

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS DE NOVOS
COMPLEXOS DE ÍNDIO(III) CONTENDO ILIDAS DE
ENXOFRE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Railander Alves Barcellos

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS
PROPRIEDADES QUÍMICAS DE NOVOS COMPLEXOS DE
ÍNDIO(III) CONTENDO ILIDAS DE ENXOFRE**

por

Railander Alves Barcellos

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Peppe

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
QUÍMICAS DE NOVOS COMPLEXOS DE ÍNDIO(III) CONTENDO
ILIDAS DE ENXOFRE**

elaborada por

Railander Alves Barcellos

como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Clovis Peppe

Prof. Dr. Éder João Lenardão

Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, 05 de Março de 2009.

Dedico esta dissertação aos meus pais, Izabel e Leonel, pelo carinho e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Clovis Peppe pela orientação, conhecimentos transmitidos e, sobretudo, pela amizade.

Ao Prof. Éder Lenardão pelas sugestões para melhoria deste trabalho e pela presteza em participar da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Robert Burrow pela ajuda na determinação estrutural por difração de raios-X, pelas sugestões e por se dispor a participar da banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang pela cooperação e amizade.

A minha irmã Rafaeli e a toda minha família, avós, tios e primos que sempre me deram total apoio nesta campanha.

Aos queridos colegas de LMI, integrantes e ex-integrantes, pela acolhida em seu grupo, pelo companheirismo e pelo auxílio que me foi dado nestes anos em que estive com vocês. Principalmente por me mostrarem que existem mais coisas na vida além das responsabilidades, que há ocasiões certas para um pouco de diversão e também para curtir as recompensas resultantes de um bom trabalho.

Aos meus grandes companheiros de aventura de todo sábado do C.O.L.F.P, pelas inúmeras viagens e campanhas através de Faerûn. Amigos que, assim como eu, não desejam viver em um mundo sem dragões ou sem magia, por acreditarem que esse seria um mundo sem mistérios e sem fé.

A todos os meus amigos, todos mesmo [incluindo anões, elfos (uma elfa em especial), halflings, e por aí vai!], que sempre me deram total suporte, independente de meu espírito e de minha Lua, pelo carinho, camaradagem, compreensão e por me ensinarem a lutar com inteligência e deliberação antecipando ações ao invés de apenas de reagir a elas e, sobretudo, a ser honesto comigo mesmo e com os demais.

Aos demais professores e funcionários do PPGQ pela colaboração e disponibilidade de ajudar a qualquer momento, principalmente ao grande camarada Ademir Sartori.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

“ A nostalgia é algo necessário, creio eu, e uma maneira de todos nós encontrarmos paz naquilo que realizamos, ou até mesmo no que não conseguimos realizar. Por outro lado, se a nostalgia precipitar nossas ações numa tentativa de retornar aquela época lendária e cor de rosa, particularmente no caso de alguém que acredita que sua vida tenha sido um fracasso, então é algo vazio, condenado a gerar nada além de frustração e uma sensação ainda maior de fracasso.”

– Drizzt Do'Urden –

– Rios de Prata –

Salvatore, R. A.

