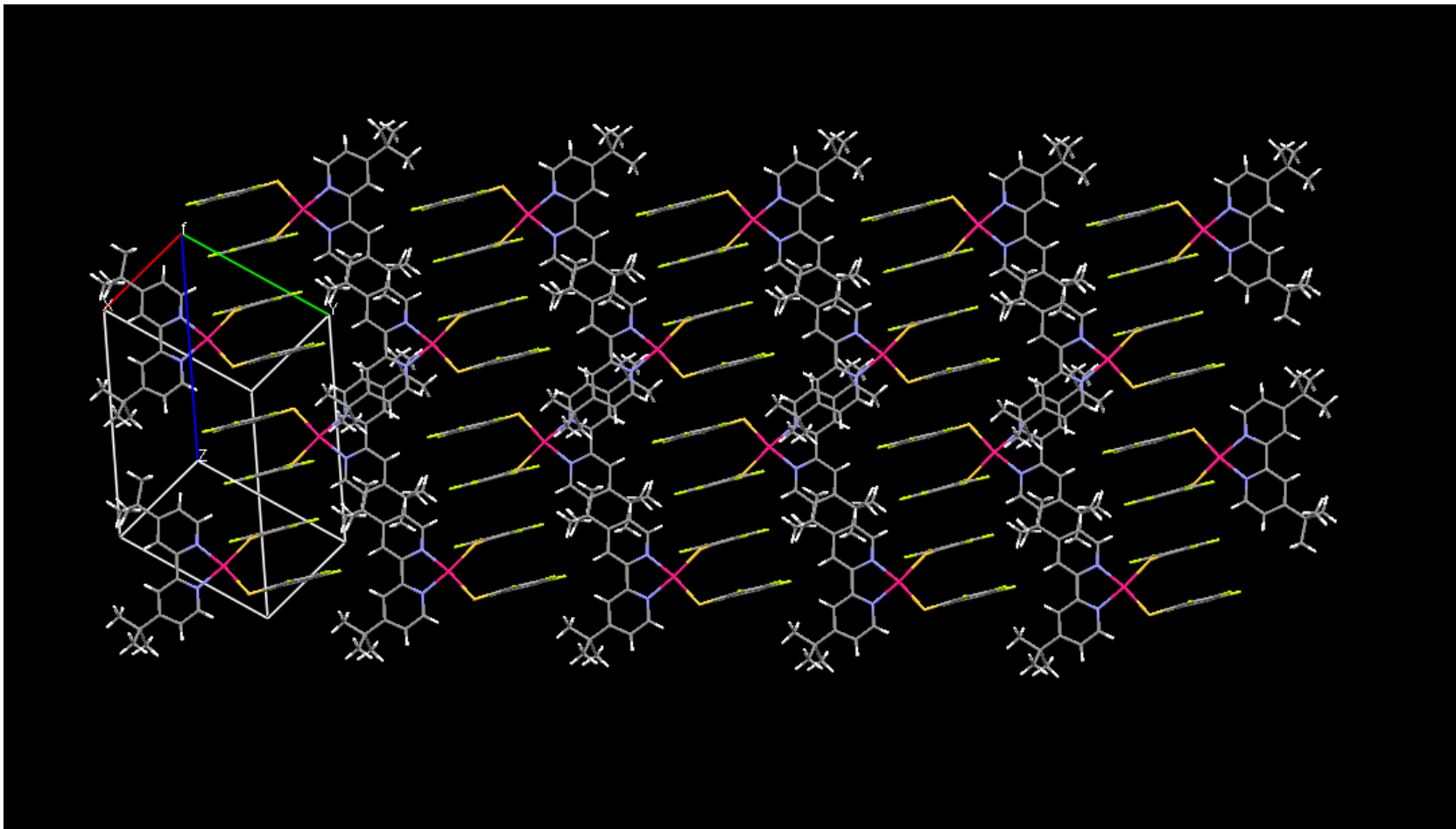
**Figura 37.** Puentes de hidrógeno e interacciones C-H... $\pi$  que dan lugar al motivo el **Motivo III** (MERCURY<sup>29</sup>).

Cuando los arreglos tipo dímeros originados por las interacciones presentes en los motivos I y IV, se asocian por la interacción C27A...F4 se genera un arreglo en 1D que corre a lo largo del eje c (Figura 38).



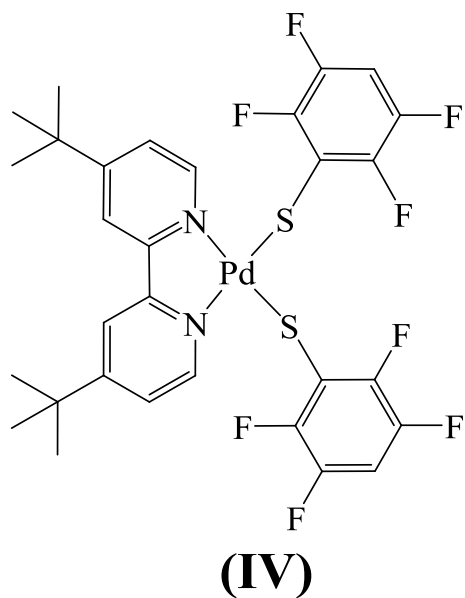
**Figura 38.** Arreglo en 1D donde se observan los **motivos I y III** (MERCURY<sup>29</sup>).

A través de interacciones C-H...F el arreglo en 1D mostrado en la figura anterior origina una red en 2D que se muestra en la figura 39.

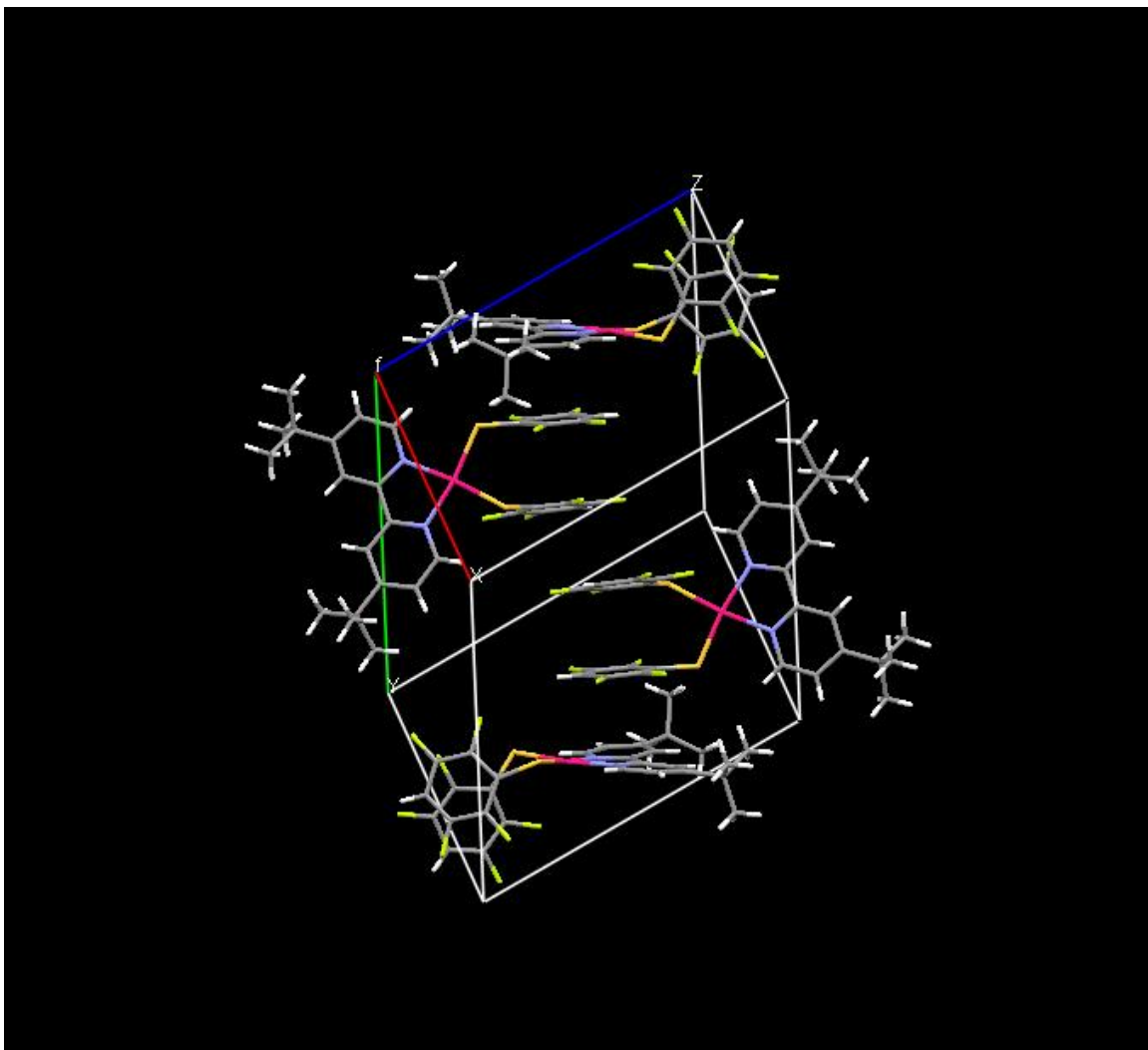


**Figura 39.** Arreglo 2D del **Compuesto III** (MERCURY<sup>29</sup>).

*Compuesto IV*



En la estructura molecular de este compuesto se observó desorden en los grupos terbutilos y en el sistema aromático del tiol fluorado. En este compuesto en la celda unitaria se observaron 4 moléculas (Figura 39).

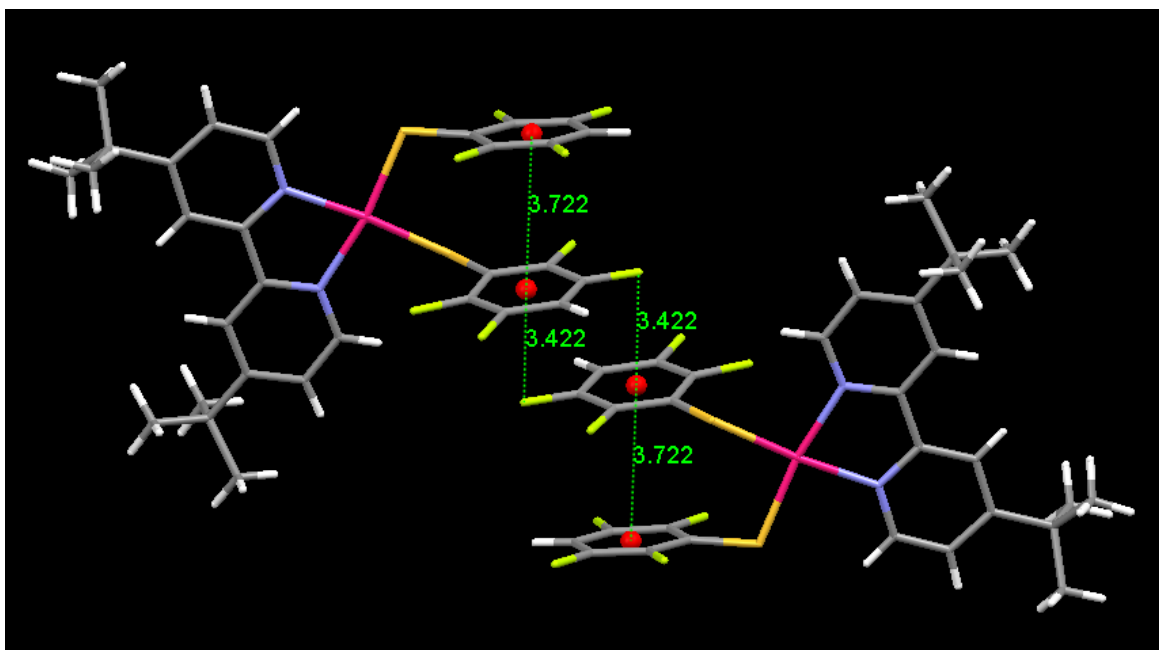


**Figura 40.** Celda unitaria (MERCURY<sup>29</sup>) del **Compuesto IV**

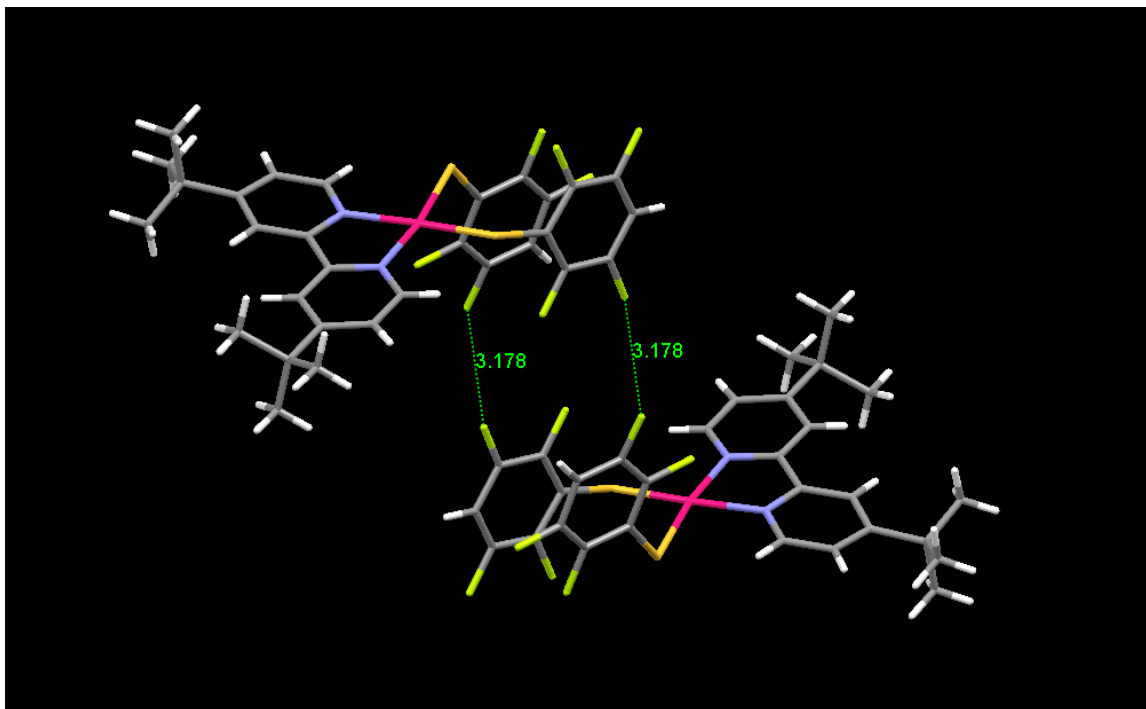
A diferencia del **Compuesto II** y **III**, el **Compuesto IV** sólo presenta interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares entre los sistemas aromáticos fluorados con una distancia Cg...Cg de 3.72. Sin embargo, pueden encontrarse interacciones del tipo C-F... $\pi$  como se muestra en la figura 40<sup>32</sup>.



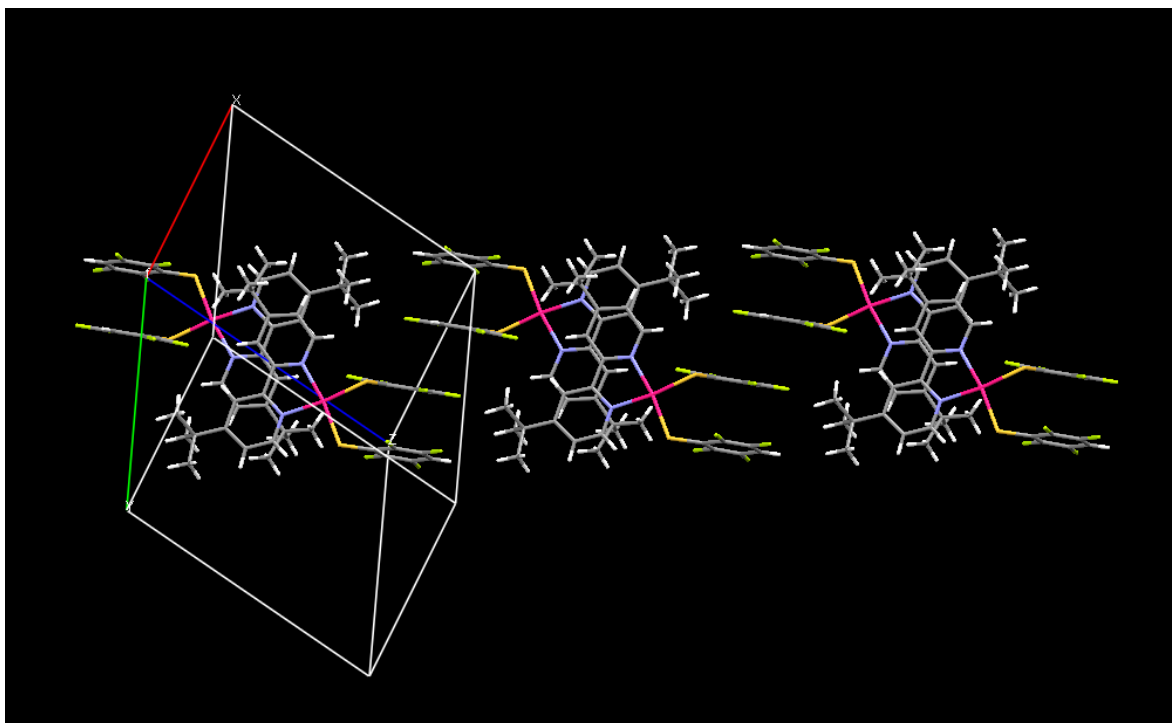
Al igual que los otros compuestos el arreglo de esta molécula se estabilizada por la combinación de las interacciones mostradas de C-H...F,  $\pi$ - $\pi$ , F...F. En la Figura 42 se muestra un ejemplo de arreglo 2D por interacciones C-H...F.



**Figura 41.** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  y C-F... $\pi_F$  en el **Compuesto IV**(MERCURY<sup>29</sup>).

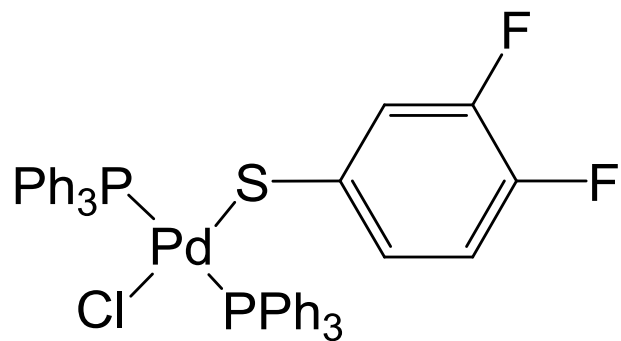


**Figura 42.** Interacciones F...F que se presentan en el **Motivo IV**.

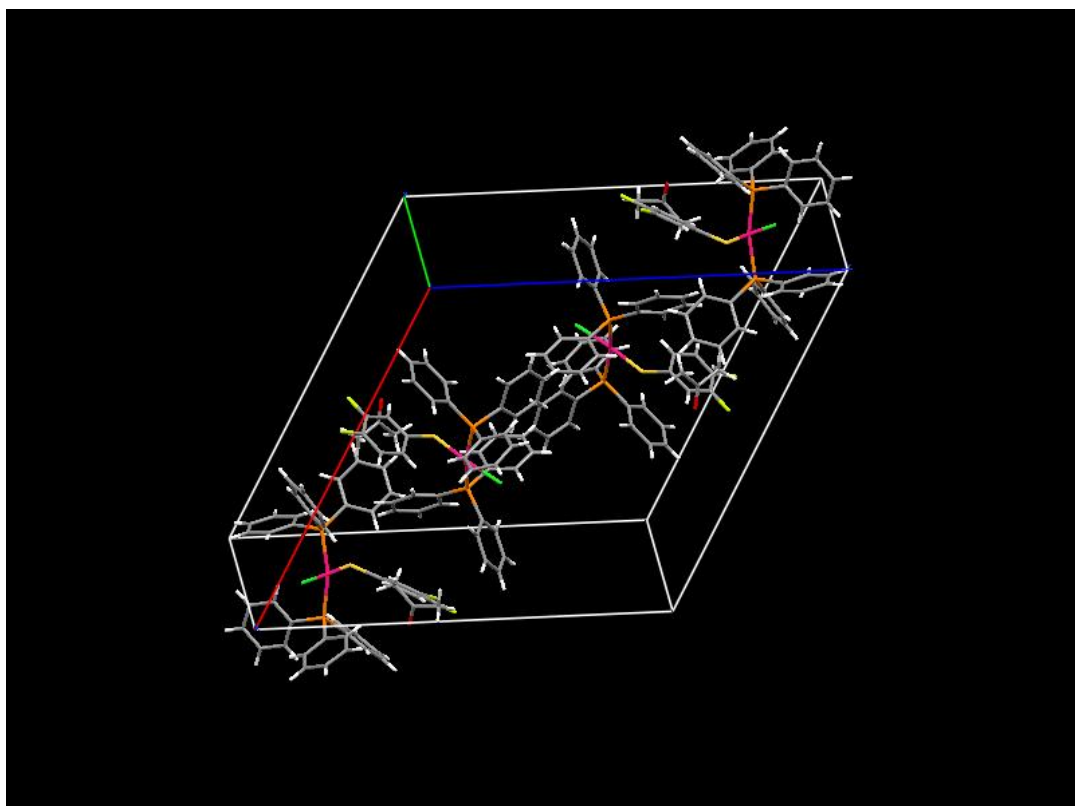


**Figura 43.** Arreglo en 2D (MERCURY<sup>29</sup>) a través de puentes de hidrógeno C-H...F en el **Compuesto IV**.

*Compuesto V*



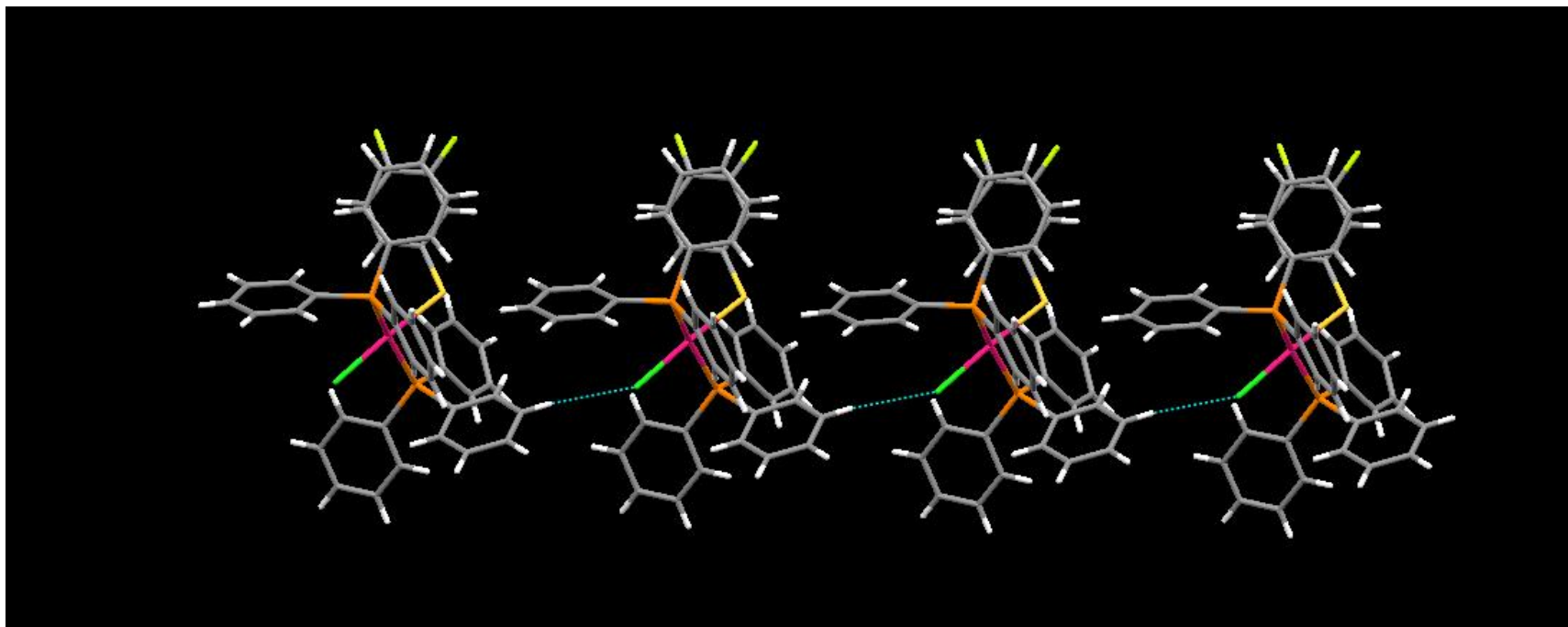
**V**



**Figura 44:** Celda unitaria (MERCURY<sup>29</sup>) de la estructura cristalina del **Compuesto V**

El **Compuesto V** cristalizó con una molécula de acetona, disolvente que fue utilizado para su cristalización. Este disolvente se encuentra en desorden dentro de la red.

