



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

ESTUDIO DE INTERACCIONES C–H•••M EN COMPLEJOS DE
Pd(II) DERIVADOS DE SISTEMAS
PERAZUFRADOS-PERFLUORADOS.

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:
OSCAR MUÑOZ GRANADOS

DIRECTOR:
Dr. SIMPLICIO GONZÁLEZ MONTIEL



MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO, JUNIO 2017



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Área Académica de Química
Chemistry Department

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Oscar Muñoz Granados**, quien presenta el trabajo de titulación "**Estudio de interacciones C-H[•]-M en complejos de Pd(II) derivados de sistemas perazufrados-perfluorados**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dr. José Roberto Villagómez Ibarra

PRIMER VOCAL: Dr. Simplicio González Montiel

SEGUNDO VOCAL: Dra. Noemí Andrade López

TERCER VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda

SECRETARIO: Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides

PRIMER SUPLENTE: Dra. Susana Rojas Lima

SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 18 de mayo de 2017

Dra. Myriam Meléndez Rodríguez
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



PROMOTORSE



www.uaeh.edu.mx



El presente trabajo de investigación, se realizó bajo la dirección del Dr. Simplicio González Montiel, en el laboratorio de Química Inorgánica del Área Académica de Química, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Este trabajo se realizó bajo el financiamiento de la beca CONACyT para el proyecto “Ensamblamiento supramolecular de elementos del grupo 10 mediante el empleo de ligantes perazufrados con grupos tioéter, tiolato, mercaptoperimidinas y tiolatos perfluorados”, referencia de proyecto CB-2011/167873, con numero de becario: 24459.

DEDICATORIA:

Dedico el trabajo de esta tesis a todas las personas que estuvieron involucradas, ya sea brindándome todo su apoyo o simplemente no interfiriendo.

Agradecimientos:

A mis padres, Oscar y Angela, por todo su apoyo, esfuerzo y motivación.

A mi hermana, que, aunque no convivamos, la quiero y aprecio.

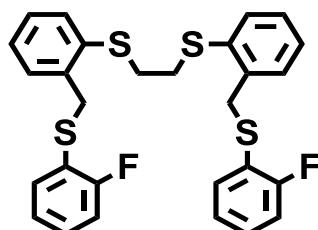
A mis profesores y amigos, que me brindaron la motivación para seguir adelante.

A todas las personas maravillosas que eh conocido a lo largo de mi vida, por hacer cada día más brillante e interesante.

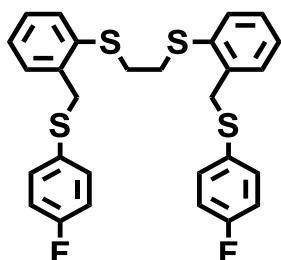
Gracias a Aláh por siempre guiarme hasta donde deseo llegar; que, con su ayuda y amor, llegare aún más lejos.

Resumen

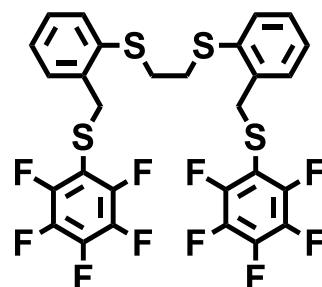
En el presente trabajo se describe la síntesis, caracterización de ligantes perazufrados-perfluorados (**1 – 3**) y su capacidad coordinante hacia Pd(II), lo que dio como resultado la formación de los complejos (**4 – 6**). La caracterización estructural en estado sólido de los complejos de Pd(II) se realizó mediante estudios de difracción de Rayos X de monocrystal.



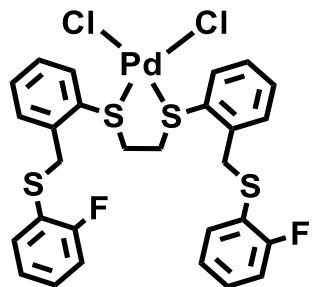
1



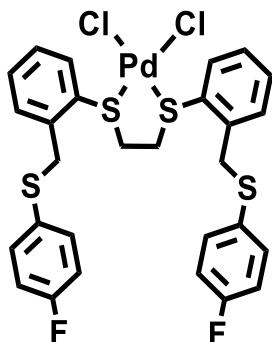
2



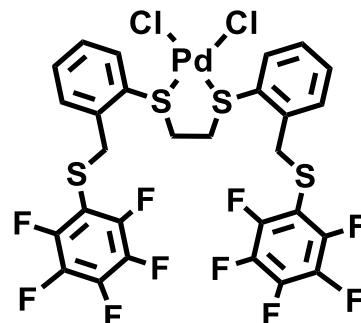
3



4



5



6

ÍNDICE

Abreviaturas	3
1 Antecedentes.....	4
1.1 La ingeniería de cristales.....	4
1.1.1 Interacciones de puente de hidrógeno.....	4
1.1.2 Interacciones del tipo $\pi\cdots\pi$	6
1.1.3 Interacciones C–H··· π	7
1.1.4 Interacciones halógeno··· π	8
1.1.5 Interacciones anión··· π	9
1.2 Interacciones agósticas y anagósticas.....	10
1.2.1 Las interacciones del tipo D–H···M	11
1.3 Ligantes de tipo Ph–D–CH ₂ –CH ₂ –D'–Ph	12
Justificación.....	14
Hipótesis.....	14
Objetivos.....	15
Objetivo general.....	15
Objetivos específicos:.....	15
2 Parte experimental.....	16
2.1 Síntesis de los ligantes perfluorados-perazufrados 1 – 3	16
2.1.1 Compuesto 1	16
2.1.2 Compuesto 2	16
2.1.3 Compuesto 3	17
2.2 Síntesis de los complejos de Pd(II) 4 – 6	17
2.2.1 Compuesto 4	17
2.2.2 Compuesto 5	18
2.2.3 Compuesto 6	18
3 Discusión de Resultados.....	19
3.1 Síntesis ligantes perazufrados-perfluorados (1 – 3) y sus complejos de Pd(II) (4 – 6).....	19
3.2 Caracterización estructural de los compuestos 1 – 6	19
3.2.1 Caracterización estructural de los compuestos 1 – 6 por espectroscopia vibracional.....	20
3.2.2 Caracterización estructural de los compuestos 1 – 3 por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	21

3.2.2.1 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos 1 – 3	21
3.2.2.2 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1 – 3	23
3.2.2.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos 1 – 3	25
3.2.3 Estudio de Difracción de rayos X de Monocristal de los compuestos 1, 2, 4, 5 y 6	28
3.2.3.1 Estructura molecular de los compuestos 1 y 2	30
3.2.3.2 Estructura molecular de los compuestos 4, 5 y 6	34
4. Conclusiones:	41

Abreviaturas

Å	Angstrom
alif	Grupo alifático
d	Distancia de enlace
g	Gramos
mmol	Milimol
p.f	Punto de fusión
THF	Tetrahidrofurano
Arom	Anillo aromático
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
DMSO- <i>d</i> 6	Dimetilsulfoxido hexadeuterado
DMF	Dimetilformamida
IR	Espectroscopía vibracional
THF	Tetrahidrofurano
<i>o</i> -	<i>ortho</i> -sustitución en un anillo aromático
<i>p</i> -	<i>para</i> -sustitución en un anillo aromático
ppm	Partes por millón
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
Hz	Hertz
δ	Desplazamiento químico
Ph	Grupo fenilo
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono trece desacoplado de protón
RMN de ¹⁹ F	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor diecinueve
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
d	Señal doble en Resonancia Magnética Nuclear
dd	Señal doble de doble en Resonancia Magnética Nuclear
m	Señal múltiple en Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple en Resonancia Magnética Nuclear
υ	Vibración de tensión
pydc	2,5-dicarboxi-piridina
deen	N,N-diethyletilendiamina
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot por sus siglas en inglés

1. Antecedentes

1.1 La ingeniería de cristales.

La ingeniería de cristales, es una disciplina de creciente interés para muchos aspectos de la química moderna. Una de las mayores aportaciones de la ingeniería de cristales, es el diseño de nuevas estrategias para la síntesis y comprensión de nuevos sistemas funcionales en estado sólido con propiedades y características deseadas tales como la solubilidad, tamaño de poro, cavidad, puntos de fusión, solvatación y polimorfismo que puedan ser controladas, mediante la modificación supramolecular de interacciones *inter*- e *intra*-moleculares convencionales y no-convencionales. [1,2]

La principal estrategia por medio de la cual se lleva a cabo la ingeniería de cristales es mediante el uso de interacciones *inter*- e *intra*- moleculares no covalentes, como puentes de hidrógeno (D–H…A), interacciones π … π , C–H… π (C–H del tipo arilo ó alifático), halógeno… π , par libre… π y anión… π . [3]

1.1.1 *Interacciones de puente de hidrógeno.*

Las interacciones puente de hidrógeno son las interacciones más importantes para el diseño de compuestos en estado sólido. Las cuales pueden ser representadas de la siguiente manera D–H…A [donde D representan a un átomo donador y A representan a un átomo aceptor tales como F, Cl, Br, I, O, S, Se ó N].

En un enlace por puente de hidrógeno D–H…A, el grupo D es llamado donador al cual se encuentra unido de manera covalente el átomo de hidrógeno, mientras que el grupo A es nombrado aceptor. El átomo donante forma un enlace covalente con el átomo de hidrógeno (D–H), y el aceptor forma típicamente una interacción más débil, con el átomo de hidrógeno (D–H…A), que conduce a un enlace del tipo multicéntrico de tres centros y cuatro electrones (3c–4e). [4]

En un enlace puente de hidrógeno simple, el átomo de hidrógeno presente interactúa con un solo átomo aceptor. Sin embargo, existen casos donde el átomo de hidrógeno puede interactuar con dos o tres aceptores, Figura 1.

[1] G. R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 8342.

[2] D. Braga, G. R. Desiraju, J. S. Miller, A. G. Orpend, S. L. Pricee, Cryst. Eng. Comm., 83 (2002) 500.

[3] S. González-Montiel, D. Martínez-Otero, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, M. Carmona-Pichardo, J. Cruz-Borbolla, T. Pandiyan, L. W. Pineda, Polyhedron, 87 (2015) 181.

[4] L. Brammer, Dalton Trans., (2003) 3145.

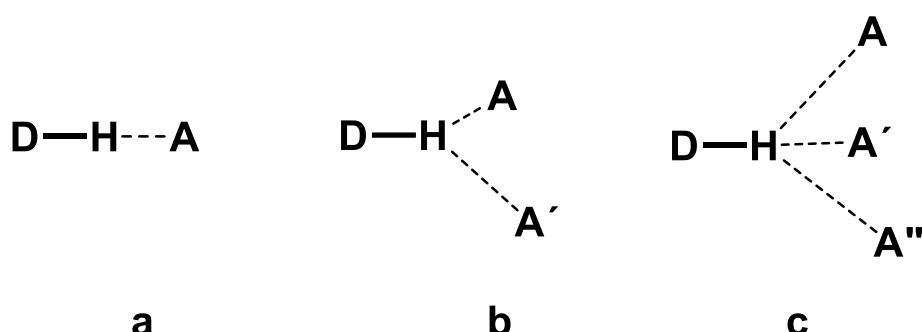


Figura 1. Puentes de hidrógeno D–H…A. **a)** Simple, **b)** bifurcado y **c)** trifurcado.[5]

Al ser una de las interacciones más comunes en las estructuras cristalinas, clasificarlas de acuerdo a sus valores en diferentes parámetros como son las distancias de enlace y los ángulos formados por la interacción D–H…A, suele ser útil y conveniente. De esta manera, las interacciones puente de hidrógeno se clasifican como fuertes, moderadas o débiles. Los rangos de valores para cada parámetro se enlistan en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros geométricos que determinan la formación de puentes de hidrógeno (D–H…A).[5]

	Fuerte	Moderado	Débil
Distancia H…A (Å)	1.2 – 1.5	1.5 – 2.2	> 2.2
Distancia D…A (Å)	2.2 – 2.5	2.5 – 3.2	> 3.2
Ángulo D–H…A (°)	> 170 – 180	> 130	> 90

En el modelo clásico del agua, las interacciones puente de hidrógeno son del tipo intermolecular, donde la diferencia de electronegatividad entre los átomos provoca un momento de cargas parciales H(δ^+) y O(δ^-). Esta distribución polarizada de las cargas, hace a los átomos de H sean susceptibles de ser atraídos por la abundante densidad electrónica de otro átomo de O.[5] En química de coordinación las moléculas de agua son altamente coordinantes, capaces de modificar la geometría de centros metálicos, lo que permite en algunos casos la cristalización de los complejos por medio de la formación de patrones ordenados, generados por interacciones intermoleculares Figura 2.[6]

[5] T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed., 41 (2002) 48.

[6] A. T. Çolak, O. Z. Yesilel, O. Büyükgüngör, J. Mol. Struc., 991 (2011) 68.

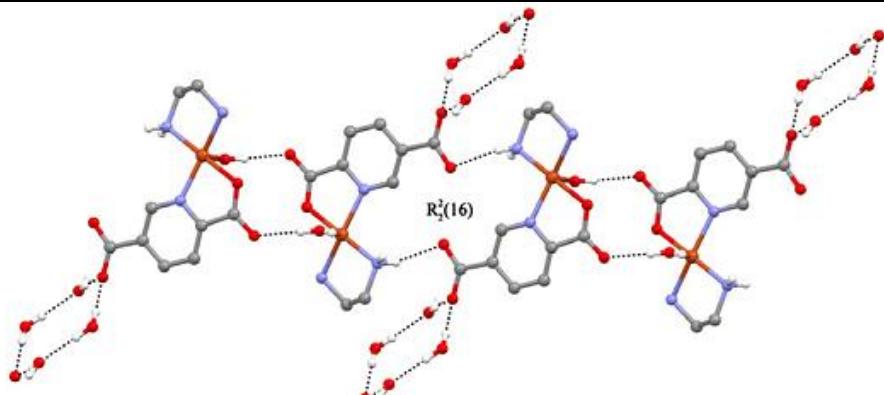


Figura 2. En la estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{pydc})(\text{deen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se muestran como las moléculas de agua interactuando con Cu y los hidrógenos atraídos por los oxígenos del ligante piridínico y otras moléculas de agua, mostrando interacciones intermoleculares O-H...O.^[6]

1.1.2 Interacciones del tipo $\pi \cdots \pi$.

Se le considera una interacción $\pi \cdots \pi$ a cualquier contacto cercano que presente un sistema π o de electrón deslocalizado, con otro sistema de tipo π . Los sistemas aromáticos, tienden a tener ordenamientos compactos y planos con interacciones $\pi \cdots \pi$ que pueden ser clasificadas en cuatro tipos de acuerdo al arreglo que presenten, Figura 3.