RESUMO

Universidade Federal de Santa Maria

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DE NOVOS COMPLEXOS DE ÍNDIO(III) CONTENDO ILIDAS DE ENXOFRE

Autor: Railander Alves Barcellos

Orientador: Prof. Dr. Clovis Peppe

Data e Local da Defesa: 05 de Março de 2009, Santa Maria, RS

Este trabalho descreve os resultados obtidos da investigação realizada com compostos halogenometílicos de índio(III) visando modelar sua química de coordenação. Apresentaremos os métodos de síntese, caracterização espectroscópica por ressonância magnética nuclear e estrutural por difração de raios-X de novas ilidas de estrutura geral $X_3In(L)CH_2SR_2$ ($X= Br, R= CH_3$, **1**; $X= I, R= CH_3$, **2**; $X= I, R= CH_2Ph$, **3**; $X= Br, R= CH_3, L= (CH_3)_2SO$, **4**; $X= Br, R= CH_3, L= (C_6H_5)_3PO$, **5**; $X= Br, SR_2= etilenotiouréia$, **6**; $X= I, SR_2= etilenotiouréia$, **7**). Estudos de decomposição térmica dos compostos **2** e **3** em 1,4-dimetilbenzeno foram realizados e indicaram que a decomposição destes compostos em seus materiais de partida é o principal modo de reação. Este estudo permitiu estabelecer que a benzilação de Friedel-Crafts de aromáticos a partir de $(PhCH_2)_2S$ é catalisada por triiodeto de índio e que este sal também catalisa a formação de diarilmetano a partir de CH_2I_2 .

Palavras-chave: índio(III), halogenometil-dialogeno-índio(III), dialquilssulfetos, ilidas de índio(III), complexos metileto sulfônicos.

Abstract

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

MSc. Dissertation

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF CHEMICAL PROPERTIES OF NEW INDIUM(III) COMPLEXES CONTAINING SULFUR YLIDES

Author: Railander Alves Barcellos

Academic Advisor: Prof. Clovis Peppe

Date and Local: March 05th, 2009, Santa Maria, RS

This work describes the results obtained from the investigation of halogenomethyl complexes of indium(III) aiming to establish their coordination chemistry. We present synthetic methods, spectroscopic characterization by NMR spectroscopy and structural characterization by X-Ray diffraction of new ylid complexes of general structure $X_3\text{In}(\text{L})\text{CH}_2\text{SR}_2$ ($X = \text{Br}$, $R = \text{CH}_3$, **1**; $X = \text{I}$, $R = \text{CH}_3$, **2**; $X = \text{I}$, $R = \text{CH}_2\text{Ph}$, **3**; $X = \text{Br}$, $R = \text{CH}_3$, $L = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, **4**; $X = \text{Br}$, $R = \text{CH}_3$, $L = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, **5**; $X = \text{Br}$, $\text{SR}_2 = \text{ethylenethiourea}$, **6**; $X = \text{I}$, $\text{SR}_2 = \text{ethylenethiourea}$, **7**). Thermal decomposition studies of compounds **2** and **3** in 1,4-dimethylbenzene were carried on and these studies indicate that the main pathway is the decomposition to their starting materials and that Friedel-Crafts benzylation of aromatics with $(\text{PhCH}_2)_2\text{S}$ is catalyzed by indium(III) iodide, which also catalyses the production of diaryl methanes from CH_2I_2 .

Keywords: indium(III), halogenomethyl-dihalogeno-indium(III), dialkylsulfides, indium(III) ylides, sulfoniummethylide complexes.

SUMÁRIO

Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	xi
Lista de Esquemas	xii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xiii
Capítulo 1: INTRODUÇÃO	2
1.1 Introdução	2
1.2 Objetivos	3
Capítulo 2: REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1 Compostos de Índio(I)	6
Capítulo 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1 Preparação de novas ilidas de índio (III) usando bases moles e duras.....	16
3.2 Determinação das estruturas moleculares.....	18
3.3 Propriedades químicas dos compostos $X_3\text{InCH}_2\text{SR}_2$	27
Capítulo 4: CONCLUSÕES	34
Capítulo 5: PARTE EXPERIMENTAL	37
5.1 Procedimentos Gerais	37
5.2 Preparação de Brometo de Índio (I)	38
5.3 Preparação de Iodeto de Índio (I)	39
5.4 Preparação do $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$	39
5.5 Preparação do $\text{I}_2\text{InCH}_2\text{I}$	39
5.6 Preparação dos complexos de coordenação de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$	40
a. Preparação do $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$	40
b. Preparação do $\text{Br}_3\text{InCH}_2(\text{Etu})$	40
c. Preparação do $\text{Br}_3\text{In}(\text{DMSO})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$	41
d. Preparação do $\text{Br}_3\text{In}(\text{OPPh}_3)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$	41
5.7 Preparação dos complexos de coordenação de $\text{I}_2\text{InCH}_2\text{I}$	42
a. Preparação do $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$	42
b. Preparação do $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	42
c. Preparação do $\text{I}_3\text{InCH}_2(\text{Etu})$	43