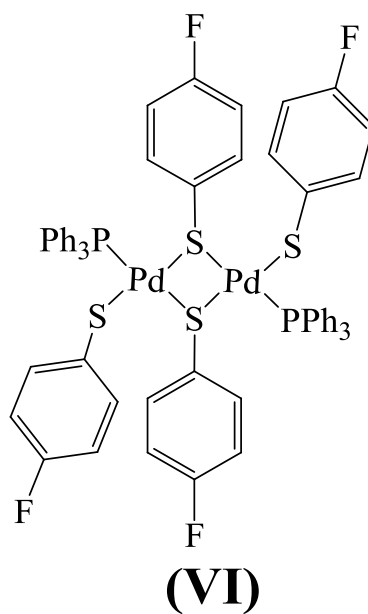
Como se puede observar en la estructura molecular el compuesto posee un átomo de Cl en su esfera de coordinación, ello llevó a la formación de enlaces del tipo C-H...Cl, los cuales generan un arreglo en 1D que crece a través del eje b que se muestra en la Figura 44.



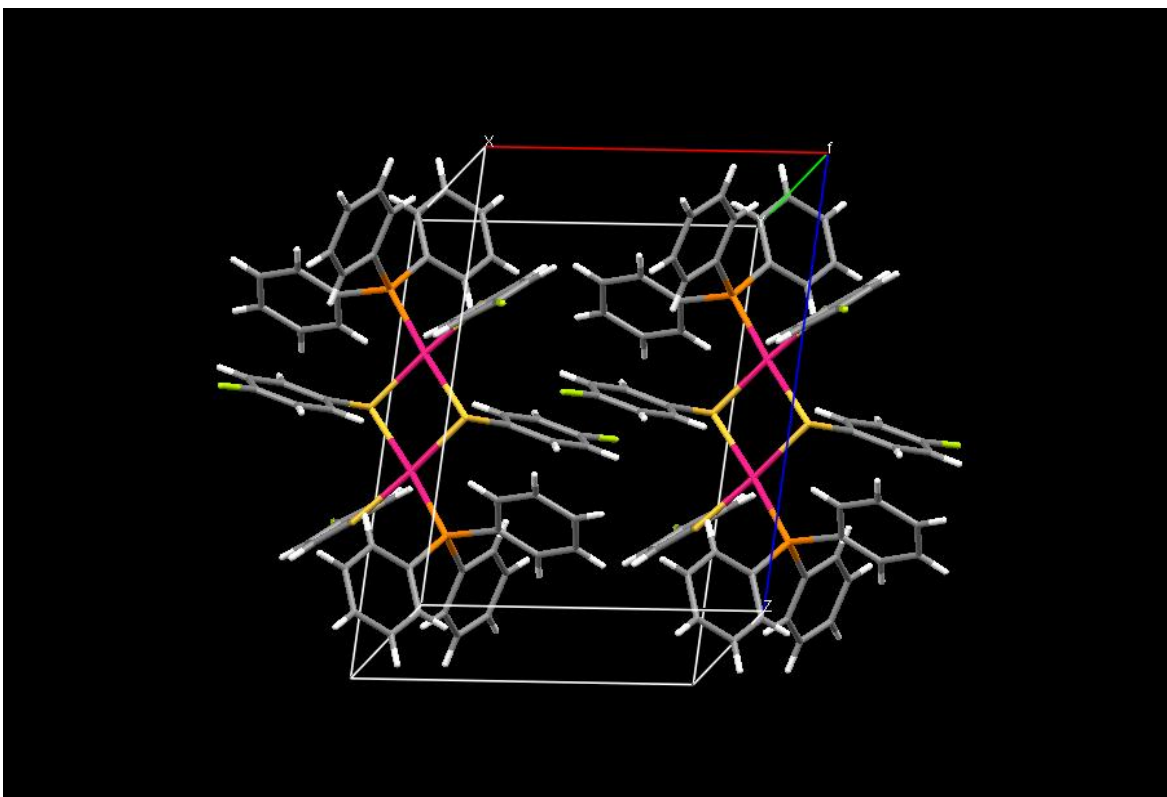
**Figura 45.** Arreglo en una dimensión por interacciones C-H...Cl (MERCURY<sup>29</sup>).

La acetona de cristalización presenta interacciones como C-H... $\pi$  y C-H...O<sup>33</sup> con el complejo metálico. La estabilidad de la red cristalina esta dada principalmente por interacciones tipo puente de hidrógeno débiles.

*Compuesto VI*

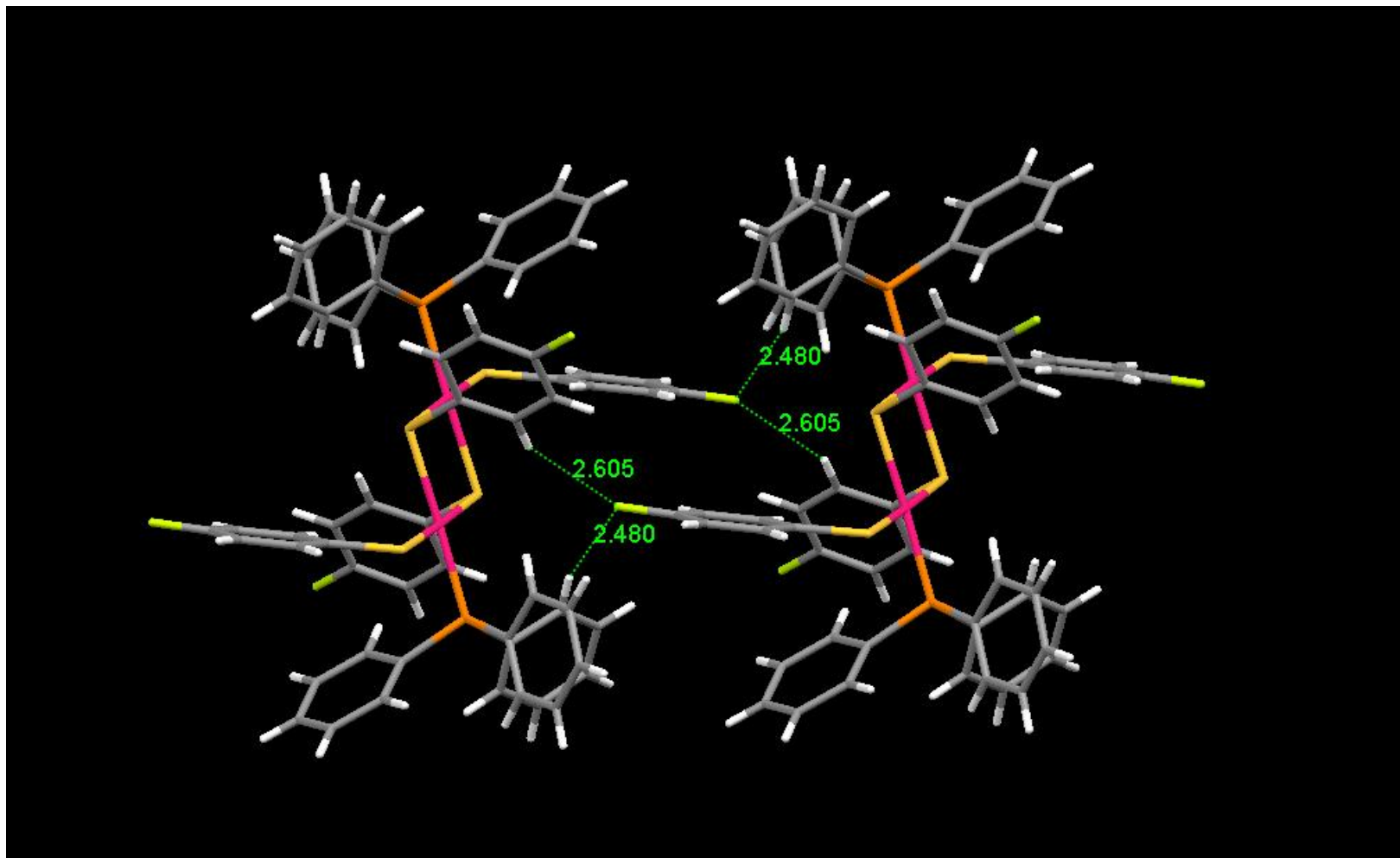


La celda unitaria de la estructura cristalina del **Compuesto VI** se muestra en la **Figura 45**, en ella se puede ver que dicha celda está constituida por sólo una molécula del compuesto



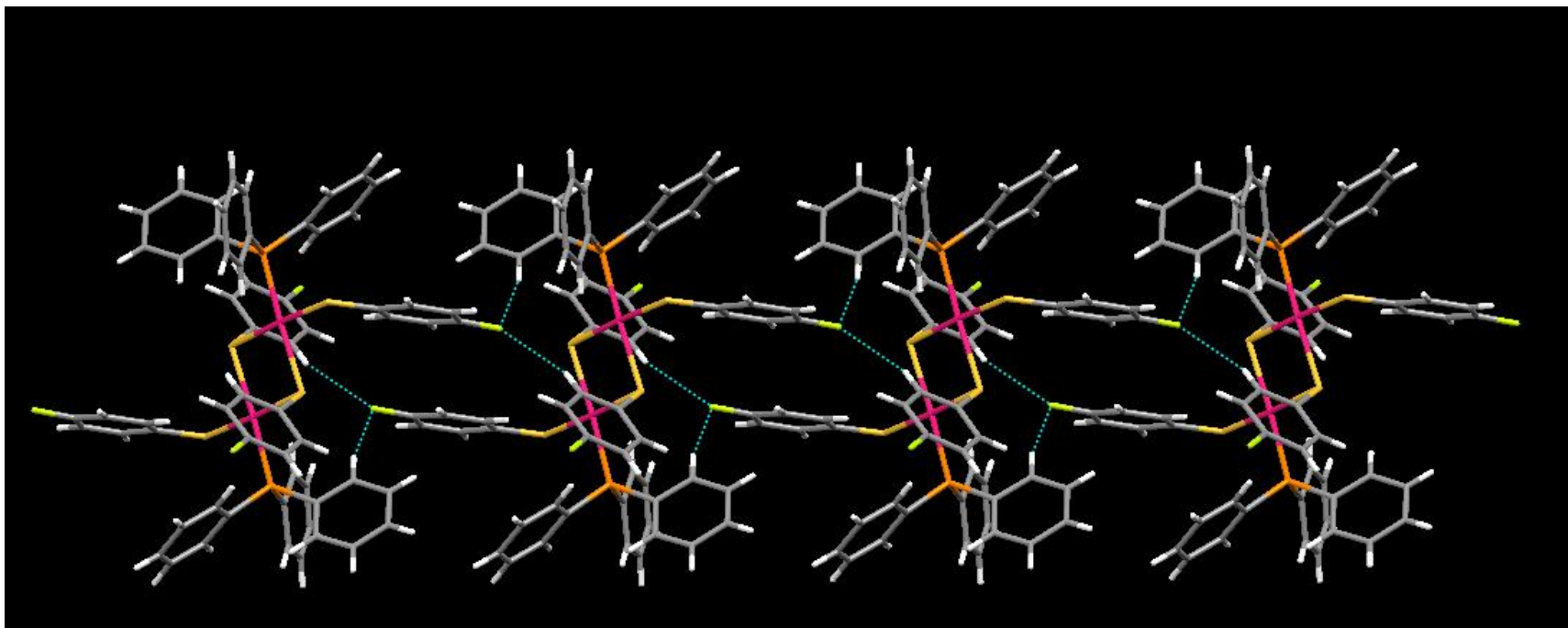
**Figura 46.** Celda unitaria de la estructura cristalina del **Compuesto VI** (MERCURY<sup>29</sup>).

A través de interacciones de puente de hidrógeno bifurcado aceptor del tipo C-H...F, se genera el **motivo V** mostrado en la Figura 46. Este motivo al extenderse genera un arreglo en 1D en el eje b (Figura 47).



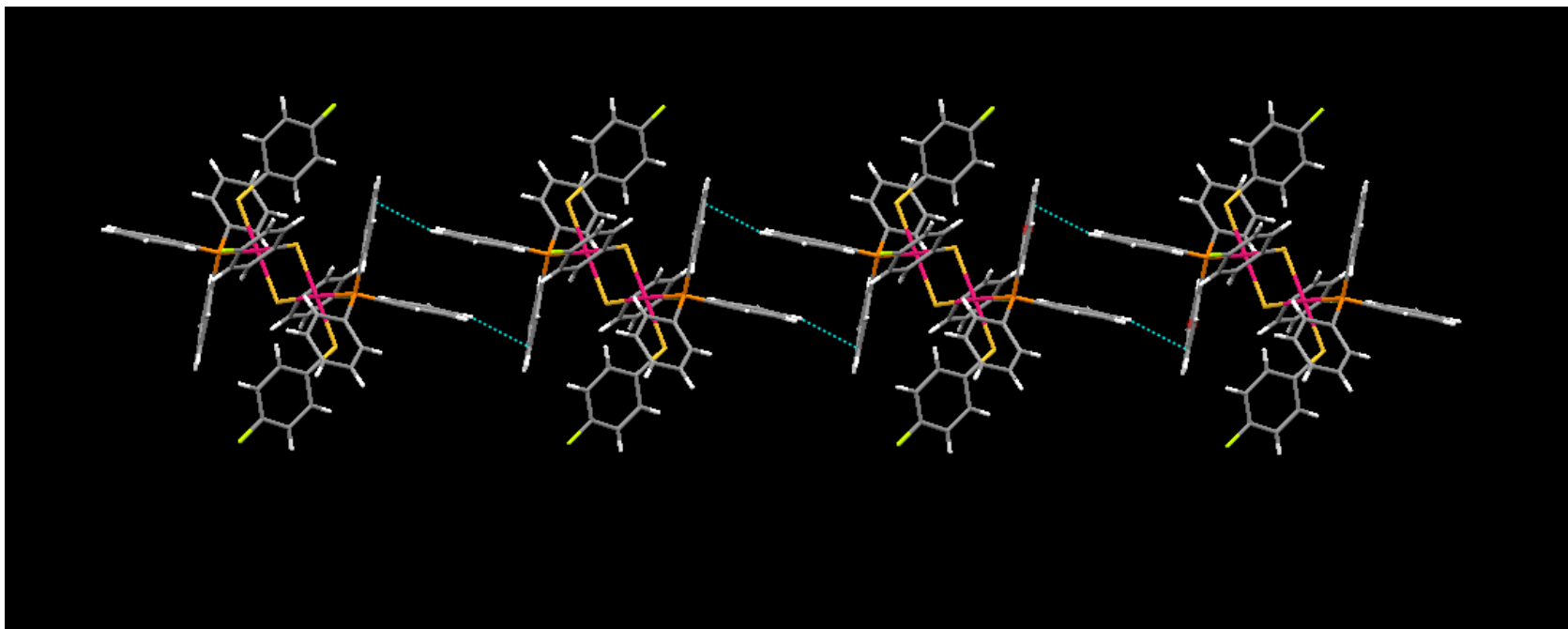
**Figura 47. Motivo V** (MERCURY<sup>29</sup>), en él se muestran los puentes de hidrógeno que generan este arreglo.





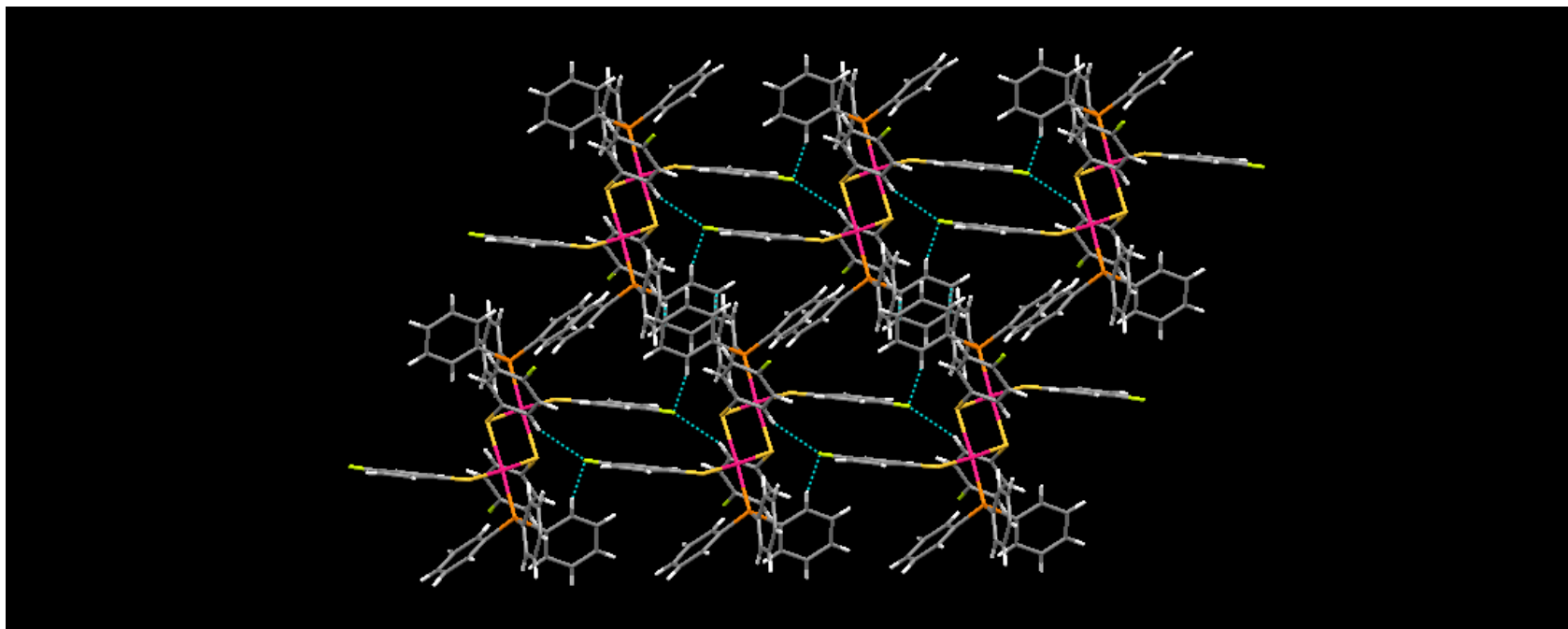
**Figura 48.** Arreglo a través del eje b generado por el **Motivo V** (MERCURY<sup>29</sup>).

Por su parte la **Figura 49** muestra la existencia de interacciones del tipo C-H... $\pi$  que dan origen al **Motivo VI**, dichas interacciones se presentan entre los anillos aromáticos de la trifenilfosfina. Estas interacciones forman un arreglo supramolecular en una dimensión cuando son extendidas.



**Figura 49.** Interacciones C-H... $\pi$  que se presentan en el **Motivo VI**.

Cuando los motivos ya mencionados se combinan, se genera una estructura en 2D en el plano bc. Este arreglo esta presentado en la Figura 50.



**Figura 50.** Arreglo en 2D como resultado de los **Motivos V y VI.**

# **Capítulo 4:**

# **Conclusiones**

De los ocho compuestos que se pretendía obtener en el proyecto sólo se obtuvieron cuatro compuestos, que provienen de la reacción de las materias primas  $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SR}_f)_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{terbpy})(\text{SR}_f)_2]$  con las sales de plomo de los tioles tetra y pentafluorados ( $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$  y  $\text{SC}_6\text{F}_5$ ) (**Compuestos I, II, III y IV**).

No fue posible caracterizar las especies derivadas de los tioles mono y difluorados a causa de su insolubilidad. Es probable que estos compuestos generen polímeros con una estructura similar a la del **Compuesto VI** en donde el tiol fluorado sirva de un puente entre dos átomos de paladio.