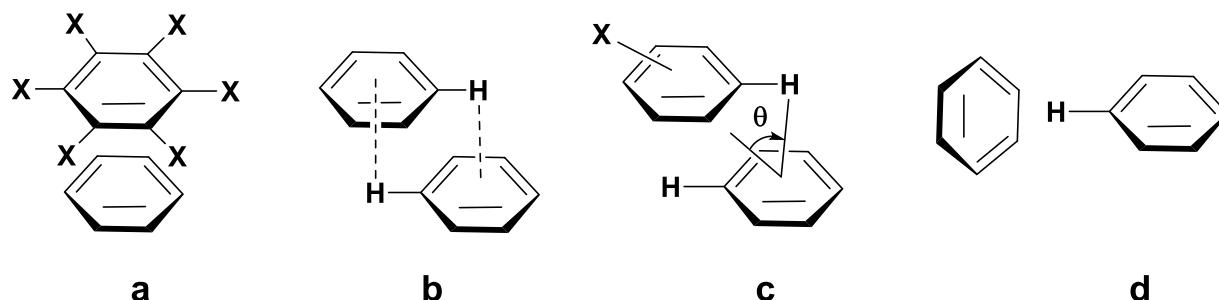


Figura 3. Tipos de las interacciones $\pi \cdots \pi$. **a)** cara-cara (eclipsada), **b)** paralelo desplazada, **c)** desplazada formando un ángulo y **d)** Tipo T. ^[7]

Para que estas interacciones puedan ser consideradas deben de cumplir ciertos parámetros, tales como la distancia de los centroides entre los dos anillos aromáticos, que está comprendida en el intervalo de 3.3 – 3.8 Å para las interacciones del tipo eclipsada y paralelo desplazadas; mientras que una distancia de hasta 5 Å es aceptable

^[7] R.T. Edward, J. Tiekkink, Zukerman-Schpector (Eds.), *The Importance of pi-Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, second ed., John Wiley and Sons, (2012) 111-112.

para una interacción del tipo T formando un ángulo de 180° entre el centroide de un anillo aromático y el enlace H–C de otro anillo con el que interacciona. [8]

Las interacciones del tipo $\pi\cdots\pi$ existen de forma inter- e intramolecularmente, la formación de estructuras supramoleculares definidas, ya que permiten la expansión en el sentido de los planos aromáticos. En la naturaleza, se ha demostrado que es más común encontrar sistemas $\pi\cdots\pi$ del tipo T y de paralelo desplazadas; mientras que, en los compuestos de coordinación, es fácil encontrar ejemplos de interacciones $\pi\cdots\pi$ del tipo cara-cara, desplazada formando un ángulo y paralelo desplazadas en estructuras exóticas e interesantes, Figura 4. [9, 10]

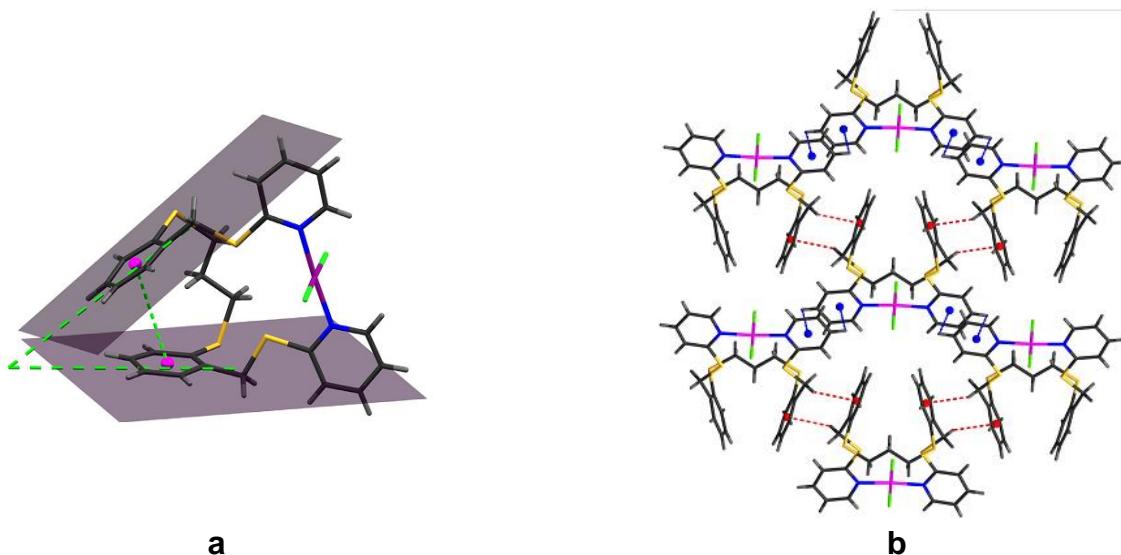


Figura 4. Ejemplos de interacciones $\pi\cdots\pi$ intra e intermoleculares, (a) con interacciones del tipo $\pi\cdots\pi$ desplazada formando un ángulo, (b) interacciones $\pi\cdots\pi$ del tipo paralelo desplazada.[9]

1.1.3 Interacciones C–H… π

Las interacciones C–H… π se presentan cuando la densidad electrónica promovida por un anillo aromático la cual entra en contacto con átomo de hidrógeno (C–H del tipo arilo ó alifático).[11]

[8] R.T. Edward, J. Tiekkink, Zukerman-Schpector (Eds.), *The Importance of p- Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, second ed., John Wiley and Sons, (2012) 111-112.

[9] S. González-Montiel, S. Baca-Téllez, D. Martínez-Otero, *Polyhedron* 92 (2015) 22.

[10] R. Annunziata, M. Benaglia, F. Cozzi, A. Mazzanti, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 4373.

[11] R.T. Edward, J. Tiekkink, Zukerman-Schpector (Eds.), *The Importance of p- Interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, second ed., John Wiley and Sons, (2012) 82.

Para los sistemas en estado sólido, las interacciones C–H···π conllevan a la formación de estructuras ordenadas novedosas e interesantes, Figura 5.[¹²]

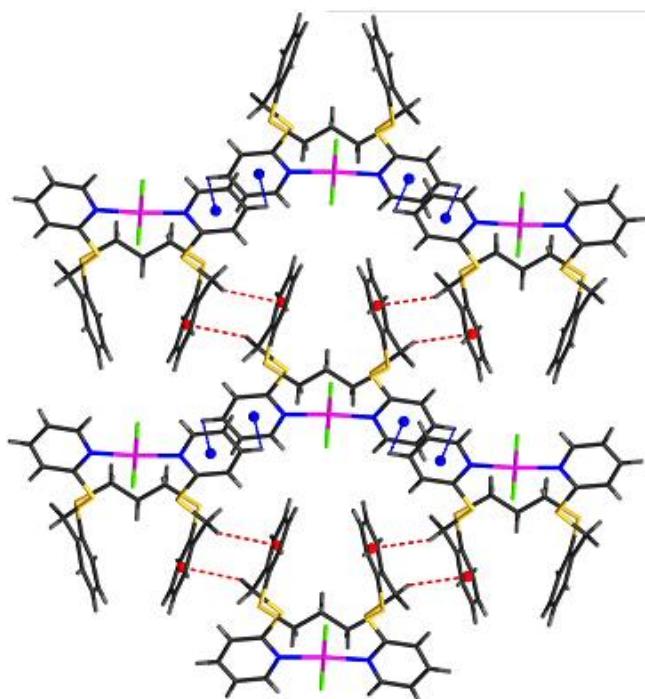


Figura 5. Interacciones del tipo C–H···π presentes en sistemas con grupos aromáticos. [12]

1.1.4 Interacciones halógeno···π

Los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I) son excelentes aceptores de densidad electrónica, lo que les permite formar interacciones no covalentes en las estructuras cristalinas. Se ha encontrado que la mayoría de estos enlaces se favorecen por la formación de un momento dipolar en el átomo de halógeno, ocasionando un potencial electrostático positivo en la región más externa del halógeno.^[13] Un halógeno enlazado covalentemente a un carbono, se comporta como un aceptor de densidad electrónica, y los donantes de esta densidad electrónica son generalmente orbitales de tipo π. De esta forma, las interacciones halógeno···π se pueden asemejar a las interacciones puente de hidrógeno, siendo igualmente fuertes, específicas y direccionales cuando el halógeno interactúa con el centroide del anillo aromático; lo que les permite dar lugar a estructuras supramoleculares, [¹⁴] Figura 6.

[¹²] S. González-Montiel, S. Baca-Téllez, D. Martínez-Otero, Polyhedron 92 (2015) 22.

[¹³] D. Schollmeyer, O. V. Shishkin, T. Rühl, M. O. Vysotsky, Cryst. Eng. Comm., 10 (2008) 715.

[¹⁴] B. Notash, N. Safari, H. R. Khavasi, Inorg. Chem., 49 (2010) 11415.

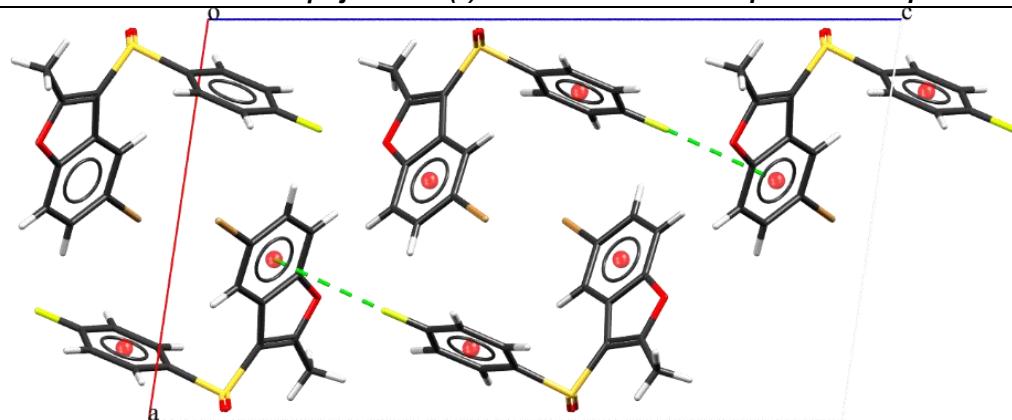


Figura 6. Interacciones del tipo C–F... π (color verde) presentes en el arreglo cristalino del compuesto 5-Bromo-3-(4-fluoro-fenil-sulfonil)-2-metil-1-benzofurano. [15]

1.1.5 Interacciones anión... π

Se denomina interacción anión... π , a los contactos no covalentes favorecidos entre un sistema aromático deficiente en electrones y un anión. Estos sistemas están, generalmente dominados por las contribuciones de polarización, interacción electrostática y aniónica. [16] En la ingeniería de cristales, las interacciones anión... π son una potente herramienta para la construcción de estructuras con formas nuevas y elaboradas, tales como jaulas, cápsulas moleculares, y varios sistemas poligonales, [17] Figura 7.

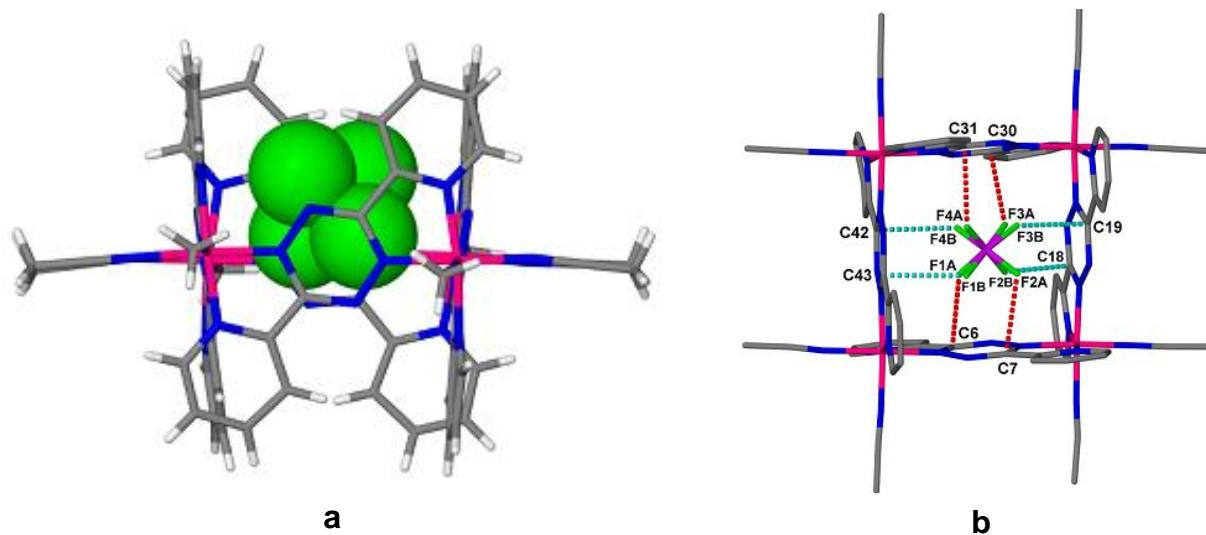


Figura 7. Ejemplos de interacciones anión... π .[15]

[15] H. D. Choi, P. J. Seo, B. W. Son, U. Lee, Acta Cryst. (2010). E66, o1297.

[16] B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, Chem. Soc. Rev., 37 (2008) 68.

[17] H. T. Chifotides, I. D. Giles, K. R. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 3039.

Nuevos estudios, han demostrado que además de enlaces covalentes e interacciones intermoleculares convencionales tales como puentes de hidrógeno, interacciones $\pi\cdots\pi$, C–H… π , Halógeno… π e interacciones anión… π , etc, que otros tipos de enlaces o interacciones poco comunes inter- e intra-moleculares pueden ser formados; tales como las interacciones formadas entre un centro metálico con un átomo de hidrógeno (D–H…M), lo cual ha generado el término interacciones agósticas y anagósticas.

1.2 Interacciones agósticas y anagósticas.

Los primeros complejos de metales de transición con interacciones entre un centro metálico y un átomo de hidrógeno de un átomo donador, se reportaron en la década de los 60's y 70's. Aunque durante ese periodo no se les dio mayor importancia, principalmente debido a la escasa información con la que se disponía del tema y la limitación de las técnicas de difracción de rayos X de monocrystal.

El término interacción agóstica, se utiliza para discutir las diversas manifestaciones de las interacciones protagonizadas por un átomo de hidrógeno unido de manera covalente a un átomo de carbono, oxígeno, azufre, nitrógeno, fosforo, selenio, silicio entre otros y este átomo de hidrógeno está orientado cerca de un centro metálico.^[18]

Existen diferentes tipos de interacciones agósticas, que se diferencian entre sí por la conectividad que presenta el grupo C–H dentro de la estructura del ligante, con respecto del centro metálico coordinado. De esta forma, las interacciones agósticas pueden ser clasificadas como α , β , o γ ,^[19] Figura 8.

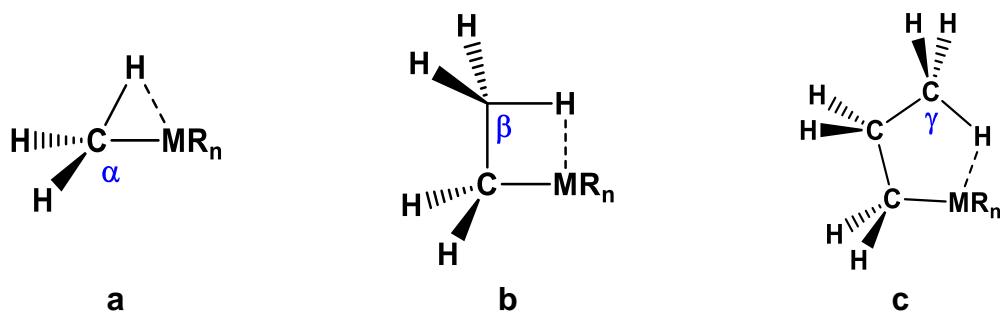


Figura 8. Clasificaciones de las interacciones agósticas. **a)** α , **b)** β y **c)** γ .