5.8 Síntese dos compostos 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno e bis(2,4-dimetilfenil)metano.....	43
a. Síntese da mistura dos produtos.....	43
b. Síntese do 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno.....	44
c. Síntese do bis(2,4-dimetilfenil)metano.....	44
i. Método I.....	44
ii. Método II.....	45
iii. Método III.....	45
iv. Método IV.....	45
V. Método V.....	46
5.9 Reações com eletrófilos selecionados.....	46
a. Síntese do 2-(metiltio)-2-imidazolina, 10 e 1-(2-imidazolina-2-il)-2-(metiltio)-2-imidazolina.....	46
b. Síntese da 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina.....	47
Capítulo 6. Apêndice.....	50
Referências Bibliográficas.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do composto $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)$	7
Figura 2. Complexos monoméricos obtidos com ligantes hidrido-trispirazolilborato [(R = C_6H_5 , $\text{R}^1 = \text{H}$); (R = $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1 = \text{H}$); (R = $\text{R}^1 = \text{CF}_3$)].....	8
Figura 3. Estrutura do aduto formado pela reação de $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)$ com $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$	8
Figura 4. Singlete referente ao ligante metileto de dialquilssulfônio no composto $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, 2	17
Figura 5. Estrutura molecular do Metileto de Dimetilsulfônio-tribromo-índio(III), 1 .	20
Figura 6. . Estrutura molecular do Metileto de Dimetilsulfônio-triiodo-índio(III), 2 ...	21
Figura 7. Estrutura molecular do Metileto de Dibenzilsulfônio-triiodo-índio(III), 3	22
Figura 8. Estrutura molecular do Metileto de Dimetilsulfóxido-Dimetilsulfônio-tribromo-índio(III), 4	23
Figura 9. Estrutura molecular do Metileto de Dimetilsulfônio-tribromo-trifenilfosfinóxido-índio(III), 5	24
Figura 10. Estrutura molecular do Metileto de etilenotiourônio-tribromo-índio(III), 6	25
Figura 11. Estrutura molecular do Metileto de etilenotiourônio-triiodo-índio(III), 7	26
Figura 12. Estrutura molecular do 1-(2-imidazolin-2-il)-2-(metiltio)-2-imidazolina $\cdot \text{H}_2\text{O}$, 11	28
Figura 13. Estruturas de ressonância da molécula de 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona e possível mecanismo de formação da 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina.....	29
Figura 14. Espectro de RMN de ^1H em acetona- d_6 do composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, 1	50
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H em acetona- d_6 do composto $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, 2	51
Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C em acetona- d_6 do composto $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, 2	51
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H em acetona- d_6 do composto $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, 3	52
Figura 18. Espectro de RMN de ^1H em acetona- d_6 do composto	

$I_3InCH_2S(CH_2Ph)_2$, 3	52
Figura 19. Espectro de RMN de 1H em acetona- d_6 do composto Br_3InCH_2Etu , 6 ..	53
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C em acetona- d_6 do composto Br_3InCH_2Etu , 6 .	53
Figura 21. Espectro de RMN de 1H em acetona- d_6 do composto I_3InCH_2Etu , 5	54
Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C em acetona- d_6 do composto I_3InCH_2Etu , 5	54
Figura 23. Espectro de RMN de 1H em acetona- d_6 do composto $Br_3In(DMSO)CH_2S(CH_3)_2$, 4	55
Figura 24. Espectro de RMN de 1H em acetona- d_6 do composto $Br_3In(Ph_3PO)CH_2S(CH_3)_2$, 5	55
Figura 25. Espectro de RMN de 1H em $CDCl_3$ do composto 1,4-dimetil-2-benzilbenzeno, 8	56
Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C em $CDCl_3$ do composto 1,4-dimetil-2-benzilbenzeno, 8	56
Figura 27. Espectro de RMN de 1H em $CDCl_3$ do composto bis(2,4-dimetilfenil)metano, 9	57
Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C em $CDCl_3$ do composto bis(2,4-dimetilfenil)metano, 9	57
Figura 29. Espectro de RMN de 1H em $CDCl_3$ do composto 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina, 12	58
Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C em $CDCl_3$ do composto 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina, 12	58