En un intento por obtener especies caracterizables de los compuestos derivados de los tioles mono y difluorados se agregó trifenilfosfina a los productos obtenidos, lo que llevó a la formación de compuestos que provenían de la sustitución de la 2,2'-bipiridina y la 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina por trifenilfosfina (**Compuestos V y VI**).

Se realizó el estudio por difracción de Rayos X a los compuestos de los cuales se pudieron obtener monocristales adecuados para su análisis. En base a los resultados de este estudio se hizo el análisis supramolecular con el cual se pudo ver que los **Compuestos II y III** presentan interacciones  $\pi$ - $\pi$  tanto intramoleculares como intermoleculares. Mientras que el **Compuesto IV** sólo presenta interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermolecular.

Todos los compuestos presentan interacciones de puente de hidrógeno del tipo C-H $\cdots$ F, y sólo en un caso se obtuvieron cristales con una molécula de disolvente en la red cristalina (**Compuesto IV**). Donde el disolvente forma interacciones dipolo-dipolo que estabilizan el arreglo cristalino.

Los estudios catalíticos muestran que nuestros compuestos son muy poco activos en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura bajo las

condiciones de reacción empleadas en este trabajo. Debido a que los estudios catalíticos no arrojaron resultados concluyentes y a que no se obtuvo ninguna serie completa de compuestos no fue posible realizar un estudio que relacionara la estructura y la cantidad de átomos de flúor con la actividad catalítica.

# **Capítulo 5:**

# **Procedimiento experimental**

En este capítulo se describirá de manera detallada los procedimientos utilizados para obtener los compuestos de coordinación del tipo  $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SR}_f)_2]$ ,  $[\text{Pd}(\text{terbpy})(\text{SR}_f)_2]$  así como el procedimiento para la preparación del compuesto *trans*- $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]$  (V) y  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})_2]$  (VI).

Los compuestos bipyridina (bpy) y la diterbutilbipyridina (terbpy), el  $\text{PdCl}_2$ , los disolventes usados, el ácido clorhídrico concentrado, el ácido fenilborónico, el bromobenceno y el bicarbonato de sodio se adquirieron comercialmente de Aldrich Chem Co. y fueron usados sin posterior purificación.

Los compuestos del tipo  $[\text{Pb}(\text{SR}_f)_2]$  se prepararon de acuerdo a métodos reportados en la literatura<sup>34</sup>

### 5.1 Síntesis de $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$

En un matraz Erlenmeyer se disolvió  $\text{PdCl}_2$  (250 mg, 1.40 mmol) en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y se calentó hasta la disolución completa del  $\text{PdCl}_2$ , la disolución resultante se diluyó con 20 ml de etanol y se le agregó lentamente y con agitación una disolución de 2,2'-bipyridina (220 mg, 1.41 mmol) en 10 ml de etanol; después se añadieron otros 10 ml de etanol. La mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente por 2 hrs y posteriormente se filtró a vacío, el sólido amarillo obtenido se lavó con metanol y agua destilada, y fue secado al vacío. Se obtuvieron 432 mg de un compuesto amarillo lo que representa un rendimiento del 92% con base al  $\text{PdCl}_2$ . El producto seco presenta un p.f. de 340°-342° C

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

Este compuesto se preparó de manera análoga a  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  A partir de  $\text{PdCl}_2$  (250 mg, 1.41 mmol), y 4,4'-diterbutil-2,2'-bipyridina (378 mg; 1.41mmol) obteniéndose 615 mg de un compuesto de color amarillo, lo que representa un rendimiento del 94 % con respecto al  $\text{PdCl}_2$ . El producto se descompone a una temperatura de 352° C.



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

Este compuesto se preparó partiendo de una suspensión de  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.150 mmol) en 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a la cual se le adiciono lentamente una suspensión de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (45 mg, 0.075mmol) en 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 horas, al cabo de este tiempo la suspensión originalmente amarilla cambió a una disolución de color rojo con un poco de precipitado blanco ( $\text{PbCl}_2$ ). La disolución se separó del precipitado mediante una filtración en una columna empacada con celita, la disolución resultante se dejó evaporar lentamente obteniéndose 90 mg (91% de rendimiento con respecto a  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ ) de un compuesto rojo. El producto descompone a una temperatura de  $361^\circ\text{C}$ .

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

Este compuesto se preparó de manera análoga a **I** a partir de  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.150 mmol) y  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (43 mg, 0.075mmol). Dando lugar a 86 mg de un sólido rojo, dicha cantidad representa el 92% de rendimiento con respecto a la materia prima  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ . El compuesto no funde aun sobre  $380^\circ\text{C}$ . Monocristales de este compuesto se obtuvieron de la recristalización en un sistema bifásico de disolventes acetona/isopropanol.

### 5.5 Síntesis de $[\text{Pd}(\text{terbpy})(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$

Este compuesto se preparó a partir de una disolución de  $[\text{Pd}(\text{terbpy})\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.112 mmol) en 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en un matraz Erlenmeyer, a la cual se le adiciono lentamente una suspensión de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (34.0 mg, 0.056 mmol) en 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 3 hrs, después de las cuales se filtró con ayuda de una columna empacada con celita. La disolución obtenida se evaporo con ayuda de un rotavapor dando lugar a 75 mg de un compuesto sólido de color rojo (esto representa un rendimiento del 87% en base a la materia prima  $[\text{Pd}(\text{terbpy})\text{Cl}_2]$ ). El producto se descompone a una temperatura de  $286^\circ\text{C}$ . Monocristales de este compuesto se

obtuvieron por recristalización en un sistema bifásico de disolventes diclorometano/isopropanol.

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

Este complejo se sintetizó de manera análoga a **III a** a partir de  $[\text{Pd}(\text{terbpy})\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.112 mmol) y  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  (32 mg, 0.056 mmol). Obteniendo de esta manera 74 mg de un sólido de color rojo correspondiente a un 89% de rendimiento con respecto a la materia prima  $[\text{Pd}(\text{terbpy})\text{Cl}_2]$ . El producto obtenido presenta un punto de fusión de 292°-294° C. Monocristales de este compuesto se obtuvieron por recristalización en un sistema bifásico de disolventes diclorometano/isopropanol.

### 5.7 Síntesis de compuestos del tipo $[\text{Pd}(\text{bpy})(\text{SR}_F)]$ mono y difuorados

Para ambos productos se partió de una suspensión de  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.150 mmol) en 15 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a la cual se le agrego 0.075 mmol de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})]$  y de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]$ . En ambos caso se dejó la mezcla de reacción por 24 horas y al finalizar el tiempo se observó que en las dos reacciones se había formado un producto sólido que se encontraba mezclado con el cloruro de plomo formado. Dichos productos fueron filtrados, pero debido a su nula solubilidad en acetona, halometanos, alcoholes, DMSO y DMF fue prácticamente imposible realizar análisis que fueran concluyentes con respecto a la determinación estructural de estas especies. Sin embargo, dadas las propiedades físicas de estas especies y los tioles empleados, se presume que ambos compuestos son polímeros de coordinación muy probablemente puenteados por los azufres de los tioatos.

### 5.8 Síntesis de *trans*- $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]$

Este compuesto se preparó a partir de una suspensión de  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.150 mmol) en 15 ml de acetona, a esta suspensión se le agregó lentamente una suspensión de  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,4-F}_2)]$  (37 mg, 0.075 mmol), en 15 ml de acetona. Durante la adición se va notando un cambio gradual en la coloración de la mezcla inicialmente amarilla a rojo

intenso; al finalizar la adición de la sal de plomo se le agregó lentamente una disolución de trifenilfosfina (79 mg, 0.30 mol) en 10 ml de acetona. La mezcla de reacción se coloca con agitación a reflujo (60° C) por 3 horas.

Al finalizar el tiempo de reacción, la disolución muestra la presencia de un precipitado blanco. La disolución y el precipitado se separan por medio de una filtración en una columna empacada con celita. La solución resultante se deja evaporar lentamente obteniéndose un producto rojo. Debido a las impurezas del producto no fue posible determinar el rendimiento ni el punto de fusión, sin embargo fue posible separar una pequeña cantidad de cristales con las características adecuadas para su análisis por difracción de rayos X de monocristal. Los análisis que se realizaron sobre este compuesto se hicieron con una muestra no purificada, debido a la dificultad para separar los productos de la reacción y los bajos rendimientos de los productos.

### **5.9 Síntesis de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})_2]$**

Para la síntesis de este complejo se siguió un procedimiento análogo al empleado para la síntesis de **V** a partir de  $[\text{Pd}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$  (50 mg, 0.150 mmol) y  $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-F})]$  (35 mg, 0.075 mmol) y trifenilfosfina (79 mg, 0.30 mol) dando lugar a un producto sólido de color. De manera análoga fue posible la separación de una cantidad pequeña de cristales con las características adecuadas para su análisis por técnicas de difracción de Rayos-X

### **5.10 Pruebas catalíticas**

Se realizaron pruebas de actividad catalítica para acoplamiento C-C del tipo Heck-Mizoroki y Suzuki-Miyaura.

Para las pruebas de Heck se usaron las siguientes relaciones entre las materias primas, 1 eq de bromobenceno, 1 eq de estireno, 1.2 eq de bicarbonato de sodio y 0.1% molar de catalizador. Los datos se adaptaron para usar 3 mg de compuesto.

Las pruebas de acoplamiento de Suzuki se realizaron con las siguientes relaciones entre las materias primas usadas, 1 eq de bromobenceno, 1.1 eq de ácido fenilborónico, 2.2 eq de bicarbonato de sodio y 1% molar de catalizador. Los cálculos se ajustaron para usar 3 mg de compuesto.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un horno de microondas CEM Discover acoplado a un sistema robótico CEM Explorer.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo a 200W de potencia y 5 minutos de tiempo de relación, con condiciones variables de temperatura

# **Capítulo 6:**

# **Instrumentación.**

Se utilizó un equipo JEOL JMS-SX 102A con el cual se obtuvieron los espectros de masas en la modalidad FAB<sup>+</sup>.

El equipo de resonancia magnética nuclear utilizado para los análisis fue un Bruker-Avance de 300 MHz, con TMS (tetrametilsilano) y señal residual como estándar interno para espectros obtenidos usando como disolvente deuterados cloroformo y DMSO respectivamente. Para el análisis de los espectros de RMN se usó el programa MestReNova v7.0.2-8623 con valores predeterminados para los cálculos de transformada de Fourier, pico y área bajo la curva.

Los espectros de IR fueron obtenidos como pastilla de KBr, en un Espectrofotómetro IR Bruker Tensor 27 en un intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

La difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker SMART APEX. Se utilizó el programa Diamond Version 3.1<sup>35</sup>, Mercury 2.3<sup>29</sup> y PLATON<sup>30</sup> para el análisis y visualización de las estructuras de rayos X.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo MEL-TEMP de tubos capilares, que registra temperaturas de hasta 400°C, con una rampa de temperatura de 5°C.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo bajo microondas en un reactor CEM Discover acoplado a un sistema robótico CEM Explorer. Los análisis de Cromatografía de Gases con acoplamiento a Espectrometría de Masas (CG-EM) se realizaron en un equipo Agilent 6890N CG con columna capilar de DB-1MS de 30 m acoplada a un aparato Agilent 5973 Inert Mass Selective Detector.

## Referencias

---

- <sup>1</sup> C. Kaes; A. Katz; M. Hosseini. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.
- <sup>2</sup> B. Kereb; G. Henkel. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 769.
- <sup>3</sup> J. M. Serrano-Becerra; S. Hernández Ortega; D. Morales-Morales; J. Valdés Martínez, *CrystEngComm.* **2009**, *11*, 228.
- <sup>4</sup> F. Blau. *Monatsh. Chem.* **1879**, *10*, 375.
- <sup>5</sup> W. Sasse. *Org. Synth.* **1973**, *5*, 102.
- <sup>6</sup> M. Venturi.; A. Credi.; V. Balzani . *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *186*, 233.
- <sup>7</sup> J. A. Broomhead.; Young, C. G. *Inorganic Syntheses*, **1990**, *28*, 338.
- <sup>8</sup> N. F. Davis; C. E. Osborne; H. A. Nash,. *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 2035
- <sup>9</sup> M. T. Carter; M. Rodriguez; A. J. Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111* (24), 8901.
- <sup>10</sup> M. Venturi.; A. Credi.; V. Balzani . *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *186*, 233.
- <sup>11</sup> L. Thomas.; A. GuPda.; V GuPda. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *122*, 307.
- <sup>12</sup> O. Weiswer.; S. Landa. *J. Chem. Commun.* **1985**, 1175.
- <sup>13</sup> W. Orme-Jhonson.; L. Travis. *Iron-Sulphure Proteins*. Vol 3, Chapter 2. Lovenger. W. Academic Press. N.Y **1977**

- 
- <sup>14</sup> R. Holmes.; J. Ibers.; Iron-Sulphure Proteins. Vol 3, ChaPder y. Lovenger. W. Academic Press. N.Y 1977
- <sup>15</sup> J. Fierro-Arias a, D. Morales-Morales. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2005**, 233, 17
- <sup>16</sup> I. Bertini.; H. Gray.; S. Lippard.; *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, USA, **1994** (Chapter 7)
- <sup>17</sup> J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. © **2007** John Wiley & Sons.
- <sup>18</sup> K. Ariga, T. Kunitake. *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*. **2006**, Springer
- <sup>19</sup> D. Braga; G. R. Desiraju; J. S. Miller; A. G. Orpen; S .L. Price. *CrystEngComm*, **2002**, 4.
- <sup>20</sup> C. Janiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885.
- <sup>21</sup> E. A. Meyer; R. K.Castellano; F. Diederich. *Angew. Chem. Ed* **2003**, 42, 1210
- <sup>22</sup> G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- <sup>23</sup> L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
- <sup>24</sup> A. Kovács, Z. Varga. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 710.
- <sup>25</sup> M. Peach, *Cam J. Chem*, **1968**, 49, 2699
- <sup>26</sup> M. R. Shehata. *Transition Metal Chemistry*.**2001**, 26: 198



- 
- <sup>27</sup> B. C. Tzeng; S. C. Chan; C. M. Che; K. Cheung; S. M. Peng. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6699
- <sup>28</sup> J. Fiaud; J. L. Malleron; J. Legros, *Handbook of Palladium-Catalysed Organic Reactions.* **1997**, Academic Press
- <sup>29</sup> Mercury, Crystal Structure Visualisation Version Mercury 2.3  
(<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>)
- <sup>30</sup> PLATON, Y. Le Page, *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 264; *J. Appl. Cryst.* **1988**, *21*, 983
- <sup>31</sup> M. Nishio, Y. Umezawa, K. Honda, S. Tsuboyama, H. Suezawa. *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 1757.
- <sup>32</sup> K. Reichenbacher, H. I. Süss and J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 22–30
- <sup>33</sup> G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **2005**, 2995.
- <sup>34</sup> M. E. Peach. *Can. J. Chem.*, **1968**, *46*, 2699
- <sup>35</sup> *DIAMOND*, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany 2006

---

# **Anexo I.**

## **Datos cristalográficos**

---

## Compuesto II

Crystal Data and Details of the Structure Determination for: 011MMD11 C 2/c R = 0.04

### Crystal Data

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Formula                  | C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Pd S <sub>2</sub> |
| Formula Weight           | 624.84  |
| Crystal System           | Monoclinic  |
| Space group              | C2/c (No. 15)   |
| a, b, c [Angstrom]       | 26.489(2) 12.8755(10) 14.3524(12)   |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90 118.109(1) 90  |
| V [Ang**3]               | 4317.7(6)   |
| Z                        | 8   |
| D(calc) [g/cm**3]        | 1.923   |
| Mu(MoKa) [ /mm ]         | 1.137   |
| F(000)                   | 2448  |
| Crystal Size [mm]        | 0.10 x 0.14 x 0.15  |

### Data Collection

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Temperature (K)                  | 298                         |
| Radiation [Angstrom]             | MoKa 0.71073                |
| Theta Min-Max [Deg]              | 1.7, 25.4                   |
| Dataset                          | -31: 31 ; -15: 15 ; -17: 17 |
| Tot., Uniq. Data, R(int)         | 20412, 3958, 0.035          |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 3486                        |

---

Refinement

Nref, Npar                      3958, 316

R, wR2, S                        0.0368, 0.0863, 1.08

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0417P)^2 + 5.0749P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Max. and Av. Shift/Error                      0.00, 0.00

Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å<sup>3</sup>]                      -0.39, 0.52

-----

Coordinates of Unique Residue(s) Identified. Standard Deviations in the Last Digit are in Parentheses.

      FLAGS : d = determined, c = calculated, R = riding G = group

-----

Atom Types :    C    H    F    N    Pd    S

Cov.Rad(Å): 0.68 0.35 0.64 0.68 1.50 1.04

Atom Volume : 13.87 5.08 11.17 11.80 35.00 25.20

Atom Number :    6    1    9    7    46    16

Atom Weight : 12.010 1.008 19.00 14.01 106.40 32.07

Scat.Fact.f<sub>0</sub>: 5.999 1.000 8.999 6.995 46.001 16.000

Scat.Fact.f'<sub>1</sub>: 0.003 0.000 0.017 0.006 -0.999 0.125

Scat.Fact.f''<sub>2</sub>: 0.002 0.000 0.010 0.003 1.007 0.123

Mu/Rho(MoKa): 0.58 0.37 1.63 0.84 24.68 9.99

Elem. Type :    --    --    HL    --    TR    --

---

Coordinates of Unique Residue(s) Identified. Standard Deviations in the Last Digit are in Parentheses.

Flags Label      Fractional Coordinates (x,y,z)

---

|         |              |             |             |
|---------|--------------|-------------|-------------|
| d Pd(1) | 0.07695(1)   | 0.18996(2)  | 0.41108(2)  |
| d S(1)  | 0.16525(5)   | 0.24646(9)  | 0.44269(10) |
| d S(2)  | 0.04473(4)   | 0.35815(8)  | 0.38049(7)  |
| d F(1)  | 0.17200(14)  | 0.2006(2)   | 0.6549(2)   |
| d F(2)  | 0.21173(16)  | 0.3229(3)   | 0.8238(2)   |
| d F(3)  | 0.25354(14)  | 0.5796(2)   | 0.6397(3)   |
| d F(4)  | 0.21256(11)  | 0.4598(2)   | 0.4687(2)   |
| d F(5)  | 0.02589(12)  | 0.27488(19) | 0.5585(2)   |
| d F(6)  | 0.05405(14)  | 0.3606(3)   | 0.7430(2)   |
| d F(7)  | 0.12956(14)  | 0.6483(2)   | 0.6476(2)   |
| d F(8)  | 0.10163(12)  | 0.56118(17) | 0.4630(2)   |
| d N(1)  | 0.09833(13)  | 0.0324(2)   | 0.4274(2)   |
| d N(2)  | -0.00277(12) | 0.1206(2)   | 0.3685(2)   |
| d C(1)  | 0.05334(16)  | -0.0335(3)  | 0.3989(3)   |
| d C(2)  | 0.06153(19)  | -0.1397(3)  | 0.3991(3)   |
| d C(3)  | 0.1152(2)    | -0.1792(3)  | 0.4305(4)   |
| d C(4)  | 0.16016(19)  | -0.1124(3)  | 0.4614(3)   |
| d C(5)  | 0.15004(17)  | -0.0080(3)  | 0.4583(3)   |
| d C(6)  | -0.00234(14) | 0.0158(3)   | 0.3691(2)   |
| d C(7)  | -0.05187(17) | -0.0398(3)  | 0.3434(3)   |
| d C(8)  | -0.10216(17) | 0.0122(3)   | 0.3165(3)   |
| d C(9)  | -0.10228(17) | 0.1185(3)   | 0.3142(3)   |

---

|    |       |              |           |           |
|----|-------|--------------|-----------|-----------|
| d  | C(10) | -0.05168(17) | 0.1702(3) | 0.3408(3) |
| d  | C(11) | 0.19129(15)  | 0.3246(3) | 0.5558(3) |
| d  | C(12) | 0.19285(18)  | 0.2940(3) | 0.6494(3) |
| d  | C(13) | 0.21346(19)  | 0.3576(4) | 0.7360(3) |
| d  | C(14) | 0.23451(19)  | 0.4529(4) | 0.7357(4) |
| d  | C(15) | 0.23411(18)  | 0.4849(3) | 0.6449(4) |
| d  | C(16) | 0.21327(16)  | 0.4229(3) | 0.5570(3) |
| d  | C(17) | 0.06359(14)  | 0.4131(3) | 0.5044(2) |
| d  | C(18) | 0.05198(16)  | 0.3679(3) | 0.5793(3) |
| d  | C(19) | 0.06660(18)  | 0.4135(4) | 0.6745(3) |
| d  | C(20) | 0.09214(19)  | 0.5084(4) | 0.7003(3) |
| d  | C(21) | 0.10312(18)  | 0.5554(3) | 0.6268(3) |
| d  | C(22) | 0.08923(15)  | 0.5100(3) | 0.5315(3) |
| cR | H(2)  | 0.03050      | -0.18450  | 0.37780   |
| cR | H(3)  | 0.12080      | -0.25050  | 0.43070   |
| cR | H(4)  | 0.19710      | -0.13740  | 0.48410   |
| cR | H(5)  | 0.18090      | 0.03710   | 0.47890   |
| cR | H(7)  | -0.05110     | -0.11200  | 0.34440   |
| cR | H(8)  | -0.13560     | -0.02430  | 0.30000   |
| cR | H(9)  | -0.13600     | 0.15530   | 0.29490   |
| cR | H(10) | -0.05190     | 0.24240   | 0.33930   |
| cR | H(14) | 0.24880      | 0.49520   | 0.79520   |
| cR | H(20) | 0.10160      | 0.53960   | 0.76490   |

Bond Lengths (Angstrom). - (Bonds are ordered on the first label, left to right and top to bottom) - su in last digit in ( ).