[¹⁸] W. Scherer, G. S. McGrady, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 1782.

[¹⁹] M. Lein, Coord. Chem. Rev., 253 (2009) 625.

1.2.1 Interacciones del tipo D–H···M

Aunque el concepto original de las interacciones agósticas, aplicaba casi exclusivamente a las interacciones del tipo C–H···M; avances recientes han permitido conocer y caracterizar otros tipos de interacciones semejantes a las agósticas. Solo que, en lugar de un átomo de carbono, se podía tener un átomo del grupo principal, como puede ser nitrógeno u oxígeno. Esto permitió generalizar el concepto agostico para ser representadas como D–H···M, donde D corresponde a un átomo de un elemento del grupo principal (C, N, u O) y M indica un átomo metálico.

Las interacciones del tipo D–H···M (donde D corresponde a un átomo de un elemento del grupo principal C, N, u O) se pueden denominar como agósticas o anagósticas, dependiendo de algunos parámetros geométricos, tales como, el ángulo formado por dicha interacción D–H···M y la distancia entre el centro metálico y el átomo de hidrógeno.^[20]

El término de interacción anagótica se ha utilizado para la denominación de la interacción electrostática D–H···M (donde D corresponde a un átomo de un elemento del grupo principal C, N, u O), que se caracteriza por el alargamiento y ampliación, de las distancias y ángulos del enlace D–H···M, ^[21] Figura 9.



Figura 9. Parámetros determinantes de interacción del tipo agóstica y anagótica.

La relevancia que las interacciones agósticas y anagósticas se debe a que ahora son reconocidas como un factor clave, que modifica o mejora, la reactividad química, como, por ejemplo, se sabe que las interacciones agósticas y anagósticas permiten tener un mayor control de la tacticidad de los polímeros; Por otro lado, interacciones D–H···M se observan más frecuentemente en varias etapas críticas de procesos catalíticos. ^[22]

Estas interacciones son viables para ejercer una influencia significativa en la estructura molecular, la cual puede ser relacionada con la estabilidad de los complejos metálicos

^[20] M. Brookhart, M.L. Green, G. Parkin, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 104 (2007) 6908.

^[21] A. T. Çolak, O. Z. Yesilel, O. Büyükgüngör. J. Mol. Struc., 991 (2011) 68.

^[22] S. González-Montiel, D. Martínez-Otero, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, M. Carmona-Pichardo, J. Cruz-Borbolla, T. Pandiyan, L. W. Pineda, Polyhedron, 87 (2015) 181.

y, por tanto, se han realizado varios estudios sobre la extensión de redes estructurales de complejos metálicos en estado sólido por medio de la difracción de rayos X o de neutrones.

1.3. Ligantes de tipo Ph–D–CH₂–CH₂–D’–Ph.

Las moléculas que presentan en su estructura grupos aromáticos han sido objeto de gran estudio, pero por su propia naturaleza, algunas interacciones ($\pi\cdots\pi$, H…O) serán mucho más débiles que otras (por ejemplo, OH…O y NH…O). Esto conlleva a la formación de estructuras ordenadas bidimensionales en el sentido de los planos de los anillos aromáticos. El crecimiento de estructuras tridimensionales se vuelve más complejo de manejar en esta clase de compuestos, principalmente por la intervención de factores tales como las interacciones competidoras. [23]

El uso de ligantes bidentados, tanto simétricos como asimétricos, de fórmula general Ph–D–CH₂–CH₂–D’–Ph (D, D’ = N, P, S o Se; Ph = grupo arilo) Figura 10, han demostrado ser viables para la formación de anillos quelato de 5 miembros por la coordinación con un centro metálico. Esto a su vez induce la aparición de una inusual interacción del tipo C–H_{ortho}…M.

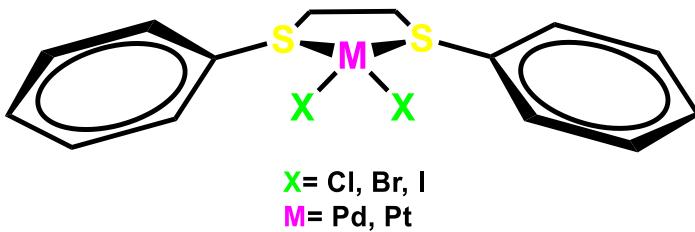


Figura 10. Ejemplo de anillo quelato de 5 miembros utilizando un ligante de tipo Ph-D-CH₂-CH₂-D’-Ph.

La importancia de este tipo de ligantes, deriva de que se ha podido establecer que las interacciones entre un hidrógeno aromático en posición *ortho* y un metal de transición, son un factor importante para la activación selectiva de enlaces C–H, en muchas reacciones catalizadas con metales de transición.

Los complejos de metales de transición derivados de ligantes que en su estructura presenten grupos fenilos, pueden obtenerse en el estado sólido como dos tipos de conformeros *anti*- y *syn*- . Esta conformación puede ser asignada dependiendo de la posición en que se encuentren ubicados los grupos fenilo con respecto al anillo quelato, los cuales pueden ser ubicados de manera simétrica o asimétrica, Figura 11. [24]

[23] G.R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed., 46 (2007) 8342.

[24] S. González-Montiel, D. Martínez-Otero, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, M. Carmona-Pichardo, J. Cruz-Borbolla, T. Pandiyan, L. W. Pineda, Polyhedron, 87 (2015) 181.

Estudio de interacciones C–H···M en complejos de Pd(II) derivados de sistemas perazufrados-perfluorados.

Independientemente de la isomería conformacional, los grupos Ph pueden inducir interacciones intermoleculares. Por ejemplo, el análisis estructural de algunos complejos de Pd(II) y Pt(II) que tienen como ligantes de tipo Ph-S-CH₂-CH₂-S-Ph y sus derivados, han revelado la existencia de interacciones del tipo C–H_{ortho}···M.

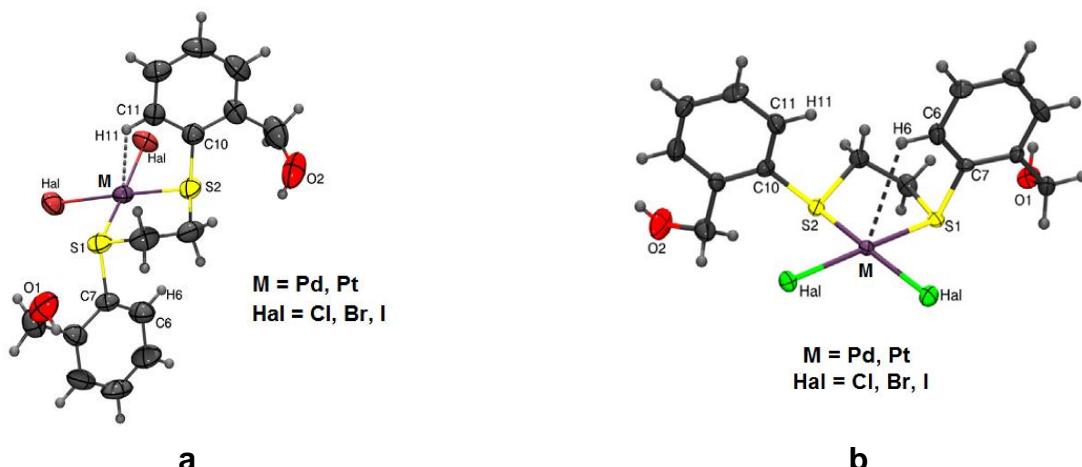


Figura 11. Conformeros a) anti- y b) syn- en sistemas que presentan interacciones agósticas y anagósticas.

En el grupo de investigación estamos interesados en el desarrollo de compuestos de coordinación que muestren la existencia interacciones del tipo D–H_{ortho}···M donde M = Pd(II) y Pt(II), con la intención de modificar la geometría del centro metálico de forma cuadrada a pirámide de base cuadrada, incluso hasta la formación de una estructura octaédrica.

Algunos de los resultados obtenidos por el grupo de investigación, consisten en la caracterización de complejos de Pd^{II} y Pt^{II} con el ligante de HOCH₂Ph–S–CH₂–CH₂–S–PhCH₂OH, que induce la presencia de interacciones de tipo D–H_{ortho}···M.[²⁵]

[²⁵] S. González-Montiel, D. Martínez-Otero, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, M. Carmona-Pichardo, J. Cruz-Borbolla, T. Pandiyán, L. W. Pineda, Polyhedron, 87 (2015) 181.

Justificación.

Basándose en lo anterior, se propone en el presente trabajo el desarrollo de compuestos de coordinación que muestren la existencia de interacciones del tipo $\text{C}-\text{H}_{\text{ortho}}\cdots\text{M}$ donde $\text{M} = \text{Pd(II)}$, con la intención de modificar la geometría del centro metálico de cuadrada a pirámide de base cuadrada u octaédrica.

Hipótesis.

La inserción de fragmentos de tioles aromáticos mono- y pentafluorados en el sistema $\text{R}-\text{S}-\text{CH}_2\text{Ph}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{PhCH}_2-\text{S}-\text{R}$ donde $\text{R} = -\text{PhF}$ (*ortho*- y *para*-), $-\text{PhF}_5$ tendrá un efecto en la presencia de interacciones del tipo $\text{C}-\text{H}_{\text{ortho}}\cdots\text{M}$ en sus complejos de Pd(II).

Objetivos

Objetivo general.

- Desarrollar compuestos perazufrados-perfluorados de Pd(II) que permitan el estudio de las interacciones C–H_{ortho}...M empleando como base el sistema R-S-CH₂Ph-S-CH₂-CH₂-S-PhCH₂-S-R, donde R = –PhF (*ortho* y *para*), –PhF₅

Objetivos específicos:

- Sintetizar y caracterizar ligantes perazufrados-perfluorados del tipo R-S-CH₂Ph-S-CH₂-CH₂-S-PhCH₂-S-R, donde R = –PhF (*ortho* y *para*), –PhF₅.
- Sintetizar y caracterizar compuestos de Pd(II) perazufrados y perfluorados empleando los ligantes del tipo R-S-CH₂Ph-S-CH₂-CH₂-S-PhCH₂-S-R donde R = –PhF (*ortho* y *para*); –PhF₅.
- Verificar la presencia de interacciones agósticas o anagósticas en los complejos de Pd(II) perazufrados-perfluorados, mediante el estudio de difracción de rayos X de monocrystal.

2. Parte experimental.

Los reactivos y disolventes utilizados fueron obtenidos de fuentes comerciales y fueron utilizados sin purificación adicional. Los puntos de fusión se determinaron con un equipo Mel-Temp II y se muestran sin corrección. Los espectros de RMN de ^1H (400 MHz), $\text{C}^{13}\{\text{H}\}$ (100 MHz) y ^{19}F (376.48 MHz), se obtuvieron con los equipos Varian VNMRS 400 y BRUKER Ascend 400 a temperatura ambiente en solución DMSO-d_6 . Los espectros de IR se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 FT-IR a un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , en pastillas de KBr. El compuesto 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)etano fue sintetizado de acuerdo al método reportado.^[26]

2.1 Síntesis de los ligantes perfluorados-perazufrados 1 – 3.

Los ligantes 1 – 3 se sintetizaron de acuerdo al siguiente método general: A una solución del correspondiente fluorotiofenol en THF se adicionan ocho equivalentes de NaBH_4 a temperatura ambiente posteriormente se adiciona el 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)etano, empleando la relación 2:1, la suspensión resultante se coloca en agitación y calentamiento durante 24, la suspensión blanca resultante se lleva a temperatura ambiente y se filtra a gravedad, por evaporación lenta se obtienen un polvo de color blanco.

2.1.1 Compuesto 1.

2-fluorotiofenol (0.593g, 4.6 mmol), NaBH_4 (0.7 g, 18.6 mmol) y 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)ethane (1.0 g, 2.3 mmol). Rendimiento: 45.13% (0.55 g); polvo blanco, p.f 75 – 79 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.40 – 6.98 (m, 16H, H₂–H₅ y H₁₁–H₁₄), 4.26 (s, 4H, H₈), 3.10 (s, 4H, H₇) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (CDCl_3): δ = 161.2(d, $^1J_{\text{C}10-\text{F}} = 244.4$ Hz, C₁₀), 138.2(s, C₁), 134.6(s, C₆), 133.6(d, $^4J_{\text{C}13-\text{F}} = 1.8$ Hz, C₁₃), 131.0(s, C₅), 130.2(s, C₄), 129.1(d, $^3J_{\text{C}12-\text{F}} = 7.9$ Hz, C₁₂), 128.1(s, C₃), 126.8(s, C₂), 124.3(d, $^3J_{\text{C}14-\text{F}} = 3.8$ Hz, C₁₄), 122.5(d, $^2J_{\text{C}11-\text{F}} = 17.8$ Hz, C₁₁), 115.6(d, $^2J_{\text{C}9-\text{F}} = 22.5$ Hz, C₉), 37.0(s, C₈), 34.0(s, C₇) ppm. RMN de ^{19}F (CDCl_3): δ = -108.50(m) ppm. IR (KBr, cm^{-1}): 3065, 3012, 2936, 2916, 1631, 1585, 1569, 1222, 754, 735, 678, 658.

2.1.2 Compuesto 2.

5-fluorotiofenol (0.593 g, 4.6 mmol), NaBH_4 (0.7 g, 18.6 mmol) y 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)ethane (1.0 g, 2.3 mmol). Rendimiento: 59.63% (0.73 g); polvo

^[26] S. González-Montiel, S. Baca-Téllez, D. Martínez-Otero, A. Álvarez-Hernández, J. Cruz-Borbolla, Mod. Chem. Appl., (2015) 3:2

blanco, p.f 58 – 60°C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.30 (m, 2H, H5), 7.28(m, 4H, H10), 7.17(m, 2H, H3), 7.10 (m, 2H, H2), 7.08 (m, 2H, H4), 6.94(m, 4H, H11), 4.20 (s, 4H, H8), 3.09 (s, 4H, H7) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (CDCl_3): δ = 162.2(d, $^1\text{J}_{\text{C}12-\text{F}} = 245.7$ Hz, C12), 138.4 (s, C1), 134.6(s, C6), 133.9(d, $^3\text{J}_{\text{C}12-\text{F}} = 7.1$ Hz, C10), 130.8 (s, C5), 130.5 (d, $^4\text{J}_{\text{C}9-\text{F}} = 3.3$ Hz, C9), 130.3(s, C4), 128.0(s, C3), 126.8(s, C2), 115.9 (d, $^2\text{J}_{\text{C}11-\text{F}} = 21.7$ Hz, C11), 39.2(s, C8), 33.9 (s, C7) ppm. RMN de ^{19}F (CDCl_3): δ = -114.45(m) ppm. IR (KBr, cm^{-1}): 3058, 3015, 2937, 2919, 1635, 1590, 1234, 827, 752, 676, 660.