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Substituição de ligantes CO pelo fragmento $\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3$ em carbonilas de Fe^0	9
Esquema 2. Inserção Oxidativa de InX em dicalcogenetos, haletos metálicos, mono- e di-haletos geminais de alquila.....	10
Esquema 3. Estruturas tautoméricas do composto $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$	12
Esquema 4. Adutos gerados pela inserção de ligantes duros e moles no composto $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$	12
Esquema 5. Modelo da Reação de Simmons-Smith.....	13
Esquema 6. Preparação dos complexos de metileto de dialquilssulfônio-índio (III).....	16
Esquema 7. Preparação dos adutos 4 e 5 a partir do produto 1	17
Esquema 8. Processo de formação dos compostos 10 e 11	28
Esquema 9. Alquilação do 1,4-dimetilbenzeno com 3	30
Esquema 10. Formação de 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno, 8 , e bis(2,4-dimetilfenil)metano, 9	32
Esquema 11. Reação entre os compostos $\text{X}_2\text{InCH}_2\text{X}$ e ligantes duros e moles....	34
Esquema 12. Equilíbrio químico envolvido na obtenção das ilidas de índio.....	35

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

δ – deslocamento químico

CCD – cromatografia em camada delgada

d – dubleto

eV – elétron volt

EDTA – ácido etilondiamino tetra-acético

Etu – etilenotiouréia

m – multiplete

ppm – partes por milhão

RMN ¹³C – ressonância magnética nuclear de carbono treze

RMN ¹H – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

s – singleto

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO e OBJETIVOS

1.1 Introdução

Índio é um metal do grupo 13 que possui algumas características peculiares. Índio metálico não é sensível ao ar ou oxigênio à temperatura ambiente, praticamente não é afetado pela água e é muito resistente a condições alcalinas. Muitos de seus compostos também são estáveis em água, possibilitando a realização de reações orgânicas em meio aquoso e minimizando a utilização de solventes orgânicos tóxicos e inflamáveis. O metal pode ser utilizado em processos de transferência de um único elétron devido ao seu baixo primeiro potencial de ionização (5,79 eV), comparável ao dos metais alcalinos mais ativos. O elemento ainda possui três estados de oxidação (III, II e I), possibilitando a efetivação de processos redox. Estas propriedades sugerem que o metal e seus compostos podem ser utilizados em diversos tipos de processos químicos.^{1a-c}

Durante muitos anos, a química de índio ficou restrita à preparação e estudo de sua química de coordenação em seus três estados de oxidação (III, II, I). A necessidade de aperfeiçoar métodos para preparação de semicondutores de índio com elementos dos grupos 15 da tabela periódica, devido à exigência do rápido desenvolvimento dos eletrônicos, acarretou num considerável desenvolvimento da química organometálica de índio(III). Entretanto até a década de 1980 não houve nenhum avanço no uso de organometálicos de índio(III) em síntese orgânica para formação de novas ligações carbono-carbono, particularmente quando comparado a métodos já relatados que utilizavam reagentes de Grignard e compostos organolítio. Em 1988, Butsugan e colaboradores² descreveram o acoplamento entre α -bromo-ésteres e haletos de alila com compostos carbonílicos utilizando índio metálico para a síntese de β -hidróxi-ésteres e álcoois homoalílicos, respectivamente. Durante os anos

¹ a) Cintas, P. *Synlett* **1995**, 1087; b) Li, C. J. *Tetrahedron* **1996**, 52, 5643; c) Podlech, J.; Maier, T. *C. Synthesis* **2003**, 633.

² Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1831.

subseqüentes, índio metálico foi intensamente utilizado na redução de vários grupos funcionais orgânicos. Estes estudos mostraram a eficiência do uso destes organometálicos na formação de ligações orgânicas carbono-carbono e despertaram o interesse e o conseqüente avanço da utilização de compostos organometálicos de índio e seus sais em síntese orgânica. Desde então, muitas transformações orgânicas importantes promovidas por compostos de índio foram descritas na literatura.¹⁻³ Hoje, estudos sobre as propriedades químicas de índio metálico e seus derivados no estado de oxidação III acentuaram-se a ponto destes compostos e elemento terem se tornado uma grande arma para os químicos orgânicos sintéticos.^{4a-c}

No entanto, não se pode dizer o mesmo a respeito dos compostos de índio em seu mais baixo estado de oxidação I. Esta química manteve-se pouco explorada, possivelmente devido às dificuldades de preparação e manipulação destes materiais de partida.

Haleto de índio(I) vêm sendo usados na preparação de compostos de estrutura geral $X_2InCR^1R^2X$ ($R^1 = R^2 = H$, organil, $X = \text{halogênio}$) a partir de reações com dialetos de organila $R^1R^2CX_2$. Estes, por sua vez, promovem acoplamentos do grupo halogenoalquílico com eletrófilos selecionados gerando novas ligações carbono-carbono, especialmente quando um grupo retirador de elétrons está diretamente ligado ao carbono halogenometílico.

1.2 Objetivos:

Diferentemente dos compostos que contêm grupos halogenoalquílicos nucleofílicos $X_2InCR^1R^2X$, os compostos halogenometílicos de índio X_2InCH_2X ($X = Br, I$) não reagem eficientemente com eletrófilos orgânicos. Desta forma, com o objetivo de melhorar nosso nível de compreensão a respeito destas moléculas, decidimos ampliar as investigações sobre os aspectos fundamentais de sua

³ Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *Synth. Commun.* **1988**, 18, 453.

⁴ a) Ranu, B. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2347; b) Babu, S. A. *Synlett* **2002**, 531.

química de coordenação visando obter informações adicionais que permitam planejar aplicações destas espécies em síntese inorgânica e/ou orgânica.

As principais metas a serem atingidas neste trabalho são:

- estudo da reação de X_2InCH_2X ($X=Br, I$) com os ligantes moles de enxofre, $S(CH_3)_2$, $S(CH_2Ph)_2$ e etilenotioréia, buscando a preparação de novas ilidas sulfônicas de índio(III) de estrutura $X_3InCH_2SR_2$;
- estudo da química de coordenação destas novas ilidas sulfônicas de índio(III) com ligantes duros de oxigênio, especificamente dimetil sulfóxido e óxido de trifenilfosfina, para verificar quais as características que compostos $X_3InCH_2SR_2$ devem possuir para formarem adutos com tais ligantes;
- caracterização estrutural dos produtos obtidos por difração de raios-X e por técnicas espectroscópicas (RMN 1H e ^{13}C);
- investigar algumas propriedades químicas dos compostos $I_3InCH_2SR_2$, tais como decomposição térmica e reações com eletrófilos selecionados (ácidos, aldeídos, chalconas e alquenonitrilas).

Capítulo 2
REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compostos de Índio(I)

Haleto de índio (III) podem ser utilizados como ácidos de Lewis numa série de transformações, tais como: abertura e rearranjo de epóxidos, síntese de α -amino-fosfonatos e tioacetalização de compostos carbonílicos.⁵ Várias destas reações ocorrem com seletividade e eficiência maiores que reações com outros ácidos de Lewis. Porém, a utilização de haleto de índio(I) como precursores de reações orgânicas permaneceu pouco explorada provavelmente devido a instabilidade destes compostos em solução.