=====

|               |            |               |            |               |          |               |          |
|---------------|------------|---------------|------------|---------------|----------|---------------|----------|
| Pd(1) - S(1)  | 2.2816(15) | Pd(1) - S(2)  | 2.2930(11) | Pd(1) - N(1)  | 2.090(3) | Pd(1) - N(2)  | 2.101(3) |
| S(1) - C(11)  | 1.752(4)   | S(2) - C(17)  | 1.754(3)   | F(1) - C(12)  | 1.341(5) | F(2) - C(13)  | 1.358(5) |
| F(3) - C(15)  | 1.339(5)   | F(4) - C(16)  | 1.345(5)   | F(5) - C(18)  | 1.344(5) | F(6) - C(19)  | 1.360(6) |
| F(7) - C(21)  | 1.347(5)   | F(8) - C(22)  | 1.347(5)   | N(1) - C(1)   | 1.360(5) | N(1) - C(5)   | 1.331(6) |
| N(2) - C(6)   | 1.349(5)   | N(2) - C(10)  | 1.326(6)   | C(1) - C(2)   | 1.384(6) | C(1) > C(6)   | 1.472(6) |
| C(2) - C(3)   | 1.371(8)   | C(3) - C(4)   | 1.363(7)   | C(4) - C(5)   | 1.367(6) | C(6) - C(7)   | 1.383(6) |
| C(7) - C(8)   | 1.374(7)   | C(8) - C(9)   | 1.369(5)   | C(9) - C(10)  | 1.380(7) | C(11) - C(12) | 1.382(6) |
| C(11) - C(16) | 1.390(6)   | C(12) - C(13) | 1.369(6)   | C(13) - C(14) | 1.349(7) | C(14) - C(15) | 1.362(7) |
| C(15) - C(16) | 1.370(6)   | C(17) - C(18) | 1.379(5)   | C(17) - C(22) | 1.386(5) | C(18) - C(19) | 1.365(6) |
| C(19) - C(20) | 1.361(7)   | C(20) - C(21) | 1.361(6)   | C(21) - C(22) | 1.369(5) |               |          |
| C(2) - H(2)   | 0.93       | C(3) - H(3)   | 0.93       | C(4) - H(4)   | 0.93     | C(5) - H(5)   | 0.93     |
| C(7) - H(7)   | 0.93       | C(8) - H(8)   | 0.93       | C(9) - H(9)   | 0.93     | C(10) - H(10) | 0.93     |
| C(14) - H(14) | 0.93       | C(20) - H(20) | 0.93       |               |          |               |          |

Bond/Valence Angles (Degrees) - (Angles are ordered on the middle label, left to right and top to bottom) - su in last digit in ( ).

=====

|                      |            |                      |            |                     |           |
|----------------------|------------|----------------------|------------|---------------------|-----------|
| S(1) - Pd(1) - S(2)  | 89.50(4)   | S(1) - Pd(1) - N(1)  | 95.10(10)  | S(1) - Pd(1) - N(2) | 171.52(8) |
| S(2) - Pd(1) - N(1)  | 174.36(9)  | S(2) - Pd(1) - N(2)  | 96.51(8)   | N(1) - Pd(1) - N(2) | 78.59(12) |
| Pd(1) - S(1) - C(11) | 106.65(16) | Pd(1) - S(2) - C(17) | 106.52(13) | Pd(1) - N(1) - C(1) | 114.8(3)  |
| Pd(1) - N(1) - C(5)  | 126.8(3)   | C(1) - N(1) - C(5)   | 118.4(3)   | Pd(1) - N(2) - C(6) | 114.8(3)  |
| Pd(1) - N(2) - C(10) | 126.1(2)   | C(6) - N(2) - C(10)  | 119.2(3)   | N(1) - C(1) - C(2)  | 120.1(4)  |
| N(1) - C(1) - C(6)   | 115.8(3)   | C(2) - C(1) - C(6)   | 124.1(4)   | C(1) - C(2) - C(3)  | 120.3(4)  |
| C(2) - C(3) - C(4)   | 119.0(4)   | C(3) - C(4) - C(5)   | 118.8(5)   | N(1) - C(5) - C(4)  | 123.4(4)  |
| N(2) - C(6) - C(1)   | 115.9(3)   | N(2) - C(6) - C(7)   | 120.8(4)   | C(1) - C(6) - C(7)  | 123.3(4)  |

|                         |          |                       |          |                       |          |
|-------------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| C(6) - C(7) - C(8)      | 119.7(4) | C(7) - C(8) - C(9)    | 119.0(4) | C(8) - C(9) - C(10)   | 119.0(4) |
| N(2) - C(10) - C(9)     | 122.4(4) | S(1) - C(11) - C(12)  | 123.8(3) | S(1) - C(11) - C(16)  | 121.0(3) |
| C(12) - C(11) - C(16)   | 115.3(4) | F(1) - C(12) - C(11)  | 119.2(3) | F(1) - C(12) - C(13)  | 118.8(4) |
| C(11) - C(12) - C(13)   | 121.9(4) | F(2) - C(13) - C(12)  | 118.2(4) | F(2) - C(13) - C(14)  | 119.8(4) |
| C(12) - C(13) - C(14)   | 122.0(4) | C(13) - C(14) - C(15) | 117.5(4) | F(3) - C(15) - C(14)  | 119.9(4) |
| F(3) - C(15) - C(16)    | 118.6(4) | C(14) - C(15) - C(16) | 121.5(4) | F(4) - C(16) - C(11)  | 119.4(3) |
| F(4) - C(16) - C(15)    | 118.8(4) | C(11) - C(16) - C(15) | 121.8(4) | S(2) - C(17) - C(18)  | 124.0(3) |
| S(2) - C(17) - C(22)    | 121.0(3) | C(18) - C(17) - C(22) | 114.9(3) | F(5) - C(18) - C(17)  | 118.9(3) |
| F(5) - C(18) - C(19)    | 118.6(4) | C(17) - C(18) - C(19) | 122.5(4) | F(6) - C(19) - C(18)  | 117.2(4) |
| F(6) - C(19) - C(20)    | 120.8(4) | C(18) - C(19) - C(20) | 121.9(4) | C(19) - C(20) - C(21) | 116.7(4) |
| F(7) - C(21) - C(20)    | 120.1(4) | F(7) - C(21) - C(22)  | 117.9(4) | C(20) - C(21) - C(22) | 122.0(4) |
| F(8) - C(22) - C(17)    | 119.5(3) | F(8) - C(22) - C(21)  | 118.5(4) | C(17) - C(22) - C(21) | 122.0(4) |
| C(1) - C(2) - H(2)      | 120      | C(3) - C(2) - H(2)    | 120      | C(2) - C(3) - H(3)    | 120      |
| C(4) - C(3) - H(3)      | 121      | C(3) - C(4) - H(4)    | 121      | C(5) - C(4) - H(4)    | 121      |
| N(1) - C(5) - H(5)      | 118      | C(4) - C(5) - H(5)    | 118      | C(6) - C(7) - H(7)    | 120      |
| C(8) - C(7) - H(7)      | 120      | C(7) - C(8) - H(8)    | 120      | C(9) - C(8) - H(8)    | 121      |
| C(8) - C(9) - H(9)      | 120      | C(10) - C(9) - H(9)   | 121      | N(2) - C(10) - H(10)  | 119      |
| C(9) - C(10) - H(10)    | 119      | C(13) - C(14) - H(14) | 121      | C(15) - C(14) - H(14) | 121      |
| C C(19) - C(20) - H(20) | 122      | C(21) - C(20) - H(20) | 122      |                       |          |

### Compuesto III

Crystal Data and Details of the Structure Determination for: 042MMD11 P -1 R = 0.04

#### Crystal Data

Formula C30 H24 F10 N2 Pd S2

Formula Weight 773.03



---

|                          |                                     |
|--------------------------|-------------------------------------|
| Crystal System           | Triclinic                           |
| Space group              | P-1 (No. 2)                         |
| a, b, c [Angstrom]       | 11.2082(12) 12.2808(13) 13.7018(15) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 64.426(2) 69.251(2) 70.962(2)       |
| V [Ang**3]               | 1557.0(3)                           |
| Z                        | 2                                   |
| D(calc) [g/cm**3]        | 1.649                               |
| Mu(MoKa) [ /mm ]         | 0.814                               |
| F(000)                   | 772                                 |
| Crystal Size [mm]        | 0.08 x 0.32 x 0.34                  |

#### Data Collection

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Temperature (K)                  | 298                         |
| Radiation [Angstrom]             | MoKa 0.71073                |
| Theta Min-Max [Deg]              | 1.7, 25.4                   |
| Dataset                          | -13: 13 ; -14: 14 ; -16: 16 |
| Tot., Uniq. Data, R(int)         | 13540, 5726, 0.029          |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 4804                        |

#### Refinement

|   |                      |
|---|----------------------|
| Nref, Npar  | 5726, 443            |
| R, wR2, S   | 0.0422, 0.1031, 1.01 |
| w = 1/[ $s^2(F_o^2) + (0.0541P)^2 + 0.5294P$ ] where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ |                      |
| Max. and Av. Shift/Error  | 0.00, 0.00           |

---

Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang<sup>3</sup>]                    -0.32, 0.64

Coordinates of Unique Residue(s) Identified. Standard Deviations in the Last Digit are in Parentheses.

FLAGS : d = determined, c = calculated, R = riding G = group

---

Atom Types :    C    H    F    N    Pd    S  
Cov.Rad(Ang): 0.68 0.35 0.64 0.68 1.50 1.04  
Atom Volume : 13.87 5.08 11.17 11.80 35.00 25.20  
Atom Number :    6    1    9    7    46    16  
Atom Weight : 12.010 1.008 19.00 14.01 106.40 32.07  
Scat.Fact.f0: 5.999 1.000 8.999 6.995 46.001 16.000  
Scat.Fact.f': 0.003 0.000 0.017 0.006 -0.999 0.125  
Scat.Fact.f'': 0.002 0.000 0.010 0.003 1.007 0.123  
Mu/Rho(MoKa): 0.58 0.37 1.63 0.84 24.68 9.99  
Elem. Type :    --    --    HL    --    TR    --

Flags Label        Fractional Coordinates (x,y,z)

---

d Pd(1)    0.05511(3)    0.16304(2)    0.38707(2)  
d S(1)    -0.03135(14)    0.27785(11)    0.49801(10)

---

|   |       |             |            |            |
|---|-------|-------------|------------|------------|
| d | S(2)  | -0.07160(9) | 0.28876(9) | 0.26454(9) |
| d | F(1)  | 0.1145(3)   | 0.4842(4)  | 0.3565(3)  |
| d | F(2)  | 0.0138(5)   | 0.7232(4)  | 0.2599(3)  |
| d | F(3)  | -0.2476(5)  | 0.8007(3)  | 0.2813(3)  |
| d | F(4)  | -0.4029(3)  | 0.6375(4)  | 0.3931(3)  |
| d | F(5)  | -0.3062(3)  | 0.4014(3)  | 0.4875(3)  |
| d | F(6)  | 0.2161(2)   | 0.3155(2)  | 0.1708(2)  |
| d | F(7)  | 0.3028(3)   | 0.5218(3)  | 0.0416(3)  |
| d | F(8)  | 0.1331(3)   | 0.7404(3)  | -0.0289(3) |
| d | F(9)  | -0.1238(3)  | 0.7436(2)  | 0.0326(2)  |
| d | F(10) | -0.2138(2)  | 0.5376(2)  | 0.1628(2)  |
| d | N(13) | 0.1707(3)   | 0.0337(2)  | 0.4922(2)  |
| d | N(19) | 0.1524(3)   | 0.0411(3)  | 0.3032(2)  |
| d | C(1)  | -0.0913(4)  | 0.4328(4)  | 0.4266(3)  |
| d | C(2)  | -0.0134(5)  | 0.5199(5)  | 0.3669(4)  |
| d | C(3)  | -0.0671(7)  | 0.6450(5)  | 0.3182(4)  |
| d | C(4)  | -0.2000(8)  | 0.6804(5)  | 0.3300(5)  |
| d | C(5)  | -0.2739(5)  | 0.5979(5)  | 0.3854(5)  |
| d | C(6)  | -0.2233(4)  | 0.4785(4)  | 0.4324(4)  |
| d | C(7)  | -0.0039(3)  | 0.4176(3)  | 0.1757(3)  |
| d | C(8)  | 0.1284(4)   | 0.4200(4)  | 0.1396(3)  |
| d | C(9)  | 0.1729(4)   | 0.5275(5)  | 0.0729(4)  |
| d | C(10) | 0.0891(5)   | 0.6353(4)  | 0.0359(4)  |
| d | C(11) | -0.0405(5)  | 0.6371(4)  | 0.0669(3)  |
| d | C(12) | -0.0852(4)  | 0.5306(3)  | 0.1345(3)  |
| d | C(14) | 0.2578(3)   | -0.0537(3) | 0.4526(3)  |

---

|    |         |            |             |            |
|----|---------|------------|-------------|------------|
| d  | C(15)   | 0.3494(3)  | -0.1381(3)  | 0.5097(3)  |
| d  | C(16)   | 0.3562(3)  | -0.1376(3)  | 0.6084(3)  |
| d  | C(17)   | 0.2616(4)  | -0.0509(4)  | 0.6488(3)  |
| d  | C(18)   | 0.1725(4)  | 0.0314(3)   | 0.5900(3)  |
| d  | C(20)   | 0.2492(3)  | -0.0489(3)  | 0.3464(3)  |
| d  | C(21)   | 0.3298(4)  | -0.1285(3)  | 0.2929(3)  |
| d  | C(22)   | 0.3148(4)  | -0.1215(3)  | 0.1931(3)  |
| d  | C(23)   | 0.2149(4)  | -0.0304(4)  | 0.1533(3)  |
| d  | C(24)   | 0.1370(4)  | 0.0478(4)   | 0.2094(3)  |
| d  | C(25)   | 0.4616(3)  | -0.2242(3)  | 0.6678(3)  |
| d  | >C(26)  | 0.4002(8)  | -0.3113(8)  | 0.7817(6)  |
| d  | >C(27)  | 0.5663(9)  | -0.3014(10) | 0.6043(8)  |
| d  | >C(28)  | 0.5268(10) | -0.1481(8)  | 0.6891(10) |
| d  | C(29)   | 0.4037(5)  | -0.2112(4)  | 0.1352(4)  |
| d  | C(30)   | 0.5439(6)  | -0.1993(7)  | 0.1074(6)  |
| d  | C(31)   | 0.3743(8)  | -0.1831(7)  | 0.0269(6)  |
| d  | C(32)   | 0.3919(9)  | -0.3397(5)  | 0.2129(6)  |
| cR | H(15)   | 0.40830    | -0.19700    | 0.48080    |
| cR | H(17)   | 0.25870    | -0.04850    | 0.71660    |
| cR | H(18)   | 0.11020    | 0.08820     | 0.61960    |
| cR | H(21)   | 0.39590    | -0.18840    | 0.32360    |
| cR | H(23)   | 0.19980    | -0.02160    | 0.08750    |
| cR | H(24)   | 0.07040    | 0.10830     | 0.17990    |
| c  | >H(26A) | 0.35810    | -0.36100    | 0.77160    |
| c  | >H(26B) | 0.33710    | -0.26400    | 0.82500    |
| c  | >H(26C) | 0.46680    | -0.36370    | 0.82010    |

---

|    |         |         |          |          |
|----|---------|---------|----------|----------|
| c  | >H(27A) | 0.52740 | -0.35280 | 0.59310  |
| c  | >H(27B) | 0.62990 | -0.35220 | 0.64640  |
| c  | >H(27C) | 0.60770 | -0.24810 | 0.53310  |
| c  | >H(28A) | 0.59880 | -0.20090 | 0.72070  |
| c  | >H(28B) | 0.46480 | -0.10980 | 0.74030  |
| c  | >H(28C) | 0.55800 | -0.08560 | 0.61990  |
| cR | H(30A)  | 0.54810 | -0.11360 | 0.07610  |
| cR | H(30B)  | 0.59780 | -0.23810 | 0.05420  |
| cR | H(30C)  | 0.57450 | -0.23880 | 0.17420  |
| cR | H(31A)  | 0.28480 | -0.18510 | 0.04070  |
| cR | H(31B)  | 0.42980 | -0.24360 | -0.00540 |
| cR | H(31C)  | 0.38970 | -0.10260 | -0.02380 |
| cR | H(32A)  | 0.42240 | -0.35900 | 0.27690  |
| cR | H(32B)  | 0.44350 | -0.39630 | 0.17510  |
| cR | H(32C)  | 0.30230 | -0.34650 | 0.23660  |

Disordered Atoms with S.O.F < 0.5

Site Occupation Factor (= S.O.F / SSN)

|   |         |            |             |            |
|---|---------|------------|-------------|------------|
| d | <C(26B) | 0.4467(14) | -0.3548(7)  | 0.7005(15) |
| d | <C(27B) | 0.5924(7)  | -0.2063(12) | 0.5825(8)  |
| d | <C(28B) | 0.4584(15) | -0.1957(14) | 0.7656(10) |
| c | <H(26D) | 0.46590    | -0.37290    | 0.63430    |
| c | <H(26E) | 0.35890    | -0.36250    | 0.74260    |
| c | <H(26F) | 0.50600    | -0.41180    | 0.74530    |
| c | <H(27D) | 0.66200    | -0.25460    | 0.61840    |

---

|           |         |          |         |
|-----------|---------|----------|---------|
| c <H(27E) | 0.59690 | -0.12080 | 0.55220 |
| c <H(27F) | 0.60050 | -0.23230 | 0.52330 |
| c <H(28D) | 0.53190 | -0.24710 | 0.79550 |
| c <H(28E) | 0.37930 | -0.21140 | 0.82240 |
| c <H(28F) | 0.46190 | -0.11060 | 0.74110 |

NOTE: Atoms preceded by > \* or < indicate disordered positions (SOF : < 50%, 50%, > 50%)

Bond Lengths (Angstrom). - (Bonds are ordered on the first label, left to right and top to bottom) - su in last digit in ( ).

```

=====
Pd(1) - S(1)  2.2700(14) Pd(1) - S(2)  2.2892(12) Pd(1) - N(13)  2.069(3) Pd(1) - N(19)  2.070(3)
S(1) - C(1)   1.748(5) S(2) - C(7)   1.740(4) F(1) - C(2)   1.329(7) F(2) - C(3)   1.332(9)
F(3) - C(4)   1.341(7) F(4) - C(5)   1.348(8) F(5) - C(6)   1.338(6) F(6) - C(8)   1.341(5)
F(7) - C(9)   1.351(7) F(8) - C(10)  1.347(6) F(9) - C(11)  1.337(6) F(10) - C(12)  1.337(5)
N(13) - C(14) 1.358(5) N(13) - C(18) 1.335(5) N(19) - C(20) 1.363(5) N(19) - C(24) 1.321(5)
C(1) - C(2)   1.387(7) C(1) - C(6)   1.387(7) C(2) - C(3)   1.402(8) C(3) - C(4)   1.379(12)
C(4) - C(5)   1.314(10) C(5) - C(6)   1.337(8) C(7) - C(8)   1.393(6) C(7) - C(12)  1.392(5)
C(8) - C(9)   1.375(7) C(9) - C(10)  1.356(8) C(10) - C(11) 1.357(8) C(11) - C(12) 1.368(6)
C(14) - C(15) 1.384(5) C(14) > C(20) 1.467(5) C(15) - C(16) 1.384(5) C(16) - C(17) 1.386(6)
C(16) - C(25) 1.518(5) C(17) - C(18) 1.370(6) C(20) - C(21) 1.372(5) C(21) - C(22) 1.399(6)
C(22) - C(23) 1.375(6) C(22) - C(29) 1.521(6) C(23) - C(24) 1.375(6) C(25) - >C(26) 1.527(9)
C(25) - >C(27) 1.515(12) C(25) - >C(28) 1.525(12) C(25) - <C(26B) 1.517(13)
C(25) - <C(27B) 1.529(11)
C(25) - <C(28B) 1.511(15) C(29) - C(30) 1.521(10) C(29) - C(31) 1.503(9)
C(29) - C(32) 1.492(8)
C(15) - H(15) 0.93 C(17) - H(17) 0.93 C(18) - H(18) 0.93 C(21) - H(21) 0.93

```

|                   |      |                   |      |                   |      |                   |      |
|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
| C(23) - H(23)     | 0.93 | C(24) - H(24)     | 0.93 | >C(26) - >H(26A)  | 0.96 | >C(26) - >H(26B)  | 0.96 |
| >C(26) - >H(26C)  | 0.96 | >C(27) - >H(27A)  | 0.96 | >C(27) - >H(27B)  | 0.96 | >C(27) - >H(27C)  | 0.96 |
| >C(28) - >H(28A)  | 0.96 | >C(28) - >H(28B)  | 0.96 | >C(28) - >H(28C)  | 0.96 | C(30) - H(30A)    | 0.96 |
| C(30) - H(30B)    | 0.96 | C(30) - H(30C)    | 0.96 | C(31) - H(31A)    | 0.96 | C(31) - H(31B)    | 0.96 |
| C(31) - H(31C)    | 0.96 | C(32) - H(32A)    | 0.96 | C(32) - H(32B)    | 0.96 | C(32) - H(32C)    | 0.96 |
| <C(26B) - <H(26D) | 0.96 | <C(26B) - <H(26E) | 0.96 | <C(26B) - <H(26F) | 0.96 | <C(27B) - <H(27D) | 0.96 |
| <C(27B) - <H(27E) | 0.96 | <C(27B) - <H(27F) | 0.96 | <C(28B) - <H(28D) | 0.96 | <C(28B) - <H(28E) | 0.96 |
| <C(28B) - <H(28F) | 0.96 |                   |      |                   |      |                   |      |