2.1.3 Compuesto 3.

2,3,4,5,6-pentafluorotiofenol (0.926 g, 4.6 mmol), NaBH_4 (0.7 g, 18.6 mmol) y 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)ethane (1.0 g, 2.3 mmol). Rendimiento: 51.55% (0.8 g); polvo blanco, p.f 114 – 129°C. RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$): δ = 7.29 (dd, $^3\text{J}_{\text{H}2-\text{H}3} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}2-\text{H}3} = 1.2$ Hz, 2 H, H2), 7.19 (ddd, $^3\text{J}_{\text{H}3-\text{H}2} = ^3\text{J}_{\text{H}3-\text{H}4} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}3-\text{H}5} = 1.6$ Hz, 2 H, H3), 7.09 (ddd, $^3\text{J}_{\text{H}4-\text{H}3} = ^3\text{J}_{\text{H}4-\text{H}5} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}4-\text{H}2} = 1.2$ Hz, 2 H, H4), 7.05 (dd, $^3\text{J}_{\text{H}5-\text{H}4} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}5-\text{H}3} = 1.2$ Hz, 2 H, H5), 4.02 (s, 4H, H8), 3.09 (s, 4H, H7) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ = 137.7(s, C1), 134.9(s, C6), 130.9(s, C5), 130.6(s, C4), 129.1(s, C3), 127.2(s,C2), 37.8(s, C8), 33.6(s, C7) ppm. RMN de ^{19}F ($\text{DMSO}-d_6$): δ = -132.30(dd, $^3\text{J}_{\text{F}-\text{F}} = 25.7$ Hz, 2F, F2), -152.34(dd, $^3\text{J}_{\text{F}-\text{F}} = 21.7$ Hz, $^4\text{J}_{\text{F}-\text{F}} = 1.8$ Hz, 1F, F1), -161.63(dd, $^3\text{J}_{\text{F}-\text{F}} = 28.3$ Hz, $^4\text{J}_{\text{F}-\text{F}} = 6.98$ Hz, 2F, F3) ppm. IR (KBr, cm^{-1}): 3058, 3015, 2937, 2918, 1635, 1590, 1234, 752, 660, 625.

2.2 Síntesis de los complejos de Pd(II) 4 – 6.

Los complejos **4 – 6** fueron sintetizados de acuerdo al siguiente método general: una mezcla de PdCl_2 en 30 mL de acetonitrilo se coloca en calentamiento hasta que el PdCl_2 fue disuelto totalmente. Posteriormente la solución resultante se llevó a temperatura ambiente. El ligante **1**, **2** ó **3** fue adicionado y la mezcla de reacción se mantuvo en calentamiento durante 16 h. Al final, la suspensión resultante se filtró con ayuda de vacío. El polvo amarillo resultante se lavó con 25 mL de acetonitrilo frío.

2.2.1 Compuesto 4.

PdCl_2 (0.033 g, 0.18mmol) y 1,2-bis((2-((2-fluorofenill)tio)metil)fenil)tio)etano (**1**) (0.1 g, 0.18 mmol). Rendimiento: 68.31% (0.091 g); polvo amarillo, p.f: 186 – 188°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3063, 3049, 2921, 2885, 1639, 1613, 1598, 1221, 772, 751 687, 678.

2.2.2 Compuesto 5.

PdCl₂ (0.033 g, 0.18 mmol) y 1,2-bis((2-(((2-fluorofenill)tio)metil)fenil)tio)etano (**1**) (0.1 g, 0.18 mmol). Rendimiento: 52.55% (0.07 g); polvo amarillo, p.f: 224 – 225°C. IR (KBr, cm⁻¹): 3066, 3032, 2957, 2918, 1624, 1587, 1236, 833, 767, 654, 623.

2.2.3 Compuesto 6.

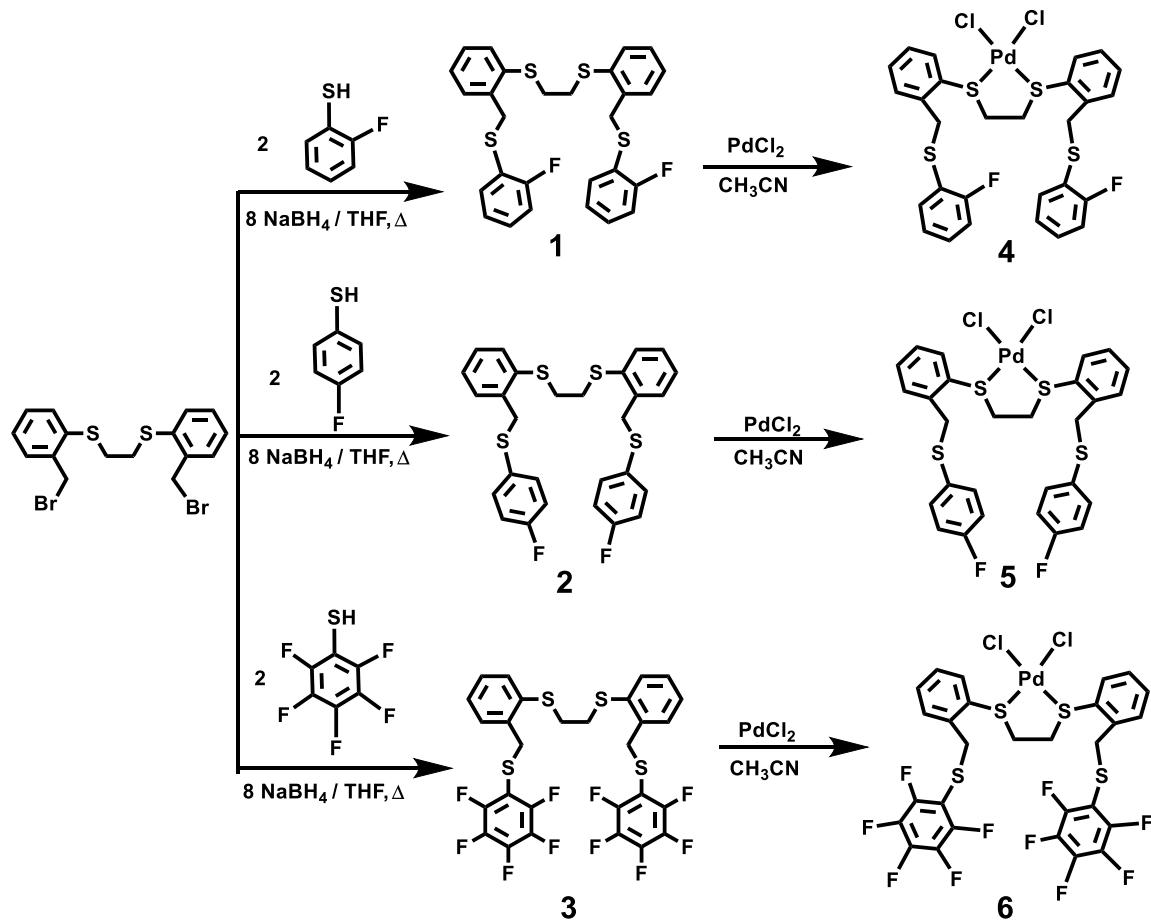
PdCl₂ (0.053 g, 0.29 mmol) y 1,2-bis((2-(((2, 3, 4, 5, 6-fluorofenill)tio)metil)fenil)tio)etano (**1**) (0.2 g, 0.29 mmol). Rendimiento: 58.54% (0.148 g); polvo, amarillo, p.f: 175 – 176°C. IR (KBr, cm⁻¹): 3066, 3032, 2941, 2918, 1621, 1588, 1236, 767, 654, 624.

3. Discusión de Resultados

3.1 Síntesis ligantes perazufrados-perfluorados (1 – 3) y sus complejos de Pd(II) (4 – 6).

La síntesis de los ligantes **1 – 3** y sus complejos de Pd(II) **4 – 6** se lleva a cabo de acuerdo al esquema general (Esquema 1). Los ligantes **1 – 3** fueron obtenidos de la reacción del 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)thio)etano con el respectivo fluorotiofenol en relación 1:2 en THF, en presencia de un exceso NaBH₄. Los compuestos **1 – 3** son solubles en dimetilsulfoxido, dimetilformamida, poco solubles en cloroformo e insolubles en metanol, etanol, agua, *n*-hexanos.

Los complejos de Pd(II) **4 – 6** fueron sintetizados a partir de la reacción de los compuestos **1 – 3** con PdCl₂ en una relación equimolar en acetonitrilo caliente. Los compuestos **4 – 6** son solubles en, dimetilformamida e insolubles en cloroformo, metanol, etanol, agua, *n*-hexanos.



Esquema 1. Síntesis de los ligantes **1 – 3** y sus complejos de Pd(II) **4 – 6**.

3.2 Caracterización estructural de los compuestos **1 – 6**.

3.2.1 Caracterización estructural de los compuestos 1 – 6 por espectroscopia vibracional.

Los espectros de los compuestos **1 – 6** fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, en pastillas de KBr. Los espectros de todos los compuestos **1 – 6** presentan las bandas de absorción típicas para los siguientes modos de vibración ν C–H_{arom}, ν C–H_{alif}, ν C=C_{arom}, ν C–F, ν C–S, *ortho*-, *para* y hexa-sustitución de anillo aromático. Las señales de S–Pd y Pd–Cl en los complejos **4 – 6** no se observan en el intervalo de número de onda al cual se realizó el experimento (4000 a 400 cm⁻¹), esto se debe a que sus intervalos se encuentran a frecuencias menores a 400 cm⁻¹. La señal fuerte observada entre 1236 y 1222 cm⁻¹ es atribuible al enlace C–F presente en todos los compuestos. Al comparar los valores de las bandas de espectros de IR de los ligantes libres (**1 – 3**) con los de sus complejos de Pd(II) (**4 – 6**) no se observa un desplazamiento significativo. En la tabla 2 se resumen los valores de número de onda en cm⁻¹ para los modos de vibración más representativos.

Tabla 2. Modos de vibración y sus valores de número de onda en cm⁻¹ de los compuestos **1 – 6**.

Compuesto	1	4	2	5	3	6
ν C–H _{arom}	3065 _w	3063 _w	3058 _w	3066 _w	3058 _w	3066 _w
	3012 _w	3049 _w	3015 _w	3032 _w	3015 _w	3032 _w
ν C–H _{alif}	2936 _w	2921 _w	2937 _w	2957 _w	2937 _w	2941 _w
	2916 _w	2885 _d	2919 _w	2918 _w	2918 _w	2918 _w
ν C=C _{arom}	1631 _m	1639 _m				
	1585 _m	1613 _m	1635 _m	1624 _m	1635 _m	1621 _m
	1569 _m	1598 _m	1590 _s	1587 _m	1590 _s	1588 _s
ν C–F	1222 _s	1221 _s	1234 _s	1236 _s	1234 _s	1236 _s
ν C–S	678 _w	687 _w	676 _w	654 _w	660 _w	654 _w
	658 _w	678 _w	660 _w	623 _w	625 _w	624 _w
Arom <i>ortho</i> -	754 _s	772 _s	752 _s	767 _s	752 _s	767 _s
	735 _s	751 _s				
Arom <i>para</i> -	-	-	827 _s	833 _s	-	-

Intensidad; débil = w, media = m, fuerte s.

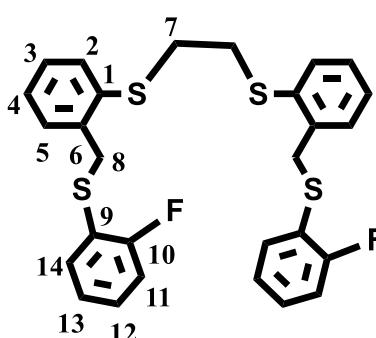
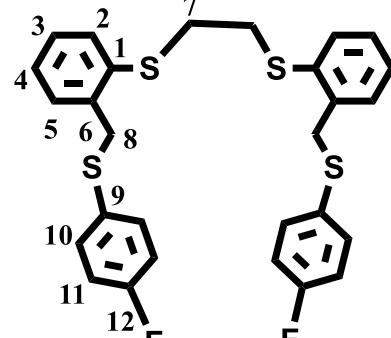
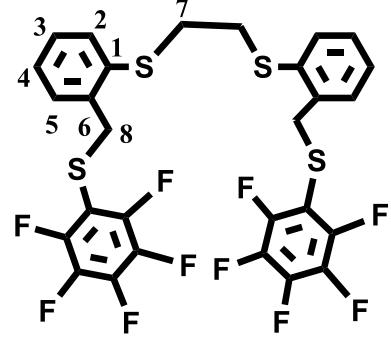
3.2.2 Caracterización estructural de los compuestos 1 – 3 por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Los compuestos **1** y **2** fueron caracterizados en solución en CDCl_3 mientras que el compuesto **3** en DMSO-d_6 a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) mediante experimentos unidimensionales de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F y la asignación inequívoca se realizó con ayuda de experimentos bidimensionales COSY, HMBC y HSQC. Los complejos de Pd(II) experimentan un proceso de descoordinación en solución de DMSO-d_6 la cual es una molécula muy coordinante con el centro metálico de Pd(II), lo que se obtiene la formación de complejo $\text{PdCl}_2 \bullet 2(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, motivo por el cual no fue posible realizar su caracterización en solución en DMSO-d_6 .

3.2.2.1 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos 1 – 3.

Los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **1** y **2** muestran a alta frecuencia una señal múltiple con un rango δ entre 7.35 y 6.95 ppm la señal múltiple es atribuible al de acoplamiento entre de ^1H y ^{19}F , el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** muestra a frecuencias altas cuatro señales en un patrón ABCD típico para un anillo *ortho*-sustituido en el rango de δ entre 7.30 y 7.00 ppm. A frecuencias bajas se observan dos señales simples, la señal observada a la frecuencia más baja con δ entre 3.11 y 3.06 ppm corresponde al grupo etileno puente y la señal observada con δ entre 4.16 y 4.02 ppm corresponde al grupo metileno que une al anillo fluorotiofenol con el anillo *ortho*-sustituido, respectivamente. En la tabla 3 se muestran los datos obtenidos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1** – **3**. En la figura 13 se muestra una comparación de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **1** – **3**.

Tabla 3. Datos obtenidos de RMN de ^1H de los compuestos **1 – 3**.