Bond/Valence Angles (Degrees) - (Angles are ordered on the middle label, left to right and top to bottom) - su in last digit in ( ).

```
=====
```

|                       |            |                       |            |                       |            |
|-----------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
| S(1) - Pd(1) - S(2)   | 93.72(5)   | S(1) - Pd(1) - N(13)  | 92.07(8)   | S(1) - Pd(1) - N(19)  | 170.95(10) |
| S(2) - Pd(1) - N(13)  | 173.56(8)  | S(2) - Pd(1) - N(19)  | 95.32(9)   | N(13) - Pd(1) - N(19) | 78.91(11)  |
| Pd(1) - S(1) - C(1)   | 113.21(14) | Pd(1) - S(2) - C(7)   | 108.46(14) | Pd(1) - N(13) - C(14) | 114.9(2)   |
| Pd(1) - N(13) - C(18) | 127.1(2)   | C(14) - N(13) - C(18) | 117.9(3)   | Pd(1) - N(19) - C(20) | 114.9(2)   |
| Pd(1) - N(19) - C(24) | 126.9(3)   | C(20) - N(19) - C(24) | 118.0(4)   | S(1) - C(1) - C(2)    | 123.1(4)   |
| S(1) - C(1) - C(6)    | 121.5(4)   | C(2) - C(1) - C(6)    | 115.3(5)   | F(1) - C(2) - C(1)    | 119.4(5)   |
| F(1) - C(2) - C(3)    | 119.4(6)   | C(1) - C(2) - C(3)    | 121.3(6)   | F(2) - C(3) - C(2)    | 118.1(7)   |
| F(2) - C(3) - C(4)    | 123.3(6)   | C(2) - C(3) - C(4)    | 118.6(6)   | F(3) - C(4) - C(3)    | 116.8(7)   |
| F(3) - C(4) - C(5)    | 122.8(8)   | C(3) - C(4) - C(5)    | 120.3(6)   | F(4) - C(5) - C(4)    | 117.8(6)   |
| F(4) - C(5) - C(6)    | 120.9(5)   | C(4) - C(5) - C(6)    | 121.4(6)   | F(5) - C(6) - C(1)    | 119.7(4)   |
| F(5) - C(6) - C(5)    | 117.1(5)   | C(1) - C(6) - C(5)    | 123.2(5)   | S(2) - C(7) - C(8)    | 125.9(3)   |
| S(2) - C(7) - C(12)   | 119.5(3)   | C(8) - C(7) - C(12)   | 114.7(4)   | F(6) - C(8) - C(7)    | 119.8(4)   |
| F(6) - C(8) - C(9)    | 118.3(4)   | C(7) - C(8) - C(9)    | 121.9(4)   | F(7) - C(9) - C(8)    | 118.2(5)   |
| F(7) - C(9) - C(10)   | 120.9(5)   | C(8) - C(9) - C(10)   | 120.9(5)   | F(8) - C(10) - C(9)   | 120.6(5)   |

---

|                            |          |                            |          |                            |          |
|----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|
| F(8) - C(10) - C(11)       | 120.0(5) | C(9) - C(10) - C(11)       | 119.4(5) | F(9) - C(11) - C(10)       | 119.6(4) |
| F(9) - C(11) - C(12)       | 120.5(5) | C(10) - C(11) - C(12)      | 119.9(5) | F(10) - C(12) - C(7)       | 119.3(3) |
| F(10) - C(12) - C(11)      | 117.5(4) | C(7) - C(12) - C(11)       | 123.3(5) | N(13) - C(14) - C(15)      | 120.5(3) |
| N(13) - C(14) - C(20)      | 115.6(3) | C(15) - C(14) - C(20)      | 123.9(3) | C(14) - C(15) - C(16)      | 122.1(3) |
| C(15) - C(16) - C(17)      | 115.6(4) | C(15) - C(16) - C(25)      | 122.5(3) | C(17) - C(16) - C(25)      | 121.9(3) |
| C(16) - C(17) - C(18)      | 120.8(4) | N(13) - C(18) - C(17)      | 123.1(4) | N(19) - C(20) - C(14)      | 115.0(3) |
| N(19) - C(20) - C(21)      | 121.0(3) | C(14) - C(20) - C(21)      | 124.0(4) | C(20) - C(21) - C(22)      | 121.4(4) |
| C(21) - C(22) - C(23)      | 115.6(4) | C(21) - C(22) - C(29)      | 121.0(4) | C(23) - C(22) - C(29)      | 123.4(4) |
| C(22) - C(23) - C(24)      | 121.0(4) | N(19) - C(24) - C(23)      | 123.1(4) | C(16) - C(25) - >C(26)     | 109.8(5) |
| C(16) - C(25) - >C(27)     | 114.5(5) | C(16) - C(25) - >C(28)     | 108.7(5) | C(16) - C(25) - <C(26B)    | 107.3(7) |
| C(16) - C(25) - <C(27B)    | 106.8(5) | C(16) - C(25) - <C(28B)    | 112.6(7) | >C(26) - C(25) - >C(27)    | 108.2(6) |
| >C(26) - C(25) - >C(28)    | 107.1(6) | >C(27) - C(25) - >C(28)    | 108.3(7) | <C(26B) - C(25) - <C(27B)  | 108.8(9) |
| <C(26B) - C(25) - <C(28B)  | 113.1(9) | <C(27B) - C(25) - <C(28B)  | 108.1(8) | C(22) - C(29) - C(30)      | 108.8(5) |
| C(22) - C(29) - C(31)      | 112.0(5) | C(22) - C(29) - C(32)      | 109.1(4) | C(30) - C(29) - C(31)      | 107.1(5) |
| C(30) - C(29) - C(32)      | 108.6(6) | C(31) - C(29) - C(32)      | 111.2(6) |                            |          |
| C(14) - C(15) - H(15)      | 119      | C(16) - C(15) - H(15)      | 119      | C(16) - C(17) - H(17)      | 120      |
| C(18) - C(17) - H(17)      | 120      | N(13) - C(18) - H(18)      | 118      | C(17) - C(18) - H(18)      | 119      |
| C(20) - C(21) - H(21)      | 119      | C(22) - C(21) - H(21)      | 119      | C(22) - C(23) - H(23)      | 120      |
| C(24) - C(23) - H(23)      | 120      | N(19) - C(24) - H(24)      | 118      | C(23) - C(24) - H(24)      | 118      |
| C(25) - >C(26) - >H(26A)   | 109      | C(25) - >C(26) - >H(26B)   | 109      | C(25) - >C(26) - >H(26C)   | 109      |
| >H(26A) - >C(26) - >H(26B) | 109      | >H(26A) - >C(26) - >H(26C) | 109      | >H(26B) - >C(26) - >H(26C) | 109      |
| C(25) - >C(27) - >H(27A)   | 109      | C(25) - >C(27) - >H(27B)   | 109      | C(25) - >C(27) - >H(27C)   | 109      |
| >H(27A) - >C(27) - >H(27B) | 109      | >H(27A) - >C(27) - >H(27C) | 109      | >H(27B) - >C(27) - >H(27C) | 110      |
| C(25) - >C(28) - >H(28A)   | 110      | C(25) - >C(28) - >H(28B)   | 109      | C(25) - >C(28) - >H(28C)   | 110      |
| >H(28A) - >C(28) - >H(28B) | 109      | >H(28A) - >C(28) - >H(28C) | 109      | >H(28B) - >C(28) - >H(28C) | 109      |
| C(29) - C(30) - H(30A)     | 110      | C(29) - C(30) - H(30B)     | 109      | C(29) - C(30) - H(30C)     | 110      |



|                             |     |                             |     |                             |     |
|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| H(30A) - C(30) - H(30B)     | 109 | H(30A) - C(30) - H(30C)     | 110 | H(30B) - C(30) - H(30C)     | 109 |
| C(29) - C(31) - H(31A)      | 109 | C(29) - C(31) - H(31B)      | 109 | C(29) - C(31) - H(31C)      | 109 |
| H(31A) - C(31) - H(31B)     | 110 | H(31A) - C(31) - H(31C)     | 109 | H(31B) - C(31) - H(31C)     | 109 |
| C(29) - C(32) - H(32A)      | 109 | C(29) - C(32) - H(32B)      | 109 | C(29) - C(32) - H(32C)      | 109 |
| H(32A) - C(32) - H(32B)     | 109 | H(32A) - C(32) - H(32C)     | 110 | H(32B) - C(32) - H(32C)     | 109 |
| C(25) - <C(26B) - <H(26D)   | 109 | C(25) - <C(26B) - <H(26E)   | 110 | C(25) - <C(26B) - <H(26F)   | 109 |
| <H(26D) - <C(26B) - <H(26E) | 109 | <H(26D) - <C(26B) - <H(26F) | 109 | <H(26E) - <C(26B) - <H(26F) | 109 |
| C(25) - <C(27B) - <H(27D)   | 109 | C(25) - <C(27B) - <H(27E)   | 110 | C(25) - <C(27B) - <H(27F)   | 110 |
| <H(27D) - <C(27B) - <H(27E) | 109 | <H(27D) - <C(27B) - <H(27F) | 109 | <H(27E) - <C(27B) - <H(27F) | 109 |
| C(25) - <C(28B) - <H(28D)   | 109 | C(25) - <C(28B) - <H(28E)   | 109 | C(25) - <C(28B) - <H(28F)   | 109 |
| <H(28D) - <C(28B) - <H(28E) | 109 | <H(28D) - <C(28B) - <H(28F) | 110 | <H(28E) - <C(28B) - <H(28F) | 109 |

## Compuesto IV

### Crystal Data and Details of the Structure Determination

for: 030MMD09 P 21/c R = 0.05

#### Crystal Data

|                          |                     |            |             |
|--------------------------|---------------------|------------|-------------|
| Formula                  | C30 H26 F8 N2 Pd S2 |            |             |
| Formula Weight           | 737.05              |            |             |
| Crystal System           | Monoclinic          |            |             |
| Space group              | P21/c (No. 14)      |            |             |
| a, b, c [Angstrom]       | 11.4490(13)         | 18.294(2)  | 15.1220(17) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90                  | 108.310(2) | 90          |
| V [Ang**3]               | 3006.9(6)           |            |             |

---

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Z                 | 4                  |
| D(calc) [g/cm**3] | 1.628              |
| Mu(MoKa) [ /mm ]  | 0.830              |
| F(000)            | 1480               |
| Crystal Size [mm] | 0.09 x 0.19 x 0.30 |

#### Data Collection

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Temperature (K)                  | 298                         |
| Radiation [Angstrom]             | MoKa 0.71073                |
| Theta Min-Max [Deg]              | 2.2, 26.8                   |
| Dataset                          | -14: 14 ; -23: 22 ; -19: 19 |
| Tot., Uniq. Data, R(int)         | 27097, 6377, 0.048          |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 4449                        |

#### Refinement

|   |                      |
|---|----------------------|
| Nref, Npar  | 6377, 626            |
| R, wR2, S   | 0.0493, 0.1221, 1.02 |
| w = 1/[\s^2(Fo^2)+(0.0575P)^2+1.2550P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3 |                      |
| Max. and Av. Shift/Error                                      | 0.00, 0.00           |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]                           | -0.28, 0.55          |

Coordinates of Unique Residue(s) Identified. Standard Deviations in the Last Digit are in Parentheses.

FLAGS : d = determined, c = calculated, R = riding G = group

---

Atom Types : C H F N Pd S  
Cov.Rad(Ang): 0.68 0.35 0.64 0.68 1.50 1.04  
Atom Volume : 13.87 5.08 11.17 11.80 35.00 25.20  
Atom Number : 6 1 9 7 46 16  
Atom Weight : 12.010 1.008 19.00 14.01 106.40 32.07  
Scat.Fact.f0: 5.999 1.000 8.999 6.995 46.001 16.000  
Scat.Fact.f': 0.003 0.000 0.017 0.006 -0.999 0.125  
Scat.Fact.f'': 0.002 0.000 0.010 0.003 1.007 0.123  
Mu/Rho(MoKa): 0.58 0.37 1.63 0.84 24.68 9.99  
Elem. Type : -- -- HL -- TR --

Flags Label Fractional Coordinates (x,y,z)

---

|          |             |            |            |
|----------|-------------|------------|------------|
| d Pd(1)  | 0.15708(3)  | 0.15870(2) | 0.68684(2) |
| d S(1)   | 0.34048(10) | 0.13074(8) | 0.79655(8) |
| d S(2)   | 0.10798(16) | 0.24410(9) | 0.77890(8) |
| d >F(1)  | 0.4810(9)   | 0.1344(6)  | 0.9920(7)  |
| d >F(2)  | 0.4600(10)  | 0.0467(6)  | 1.1264(4)  |
| d >F(3)  | 0.1514(10)  | -0.0858(5) | 0.9080(8)  |
| d >F(4)  | 0.1678(16)  | -0.0022(9) | 0.7724(7)  |
| d >F(5B) | 0.0017(12)  | 0.1477(8)  | 0.8731(11) |
| d >F(6B) | 0.0671(14)  | 0.1097(8)  | 1.0506(12) |
| d >F(7B) | 0.4062(12)  | 0.2672(9)  | 1.1126(8)  |

---

|           |            |             |            |
|-----------|------------|-------------|------------|
| d >F(8B)  | 0.3448(15) | 0.3031(10)  | 0.9363(9)  |
| d N(13)   | 0.0044(3)  | 0.18316(19) | 0.5743(2)  |
| d N(19)   | 0.1858(3)  | 0.09183(19) | 0.5843(2)  |
| d >C(1)   | 0.3216(8)  | 0.0718(5)   | 0.8778(7)  |
| d >C(2)   | 0.3955(10) | 0.0804(6)   | 0.9697(7)  |
| d >C(3)   | 0.3871(11) | 0.0354(7)   | 1.0394(6)  |
| d >C(4)   | 0.3020(13) | -0.0209(7)  | 1.0215(8)  |
| d >C(5)   | 0.2303(12) | -0.0302(6)  | 0.9311(8)  |
| d >C(6)   | 0.2400(13) | 0.0135(7)   | 0.8604(7)  |
| d >C(7B)  | 0.1709(10) | 0.2263(5)   | 0.8973(6)  |
| d >C(8B)  | 0.1031(11) | 0.1771(7)   | 0.9314(9)  |
| d >C(9B)  | 0.1383(14) | 0.1580(9)   | 1.0238(10) |
| d >C(10B) | 0.2386(15) | 0.1880(9)   | 1.0855(9)  |
| d >C(11B) | 0.3052(14) | 0.2355(10)  | 1.0551(8)  |
| d >C(12B) | 0.2747(17) | 0.2551(12)  | 0.9632(9)  |
| d C(14)   | -0.0031(3) | 0.1472(2)   | 0.4945(3)  |
| d C(15)   | -0.1028(3) | 0.1563(2)   | 0.4153(3)  |
| d C(16)   | -0.1986(4) | 0.2037(2)   | 0.4135(3)  |
| d C(17)   | -0.1873(4) | 0.2401(3)   | 0.4955(3)  |
| d C(18)   | -0.0882(4) | 0.2292(3)   | 0.5725(3)  |
| d C(20)   | 0.1020(3)  | 0.0993(2)   | 0.4989(2)  |
| d C(21)   | 0.1180(4)  | 0.0656(2)   | 0.4217(3)  |
| d C(22)   | 0.2198(4)  | 0.0225(2)   | 0.4292(3)  |
| d C(23)   | 0.3009(4)  | 0.0131(3)   | 0.5173(3)  |
| d C(24)   | 0.2827(4)  | 0.0488(3)   | 0.5919(3)  |
| d C(25)   | -0.3101(4) | 0.2139(3)   | 0.3271(3)  |

---

|           |             |            |               |
|-----------|-------------|------------|---------------|
| d >C(26)  | -0.2695(10) | 0.2148(9)  | 0.2385(5) 17) |
| d >C(27)  | -0.4019(18) | 0.1551(10) | 0.3201(14)    |
| d >C(28)  | -0.3687(16) | 0.2891(7)  | 0.3297(10)    |
| d C(29)   | 0.2442(4)   | -0.0110(2) | 0.3445(3)     |
| d >C(30)  | 0.1324(8)   | -0.0328(8) | 0.2702(8)     |
| d >C(31)  | 0.3305(11)  | -0.0792(5) | 0.3741(7)     |
| d >C(32)  | 0.3205(10)  | 0.0445(6)  | 0.3121(7)     |
| c >H(4)   | 0.29400     | -0.05100   | 1.06880       |
| c >H(10B) | 0.26070     | 0.17570    | 1.14830       |
| cR H(15)  | -0.10600    | 0.13020    | 0.36180       |
| cR H(17)  | -0.24850    | 0.27260    | 0.49830       |
| cR H(18)  | -0.08430    | 0.25480    | 0.62650       |
| cR H(21)  | 0.05930     | 0.07200    | 0.36370       |
| cR H(23)  | 0.36840     | -0.01760   | 0.52650       |
| cR H(24)  | 0.34060     | 0.04280    | 0.65030       |
| c >H(26A) | -0.20790    | 0.25170    | 0.24470       |
| c >H(26B) | -0.33920    | 0.22520    | 0.18510       |
| c >H(26C) | -0.23610    | 0.16790    | 0.23090       |
| c >H(27A) | -0.47110    | 0.16240    | 0.26520       |
| c >H(27B) | -0.42890    | 0.15620    | 0.37410       |
| c >H(27C) | -0.36500    | 0.10850    | 0.31650       |
| c >H(28A) | -0.30840    | 0.32660    | 0.33490       |
| c >H(28B) | -0.39830    | 0.29150    | 0.38240       |
| c >H(28C) | -0.43610    | 0.29610    | 0.27350       |
| c >H(30A) | 0.15470     | -0.05350   | 0.21940       |
| c >H(30B) | 0.08120     | 0.00920    | 0.24870       |

---

|   |         |         |          |         |
|---|---------|---------|----------|---------|
| c | >H(30C) | 0.08830 | -0.06850 | 0.29380 |
| c | >H(31A) | 0.40330 | -0.06570 | 0.42350 |
| c | >H(31B) | 0.35300 | -0.09630 | 0.32170 |
| c | >H(31C) | 0.28810 | -0.11730 | 0.39520 |
| c | >H(32A) | 0.39250 | 0.05660  | 0.36290 |
| c | >H(32B) | 0.27250 | 0.08780  | 0.29100 |
| c | >H(32C) | 0.34460 | 0.02420  | 0.26200 |

Disordered Atoms with S.O.F < 0.5

Site Occupation Factor (= S.O.F / SSN)

|   |        |            |            |            |
|---|--------|------------|------------|------------|
| d | <F(1B) | 0.4528(16) | 0.1082(9)  | 1.0055(10) |
| d | <F(2B) | 0.3935(14) | 0.0111(9)  | 1.1128(7)  |
| d | <F(3B) | 0.1039(13) | -0.0940(7) | 0.8540(10) |
| d | <F(4B) | 0.159(2)   | 0.0055(13) | 0.7438(8)  |
| d | <F(5)  | 0.0169(13) | 0.1350(9)  | 0.9100(10) |
| d | <F(6)  | 0.1187(15) | 0.1227(8)  | 1.0893(9)  |
| d | <F(7)  | 0.4275(13) | 0.2887(9)  | 1.0839(12) |
| d | <F(8)  | 0.3249(15) | 0.3033(10) | 0.9012(11) |
| d | <C(1B) | 0.3063(12) | 0.0654(7)  | 0.8694(9)  |
| d | <C(2B) | 0.3629(14) | 0.0607(8)  | 0.9666(10) |
| d | <C(3B) | 0.3341(19) | 0.0089(11) | 1.0217(9)  |
| d | <C(4B) | 0.2442(17) | -0.0417(9) | 0.9871(11) |
| d | <C(5B) | 0.1892(16) | -0.0418(9) | 0.8913(11) |
| d | <C(6B) | 0.2173(19) | 0.0096(11) | 0.8360(10) |
| d | <C(7)  | 0.1634(10) | 0.2212(6)  | 0.8972(7)  |

---

|   |         |            |             |            |
|---|---------|------------|-------------|------------|
| d | <C(8)   | 0.1174(12) | 0.1735(7)   | 0.9508(9)  |
| d | <C(9)   | 0.1727(15) | 0.1688(9)   | 1.0454(9)  |
| d | <C(10)  | 0.2762(15) | 0.2052(9)   | 1.0905(9)  |
| d | <C(11)  | 0.3239(14) | 0.2506(10)  | 1.0418(10) |
| d | <C(12)  | 0.2707(17) | 0.2581(12)  | 0.9471(9)  |
| d | <C(26B) | -0.310(2)  | 0.1606(18)  | 0.2498(14) |
| d | <C(27B) | -0.423(2)  | 0.1911(18)  | 0.357(2)   |
| d | <C(28B) | -0.321(2)  | 0.2903(12)  | 0.3011(18) |
| d | <C(30B) | 0.188(2)   | -0.0872(10) | 0.3355(14) |
| d | <C(31B) | 0.3704(16) | -0.0140(13) | 0.3484(13) |
| d | <C(32B) | 0.166(2)   | 0.0299(13)  | 0.2531(11) |
| c | <H(4B)  | 0.22090    | -0.07440    | 1.02560    |
| c | <H(10)  | 0.31370    | 0.19890     | 1.15420    |
| c | <H(26D) | -0.30370   | 0.11150     | 0.27330    |
| c | <H(26E) | -0.24180   | 0.17100     | 0.22800    |
| c | <H(26F) | -0.38560   | 0.16570     | 0.19920    |
| c | <H(27D) | -0.41670   | 0.14030     | 0.37370    |
| c | <H(27E) | -0.49730   | 0.19880     | 0.30570    |
| c | <H(27F) | -0.42590   | 0.22000     | 0.40910    |
| c | <H(28D) | -0.39150   | 0.29680     | 0.24670    |
| c | <H(28F) | -0.33170   | 0.31880     | 0.35140    |
| c | <H(30D) | 0.10330    | -0.08360    | 0.33280    |
| c | <H(30E) | 0.23210    | -0.11620    | 0.38830    |
| c | <H(30F) | 0.19310    | -0.10990    | 0.27950    |
| c | <H(31D) | 0.37650    | -0.03590    | 0.29230    |
| c | <H(31E) | 0.41590    | -0.04280    | 0.40100    |

---

|           |         |         |         |
|-----------|---------|---------|---------|
| c <H(31F) | 0.40360 | 0.03460 | 0.35440 |
| c <H(32D) | 0.08120 | 0.03160 | 0.25120 |
| c <H(32E) | 0.17210 | 0.00410 | 0.19950 |
| c <H(32F) | 0.19640 | 0.07870 | 0.25310 |

NOTE: Atoms preceded by > \* or < indicate disordered positions (SOF : < 50%, 50%, > 50%)