Compuesto	Numeración empleada	δ en ppm, J en Hz
1		7.19 (m, 16H, H2–H5 y H11–H14) 4.26 (s, 4H, H8) 3.10 (s, 4H, H7)
2		7.30 (m, 2H, H5) 7.28(m, 4H, H10) 7.17(m, 2H, H3) 7.10 (m, 2H, H2) 7.08 (m, 2H, H4) 6.94 (m, 4H, H11) 4.20 (s, 4H, H8) 3.09 (s, 4H, H7)
3		7.29 (dd, $^3\text{J}_{\text{H}2-\text{H}3} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}2-\text{H}3} = 1.2$ Hz, 2H, H2) 7.19 (ddd, $^3\text{J}_{\text{H}3-\text{H}2} = ^3\text{J}_{\text{H}3-\text{H}4} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}3-\text{H}5} = 1.6$ Hz, 2 H, H3) 7.09 (ddd, $^3\text{J}_{\text{H}4-\text{H}3} = ^3\text{J}_{\text{H}4-\text{H}5} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}4-\text{H}2} = 1.2$ Hz, 2 H, H4) 7.05 (dd, $^3\text{J}_{\text{H}5-\text{H}4} = 7.6$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}5-\text{H}3} = 1.2$ Hz, 2 H, H5) 4.02 (s, 4H, H8) 3.09 (s, 4H, H7)

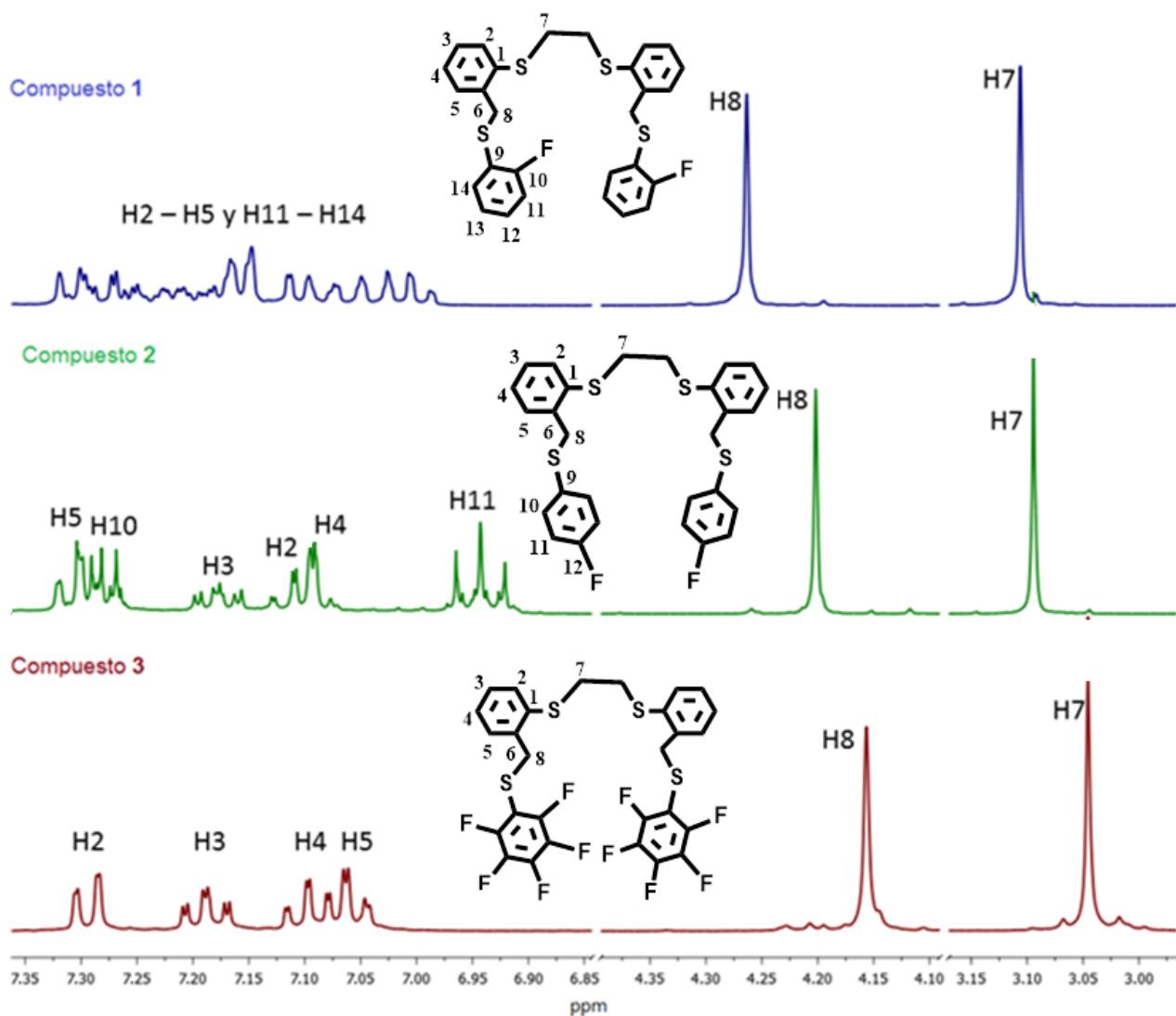


Figura 13. Comparación de los espectros de RMN de ¹H de los compuestos 1 – 2 en CDCl₃ y en DMSO-d₆ para el compuesto 3.

3.2.2.2 Espectroscopía de RMN de ¹³C{¹H} de los compuestos 1 – 3.

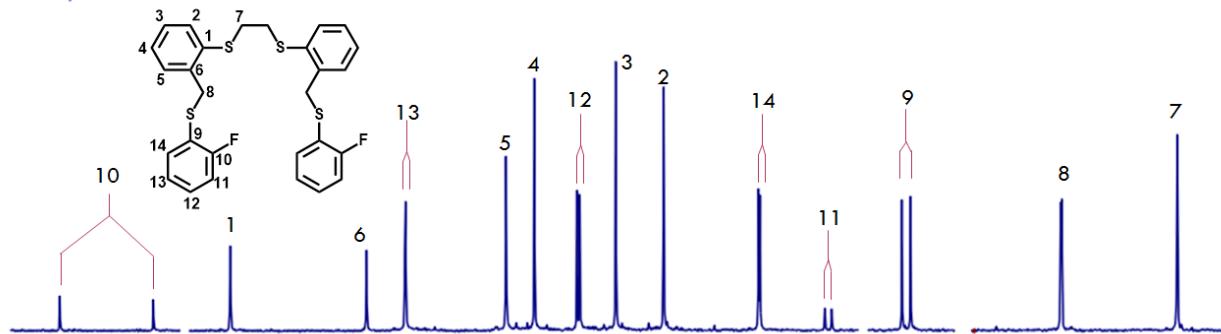
Los espectros de RMN de ¹³C{¹H} de los compuestos 1, 2 y 3 muestran a frecuencias altas doce, diez y seis señales respectivamente. El espectro del compuesto 3 solo presenta cuatro señales en un patrón ABCD que corresponden a los cuatro protones presentes en el sistema orto-sustituido. El espectro del compuesto 1 muestra seis señales dobles y el espectro del compuesto 2 presenta cuatro señales dobles debido al acoplamiento de ¹³C con ¹⁹F, respectivamente. A frecuencias bajas se observan dos señales, la señal observada a la frecuencia más baja con δ entre 33.9 y 33.6 ppm corresponde al grupo etileno puente y la señal observada con δ entre 39 y 37 ppm corresponde al grupo metíleno que une al anillo fluorotiofenol con el anillo orto-sustituido.

En la tabla 4 se muestran los datos obtenidos de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de los compuestos 1 – 3. La figura 14 muestra una comparación de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$.

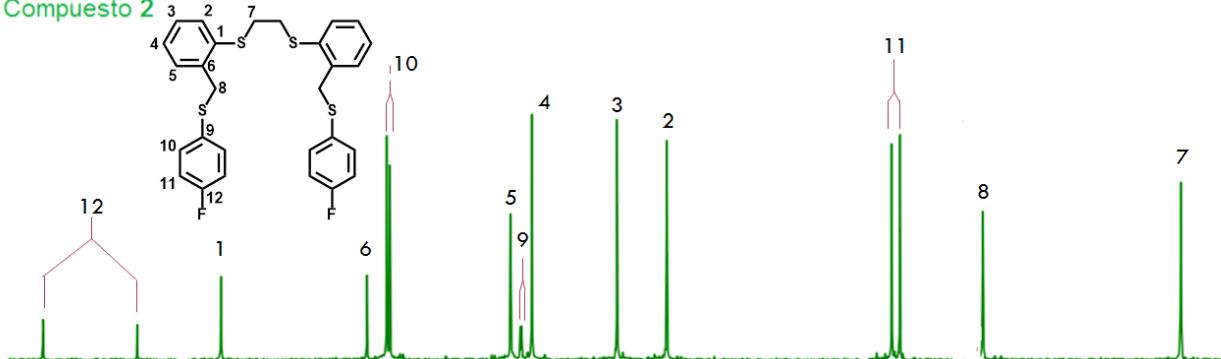
Tabla 4. Datos obtenidos de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de los compuestos 1 – 3.

Compuesto	Numeración empleada	δ en ppm, J en Hz
1		161.2 (d, $^1J_{\text{C}10-\text{F}} = 244.4$ Hz, C10) 138.2 (s, C1) 134.6 (s, C6) 133.6 (d, $^4J_{\text{C}13-\text{F}} = 1.8$ Hz, C13) 131 (s, C5) 130.2 (s, C4) 129.1 (d, $^3J_{\text{C}12-\text{F}} = 7.9$ Hz, C12) 128.1 (s, C3) 126.8 (s, C2) 124.3 (d, $^3J_{\text{C}14-\text{F}} = 3.8$ Hz, C14) 122.5 (d, $^2J_{\text{C}11-\text{F}} = 17.8$ Hz, C11) 115.6 (d, $^2J_{\text{C}9-\text{F}} = 22.5$ Hz, C9) 37.0 (s, C8) 33.9 (s, C7)
2		162.2 (d, $^1J_{\text{C}12-\text{F}} = 245.7$ Hz, C12) 138.4 (s, C1) 134.6 (s, C6) 133.9 (d, $^3J_{\text{C}12-\text{F}} = 7.1$ Hz, C10) 130.8 (s, C5) 130.5 (d, $^4J_{\text{C}9-\text{F}} = 3.3$ Hz, C9) 130.3 (s, C4) 128 (s, C3) 126.8 (s, C2) 115.9 (d, $^2J_{\text{C}11-\text{F}} = 21.7$ Hz, C11) 39.0 (s, C8) 33.9 (s, C7)
3		137.7 (s, C1) 134.8 (s, C6) 130.9 (s, C5) 130.6 (s, C4) 129.1 (s, C3) 127.2 (s, C2) 37.8 (s, C8) 33.6 (s, C7)

Compuesto 1



Compuesto 2



Compuesto 3

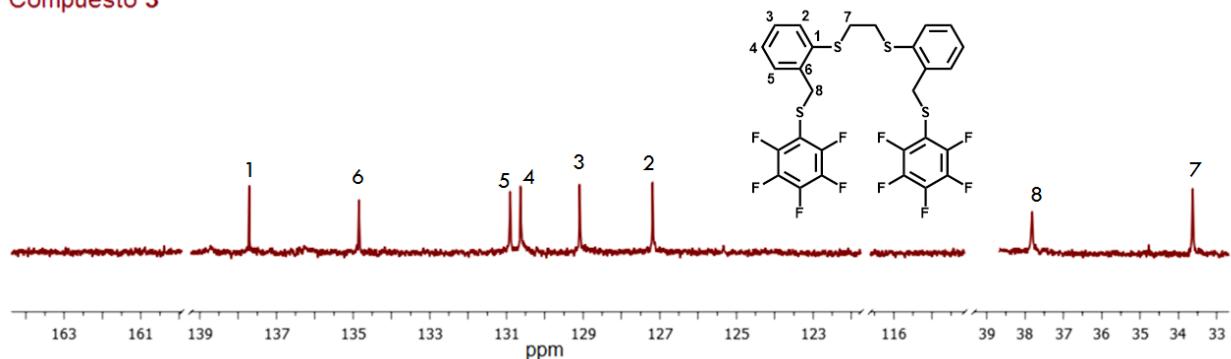


Figura 14. Comparación de los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1 – 2 en CDCl_3 y en DMSO-d_6 para el compuesto 3.

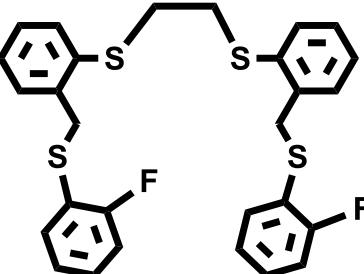
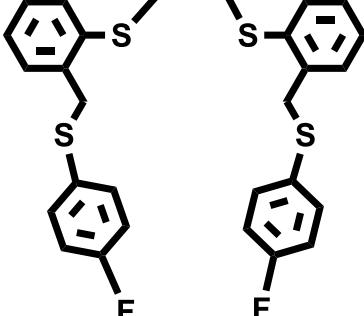
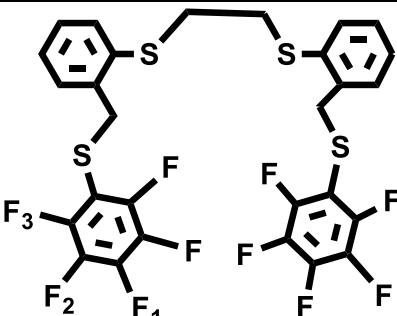
3.2.2.3 Espectroscopía de RMN de ^{19}F de los compuestos 1 – 3.

Los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos 1, 2 y 3, fueron obtenidos en solución de CDCl_3 para 1 y 2 y en DMSO-d_6 para 3. El espectro de 1 y 2 muestran una señal múltiple debido a los acoplamientos con ^1H en un δ de -108.50 y -114.45 ppm para 1 y 2, respectivamente, mientras que el espectro del compuesto 3 muestra tres señales con multiplicidad doble de dobles que integran para 2, 1 y 2 en un δ de -132.30, -152.34 y -161.63 ppm, respectivamente. Los valores de desplazamiento químico de RMN de ^{19}F y la forma de las señales es similar a los observados en compuestos que contienen anillos

Estudio de interacciones C–H…M en complejos de Pd(II) derivados de sistemas perazufrados-perfluorados.

aromáticos, en las posiciones *ortho*-, *para*- y pentafluorados. [27] En la tabla 5 se muestran los datos obtenidos de RMN de ^{19}F de los compuestos 1 – 3. La figura 15 muestra una comparación de los espectros de RMN de ^{19}F .

Tabla 5. Datos obtenidos de RMN de ^{19}F de los compuestos 1 – 3.