Bond Lengths (Angstrom). - (Bonds are ordered on the first label, left to right and top to bottom) -  
 su in last digit in ( ).

```

=====
Pd(1) - S(1)  2.2878(13)  Pd(1) - S(2)  2.2774(16)  Pd(1) - N(13)  2.070(3)  Pd(1) - N(19)  2.081(3)
S(1) ->C(1)  1.699(10)  S(1) -<C(1B)  1.751(13)  S(2) ->C(7B)  1.738(9)  S(2) -<C(7)  1.751(10)
>F(1) ->C(2)  1.357(16)  >F(2) ->C(3)  1.334(11)  >F(3) ->C(5)  1.332(16)  >F(4) ->C(6)  1.359(16)
>F(5B) ->C(8B)  1.33(2)  >F(6B) ->C(9B)  1.35(2)  >F(7B) ->C(11B)  1.34(2)  >F(8B) ->C(12B)  1.34(3)
N(13) - C(14)  1.353(5)  N(13) - C(18)  1.348(6)  N(19) - C(20)  1.352(4)  N(19) - C(24)  1.336(6)
>C(1) ->C(2)  1.390(14)  >C(1) ->C(6)  1.388(17)  >C(2) ->C(3)  1.364(15)  >C(3) ->C(4)  1.385(19)
>C(4) ->C(5)  1.366(17)  >C(5) ->C(6)  1.367(17)  >C(7B) ->C(8B)  1.389(17)  >C(7B) ->C(12B)  1.39(2)
>C(8B) ->C(9B)  1.372(19)  >C(9B) ->C(10B)  1.35(2)  >C(10B) ->C(11B)  1.33(2)
>C(11B) ->C(12B)  1.370(18)  C(14) - C(15)  1.381(6)  C(14) > C(20)  1.473(5)
C(15) - C(16)  1.392(6)  C(16) - C(17)  1.377(6)  C(16) - C(25)  1.524(6)
C(17) - C(18)  1.361(6)  C(20) - C(21)  1.382(5)  C(21) - C(22)  1.382(6)
C(22) - C(23)  1.375(6)  C(22) - C(29)  1.523(6)  C(23) - C(24)  1.375(7)  C(25) ->C(26)  1.550(10)
C(25) ->C(27)  1.48(2)  C(25) ->C(28)  1.537(15)  C(25) -<C(26B)  1.52(3)  C(25) -<C(27B)  1.55(3)
C(25) -<C(28B)  1.45(2)  C(29) ->C(30)  1.468(12)  C(29) ->C(31)  1.567(11)  C(29) ->C(32)  1.518(12)
C(29) -<C(30B)  1.52(2)  C(29) -<C(31B)  1.43(2)  C(29) -<C(32B)  1.579(19)  <F(1B) -<C(2B)  1.33(2)
<F(2B) -<C(3B)  1.332(17)  <F(3B) -<C(5B)  1.36(2)  <F(4B) -<C(6B)  1.346(19)  <F(5) -<C(8)  1.33(2)
<F(6) -<C(9)  1.34(2)  <F(7) -<C(11)  1.35(2)  <F(8) -<C(12)  1.35(3)  <C(1B) -<C(2B)  1.410(19)

```



|                   |         |                   |           |                   |         |                   |           |
|-------------------|---------|-------------------|-----------|-------------------|---------|-------------------|-----------|
| <C(1B) - <C(6B)   | 1.42(2) | <C(2B) - <C(3B)   | 1.37(2)   | <C(3B) - <C(4B)   | 1.36(3) | <C(4B) - <C(5B)   | 1.39(2)   |
| <C(5B) - <C(6B)   | 1.36(3) | <C(7) - <C(8)     | 1.401(17) | <C(7) - <C(12)    | 1.40(2) | <C(8) - <C(9)     | 1.373(18) |
| <C(9) - <C(10)    | 1.34(2) | <C(10) - <C(11)   | 1.34(2)   | <C(11) - <C(12)   | 1.38(2) |                   |           |
| >C(4) - >H(4)     | 0.93    | >C(10B) - >H(10B) | 0.93      | C(15) - H(15)     | 0.93    | C(17) - H(17)     | 0.93      |
| C(18) - H(18)     | 0.93    | C(21) - H(21)     | 0.93      | C(23) - H(23)     | 0.93    | C(24) - H(24)     | 0.93      |
| >C(26) - >H(26A)  | 0.96    | >C(26) - >H(26B)  | 0.96      | >C(26) - >H(26C)  | 0.96    | >C(27) - >H(27A)  | 0.96      |
| >C(27) - >H(27B)  | 0.96    | >C(27) - >H(27C)  | 0.96      | >C(28) - >H(28A)  | 0.96    | >C(28) - >H(28B)  | 0.96      |
| >C(28) - >H(28C)  | 0.96    | >C(30) - >H(30A)  | 0.96      | >C(30) - >H(30B)  | 0.96    | >C(30) - >H(30C)  | 0.96      |
| >C(31) - >H(31A)  | 0.96    | >C(31) - >H(31B)  | 0.96      | >C(31) - >H(31C)  | 0.96    | >C(32) - >H(32A)  | 0.96      |
| >C(32) - >H(32B)  | 0.96    | >C(32) - >H(32C)  | 0.96      | <C(4B) - <H(4B)   | 0.93    | <C(10) - <H(10)   | 0.93      |
| <C(26B) - <H(26D) | 0.96    | <C(26B) - <H(26E) | 0.96      | <C(26B) - <H(26F) | 0.96    | <C(27B) - <H(27D) | 0.96      |
| <C(27B) - <H(27E) | 0.96    | <C(27B) - <H(27F) | 0.96      | <C(28B) - <H(28D) | 0.96    | <C(28B) - <H(28E) | 0.96      |
| <C(28B) - <H(28F) | 0.96    | <C(30B) - <H(30D) | 0.96      | <C(30B) - <H(30E) | 0.96    | <C(30B) - <H(30F) | 0.96      |
| <C(31B) - <H(31D) | 0.96    | <C(31B) - <H(31E) | 0.96      | <C(31B) - <H(31F) | 0.96    | <C(32B) - <H(32D) | 0.96      |
| <C(32B) - <H(32E) | 0.96    | <C(32B) - <H(32F) | 0.96      |                   |         |                   |           |

Bond/Valence Angles (Degrees) - (Angles are ordered on the middle label, left to right and top to bottom) - su in last digit in ( ).

```

=====
S(1) - Pd(1) - S(2)  93.25(5)  S(1) - Pd(1) - N(13) 172.03(10)  S(1) - Pd(1) - N(19) 94.88(10)
S(2) - Pd(1) - N(13) 92.72(10)  S(2) - Pd(1) - N(19) 170.41(10)  N(13) - Pd(1) - N(19) 78.74(13)
Pd(1) - S(1) - >C(1) 111.7(3)  Pd(1) - S(1) - <C(1B) 105.9(5)  Pd(1) - S(2) - >C(7B) 113.5(3)
Pd(1) - S(2) - <C(7) 112.4(4)  Pd(1) - N(13) - C(14) 115.4(3)  Pd(1) - N(13) - C(18) 127.4(3)
C(14) - N(13) - C(18) 117.2(3)  Pd(1) - N(19) - C(20) 114.9(3)  Pd(1) - N(19) - C(24) 127.2(3)
C(20) - N(19) - C(24) 117.6(3)  S(1) - >C(1) - >C(2) 118.4(8)  S(1) - >C(1) - >C(6) 125.6(8)
>C(2) - >C(1) - >C(6) 116.0(9)  >F(1) - >C(2) - >C(1) 119.7(10)  >F(1) - >C(2) - >C(3) 117.9(10)

```

>C(1) ->C(2) ->C(3) 122.4(10) >F(2) ->C(3) ->C(2) 119.6(11) >F(2) ->C(3) ->C(4) 119.5(10)  
 >C(2) ->C(3) ->C(4) 120.9(9) >C(3) ->C(4) ->C(5) 116.9(11) >F(3) ->C(5) ->C(4) 120.2(11)  
 >F(3) ->C(5) ->C(6) 117.2(11) >C(4) ->C(5) ->C(6) 122.6(12) >F(4) ->C(6) ->C(1) 121.0(12)  
 >F(4) ->C(6) ->C(5) 117.9(13) >C(1) ->C(6) ->C(5) 121.1(10) S(2) ->C(7B) ->C(8B) 113.9(8)  
 S(2) ->C(7B) ->C(12B) 130.6(10) >C(8B) ->C(7B) ->C(12B) 115.5(11)  
 >F(5B) ->C(8B) ->C(7B) 119.3(12) >F(5B) ->C(8B) ->C(9B) 119.2(14)  
 >C(7B) ->C(8B) ->C(9B) 121.6(12) >F(6B) ->C(9B) ->C(8B) 117.5(15)  
 >F(6B) ->C(9B) ->C(10B) 121.5(15) >C(8B) ->C(9B) ->C(10B) 121.0(15)  
 >C(9B) ->C(10B) ->C(11B) 118.9(13) >F(7B) ->C(11B) ->C(10B) 122.0(12)  
 >F(7B) ->C(11B) ->C(12B) 116.0(16) >C(10B) ->C(11B) ->C(12B) 122.1(15)  
 >F(8B) ->C(12B) ->C(7B) 119.3(12) >F(8B) ->C(12B) ->C(11B) 119.7(16)  
 >C(7B) ->C(12B) ->C(11B) 121.0(17) N(13) - C(14) - C(15) 121.2(3)  
 N(13) - C(14) - C(20) 115.3(3) C(15) - C(14) - C(20) 123.5(4)  
 C(14) - C(15) - C(16) 121.6(4) C(15) - C(16) - C(17) 115.7(4) C(15) - C(16) - C(25) 122.4(4)  
 C(17) - C(16) - C(25) 121.9(4) C(16) - C(17) - C(18) 121.1(5) N(13) - C(18) - C(17) 123.2(4)  
 N(19) - C(20) - C(14) 115.3(3) N(19) - C(20) - C(21) 121.3(4) C(14) - C(20) - C(21) 123.4(3)  
 C(20) - C(21) - C(22) 121.2(4) C(21) - C(22) - C(23) 116.5(4) C(21) - C(22) - C(29) 122.2(4)  
 C(23) - C(22) - C(29) 21.2(4) C(22) - C(23) - C(24) 120.4(5) N(19) - C(24) - C(23) 123.1(4)  
 C(16) - C(25) ->C(26) 110.1(5) C(16) - C(25) ->C(27) 110.9(9) C(16) - C(25) ->C(28) 110.0(7)  
 C(16) - C(25) -<C(26B) 112.2(10) C(16) - C(25) -<C(27B) 105.5(11)  
 C(16) - C(25) -<C(28B) 109.2(11) >C(26) - C(25) ->C(27) 110.1(10)  
 >C(26) - C(25) ->C(28) 105.3(9) >C(27) - C(25) ->C(28) 110.2(11)  
 <C(26B) - C(25) -<C(27B) 104.6(15) <C(26B) - C(25) -<C(28B) 115.5(15)  
 <C(27B) - C(25) -<C(28B) 109.3(16) C(22) - C(29) ->C(30) 114.0(6)  
 C(22) - C(29) ->C(31) 110.2(5) C(22) - C(29) ->C(32) 106.2(5)  
 C(22) - C(29) -<C(30B) 105.0(9) C(22) - C(29) -<C(31B) 115.5(9)

---

|                             |           |                            |           |                            |           |
|-----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| <C(22) - C(29) - <C(32B)    | 110.0(8)  | >C(30) - C(29) - >C(31)    | 108.8(7)  |                            |           |
| >C(30) - C(29) - >C(32)     | 112.7(7)  | >C(31) - C(29) - >C(32)    | 104.5(7)  |                            |           |
| <C(30B) - C(29) - <C(31B)   | 111.2(13) | <C(30B) - C(29) - <C(32B)  | 104.4(12) |                            |           |
| <C(31B) - C(29) - <C(32B)   | 110.0(12) | S(1) - <C(1B) - <C(2B)     | 125.2(11) |                            |           |
| S(1) - <C(1B) - <C(6B)      | 123.0(10) | <C(2B) - <C(1B) - <C(6B)   | 111.8(12) |                            |           |
| <F(1B) - <C(2B) - <C(1B)    | 117.3(14) | <F(1B) - <C(2B) - <C(3B)   | 118.9(14) |                            |           |
| <C(1B) - <C(2B) - <C(3B)    | 123.8(14) | <F(2B) - <C(3B) - <C(2B)   | 117.8(17) |                            |           |
| <F(2B) - <C(3B) - <C(4B)    | 119.8(17) | <C(2B) - <C(3B) - <C(4B)   | 122.3(14) |                            |           |
| <C(3B) - <C(4B) - <C(5B)    | 116.3(15) | <F(3B) - <C(5B) - <C(4B)   | 117.8(15) |                            |           |
| <F(3B) - <C(5B) - <C(6B)    | 120.6(15) | <C(4B) - <C(5B) - <C(6B)   | 121.6(16) |                            |           |
| <F(4B) - <C(6B) - <C(1B)    | 118.4(17) | <F(4B) - <C(6B) - <C(5B)   | 117.5(19) |                            |           |
| <C(1B) - <C(6B) - <C(5B)    | 124.1(14) | S(2) - <C(7) - <C(8)       | 131.2(9)  | S(2) - <C(7) - <C(12)      | 114.3(10) |
| <C(8) - <C(7) - <C(12)      | 114.5(11) | <F(5) - <C(8) - <C(7)      | 119.4(12) | <F(5) - <C(8) - <C(9)      | 120.1(14) |
| <C(7) - <C(8) - <C(9)       | 120.5(13) | <F(6) - <C(9) - <C(8)      | 115.0(14) | <F(6) - <C(9) - <C(10)     | 122.1(13) |
| <C(8) - <C(9) - <C(10)      | 122.8(14) | <C(9) - <C(10) - <C(11)    | 118.5(13) | <F(7) - <C(11) - <C(10)    | 120.8(14) |
| <F(7) - <C(11) - <C(12)     | 118.4(16) | <C(10) - <C(11) - <C(12)   | 120.8(16) | <F(8) - <C(12) - <C(7)     | 119.1(12) |
| <F(8) - <C(12) - <C(11)     | 118.2(17) | <C(7) - <C(12) - <C(11)    | 122.7(16) |                            |           |
| >C(3) - >C(4) - >H(4)       | 122       | >C(5) - >C(4) - >H(4)      | 122       | >C(9B) - >C(10B) - >H(10B) | 120       |
| >C(11B) - >C(10B) - >H(10B) | 121       | C(14) - C(15) - H(15)      | 119       | C(16) - C(15) - H(15)      | 119       |
| C(16) - C(17) - H(17)       | 119       | C(18) - C(17) - H(17)      | 119       | N(13) - C(18) - H(18)      | 118       |
| C(17) - C(18) - H(18)       | 118       | C(20) - C(21) - H(21)      | 119       | C(22) - C(21) - H(21)      | 119       |
| C(22) - C(23) - H(23)       | 120       | C(24) - C(23) - H(23)      | 120       | N(19) - C(24) - H(24)      | 118       |
| C(23) - C(24) - H(24)       | 118       | C(25) - >C(26) - >H(26A)   | 110       | C(25) - >C(26) - >H(26B)   | 109       |
| C(25) - >C(26) - >H(26C)    | 109       | >H(26A) - >C(26) - >H(26B) | 110       | >H(26A) - >C(26) - >H(26C) | 109       |
| >H(26B) - >C(26) - >H(26C)  | 109       | C(25) - >C(27) - >H(27A)   | 110       | C(25) - >C(27) - >H(27B)   | 110       |

```

=====
=====

```

|                           |     |                           |     |                           |
|---------------------------|-----|---------------------------|-----|---------------------------|
| C(25) ->C(27) ->H(27C)    | 109 | >H(27A) ->C(27) ->H(27B)  | 110 | >H(27A) ->C(27) ->H(27C)  |
| 109                       |     |                           |     |                           |
| >H(27B) ->C(27) ->H(27C)  | 109 | C(25) ->C(28) ->H(28A)    | 109 | C(25) ->C(28) ->H(28B)    |
| 109                       |     |                           |     |                           |
| C(25) ->C(28) ->H(28C)    | 109 | >H(28A) ->C(28) ->H(28B)  | 109 | >H(28A) ->C(28) ->H(28C)  |
| 110                       |     |                           |     |                           |
| >H(28B) ->C(28) ->H(28C)  | 109 | C(29) ->C(30) ->H(30A)    | 109 | C(29) ->C(30) ->H(30B)    |
| 110                       |     |                           |     |                           |
| C(29) ->C(30) ->H(30C)    | 110 | >H(30A) ->C(30) ->H(30B)  | 109 | >H(30A) ->C(30) ->H(30C)  |
| 109                       |     |                           |     |                           |
| >H(30B) ->C(30) ->H(30C)  | 110 | C(29) ->C(31) ->H(31A)    | 109 | C(29) ->C(31) ->H(31B)    |
| 109                       |     |                           |     |                           |
| C(29) ->C(31) ->H(31C)    | 110 | >H(31A) ->C(31) ->H(31B)  | 109 | >H(31A) ->C(31) ->H(31C)  |
| 110                       |     |                           |     |                           |
| >H(31B) ->C(31) ->H(31C)  | 109 | C(29) ->C(32) ->H(32A)    | 109 | C(29) ->C(32) ->H(32B)    |
| 109                       |     |                           |     |                           |
| C(29) ->C(32) ->H(32C)    | 109 | >H(32A) ->C(32) ->H(32B)  | 110 | >H(32A) ->C(32) ->H(32C)  |
| 110                       |     |                           |     |                           |
| >H(32B) ->C(32) ->H(32C)  | 110 | <C(3B) -<C(4B) -<H(4B)    | 122 | <C(5B) -<C(4B) -<H(4B)    |
| 122                       |     |                           |     |                           |
| <C(9) -<C(10) -<H(10)     | 121 | <C(11) -<C(10) -<H(10)    | 121 | C(25) -<C(26B) -<H(26D)   |
| 109                       |     |                           |     |                           |
| C(25) -<C(26B) -<H(26E)   | 110 | C(25) -<C(26B) -<H(26F)   | 109 | <H(26D) -<C(26B) -<H(26E) |
| 110                       |     |                           |     |                           |
| <H(26D) -<C(26B) -<H(26F) | 109 | <H(26E) -<C(26B) -<H(26F) | 110 | C(25) -<C(27B) -<H(27D)   |
| 110                       |     |                           |     |                           |
| C(25) -<C(27B) -<H(27E)   | 109 | C(25) -<C(27B) -<H(27F)   | 110 | <H(27D) -<C(27B) -<H(27E) |
| 109                       |     |                           |     |                           |

---

|                             |     |                             |     |                             |
|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|
| <H(27D) - <C(27B) - <H(27F) | 110 | <H(27E) - <C(27B) - <H(27F) | 109 | C(25) - <C(28B) - <H(28D)   |
| 109                         |     |                             |     |                             |
| C(25) - <C(28B) - <H(28E)   | 110 | C(25) - <C(28B) - <H(28F)   | 109 | <H(28D) - <C(28B) - <H(28E) |
| 110                         |     |                             |     |                             |
| <H(28D) - <C(28B) - <H(28F) | 109 | <H(28E) - <C(28B) - <H(28F) | 110 | C(29) - <C(30B) - <H(30D)   |
| 109                         |     |                             |     |                             |
| C(29) - <C(30B) - <H(30E)   | 110 | C(29) - <C(30B) - <H(30F)   | 109 | <H(30D) - <C(30B) - <H(30E) |
| 109                         |     |                             |     |                             |
| <H(30D) - <C(30B) - <H(30F) | 109 | <H(30E) - <C(30B) - <H(30F) | 109 | C(29) - <C(31B) - <H(31D)   |
| 109                         |     |                             |     |                             |
| C(29) - <C(31B) - <H(31E)   | 110 | C(29) - <C(31B) - <H(31F)   | 109 | <H(31D) - <C(31B) - <H(31E) |
| 109                         |     |                             |     |                             |
| <H(31D) - <C(31B) - <H(31F) | 109 | <H(31E) - <C(31B) - <H(31F) | 110 | C(29) - <C(32B) - <H(32D)   |
| 109                         |     |                             |     |                             |
| C(29) - <C(32B) - <H(32E)   | 110 | C(29) - <C(32B) - <H(32F)   | 110 | <H(32D) - <C(32B) - <H(32E) |
| 109                         |     |                             |     |                             |
| <H(32D) - <C(32B) - <H(32F) | 109 | <H(32E) - <C(32B) - <H(32F) | 110 |                             |

## Compuesto V

Crystal Data and Details of the Structure Determination for: 068MMD11 P 21/n R = 0.05

### Crystal Data

|                |  |
|----------------|--|
| Formula        | C <sub>42</sub> H <sub>33</sub> Cl F <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd S, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O |
| Formula Weight | 869.61   |
| Crystal System | Monoclinic   |
| Space group    | P2 <sub>1</sub> /n (No. 14)  |

---

|                          |                    |            |           |
|--------------------------|--------------------|------------|-----------|
| a, b, c [Angstrom]       | 21.348(2)          | 9.6695(10) | 21.519(2) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 90                 | 113.411(2) | 90        |
| V [Ang**3]               | 4076.4(7)          |            |           |
| Z                        | 4                  |            |           |
| D(calc) [g/cm**3]        | 1.417              |            |           |
| Mu(MoKa) [ /mm ]         | 0.693              |            |           |
| F(000)                   | 1776               |            |           |
| Crystal Size [mm]        | 0.19 x 0.26 x 0.26 |            |           |

#### Data Collection

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Temperature (K)                  | 298                         |
| Radiation [Angstrom]             | MoKa 0.71073                |
| Theta Min-Max [Deg]              | 2.1, 25.4                   |
| Dataset                          | -23: 25 ; -11: 11 ; -25: 25 |
| Tot., Uniq. Data, R(int)         | 21862, 7489, 0.046          |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 5258                        |

#### Refinement

|  |                      |
|--|----------------------|
| Nref, Npar   | 7489, 519            |
| R, wR2, S  | 0.0492, 0.1129, 1.02 |
| w = 1/[S^2*(FO^2)+(0.0556P)^2] WHERE P=(FO^2+2FC^2)/3' |                      |
| Max. and Av. Shift/Error                               | 0.00, 0.00           |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]                    | -0.44, 0.79          |

---

Coordinates of Unique Residue(s) Identified. Standard Deviations in the Last Digit are in Parentheses.

FLAGS : d = determined, c = calculated, R = riding G = group

Atom Types : C H Cl F O P Pd S

Cov.Rad(Ang): 0.68 0.35 0.99 0.64 0.68 1.05 1.50 1.04

Atom Volume : 13.87 5.08 25.80 11.17 11.39 29.50 35.00 25.20

Atom Number : 6 1 17 9 8 15 46 16

Atom Weight : 12.010 1.008 35.45 19.00 16.00 30.97 106.40 32.07

Scat.Fact.f0: 5.999 1.000 17.001 8.999 7.999 14.999 46.001 16.000

Scat.Fact.f': 0.003 0.000 0.148 0.017 0.011 0.102 -0.999 0.125

Scat.Fact.f'': 0.002 0.000 0.159 0.010 0.006 0.094 1.007 0.123

Mu/Rho(MoKa): 0.58 0.37 11.52 1.63 1.22 7.97 24.68 9.99

Elem. Type : -- -- HL HL -- -- TR --

Flags Label Fractional Coordinates (x,y,z) Orthogonal Coordinates (XO,YO,ZO) Site  
SSN\*SSOF = S.O.F Move Type

---

|   |       |             |              |              |  |
|---|-------|-------------|--------------|--------------|--|
| d | Pd(1) | 0.51992(1)  | -0.00395(3)  | 0.30322(1)   |  |
| d | Cl(1) | 0.54397(6)  | -0.17551(12) | 0.38528(5)   |  |
| d | S(1)  | 0.49366(6)  | 0.17655(11)  | 0.22804(5)   |  |
| d | P(1)  | 0.62838(5)  | 0.08961(10)  | 0.35803(5)   |  |
| d | P(2)  | 0.40502(5)  | -0.06070(11) | 0.26879(5)   |  |
| d | F(1)  | 0.3756(2)   | 0.2044(5)    | -0.02604(16) |  |
| d | F(2)  | 0.40333(17) | -0.0552(4)   | -0.04618(14) |  |
| d | C(1)  | 0.4695(2)   | 0.1023(5)    | 0.1476(2)    |  |

---

|   |       |             |            |             |
|---|-------|-------------|------------|-------------|
| d | C(2)  | 0.4326(2)   | 0.1834(5)  | 0.0916(2)   |
| d | C(3)  | 0.4119(3)   | 0.1256(7)  | 0.0281(2)   |
| d | C(4)  | 0.4269(3)   | -0.0053(7) | 0.0184(3)   |
| d | C(5)  | 0.4631(2)   | -0.0859(6) | 0.0711(3)   |
| d | C(6)  | 0.4843(2)   | -0.0312(4) | 0.1356(2)   |
| d | C(7)  | 0.61033(19) | 0.2179(4)  | 0.40993(19) |
| d | C(8)  | 0.6011(2)   | 0.1741(5)  | 0.4672(2)   |
| d | C(9)  | 0.5799(3)   | 0.2642(7)  | 0.5040(3)   |
| d | C(10) | 0.5679(3)   | 0.3988(8)  | 0.4846(4)   |
| d | C(11) | 0.5746(3)   | 0.4427(6)  | 0.4277(3)   |
| d | C(12) | 0.5961(2)   | 0.3533(5)  | 0.3896(2)   |
| d | C(13) | 0.6726(2)   | 0.1782(4)  | 0.3126(2)   |
| d | C(14) | 0.6587(2)   | 0.1454(5)  | 0.2462(2)   |
| d | C(15) | 0.6951(3)   | 0.2063(6)  | 0.2133(3)   |
| d | C(16) | 0.7445(3)   | 0.3001(7)  | 0.2452(3)   |
| d | C(17) | 0.7594(3)   | 0.3333(6)  | 0.3117(3)   |
| d | C(18) | 0.7235(3)   | 0.2731(6)  | 0.3456(2)   |
| d | C(19) | 0.6978(2)   | -0.0162(4) | 0.4159(2)   |
| d | C(20) | 0.7038(2)   | -0.1514(5) | 0.3986(2)   |
| d | C(21) | 0.7613(3)   | -0.2271(6) | 0.4376(3)   |
| d | C(22) | 0.8106(3)   | -0.1690(7) | 0.4935(3)   |
| d | C(23) | 0.8042(3)   | -0.0378(6) | 0.5117(3)   |
| d | C(24) | 0.7482(2)   | 0.0406(5)  | 0.4730(2)   |
| d | C(25) | 0.3744(2)   | 0.0193(4)  | 0.3282(2)   |
| d | C(26) | 0.4189(2)   | 0.0839(4)  | 0.3855(2)   |
| d | C(27) | 0.3947(3)   | 0.1448(5)  | 0.4293(2)   |



---

|    |       |             |            |             |
|----|-------|-------------|------------|-------------|
| d  | C(28) | 0.3278(3)   | 0.1423(5)  | 0.4173(3)   |
| d  | C(29) | 0.2824(3)   | 0.0797(5)  | 0.3601(3)   |
| d  | C(30) | 0.3057(2)   | 0.0180(4)  | 0.3155(2)   |
| d  | C(31) | 0.39300(19) | -0.2458(4) | 0.27158(19) |
| d  | C(32) | 0.4205(2)   | -0.3317(4) | 0.2386(2)   |
| d  | C(33) | 0.4190(3)   | -0.4742(5) | 0.2459(3)   |
| d  | C(34) | 0.3913(3)   | -0.5286(5) | 0.2878(3)   |
| d  | C(35) | 0.3624(3)   | -0.4454(5) | 0.3200(2)   |
| d  | C(36) | 0.3628(2)   | -0.3035(4) | 0.3123(2)   |
| d  | C(37) | 0.34262(19) | -0.0013(4) | 0.18740(19) |
| d  | C(38) | 0.3234(2)   | 0.1375(4)  | 0.1803(2)   |
| d  | C(39) | 0.2776(2)   | 0.1873(5)  | 0.1196(2)   |
| d  | C(40) | 0.2502(2)   | 0.1005(5)  | 0.0655(2)   |
| d  | C(41) | 0.2678(2)   | -0.0347(5) | 0.0714(2)   |
| d  | C(42) | 0.3139(2)   | -0.0866(4) | 0.1324(2)   |
| cR | H(2)  | 0.42210     | 0.27480    | 0.09700     |
| cR | H(5)  | 0.47380     | -0.17640   | 0.06440     |
| cR | H(6)  | 0.50940     | -0.08680   | 0.17230     |
| cR | H(8)  | 0.60950     | 0.08220    | 0.48070     |
| cR | H(9)  | 0.57370     | 0.23350    | 0.54220     |
| cR | H(10) | 0.55500     | 0.46090    | 0.51040     |
| cR | H(11) | 0.56460     | 0.53420    | 0.41390     |
| cR | H(12) | 0.60090     | 0.38470    | 0.35090     |
| cR | H(14) | 0.62460     | 0.08180    | 0.22350     |
| cR | H(15) | 0.68570     | 0.18280    | 0.16860     |
| cR | H(16) | 0.76830     | 0.34200    | 0.22220     |

---

|    |        |            |            |            |
|----|--------|------------|------------|------------|
| cR | H(17)  | 0.79380    | 0.39660    | 0.33400    |
| cR | H(18)  | 0.73350    | 0.29630    | 0.39040    |
| cR | H(20)  | 0.66970    | -0.19150   | 0.36110    |
| cR | H(21)  | 0.76610    | -0.31770   | 0.42570    |
| cR | H(22)  | 0.84910    | -0.22030   | 0.51920    |
| cR | H(23)  | 0.83760    | -0.00010   | 0.55050    |
| cR | H(24)  | 0.74430    | 0.13140    | 0.48520    |
| cR | H(26)  | 0.46530    | 0.08640    | 0.39470    |
| cR | H(27)  | 0.42500    | 0.18870    | 0.46800    |
| cR | H(28)  | 0.31250    | 0.18300    | 0.44780    |
| cR | H(29)  | 0.23610    | 0.07870    | 0.35140    |
| cR | H(30)  | 0.27490    | -0.02480   | 0.27670    |
| cR | H(32)  | 0.44040    | -0.29440   | 0.21100    |
| cR | H(33)  | 0.43670    | -0.53220   | 0.22240    |
| cR | H(34)  | 0.39230    | -0.62370   | 0.29440    |
| cR | H(35)  | 0.34240    | -0.48390   | 0.34730    |
| cR | H(36)  | 0.34300    | -0.24650   | 0.33420    |
| cR | H(38)  | 0.34180    | 0.19690    | 0.21720    |
| cR | H(39)  | 0.26520    | 0.28010    | 0.11530    |
| cR | H(40)  | 0.21920    | 0.13450    | 0.02430    |
| cR | H(41)  | 0.24880    | -0.09320   | 0.03420    |
| cR | H(42)  | 0.32550    | -0.17990   | 0.13610    |
| d  | >O(1)  | 0.4823(8)  | 0.552(3)   | 0.1199(13) |
| d  | >C(43) | 0.5951(11) | 0.580(2)   | 0.2006(12) |
| d  | >C(44) | 0.5413(8)  | 0.5266(14) | 0.1364(8)  |

---

|   |         |            |          |           |
|---|---------|------------|----------|-----------|
| d | >C(45)  | 0.5620(11) | 0.437(2) | 0.0913(9) |
| c | >H(43A) | 0.61560    | 0.66140  | 0.19110   |
| c | >H(43B) | 0.62940    | 0.51060  | 0.22010   |
| c | >H(43C) | 0.57480    | 0.60310  | 0.23190   |
| c | >H(45A) | 0.54500    | 0.34520  | 0.09100   |
| c | >H(45B) | 0.61090    | 0.43500  | 0.10780   |
| c | >H(45C) | 0.54340    | 0.47410  | 0.04620   |

Disordered Atoms with S.O.F < 0.5

Site Occupation Factor (= S.O.F / SSN)

|   |         |            |            |            |
|---|---------|------------|------------|------------|
| d | <O(1B)  | 0.4972(10) | 0.591(3)   | 0.1136(15) |
| d | <C(43B) | 0.5875(12) | 0.534(2)   | 0.2178(8)  |
| d | <C(44B) | 0.5544(9)  | 0.5512(15) | 0.1423(9)  |
| d | <C(45B) | 0.5955(13) | 0.516(3)   | 0.1022(11) |
| c | <H(43D) | 0.57490    | 0.60930    | 0.23930    |
| c | <H(43E) | 0.63620    | 0.53170    | 0.23210    |
| c | <H(43F) | 0.57250    | 0.44830    | 0.23020    |
| c | <H(45D) | 0.57590    | 0.56060    | 0.05870    |
| c | <H(45E) | 0.59540    | 0.41790    | 0.09610    |
| c | <H(45F) | 0.64150    | 0.54800    | 0.12590    |

NOTE: Atoms preceded by > \* or < indicate disordered positions (SOF : < 50%, 50%, > 50%)

Bond Lengths (Angstrom). - (Bonds are ordered on the first label, left to right and top to bottom) -  
su in last digit in ( ).

=====

---

|               |            |               |            |               |            |               |           |
|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|-----------|
| Pd(1) - Cl(1) | 2.3266(11) | Pd(1) - S(1)  | 2.2929(11) | Pd(1) - P(1)  | 2.3239(12) |               |           |
| Pd(1) - P(2)  | 2.3286(12) | S(1) - C(1)   | 1.752(4)   | P(1) - C(7)   | 1.810(4)   |               |           |
| P(1) - C(13)  | 1.820(4)   | P(1) - C(19)  | 1.824(4)   | P(2) - C(25)  | 1.823(4)   |               |           |
| P(2) - C(31)  | 1.813(4)   | P(2) - C(37)  | 1.822(4)   | F(1) - C(3)   | 1.349(6)   |               |           |
| F(2) - C(4)   | 1.364(7)   | C(1) - C(2)   | 1.390(6)   | C(1) - C(6)   | 1.378(6)   | C(2) - C(3)   | 1.377(6)  |
| C(3) - C(4)   | 1.342(10)  | C(4) - C(5)   | 1.340(9)   | C(5) - C(6)   | 1.383(7)   | C(7) - C(8)   | 1.389(6)  |
| C(7) - C(12)  | 1.376(6)   | C(8) - C(9)   | 1.370(8)   | C(9) - C(10)  | 1.360(10)  | C(10) - C(11) | 1.356(10) |
| C(11) - C(12) | 1.389(8)   | C(13) - C(14) | 1.376(6)   | C(13) - C(18) | 1.383(7)   | C(14) - C(15) | 1.374(8)  |
| C(15) - C(16) | 1.353(9)   | C(16) - C(17) | 1.375(8)   | C(17) - C(18) | 1.379(9)   | C(19) - C(20) | 1.379(6)  |
| C(19) - C(24) | 1.385(6)   | C(20) - C(21) | 1.389(8)   | C(21) - C(22) | 1.365(9)   | C(22) - C(23) | 1.351(9)  |
| C(23) - C(24) | 1.381(8)   | C(25) - C(26) | 1.372(6)   | C(25) - C(30) | 1.381(6)   | C(26) - C(27) | 1.374(7)  |
| C(27) - C(28) | 1.347(10)  | C(28) - C(29) | 1.369(8)   | C(29) - C(30) | 1.380(7)   | C(31) - C(32) | 1.367(6)  |
| C(31) - C(36) | 1.394(6)   | C(32) - C(33) | 1.389(6)   | C(33) - C(34) | 1.365(9)   | C(34) - C(35) | 1.359(8)  |
| C(35) - C(36) | 1.383(6)   | C(37) - C(38) | 1.394(6)   | C(37) - C(42) | 1.371(5)   | C(38) - C(39) | 1.371(6)  |
| C(39) - C(40) | 1.364(6)   | C(40) - C(41) | 1.352(7)   | C(41) - C(42) | 1.385(6)   |               |           |
| C(2) - H(2)   | 0.93       | C(5) - H(5)   | 0.93       | C(6) - H(6)   | 0.93       | C(8) - H(8)   | 0.93      |
| C(9) - H(9)   | 0.93       | C(10) - H(10) | 0.93       | C(11) - H(11) | 0.93       | C(12) - H(12) | 0.93      |
| C(14) - H(14) | 0.93       | C(15) - H(15) | 0.93       | C(16) - H(16) | 0.93       | C(17) - H(17) | 0.93      |
| C(18) - H(18) | 0.93       | C(20) - H(20) | 0.93       | C(21) - H(21) | 0.93       | C(22) - H(22) | 0.93      |
| C(23) - H(23) | 0.93       | C(24) - H(24) | 0.93       | C(26) - H(26) | 0.93       | C(27) - H(27) | 0.93      |
| C(28) - H(28) | 0.93       | C(29) - H(29) | 0.93       | C(30) - H(30) | 0.93       | C(32) - H(32) | 0.93      |
| C(33) - H(33) | 0.93       | C(34) - H(34) | 0.93       | C(35) - H(35) | 0.93       | C(36) - H(36) | 0.93      |
| C(38) - H(38) | 0.93       | C(39) - H(39) | 0.93       | C(40) - H(40) | 0.93       | C(41) - H(41) | 0.93      |
| C(42) - H(42) | 0.93       |               |            |               |            |               |           |

Bond/Valence Angles (Degrees) - (Angles are ordered on the middle label, left to right and top to bottom) - su in last digit in ( ).

```

=====
Cl(1) - Pd(1) - S(1)  175.29(4)  Cl(1) - Pd(1) - P(1)  91.00(4)  Cl(1) - Pd(1) - P(2)  87.73(4)
S(1) - Pd(1) - P(1)  88.67(4)  S(1) - Pd(1) - P(2)  91.35(4)  P(1) - Pd(1) - P(2)  164.66(4)
Pd(1) - S(1) - C(1)  106.18(16)  Pd(1) - P(1) - C(7)  99.58(14)  Pd(1) - P(1) - C(13)  122.37(14)
Pd(1) - P(1) - C(19)  120.23(14)  C(7) - P(1) - C(13)  106.97(19)  C(7) - P(1) - C(19)  106.11(18)
C(13) - P(1) - C(19)  100.2(2)  Pd(1) - P(2) - C(25)  107.62(14)  Pd(1) - P(2) - C(31)  111.55(15)
Pd(1) - P(2) - C(37)  120.47(14)  C(25) - P(2) - C(31)  107.51(19)  C(25) - P(2) - C(37)  102.21(19)
C(31) - P(2) - C(37)  106.51(18)  S(1) - C(1) - C(2)  117.9(4)  S(1) - C(1) - C(6)  124.7(3)
C(2) - C(1) - C(6)  117.3(4)  C(1) - C(2) - C(3)  118.6(5)  F(1) - C(3) - C(2)  118.4(6)
F(1) - C(3) - C(4)  119.3(5)  C(2) - C(3) - C(4)  122.3(5)  F(2) - C(4) - C(3)  118.5(5)
F(2) - C(4) - C(5)  120.8(6)  C(3) - C(4) - C(5)  120.7(5)  C(4) - C(5) - C(6)  118.4(5)
C(1) - C(6) - C(5)  122.6(4)  P(1) - C(7) - C(8)  118.6(3)  P(1) - C(7) - C(12)  122.0(3)
C(8) - C(7) - C(12)  118.8(4)  C(7) - C(8) - C(9)  121.0(5)  C(8) - C(9) - C(10)  119.8(6)
C(9) - C(10) - C(11)  120.2(7)  C(10) - C(11) - C(12)  121.1(6)  C(7) - C(12) - C(11)  119.2(4)
P(1) - C(13) - C(14)  120.4(3)  P(1) - C(13) - C(18)  120.4(3)  C(14) - C(13) - C(18)  119.2(4)
C(13) - C(14) - C(15)  120.2(4)  C(14) - C(15) - C(16)  120.8(5)  C(15) - C(16) - C(17)  119.7(6)
C(16) - C(17) - C(18)  120.3(6)  C(13) - C(18) - C(17)  119.8(4)  P(1) - C(19) - C(20)  119.0(3)
P(1) - C(19) - C(24)  121.2(3)  C(20) - C(19) - C(24)  119.5(4)  C(19) - C(20) - C(21)  119.4(4)
C(20) - C(21) - C(22)  120.2(5)  C(21) - C(22) - C(23)  120.7(6)  C(22) - C(23) - C(24)  120.3(6)
C(19) - C(24) - C(23)  119.9(5)  P(2) - C(25) - C(26)  120.7(4)  P(2) - C(25) - C(30)  120.4(3)
C(26) - C(25) - C(30)  118.9(4)  C(25) - C(26) - C(27)  119.8(4)  C(26) - C(27) - C(28)  121.3(4)
C(27) - C(28) - C(29)  119.9(6)  C(28) - C(29) - C(30)  119.7(6)  C(25) - C(30) - C(29)  120.4(4)
P(2) - C(31) - C(32)  119.2(3)  P(2) - C(31) - C(36)  121.5(3)  C(32) - C(31) - C(36)  119.0(4)
C(31) - C(32) - C(33)  120.7(4)  C(32) - C(33) - C(34)  119.5(5)  C(33) - C(34) - C(35)  120.8(5)

```

---

|                       |          |                       |          |                       |          |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| C(34) - C(35) - C(36) | 120.0(5) | C(31) - C(36) - C(35) | 119.9(4) | P(2) - C(37) - C(38)  | 118.7(3) |
| P(2) - C(37) - C(42)  | 123.1(3) | C(38) - C(37) - C(42) | 118.3(4) | C(37) - C(38) - C(39) | 120.7(4) |
| C(38) - C(39) - C(40) | 119.9(4) | C(39) - C(40) - C(41) | 120.4(4) | C(40) - C(41) - C(42) | 120.4(4) |
| C(37) - C(42) - C(41) | 120.4(4) |                       |          |                       |          |
| C(1) - C(2) - H(2)    | 121      | C(3) - C(2) - H(2)    | 121      | C(4) - C(5) - H(5)    | 121      |
| C(6) - C(5) - H(5)    | 121      | C(1) - C(6) - H(6)    | 119      | C(5) - C(6) - H(6)    | 119      |
| C(7) - C(8) - H(8)    | 119      | C(9) - C(8) - H(8)    | 120      | C(8) - C(9) - H(9)    | 120      |
| C(10) - C(9) - H(9)   | 120      | C(9) - C(10) - H(10)  | 120      | C(11) - C(10) - H(10) | 120      |
| C(10) - C(11) - H(11) | 120      | C(12) - C(11) - H(11) | 119      | C(7) - C(12) - H(12)  | 120      |
| C(11) - C(12) - H(12) | 120      | C(13) - C(14) - H(14) | 120      | C(15) - C(14) - H(14) | 120      |
| C(14) - C(15) - H(15) | 120      | C(16) - C(15) - H(15) | 120      | C(15) - C(16) - H(16) | 120      |
| C(17) - C(16) - H(16) | 120      | C(16) - C(17) - H(17) | 120      | C(18) - C(17) - H(17) | 120      |
| C(13) - C(18) - H(18) | 120      | C(17) - C(18) - H(18) | 120      | C(19) - C(20) - H(20) | 120      |
| C(21) - C(20) - H(20) | 120      | C(20) - C(21) - H(21) | 120      | C(22) - C(21) - H(21) | 120      |
| C(21) - C(22) - H(22) | 120      | C(23) - C(22) - H(22) | 120      | C(22) - C(23) - H(23) | 120      |
| C(24) - C(23) - H(23) | 120      | C(19) - C(24) - H(24) | 120      | C(23) - C(24) - H(24) | 120      |
| C(25) - C(26) - H(26) | 120      | C(27) - C(26) - H(26) | 120      | C(26) - C(27) - H(27) | 120      |
| C(28) - C(27) - H(27) | 119      | C(27) - C(28) - H(28) | 120      | C(29) - C(28) - H(28) | 120      |
| C(28) - C(29) - H(29) | 120      | C(30) - C(29) - H(29) | 120      | C(25) - C(30) - H(30) | 120      |
| C(29) - C(30) - H(30) | 120      | C(31) - C(32) - H(32) | 120      | C(33) - C(32) - H(32) | 120      |
| C(32) - C(33) - H(33) | 120      | C(34) - C(33) - H(33) | 120      | C(33) - C(34) - H(34) | 120      |
| C(35) - C(34) - H(34) | 120      | C(34) - C(35) - H(35) | 120      | C(36) - C(35) - H(35) | 120      |
| C(31) - C(36) - H(36) | 120      | C(35) - C(36) - H(36) | 120      | C(37) - C(38) - H(38) | 120      |
| C(39) - C(38) - H(38) | 120      | C(38) - C(39) - H(39) | 120      | C(40) - C(39) - H(39) | 120      |
| C(39) - C(40) - H(40) | 120      | C(41) - C(40) - H(40) | 120      | C(40) - C(41) - H(41) | 120      |
| C(42) - C(41) - H(41) | 120      | C(37) - C(42) - H(42) | 120      | C(41) - C(42) - H(42) | 120      |

---

## Compuesto VI

Crystal Data and Details of the Structure Determination for: 080MMD11 P -1 R = 0.03

### Crystal Data

|                          |                                     |
|--------------------------|-------------------------------------|
| Formula                  | C60 H46 F4 P2 Pd2 S4                |
| Formula Weight           | 1245.95                             |
| Crystal System           | Triclinic                           |
| Space group              | P-1 (No. 2)                         |
| a, b, c [Angstrom]       | 10.1894(11) 11.0343(12) 13.6476(15) |
| alpha, beta, gamma [deg] | 70.478(2) 81.882(2) 68.022(1)       |
| V [Ang**3]               | 1340.9(3)                           |
| Z                        | 1                                   |
| D(calc) [g/cm**3]        | 1.543                               |
| Mu(MoKa) [ /mm ]         | 0.939                               |
| F(000)                   | 628                                 |
| Crystal Size [mm]        | 0.15 x 0.22 x 0.29                  |

### Data Collection

|                      |              |
|----------------------|--------------|
| Temperature (K)      | 298          |
| Radiation [Angstrom] | MoKa 0.71073 |
| Theta Min-Max [Deg]  | 1.6, 25.4    |

---

|                                  |                             |
|----------------------------------|-----------------------------|
| Dataset                          | -12: 12 ; -13: 13 ; -16: 16 |
| Tot., Uniq. Data, R(int)         | 12421, 4930, 0.021          |
| Observed data [I > 2.0 sigma(I)] | 4359                        |

Refinement

|  |                      |
|--|----------------------|
| Nref, Npar   | 4930, 325            |
| R, wR2, S  | 0.0291, 0.0711, 1.06 |
| $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0371P)^2 + 0.2446P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ |                      |
| Max. and Av. Shift/Error   | 0.00, 0.00           |
| Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang <sup>3</sup> ]                                  | -0.22, 0.52          |

Coordinates of Unique Residue(s) Identified. Standard Deviations in the Last Digit are in Parentheses.