Compuesto	Numeración empleada	δ en ppm, J en Hz
1		-108.50 (m)
2		-114.45 (m)
3		-132.30 (dd, $^3J_{\text{F-F}} = 25.7$ Hz, $^3J_{\text{F-F}} = 7.5$ Hz, 2F, F2) -152.34 (dd, $^3J_{\text{F-F}} = 21.7$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 1.8$ Hz, 1F, F1) -161.63 (dd, $^3J_{\text{F-F}} = 28.3$ Hz, $^4J_{\text{F-F}} = 6.9$ Hz, 2F, F3)

[27] H. P. Thomas, Y.-M. Wang, F. Lorenzini, S. J. Coles, Peter N. Horton, Andrew C. Marr, G. C. Saunders, *Organometallics* (2017) DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00872

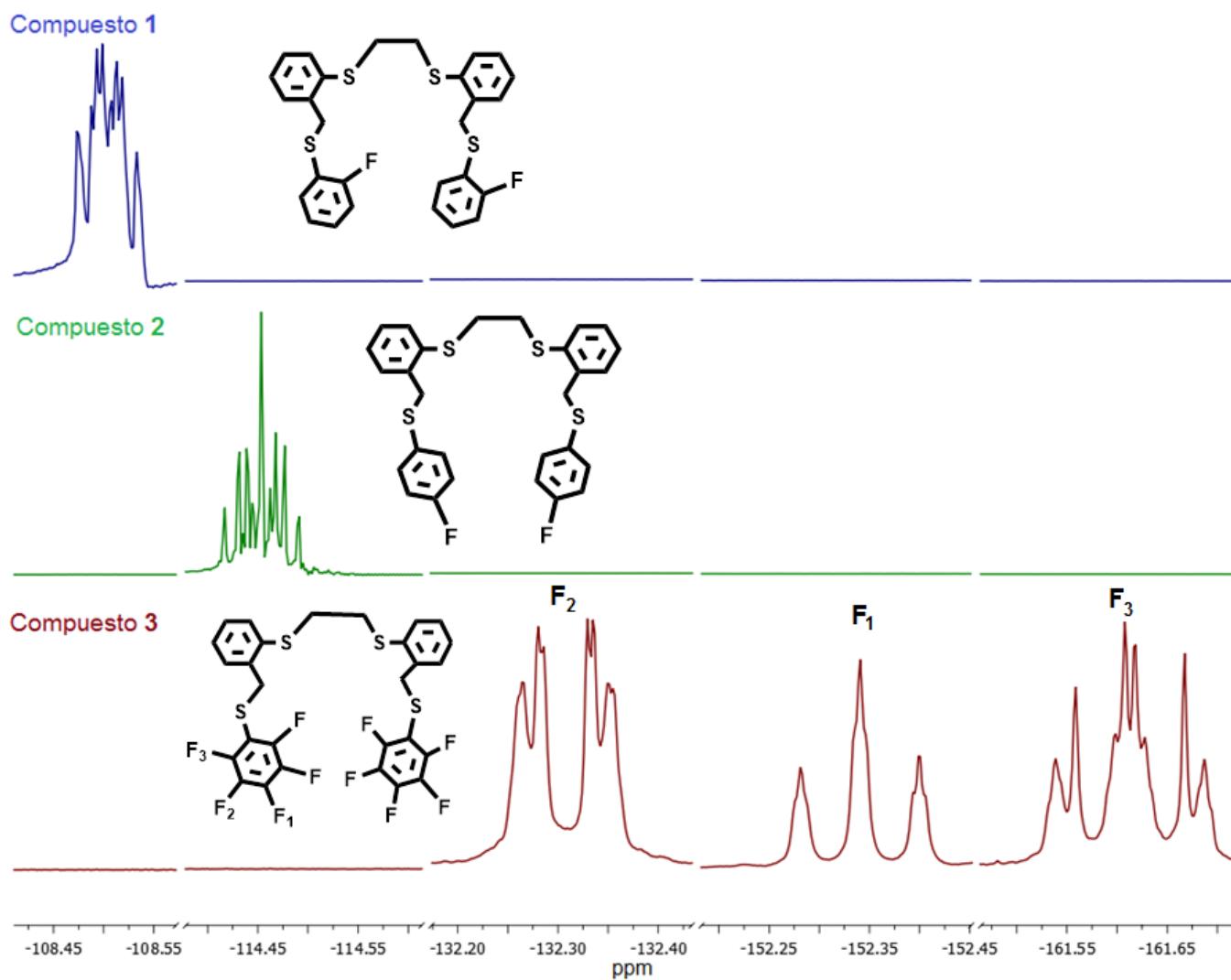


Figura 15. Comparación de los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos 1 – 2 en CDCl_3 y en $\text{DMSO}-\text{d}_6$ para el compuesto 3.

3.2.3 Estudio de difracción de rayos X de monocrystal de los compuestos 1, 2, 4, 5 y 6.

Cristales adecuados para experimentos de difracción de rayos X de los compuestos **1** y **2** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de cloroformo, mientras que los cristales de **4**, **5** y **6** fueron obtenidos por evaporación lenta de una solución de dimetilformamida (DMF). Las estructuras cristalinas fueron determinadas por análisis de difracción de rayos X de monocrystal, los detalles cristalográficos y del refinamiento estructural se muestran en las tablas 6 y 7. Los datos de difracción de rayos X de monocrystal fueron colectados a temperatura ambiente (25°C) en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini CCD diffractometer, empleando radiación Cu K α ($\lambda=1.54184\text{ \AA}$) o Mo K α ($\lambda=0.71073\text{ \AA}$). Los datos fueron procesados empleando el paquete de software CrysAlis [28]. Las estructuras fueron resueltas empleando el paquete Olex2 [29] empleando el programa ShelXT[30] con el método de solución Intrinsic Phasing y de refinamiento ShelXL [27] de mínimos cuadrados. Todos los átomos no hidrógenoides fueron refinados anisotrópicamente y los átomos de hidrógeno fueron localizados empleando un modelo de montaje isotrópico. La celda unitaria de compuesto **6** presenta dos moléculas cristalográficamente independientes y dos moléculas de dimetilformamida.

[²⁸] Oxford Diffraction (2009) CRYSTALIS software system, version 1.171.33.31 Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK.

[²⁹] O. V Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, 42 (2009) 339.

[³⁰] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, A71 (2015) 3.

Tabla 6. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural de los compuestos **1** y **2**.

Compuesto	1	2
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₄ F ₂ S ₄	C ₂₈ H ₂₄ F ₂ S ₄
Peso fórmula	526.71	526.71
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	13.5013(2)	14.3580(2)
b [Å]	13.5013(2)	5.29170(10)
c [Å]	17.2802(3)	17.2392(2)
α [°]	90	90
β [°]	94.059(2)	95.9530(10)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	1273.19(4)	1302.74(3)
Z	2	2
ρ _{calc} [g/cm ⁻³]	1.374	1.343
μ [mm ⁻¹]	3.677	3.594
F(000)	548.0	548.0
Tamaño del cristal [mm ³]	0.23 × 0.20 × 0.16	0.25 × 0.20 × 0.15
Radiación	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)
Colección de datos 2Θ [°]	6.564 – 154.968 -17 ≤ h ≤ 17	6.19 – 154.846 -18 ≤ h ≤ 18
Índice de rangos	-6 ≤ k ≤ 6 -21 ≤ l ≤ 21	-6 ≤ k ≤ 5 -21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	22037	22150
Reflexiones Únicas, R _{int}	2682, 0.0363	2755, 0.0399
Datos/restricciones/parámetros	2682/0/158	2755/0/154
R ₁ , wR ₂ [$ I \geq 2\sigma(I)$]	0.0948, 0.3512	0.0426, 0.1214
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.0970, 0.3627	0.0466, 0.1264
GOF sobre F ²	1.848	1.058
Diferencia pico/hoyo [e·Å ⁻³]	2.59/-0.91	0.39/-0.21

Tabla 7. Datos cristalográficos y de refinamiento estructural de los compuestos **4**, **5** y **6**.

Compuesto	4	5	6
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₄ F ₂ S ₄ Cl ₂ Pd	C ₂₈ H ₂₄ F ₂ S ₄ Cl ₂ Pd	C ₆₂ H ₄₆ N ₂ O ₂ F ₂₀ S ₈ Cl ₄ Pd ₂
Peso fórmula	704.01	704.01	1842.09
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	P-1
a [Å]	8.4799(7)	8.3825(3)	14.2068(3)
b [Å]	10.9192(9)	10.9976(3)	15.2011(3)
c [Å]	16.5193(12)	16.5731(6)	18.7519(3)
α [°]	101.031(7)	98.009(3)	90.740(2)
β [°]	104.769(7)	100.955(3)	110.391(2)
γ [°]	104.769(7)	103.452(3)	90.5030(10)
Volumen [Å ³]	1416.6(2)	1431.63(8)	3795.18(13)
Z	2	2	2
ρ _{calc} [g/cm ⁻³]	1.655	1.633	1.612
μ [mm ⁻¹]	10.036	1.157	0.926
F(000)	712.0	708.0	1832.0
Tamaño del cristal [mm ³]	0.19 × 0.18 × 0.15	0.21 × 0.14 × 0.11	0.22 × 0.17 × 0.15
Radiación	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Colección de datos 2Θ [°]	8.582 – 155.386 -10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -20 ≤ l ≤ 20	6.24 – 59.4 -11 ≤ h ≤ 11 -14 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 22	6.12 – 59.458 -19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 21 -25 ≤ l ≤ 25
Índice de rangos			
Reflexiones colectadas	41223	76383	120173
Reflexiones Únicas, R _{int}	5975, 0.1932	7642, 0.1050	19958, 0.0593
Datos/restricciones/parám	5975/0/334	7642/0/334	19958/0/851
R ₁ , wR ₂ [$ I >=2\sigma(I)$]	0.0617, 0.1319	0.0422, 0.0746	0.0904, 0.2533
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.1154, 0.1620	0.1229, 0.0971	0.1423, 0.2945
GOF sobre F ²	1.027	0.997	1.060
Diferencia pico/hoyo [e·Å ⁻³]	0.89/-0.66	0.46/-0.91	1.60/-0.66

3.2.3.1 Estructura molecular de los compuestos **1** y **2**.

La estructura molecular de los compuestos **1** y **2** fue confirmada por estudios de difracción de rayos X de monocristal, las estructuras de los dos compuestos son centrosimétricas. Las estructuras moleculares de los compuestos **1** y **2** se muestran en las figuras 16 y 17, las distancias de enlace y ángulos de enlace seleccionados son mostrados en la tabla 8.

En la estructura molecular de los compuestos **1** y **2**, los fragmentos –Ph-CH₂-S-C₆H₄F en **1** y **2** adoptan una conformación *anti* con respecto al grupo etileno que une a los dos anillos aromáticos con valores de ángulo de torsión C1–C7---C7ⁱ–C1ⁱ de 180° en ambos compuestos. Los anillos aromáticos [CgA = C1/C2/C3/C4/C5/C6 and CgAⁱ = C1ⁱ/C2ⁱ/C3ⁱ/C4ⁱ/C5ⁱ/C6ⁱ, con código de simetría (i) 2-x, -y, 1-z para **1** y -x, 2-y, 1-z para **2**] se arreglan de manera antiparalela

Estudio de interacciones C–H…M en complejos de Pd(II) derivados de sistemas perazufrados-perfluorados.

en relación uno con el otro con distancias de centroide a centroide $CgA \cdots CgA'$ de 8.261 Å y 8.295 Å para **1** y **2**, respectivamente, estos valores son similares a los encontrados en otros compuestos similares.³¹ Los fragmentos -CH₂-S-PhF se encuentran en una conformación *anti*, la distancia entre los centroides de los anillos monofluorados (-PhF) es de 15.993 Å para **1** y 15.897 Å para **2**, la distancia entre los átomos F1…F1ⁱ es de 12.233 Å y 20.494 Å para **1** y **2**, respectivamente. El valor de las distancias centroide a centroide son similares, mientras que la distancia entre los átomos de F1…F1ⁱ aumenta notablemente cuando el átomo de azufre se encuentra en la posición *para*- del anillo del monofluorado.

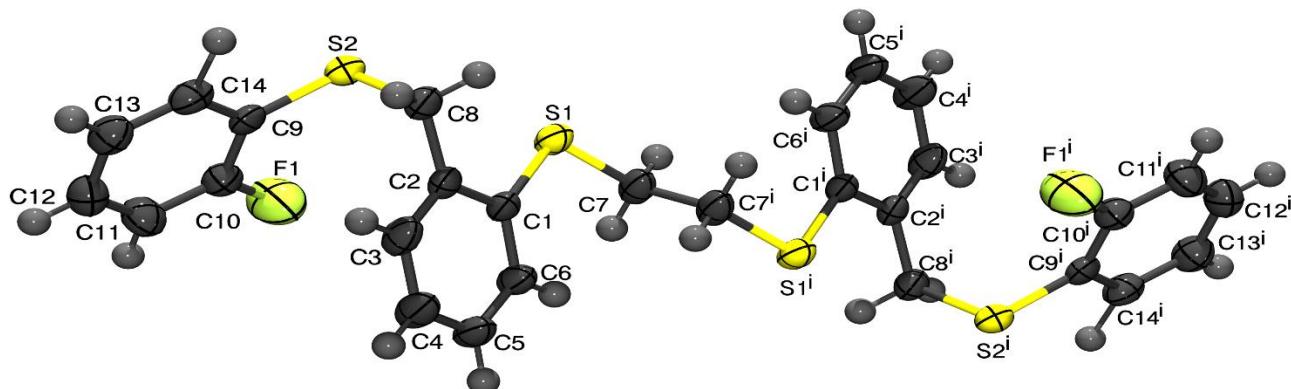


Figura 16. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto **1**, mostrando los átomos etiquetados. Código de simetría (i) 2-x, -y, 1-z.

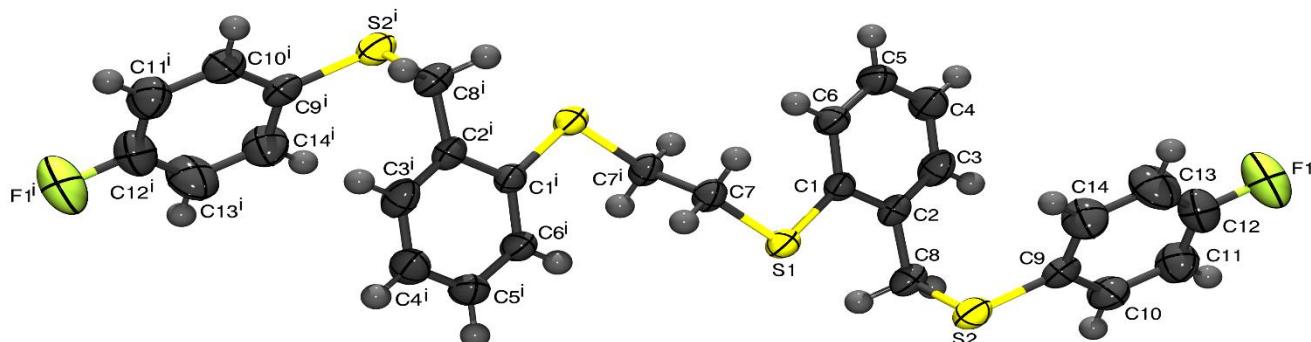


Figura 17. Diagrama ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto **2**, mostrando los átomos etiquetados. Código de simetría (i) -x, 2-y, 1-z.

³¹ S. González-Montiel, S. Baca-Téllez, D. Martínez-Otero, A. Álvarez-Hernández, J. Cruz-Borbolla, Mod. Chem. Appl. (2015) 3:2

Estudio de interacciones C-H...M en complejos de Pd(II) derivados de sistemas perazufreados-perfluorados.

Adicionalmente, en la estructura molecular los anillos aromáticos *ortho*-sustituidos y los anillos mono-fluorados se encuentran del mismo lado adoptando una conformación *syn* mostrando un ángulo de torsión formado por los átomos de C9–S2–C8–C9 de 66.98° en **1** y 65.30° en **2**. La conformación *syn* que adoptan los anillos aromáticos *ortho*-sustituidos y los anillos mono-fluorados promueve la formación de interacciones del tipo C–H...π paralelo desplazadas formando un ángulo en **1** y **2**, y Halógeno...π en **1** [C–H...π; $d_{(H3...CgB)} = 3.561 \text{ \AA}$, $\chi_{(C3-H3...CgB)} = 105.49^\circ$, $d_{(CgA...CgB)} = 4.732 \text{ \AA}$ y $\chi_{(\text{interplanar})} = 39.23^\circ$ en **1**; $d_{(H3...CgB)} = 3.529 \text{ \AA}$, $\chi_{(C3-H3...CgB)} = 104.12^\circ$, $d_{(H14...CgA)} = 3.672 \text{ \AA}$, $\chi_{(C14-H14...CgA)} = 102.25^\circ$, $d_{(CgA...CgB)} = 4.664 \text{ \AA}$ y $\chi_{(\text{interplanar})} = 36.53^\circ$ en **2**; $d_{(F1...CgA)} = 3.627 \text{ \AA}$ y $\chi_{(F1...CgA)} = 97.36^\circ$ en **1**, donde $CgA = C1/C2/C3/C4/ C5/C6$ y $CgB = C9/C10/C11/C12/C13/C13$, respectivamente] como se muestra en las figuras 18 y 19.

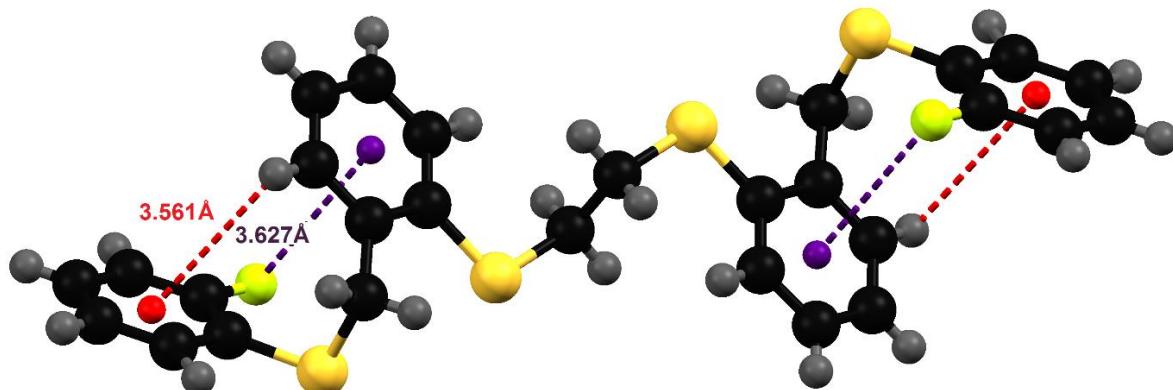


Figura 18. Vista de las interacciones intramoleculares tipo C–H...π paralelo desplazadas formando un ángulo y las interacciones F...π presentes en la estructura de **1** (Carbono, negro; Hidrógeno, gris; Azufre, Amarillo; Flúor, verde limón).

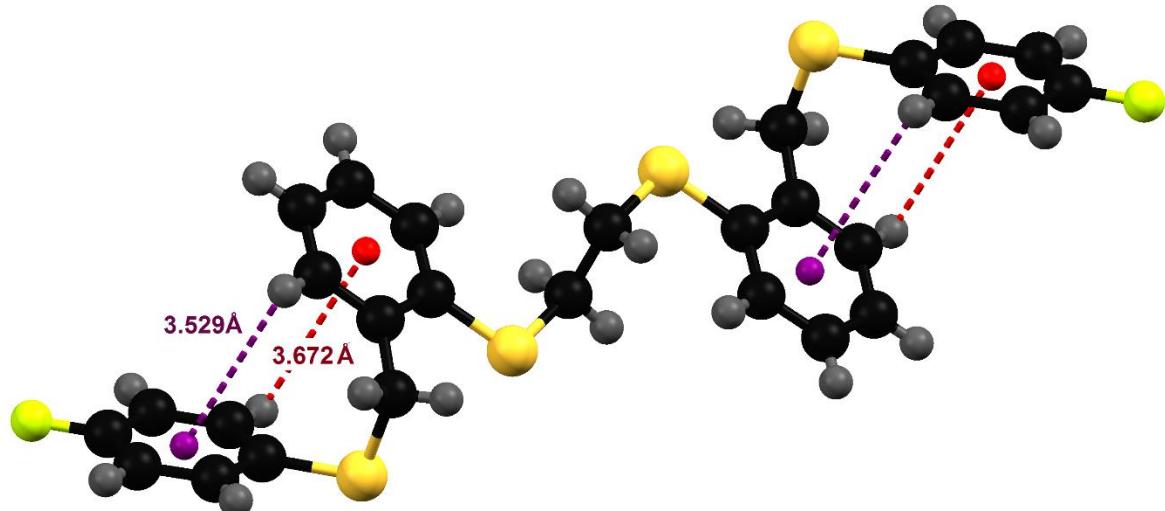


Figura 19. Vista de las interacciones intramoleculares tipo C–H...π paralelo desplazadas formando un ángulo, presentes en la estructura de **2** (Carbono, negro; Hidrógeno, gris; Azufre, Amarillo; Flúor, verde limón).

Tabla 8. Distancias de enlace (\AA) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) seleccionados de los compuestos **1** y **2**.

Compuesto	1	2
Distancia de enlace		
S1-C7	1.769(3)	1.8060(19)
S1-C1	1.799(4)	1.7674(18)
S2-C9	1.774(3)	1.775(2)
S2-C8	1.835(4)	1.833(2)
F1-C10	1.309(5)	
F1-C12		1.358(3)
C7-C7 ⁱ	1.520(7)	1.526(4)
Ángulos de enlace		
C1-S1-C7	103.90(15)	104.21(9)
C9-S2-C8	99.86(16)	100.22(10)
C7 ⁱ -C7-S1	113.2(4)	112.35(19)
C10-C9-S2	121.3(3)	120.52(18)
C14-C9-S2	121.1(3)	120.92(18)
C2-C8-S2	111.9(2)	112.32(15)
C6-C1-S1	117.0(2)	123.71(14)
F1-C10-C9	117.1(4)	
F1-C10-C11	120.7(4)	
F1-C12-C11		118.8(3)
C13-C12-F1		118.9(3)
C2-C1-S1		117.03(14)
Códigos de simetría	(i) -x, 2-y, 1-z	(i) 2-x, -y, 1-z

3.2.3.2 Estructura molecular de los compuestos 4, 5 y 6.

La estructura molecular de los complejos de Pd(II) **4** – **6** fue confirmada por estudios de difracción de rayos X de monocrystal. Las estructuras moleculares los compuestos **4** – **6** se muestran en las figuras 20, 21 y 22, las distancias de enlace y ángulos de enlace seleccionados son mostrados en la tabla 9.

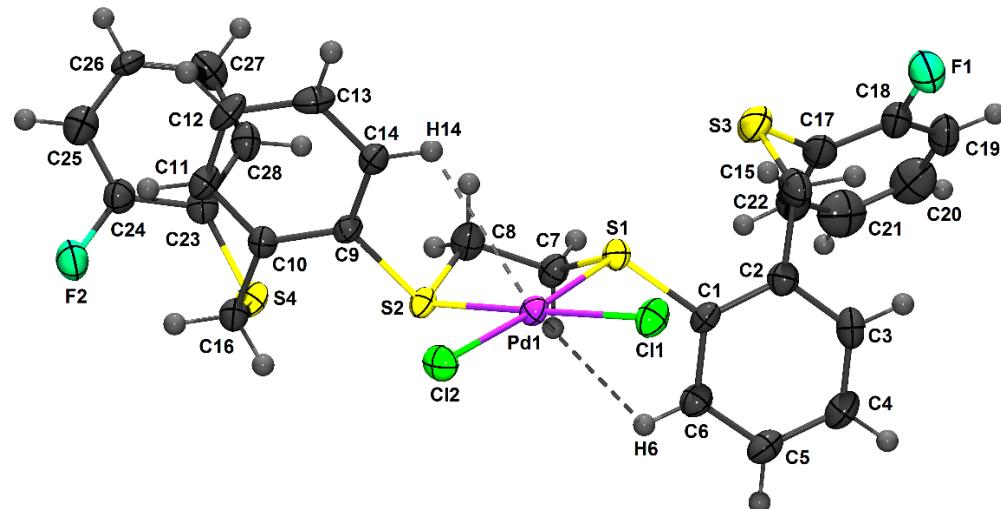


Figura 20. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad del compuesto **4**, mostrando los átomos etiquetados.

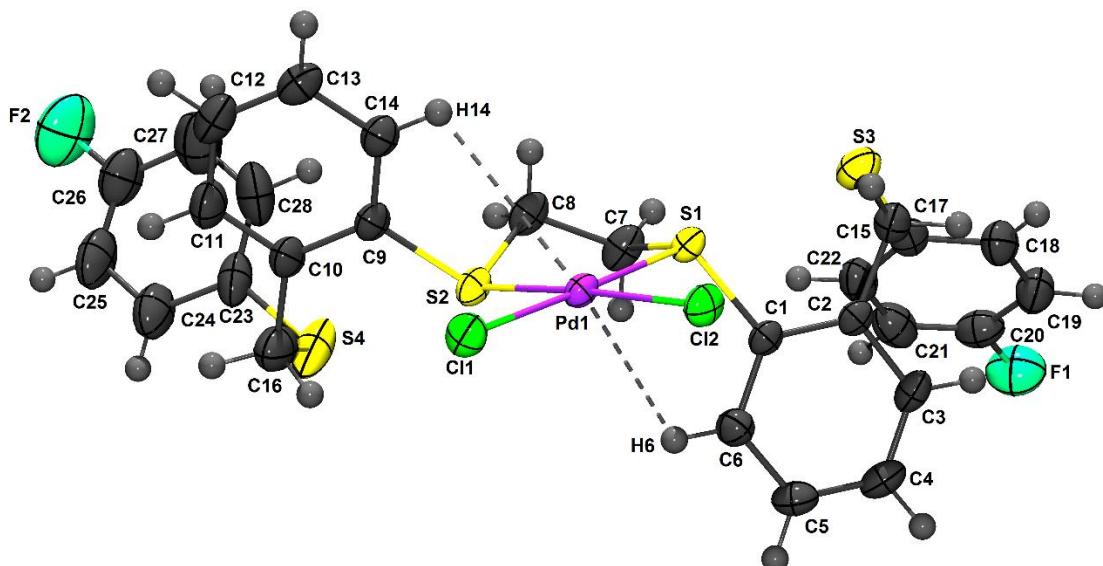


Figura 21. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad del compuesto **5**, mostrando los átomos etiquetados.

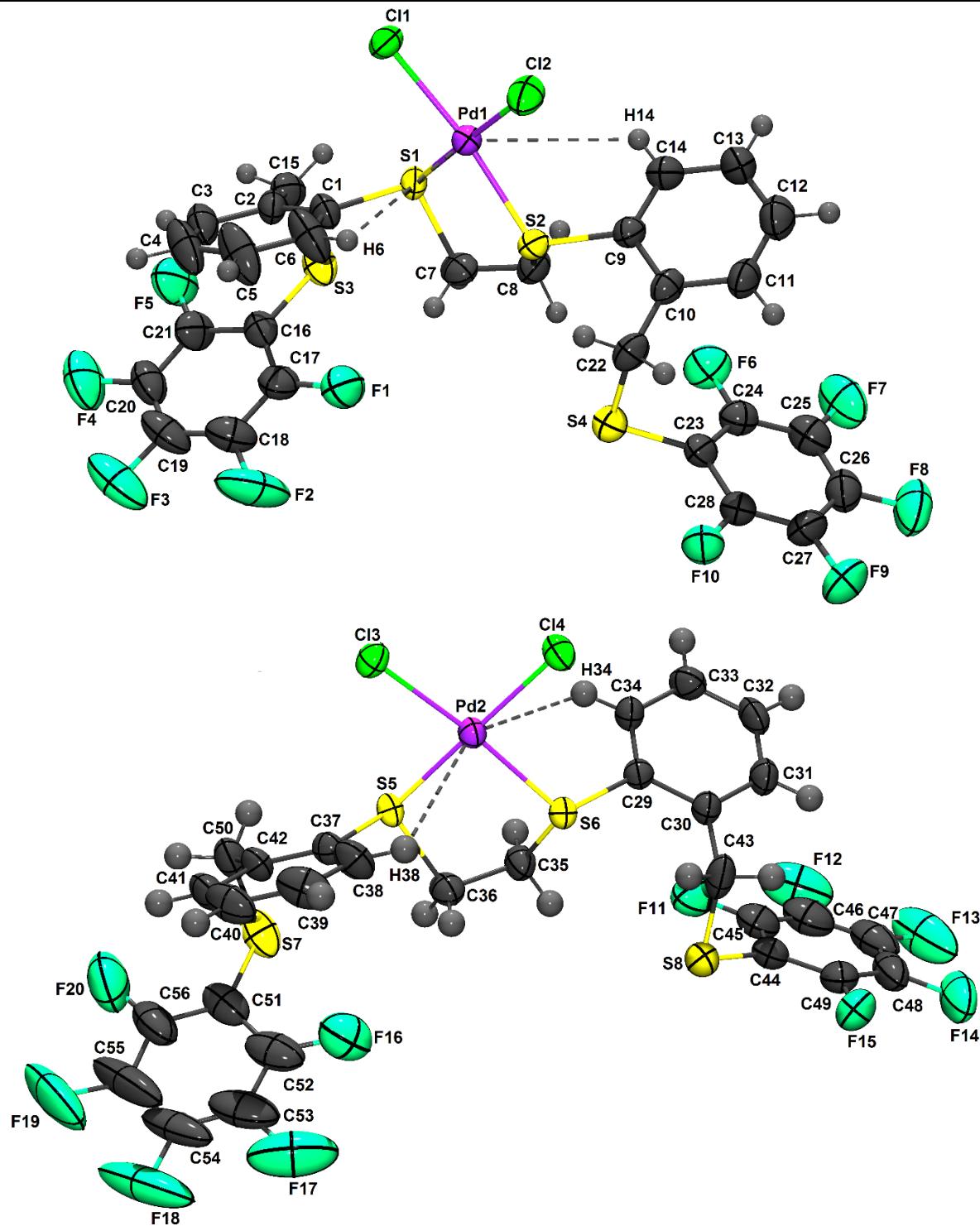


Figura 22. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad del compuesto **6** (Superior **6a** e inferior **6b**) mostrando los átomos etiquetados. Las moléculas de DFM no se muestran para mayor visualización.

Tabla 9. Distancias de enlace (\AA) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) seleccionados de los compuestos **4**, **5** y **6**.

Estudio de interacciones C–H…M en complejos de Pd(II) derivados de sistemas perazufrados-perfluorados.