FLAGS : d = determined, c = calculated, R = riding G = group

---

Atom Types : C H F P Pd S

Cov.Rad(Ang): 0.68 0.35 0.64 1.05 1.50 1.04

Atom Volume : 13.87 5.08 11.17 29.50 35.00 25.20

Atom Number : 6 1 9 15 46 16

Atom Weight : 12.010 1.008 19.00 30.97 106.40 32.07

Scat.Fact.f0: 5.999 1.000 8.999 14.999 46.001 16.000

Scat.Fact.f': 0.003 0.000 0.017 0.102 -0.999 0.125

Scat.Fact.f'': 0.002 0.000 0.010 0.094 1.007 0.123

Mu/Rho(MoKa): 0.58 0.37 1.63 7.97 24.68 9.99

Elem. Type : -- -- HL -- TR --



---

Flags Label      Fractional Coordinates (x,y,z)

---

d Pd(1) -0.00085(2) 0.52759(2) 0.36670(1)  
d S(1) 0.13247(6) 0.54950(6) 0.48275(4)  
d S(2) -0.14534(7) 0.51129(7) 0.25744(5)  
d P(1) 0.11471(6) 0.59947(6) 0.21638(5)  
d F(1) 0.6597(2) 0.0738(2) 0.51845(18)  
d F(2) -0.1032(3) -0.0609(2) 0.3501(2)  
d C(1) 0.2894(3) 0.4024(3) 0.49194(18)  
d C(2) 0.2902(3) 0.2706(3) 0.5353(2)  
d C(3) 0.4142(3) 0.1600(3) 0.5440(2)  
d C(4) 0.5370(3) 0.1843(4) 0.5075(3)  
d C(5) 0.5411(3) 0.3125(4) 0.4627(2)  
d C(6) 0.4162(3) 0.4237(3) 0.4545(2)  
d C(7) -0.1223(3) 0.3374(3) 0.2857(2)  
d C(8) -0.0155(3) 0.2279(3) 0.3464(2)  
d C(9) -0.0083(4) 0.0950(3) 0.3666(3)  
d C(10) -0.1063(4) 0.0709(4) 0.3268(3)  
d C(11) -0.2099(4) 0.1730(4) 0.2641(3)  
d C(12) -0.2178(3) 0.3069(3) 0.2425(3)  
d C(13) -0.0054(3) 0.7439(3) 0.12200(19)  
d C(14) -0.1356(3) 0.8178(3) 0.1560(2)  
d C(15) -0.2259(3) 0.9329(3) 0.0880(2)  
d C(16) -0.1879(3) 0.9752(3) -0.0141(2)  
d C(17) -0.0593(3) 0.9044(3) -0.0495(2)  
d C(18) 0.0333(3) 0.7901(3) 0.0182(2)

---

|    |       |           |           |             |
|----|-------|-----------|-----------|-------------|
| d  | C(19) | 0.2529(3) | 0.6656(3) | 0.22004(18) |
| d  | C(20) | 0.3854(3) | 0.6233(3) | 0.1748(2)   |
| d  | C(21) | 0.4837(3) | 0.6813(4) | 0.1805(3)   |
| d  | C(22) | 0.4517(4) | 0.7760(4) | 0.2303(3)   |
| d  | C(23) | 0.3190(3) | 0.8215(3) | 0.2735(2)   |
| d  | C(24) | 0.2205(3) | 0.7652(3) | 0.26911(19) |
| d  | C(25) | 0.2019(3) | 0.4558(3) | 0.16523(19) |
| d  | C(26) | 0.1676(3) | 0.4480(3) | 0.0735(2)   |
| d  | C(27) | 0.2351(3) | 0.3311(4) | 0.0443(3)   |
| d  | C(28) | 0.3347(4) | 0.2204(4) | 0.1062(3)   |
| d  | C(29) | 0.3696(4) | 0.2261(3) | 0.1979(3)   |
| d  | C(30) | 0.3035(3) | 0.3420(3) | 0.2276(2)   |
|    |       |           |           |             |
| cR | H(2)  | 0.20570   | 0.25580   | 0.55920     |
| cR | H(3)  | 0.41460   | 0.07080   | 0.57400     |
| cR | H(5)  | 0.62620   | 0.32550   | 0.43790     |
| cR | H(6)  | 0.41690   | 0.51250   | 0.42410     |
| cR | H(8)  | 0.05210   | 0.24490   | 0.37380     |
| cR | H(9)  | 0.06350   | 0.02240   | 0.40740     |
| cR | H(11) | -0.27460  | 0.15310   | 0.23610     |
| cR | H(12) | -0.28750  | 0.37760   | 0.19870     |
| cR | H(14) | -0.16260  | 0.78950   | 0.22550     |
| cR | H(15) | -0.31310  | 0.98200   | 0.11190     |
| cR | H(16) | -0.24960  | 1.05240   | -0.05980    |
| cR | H(17) | -0.03410  | 0.93320   | -0.11930    |
| cR | H(18) | 0.12190   | 0.74400   | -0.00590    |

---

|    |        |             |            |             |
|----|--------|-------------|------------|-------------|
| cR | H(20)  | 0.40900     | 0.55710    | 0.14100     |
| cR | H(21)  | 0.57270     | 0.65420    | 0.14930     |
| cR | H(22)  | 0.51980     | 0.81080    | 0.23560     |
| cR | H(23)  | 0.29590     | 0.88960    | 0.30530     |
| cR | H(24)  | 0.13130     | 0.79440    | 0.29950     |
| cR | H(26)  | 0.09860     | 0.52220    | 0.03120     |
| cR | H(27)  | 0.21250     | 0.32760    | -0.01820    |
| cR | H(28)  | 0.37880     | 0.14130    | 0.08650     |
| cR | H(29)  | 0.43820     | 0.15110    | 0.23980     |
| cR | H(30)  | 0.32700     | 0.34470    | 0.29010     |
| d  | Pd(1)a | 0.00085(2)  | 0.47241(2) | 0.63330(1)  |
| d  | S(1)a  | -0.13247(6) | 0.45050(6) | 0.51725(4)  |
| d  | S(2)a  | 0.14534(7)  | 0.48871(7) | 0.74256(5)  |
| d  | P(1)a  | -0.11471(6) | 0.40053(6) | 0.78362(5)  |
| d  | F(1)a  | -0.6597(2)  | 0.9262(2)  | 0.48155(18) |
| d  | F(2)a  | 0.1032(3)   | 1.0609(2)  | 0.6499(2)   |
| d  | C(1)a  | -0.2894(3)  | 0.5976(3)  | 0.50806(18) |
| d  | C(2)a  | -0.2902(3)  | 0.7294(3)  | 0.4647(2)   |
| d  | C(3)a  | -0.4142(3)  | 0.8400(3)  | 0.4560(2)   |
| d  | C(4)a  | -0.5370(3)  | 0.8157(4)  | 0.4925(3)   |
| d  | C(5)a  | -0.5411(3)  | 0.6875(4)  | 0.5373(2)   |
| d  | C(6)a  | -0.4162(3)  | 0.5763(3)  | 0.5455(2)   |
| d  | C(7)a  | 0.1223(3)   | 0.6626(3)  | 0.7143(2)   |
| d  | C(8)a  | 0.0155(3)   | 0.7721(3)  | 0.6536(2)   |
| d  | C(9)a  | 0.0083(4)   | 0.9050(3)  | 0.6334(3)   |
| d  | C(10)a | 0.1063(4)   | 0.9291(4)  | 0.6732(3)   |

---

|    |        |            |           |             |
|----|--------|------------|-----------|-------------|
| d  | C(11)a | 0.2099(4)  | 0.8270(4) | 0.7359(3)   |
| d  | C(12)a | 0.2178(3)  | 0.6931(3) | 0.7575(3)   |
| d  | C(13)a | 0.0054(3)  | 0.2561(3) | 0.87800(19) |
| d  | C(14)a | 0.1356(3)  | 0.1822(3) | 0.8440(2)   |
| d  | C(15)a | 0.2259(3)  | 0.0671(3) | 0.9120(2)   |
| d  | C(16)a | 0.1879(3)  | 0.0248(3) | 1.0141(2)   |
| d  | C(17)a | 0.0593(3)  | 0.0956(3) | 1.0495(2)   |
| d  | C(18)a | -0.0333(3) | 0.2099(3) | 0.9818(2)   |
| d  | C(19)a | -0.2529(3) | 0.3344(3) | 0.77996(18) |
| d  | C(20)a | -0.3854(3) | 0.3767(3) | 0.8252(2)   |
| d  | C(21)a | -0.4837(3) | 0.3187(4) | 0.8195(3)   |
| d  | C(22)a | -0.4517(4) | 0.2240(4) | 0.7697(3)   |
| d  | C(23)a | -0.3190(3) | 0.1785(3) | 0.7265(2)   |
| d  | C(24)a | -0.2205(3) | 0.2348(3) | 0.73089(19) |
| d  | C(25)a | -0.2019(3) | 0.5442(3) | 0.83477(19) |
| d  | C(26)a | -0.1676(3) | 0.5520(3) | 0.9265(2)   |
| d  | C(27)a | -0.2351(3) | 0.6689(4) | 0.9557(3)   |
| d  | C(28)a | -0.3347(4) | 0.7796(4) | 0.8938(3)   |
| d  | C(29)a | -0.3696(4) | 0.7739(3) | 0.8021(3)   |
| d  | C(30)a | -0.3035(3) | 0.6580(3) | 0.7724(2)   |
| cR | H(2)a  | -0.20570   | 0.74420   | 0.44080     |
| cR | H(3)a  | -0.41460   | 0.92920   | 0.42600     |
| cR | H(5)a  | -0.62620   | 0.67450   | 0.56210     |
| cR | H(6)a  | -0.41690   | 0.48750   | 0.57590     |
| cR | H(8)a  | -0.05210   | 0.75510   | 0.62620     |
| cR | H(9)a  | -0.06350   | 0.97760   | 0.59260     |

---

|    |        |          |          |         |
|----|--------|----------|----------|---------|
| cR | H(11)a | 0.27460  | 0.84690  | 0.76390 |
| cR | H(12)a | 0.28750  | 0.62240  | 0.80130 |
| cR | H(14)a | 0.16260  | 0.21050  | 0.77450 |
| cR | H(15)a | 0.31310  | 0.01800  | 0.88810 |
| cR | H(16)a | 0.24960  | -0.05240 | 1.05980 |
| cR | H(17)a | 0.03410  | 0.06680  | 1.11930 |
| cR | H(18)a | -0.12190 | 0.25600  | 1.00590 |
| cR | H(20)a | -0.40900 | 0.44290  | 0.85900 |
| cR | H(21)a | -0.57270 | 0.34580  | 0.85070 |
| cR | H(22)a | -0.51980 | 0.18920  | 0.76440 |
| cR | H(23)a | -0.29590 | 0.11040  | 0.69470 |
| cR | H(24)a | -0.13130 | 0.20560  | 0.70050 |
| cR | H(26)a | -0.09860 | 0.47780  | 0.96880 |
| cR | H(27)a | -0.21250 | 0.67240  | 1.01820 |
| cR | H(28)a | -0.37880 | 0.85870  | 0.91350 |
| cR | H(29)a | -0.43820 | 0.84890  | 0.76020 |
| cR | H(30)a | -0.32700 | 0.65530  | 0.70990 |

Bond Lengths (Angstrom). - (Bonds are ordered on the first label, left to right and top to bottom) - su in last digit in ( ).

=====

|              |           |              |           |              |           |               |           |
|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|-----------|---------------|-----------|
| Pd(1) - S(1) | 2.3498(7) | Pd(1) - S(2) | 2.3283(8) | Pd(1) - P(1) | 2.2701(7) | Pd(1) - S(1)a | 2.3773(7) |
| S(1) - C(1)  | 1.785(3)  | S(2) - C(7)  | 1.755(3)  | P(1) - C(13) | 1.819(3)  | P(1) - C(19)  | 1.825(3)  |
| P(1) - C(25) | 1.817(3)  | F(1) - C(4)  | 1.365(5)  | F(2) - C(10) | 1.370(5)  | C(1) - C(2)   | 1.372(4)  |
| C(1) - C(6)  | 1.395(5)  | C(2) - C(3)  | 1.375(5)  | C(3) - C(4)  | 1.368(5)  | C(4) - C(5)   | 1.355(6)  |
| C(5) - C(6)  | 1.385(5)  | C(7) - C(8)  | 1.390(4)  | C(7) - C(12) | 1.396(5)  | C(8) - C(9)   | 1.374(5)  |

|               |          |               |          |               |          |               |          |
|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|
| C(9) - C(10)  | 1.346(6) | C(10) - C(11) | 1.355(6) | C(11) - C(12) | 1.380(5) | C(13) - C(14) | 1.382(5) |
| C(13) - C(18) | 1.390(4) | C(14) - C(15) | 1.378(4) | C(15) - C(16) | 1.363(4) | C(16) - C(17) | 1.367(5) |
| C(17) - C(18) | 1.383(4) | C(19) - C(20) | 1.381(4) | C(19) - C(24) | 1.387(4) | C(20) - C(21) | 1.398(5) |
| C(21) - C(22) | 1.348(6) | C(22) - C(23) | 1.376(5) | C(23) - C(24) | 1.380(5) | C(25) - C(26) | 1.384(4) |
| C(25) - C(30) | 1.391(4) | C(26) - C(27) | 1.378(5) | C(27) - C(28) | 1.364(6) | C(28) - C(29) | 1.375(6) |
| C(29) - C(30) | 1.370(5) |               |          |               |          |               |          |
| C(2) - H(2)   | 0.93     | C(3) - H(3)   | 0.93     | C(5) - H(5)   | 0.93     | C(6) - H(6)   | 0.93     |
| C(8) - H(8)   | 0.93     | C(9) - H(9)   | 0.93     | C(11) - H(11) | 0.93     | C(12) - H(12) | 0.93     |
| C(14) - H(14) | 0.93     | C(15) - H(15) | 0.93     | C(16) - H(16) | 0.93     | C(17) - H(17) | 0.93     |
| C(18) - H(18) | 0.93     | C(20) - H(20) | 0.93     | C(21) - H(21) | 0.93     | C(22) - H(22) | 0.93     |
| C(23) - H(23) | 0.93     | C(24) - H(24) | 0.93     | C(26) - H(26) | 0.93     | C(27) - H(27) | 0.93     |
| C(28) - H(28) | 0.93     | C(29) - H(29) | 0.93     | C(30) - H(30) | 0.93     |               |          |

Bond/Valence Angles (Degrees) - (Angles are ordered on the middle label, left to right and top to bottom) - su in last digit in ( ).

=====

|                      |            |                       |            |                      |            |
|----------------------|------------|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| S(1) - Pd(1) - S(2)  | 176.49(3)  | S(1) - Pd(1) - P(1)   | 98.89(2)   | S(1) - Pd(1) - S(1)a | 85.04(2)   |
| S(2) - Pd(1) - P(1)  | 83.77(2)   | S(2) - Pd(1) - S(1)a  | 92.29(2)   | P(1) - Pd(1) - S(1)a | 176.07(2)  |
| Pd(1) - S(1) - C(1)  | 101.42(10) | Pd(1) - S(1) - Pd(1)a | 94.96(2)   | C(1) - S(1) - Pd(1)a | 102.39(9)  |
| Pd(1) - S(2) - C(7)  | 108.10(10) | Pd(1) - P(1) - C(13)  | 111.46(10) | Pd(1) - P(1) - C(19) | 118.66(8)  |
| Pd(1) - P(1) - C(25) | 108.58(9)  | C(13) - P(1) - C(19)  | 101.66(14) | C(13) - P(1) - C(25) | 111.08(13) |
| C(19) - P(1) - C(25) | 105.08(15) | S(1) - C(1) - C(2)    | 122.7(3)   | S(1) - C(1) - C(6)   | 118.1(2)   |
| C(2) - C(1) - C(6)   | 119.2(3)   | C(1) - C(2) - C(3)    | 121.0(3)   | C(2) - C(3) - C(4)   | 118.4(3)   |
| F(1) - C(4) - C(3)   | 117.9(3)   | F(1) - C(4) - C(5)    | 119.4(3)   | C(3) - C(4) - C(5)   | 122.7(4)   |
| C(4) - C(5) - C(6)   | 118.7(3)   | C(1) - C(6) - C(5)    | 119.9(3)   | S(2) - C(7) - C(8)   | 125.2(3)   |
| S(2) - C(7) - C(12)  | 117.3(2)   | C(8) - C(7) - C(12)   | 117.6(3)   | C(7) - C(8) - C(9)   | 121.0(3)   |

---

|                       |            |                       |          |                       |          |
|-----------------------|------------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| C(8) - C(9) - C(10)   | 119.3(4)   | F(2) - C(10) - C(9)   | 119.6(4) | F(2) - C(10) - C(11)  | 118.0(4) |
| C(9) - C(10) - C(11)  | 122.4(4)   | C(10) - C(11) - C(12) | 118.9(4) | C(7) - C(12) - C(11)  | 120.7(3) |
| P(1) - C(13) - C(14)  | 118.98(19) | P(1) - C(13) - C(18)  | 122.4(2) | C(14) - C(13) - C(18) | 118.4(3) |
| C(13) - C(14) - C(15) | 120.7(2)   | C(14) - C(15) - C(16) | 120.3(3) | C(15) - C(16) - C(17) | 120.2(3) |
| C(16) - C(17) - C(18) | 120.2(3)   | C(13) - C(18) - C(17) | 120.3(3) | P(1) - C(19) - C(20)  | 123.2(2) |
| P(1) - C(19) - C(24)  | 117.6(2)   | C(20) - C(19) - C(24) | 119.2(3) | C(19) - C(20) - C(21) | 119.1(3) |
| C(20) - C(21) - C(22) | 121.1(4)   | C(21) - C(22) - C(23) | 120.4(4) | C(22) - C(23) - C(24) | 119.4(3) |
| C(19) - C(24) - C(23) | 120.8(3)   | P(1) - C(25) - C(26)  | 124.9(2) | P(1) - C(25) - C(30)  | 116.6(2) |
| C(26) - C(25) - C(30) | 118.3(3)   | C(25) - C(26) - C(27) | 120.4(3) | C(26) - C(27) - C(28) | 120.6(3) |
| C(27) - C(28) - C(29) | 119.8(4)   | C(28) - C(29) - C(30) | 120.2(3) | C(25) - C(30) - C(29) | 120.7(3) |
| C(1) - C(2) - H(2)    | 120        | C(3) - C(2) - H(2)    | 119      | C(2) - C(3) - H(3)    | 121      |
| C(4) - C(3) - H(3)    | 121        | C(4) - C(5) - H(5)    | 121      | C(6) - C(5) - H(5)    | 121      |
| C(1) - C(6) - H(6)    | 120        | C(5) - C(6) - H(6)    | 120      | C(7) - C(8) - H(8)    | 119      |
| C(9) - C(8) - H(8)    | 120        | C(8) - C(9) - H(9)    | 120      | C(10) - C(9) - H(9)   | 120      |
| C(10) - C(11) - H(11) | 121        | C(12) - C(11) - H(11) | 121      | C(7) - C(12) - H(12)  | 120      |
| C(11) - C(12) - H(12) | 120        | C(13) - C(14) - H(14) | 120      | C(15) - C(14) - H(14) | 120      |
| C(14) - C(15) - H(15) | 120        | C(16) - C(15) - H(15) | 120      | C(15) - C(16) - H(16) | 120      |
| C(17) - C(16) - H(16) | 120        | C(16) - C(17) - H(17) | 120      | C(18) - C(17) - H(17) | 120      |
| C(13) - C(18) - H(18) | 120        | C(17) - C(18) - H(18) | 120      | C(19) - C(20) - H(20) | 121      |
| C(21) - C(20) - H(20) | 120        | C(20) - C(21) - H(21) | 119      | C(22) - C(21) - H(21) | 119      |
| C(21) - C(22) - H(22) | 120        | C(23) - C(22) - H(22) | 120      | C(22) - C(23) - H(23) | 120      |
| C(24) - C(23) - H(23) | 120        | C(19) - C(24) - H(24) | 120      | C(23) - C(24) - H(24) | 120      |
| C(25) - C(26) - H(26) | 120        | C(27) - C(26) - H(26) | 120      | C(26) - C(27) - H(27) | 120      |
| C(28) - C(27) - H(27) | 120        | C(27) - C(28) - H(28) | 120      | C(29) - C(28) - H(28) | 120      |
| C(28) - C(29) - H(29) | 120        | C(30) - C(29) - H(29) | 120      | C(25) - C(30) - H(30) | 120      |
| C(29) - C(30) - H(30) | 120        |                       |          |                       |          |