Compuesto	4	5	6a	6b	
Distancia de enlace	Distancia de enlace				
Pd1-S1	2.268(2)	2.2676(10)	2.283(2)	Pd2-CI3	2.311(2)
Pd1-S2	2.2878(19)	2.2787(10)	2.257(2)	Pd2-CI4	2.297(2)
Pd1-Cl1	2.308(2)	2.2986(11)	2.307(2)	Pd2-S5	2.284(2)
Pd1-Cl2	2.314(2)	2.3134(10)	2.294(3)	Pd2-S6	2.261(2)
F1-C18	1.346(12)			F11-C52	1.31(2)
F2-C24	1.366(10)			F12-C53	1.39(3)
F1-C20		1.346(6)		F13-C54	1.32(2)
F1-C26		1.370(6)		F16-C49	1.336(17)
F1-C28			1.294(13)	F17-C48	1.37(2)
F2-C27			1.341(13)	F18-C47	1.324(18)
F3-C26			1.326(14)	F20-C45	1.354(15)
S1-C1	1.788(7)	1.791(4)	1.793(8)	S5-C36	1.848(9)
S1-C7	1.829(8)	1.820(4)	1.851(9)	S5-C37	1.794(8)
S2-C8	1.822(8)	1.833(4)	1.825(11)	S6-C35	1.810(9)
S2-C9	1.795(7)	1.797(3)	1.770(9)	S7-C50	1.833(13)
S3-C15	1.822(11)	1.799(6)	1.767(11)	S7-C51	1.698(14)
S3-C17	1.756(11)	1.765(5)	1.800(12)	S8-C43	1.829(13)
S4-C16	1.823(8)	1.805(4)	1.836(11)	S8-C44	1.724(13)
Ángulos de enlace	Ángulos de enlace				
S1-Pd1-Cl1	89.27(8)	90.49(4)	88.11(9)	Cl4-Pd2-Cl3	92.25(8)
S1-Pd1-Cl2	176.55(9)	174.54(4)	178.56(8)	S5-Pd2-Cl3	88.76(8)
S2-Pd1-Cl1	178.44(9)	178.52(3)	173.28(9)	S5-Pd2-Cl4	178.48(8)
S2-Pd1-Cl2	89.03(8)	88.43(4)	91.01(9)	S6-Pd2-Cl3	173.05(8)
S1-Pd1-S2	89.17(7)	88.90(4)	88.00(8)	S6-Pd2-Cl4	90.41(8)
Cl1-Pd1-Cl2	92.53(9)	92.29(4)	92.96(10)	S6-Pd2-S5	88.72(7)
Pd1-S2-C9	107.7(2)	108.06(13)	114.8(3)	Pd2-S5-C36	103.2(3)
Pd1-S1-C7	102.2(3)	101.95(18)	103.2(4)	Pd2-S5-C37	108.6(3)
Pd1-S2-C8	101.7(3)	102.91(15)	101.1(3)	Pd2-S6-C29	115.5(3)
Pd1-S1-C1	112.3(3)	113.28(14)	105.3(3)	Pd2-S6-C35	101.7(3)

La estructura molecular de los compuestos de coordinación de Pd(II) **4** – **6** muestra que los ligantes perazufrados-perfluorados del tipo R-S-CH₂Ph-S-CH₂-CH₂-S-PhCH₂-S-R donde R = –PhF [ortho (**1**) y para (**2**)], R = –PhF₅ (**3**) coordinan al átomo de Pd(II) de modo bidentado κ^2 -SS- a través de los átomos de azufre que están puenteados por el grupo etileno formando un anillo quelato de cinco miembros. Como consecuencia de la coordinación de los ligantes **1**, **2** y **3** con un modo bidentado κ^2 -SS- hacia Pd(II) este adopta una geometría cuadra, donde los dos átomos de cloro exociclicos y los dos átomos de azufre están orientados en una configuración *cis*. Las distancias de enlace Pd-S y Pd-Cl son similares a las reportadas en sistemas que forman anillos de cinco miembros donde se forman complejos del tipo *cis*-dicloro-Paladio(II).^[32] El anillo quelato de cinco miembros adopta una conformación de sobre con un átomo de carbono de un grupo metileno fuera del plano.

Los complejos **4** – **6** adoptan una conformación *anti*, debido a que los fragmentos –PhCH₂-S-PhF [ortho (**4**) y para (**5**)] y –PhCH₂-S-PhF₅ (**6**) están colocados en lados opuestos lo cual es confirmado por los ángulos de torsión entre los átomos C1–S1---S2–C9 son cercanos a 180° [167.53° en **4**, 168.72° en **5**, 169.74° en **6a** y C37–S5--S6–C29 en **6b** con 170.60°, respectivamente].

Considerando que, en la estructura de los complejos de **4**, **5** y **6** existen cuatro átomos de azufre de los cuales solo se coordinan dos al átomo de Pd(II) lo cual indica que no actúa como un ligante tri-o tetra-dentado hacia el átomo de Pd(II), sino solamente de manera bidentada.

Adicionalmente, en todas las estructuras se puede observar que los átomos de hidrógeno *ortho*-de anillo aromático (H6 e H14 en **4**, **5** y **6a**, y H34 e H38 en **6b**) se encuentran posicionados hacia el átomo de Pd(II) con la intención de conocer si existen las interacciones anagósticas o agósticas tipo C-H_{ortho}...Pd de determinaron los parámetros estructurales tales como la distancia de enlace de H_{ortho}...Pd y C_{ortho}...Pd y su ángulo de enlace C–H_{ortho}...Pd los cuales se muestran en la tabla 10. Los valores de las dos distancias de enlace H_{ortho}...Pd encontrados son mayores de 2.9 Å en los compuestos **4** (2.983 y 3.369 Å), **5** (2.978 y 3.287 Å) y **6b** (3.160 y 2.954 Å) mientras que en la molécula **6a** (2.859 y 3.236 Å) una es menor y la otra es mayor, considerando lo solo la molécula **6a** presenta una interacción anagostica del tipo C-H_{ortho}...Pd la cual es mayor que la encontrada en otras moléculas que presentan interacciones anagósticas de este tipo.³²

[³²] a) S. González-Montiel, D. Martínez-Otero, N. Andrade-Lopez, J. G. Alvarado-Rodríguez, M. Carmona-Pichardo, J. Cruz-Borbolla, T. Pandiyan, L. W. Pineda, Polyhedron, 87 (2015) 181; b) G. K. Rao, F. Saleem, M. P. Singh, S. Kumar, B. M, A. K. Singh, Dalton Trans, 44 (2015) 6600; c) G. Carel, A. Saponar, N. Saffon, M. Vedrene, S. Massou, G. Nemes, G. Rima, D. Madec, A. Castel, Tetrahedron, 70 (2014) 5650.

Estudio de interacciones C–H...M en complejos de Pd(II) derivados de sistemas perazufreados-perfluorados.

En la molécula **6a** considerando los dos enlaces covalentes (Pd–Cl), los dos enlaces de coordinación (Pd–S) y la presencia de una interacción C–H_{ortho}...Pd, el número de coordinación del átomo de Pd(II) cambia de cuatro a cinco adoptando una geometría pirámide de base cuadra en la cual la base está formada por dos átomos de azufre y dos átomos de cloro los cuales están en posición *cis* y un átomo de hidrógeno ocupa la posición apical, mientras que compuestos **4**, **5** y **6b** al no presentar interacciones C–H_{ortho}...Pd el átomo de Pd(II) no cambia su número de coordinación reteniendo la geometría cuadra formada por dos átomos de azufre y dos átomos de cloro los cuales están en posición *cis*.

Tabla 10. Parámetros estructurales de los átomos de hidrógeno cercanos al átomo de Pd(II), distancia de enlace (Å) y ángulos de enlace (°).

Compuesto	4	5	6a	6b
Distancia de enlace				
H6...Pd1	3.369(8)	3.287(4)	2.859	
H14...Pd1	2.983(8)	2.978(4)	3.236	
H34...Pd2				3.160
H38...Pd2				2.954
C6...Pd1	3.719(8)	3.686(4)	3.357	
C14...Pd1	3.466(8)	3.641(4)	3.672	
C34...Pd2				3.630
C38...Pd2				3.438
Ángulo de enlace				
C6–H6...Pd1	104.92(8)	108.22(4)	114.82	
C14–H14...Pd1	113.95(5)	113.97(4)	110.92	
C34–H34...Pd2				113.34
C38–H38...Pd2				113.95

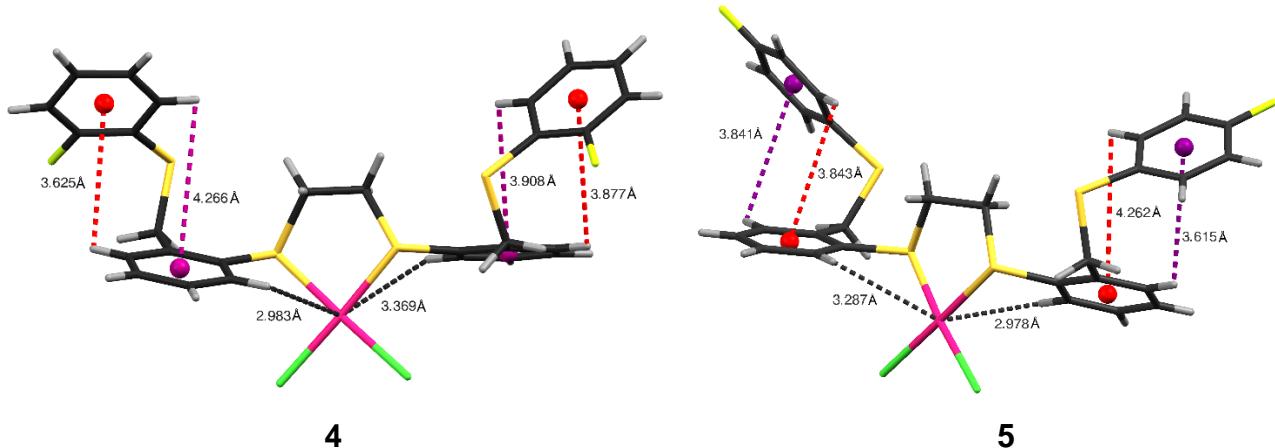
La no existencia de las interacciones del tipo C–H_{ortho}...Pd en los compuestos **4**, **5** y **6b** puede ser debido que los fragmentos -PhF [*ortho* (**4**) y *para* (**5**)] y -PhF₅ (**6**) y el anillo *ortho*-sustituido [-Ph-] presentan interacciones intermoleculares del tipo C–H...π paralelo desplazado formando un ángulo y F...π, los valores de las distancias y ángulos para este tipo de interacciones se muestran en las tablas 11 y 12 respectivamente, así como en la figura 23.

Tabla 11. Parámetros estructurales de las interacciones C–H...π en los compuestos **4** – **6**, distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°).

Compuesto	C-H...π			
	4	5	6a	6b
$d_{(H3\cdots CgC)}$	3.877 Å	3.841 Å	3.451 Å,	$d_{(H31\cdots CgE)}$
$\angle (C3-H3\cdots CgC)$	100.4°	101.37°	88.68°	$\angle (C31-H31\cdots CgE)$
$d_{(H22\cdots CgA)}$	3.908 Å	3.843 Å	3.421 Å	$d_{(H41\cdots CgH)}$
$\angle (C22-H22\cdots CgA)$	99.52°	102.18°	108.88°	$\angle (C41-H41\cdots CgH)$
$d_{(CgA\cdots CgC)}$	4.853 Å	4.721 Å	4.107 Å	$d_{(CgE\cdots CgG)}$
$\angle (\text{interplanar } A\cdots C)$	49.75°	48.04°	36.49	$\angle (\text{interplanar } E\cdots G)$
$d_{(H11\cdots CgD)}$	3.625 Å	3.615 Å	-	$d_{(CgF\cdots CgH)}$
$\angle (C11-H11\cdots CgD)$	98.54°	103.97°	-	$\angle (\text{interplanar } F\cdots H)$
$d_{(H28\cdots CgB)}$	4.266 Å	4.262 Å	-	
$\angle (C28-H28\cdots CgB)$	81.75°	87.31°	-	
$d_{(CgD\cdots CgB)}$	4.562 Å	4.721 Å	4.713 Å	
$\angle (\text{interplanar } B\cdots C)$	54.45°	55.45°	31.76°	

Tabla 12. Parámetros estructurales de las interacciones F...π en el compuesto 6, distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°).

F...π			
6a	6b		
$d_{(F6\cdots CgA)}$	3.884 Å	$d_{(F11\cdots CgG)}$	3.787 Å
$\angle (C17-F6\cdots CgA)$	74.67°	$\angle (C52-F11\cdots CgG)$	82.63°,
$d_{(F5\cdots CgB)}$	3.550 Å	$d_{(F16\cdots CgF)}$	3.550 Å
$\angle (C24-F5\cdots CgB)$	98.87°	$\angle (C49-F16\cdots CgF)$	97.11°



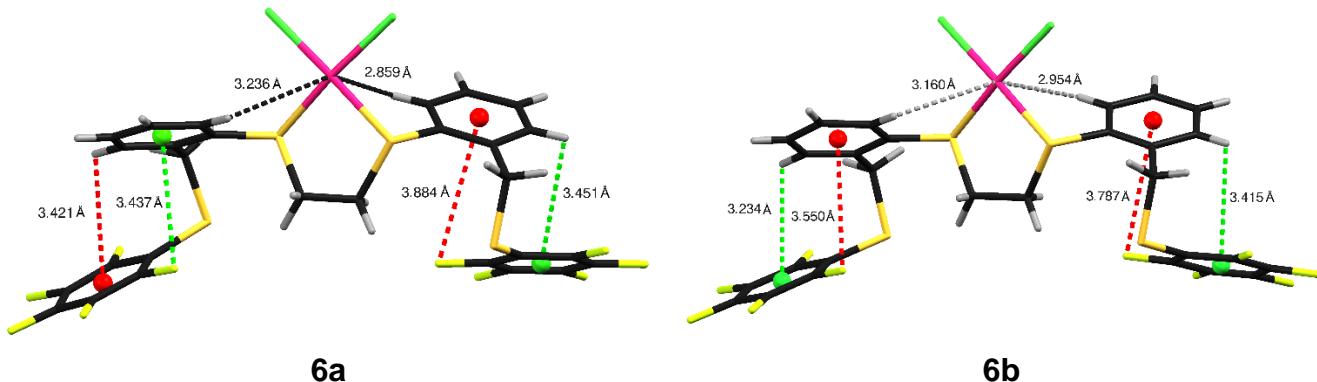
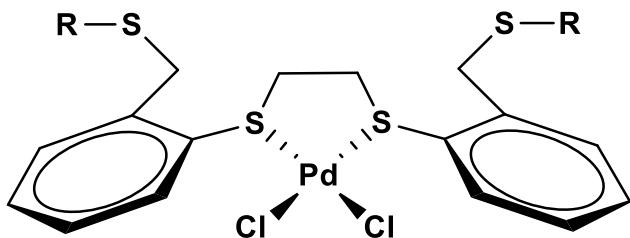


Figura 23. Vista de las interacciones intramoleculares del tipo C–H···π paralelo desplazadas formando un ángulo en la estructura de **4**, **5**, **6a** y **6b** (Carbono, negro; Hidrógeno, gris; Azufre, Amarillo; Flúor, verde limón; Paladio, rosa; Cloro, verde).

4 Conclusiones:

- Se sintetizaron y caracterizaron los ligantes perazufrados-perfluorados del tipo R-S-CH₂-Ph-S-CH₂-CH₂-S-PhCH₂-S-R donde R = –PhF [*orto* (**1**) y *para* (**2**)], –PhF₅ (**3**) y su estructura molecular revela la presencia C–H…π y F…π.
- Se sintetizaron los complejos de Pd(II) perazufrados-perfluorados del tipo:



donde R = –PhF [*orto* (**4**) y *para* (**5**)], –PhF₅ (**6**) mediante la reacción de los ligantes **1**, **2** y **3**, con PdCl₂ respectivamente.

- La estructura molecular de los complejos **4**, **5** y **6**, reveló que los ligantes **1**, **2** y **3** coordinan al átomo de Pd(II) formando complejos *cis*-quelato donde el ligante actúa de modo $\kappa^2\text{-SS-}$ formando anillos quelato de cinco miembros.
- La estructura molecular de los complejos de Pd(II) **4**, **5** y **6** muestran que los átomos de hidrógeno *ortho*-de anillo aromático se encuentran dirigidos hacia el átomo de Pd(II) al determinar los parámetros de la C–H_{ortho}…Pd tales como la distancia de enlace de H_{ortho}…Pd y C_{ortho}…Pd y su ángulo de enlace C–H_{ortho}…Pd nos indica que cuando la distancia C–H_{ortho}…Pd es más corta la distancia de las interacciones intramoleculares C–H…π y F…π son más largas. Lo cual indica que al favorecer las interacciones intramoleculares C–H…π y F…π inhiben la presencia de las interacciones C–H_{ortho}…Pd y solo la molécula **6a** muestra la presencia de una interacción anagótica del C–H_{ortho}…Pd, lo cual se puede ver reflejado en el desplazamiento de una geometría cuadrada a una geometría de pirámide de base cuadrada.