A preparação de haleto de índio(I) é realizada através de uma reação de comproporcionamento, através da reação de haleto de índio(III) com quantidades estequiométricas do metal (Equação 1). Os haleto de índio(I) são estáveis à temperatura ambiente, porém passíveis de oxidação pelo ar. São insolúveis em solventes orgânicos, mas na presença de um agente coordenante, como tetrametiletilenodiamina, a solubilização ocorre.⁵



Quando em solução, os compostos de índio(I) são termodinamicamente instáveis com relação à desproporção para o metal e índio(III) (inverso da reação 1).^{5,6} Apesar disto, alguns compostos organometálicos de índio(I), com estrutura geral InR , foram sintetizados. A rota mais comum para esta síntese é o processo de transmetalção de um haleto de índio(I) com um reagente organometálico MR (Equação 2).⁵ Ciclopentadienil-índio(I) foi primeiramente preparado através da reação entre ciclopentadieneto de lítio e InCl , em éter dietílico (Equação 3).⁷

⁵ Peppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, 1, 227.

⁶ Peppe, C.; Tuck, D.G.; Victoriano, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2165.

⁷ Peppe, C.; Tuck, D. G.; Victoriano, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2592.

Posteriormente, seguindo a mesma rota, Beachley e colaboradores sintetizaram vários outros derivados de ciclopentadienil-índio(I).^{8a-d}



A preparação de outros compostos organometálicos de índio(I) baseou-se no conceito de que ligantes volumosos poderiam levar à formação de compostos estáveis. Assim, Uhl e colaboradores prepararam o *cluster* tetraédrico de índio(I) $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ ⁹ e Power e Haubrich prepararam o composto $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)$ (Trip = 2,4,6-tri-isopropilfenil),¹⁰ que é o único exemplo de estrutura monomérica em fase sólida de um composto organoíndio(I) (Figura 1).

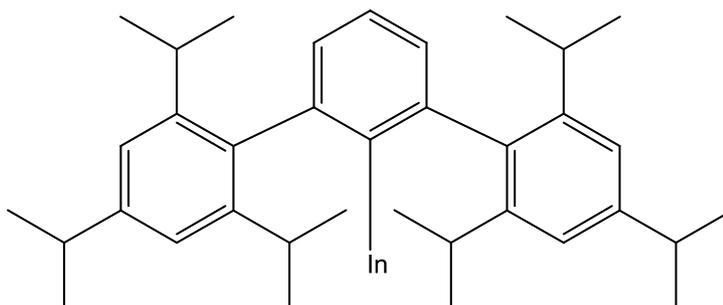


Figura 1. Estrutura do composto $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Trip}_2)$.

Complexos inorgânicos monoméricos (Figura 2), caracterizados por raios-X, foram obtidos com ligantes volumosos trispirazolil-borato [(R = C_6H_5 , $\text{R}^1 = \text{H}$); (R = $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1 = \text{H}$); (R = $\text{R}^1 = \text{CF}_3$)].^{11,12,13}

⁸ a) Beachley, O. T. Jr.; Churchill, M. R.; Fettingner, J. C.; Pazik, J. C.; Victoriano, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4666; b) Beachley, O. T. Jr.; Pazik, J. C.; Glassman, T. E.; Churchill, M. R.; Fettingner, J. C.; Blom, R. *Organometallics* **1988**, *7*, 1051; c) Beachley O. T. Jr.; Lees, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 165; d) Beachley, O. T. Jr.; Lees, J. F.; Glassman, T. E.; Churchill, M. R.; Buttrey, L. A. *Organometallics* **1990**, *9*, 2488.

⁹ Uhl, W.; Graupner, R.; Layh, M.; Schütz, U. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1.

¹⁰ Haubrich, S. T.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2202.

¹¹ Frazer, A.; Pigotto, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4127.

¹² Dias, H. V. R.; Huai, L.; Jin, W.; Bott, S. G. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1973.

¹³ Dias, H. V. R.; Jin, W. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 267.

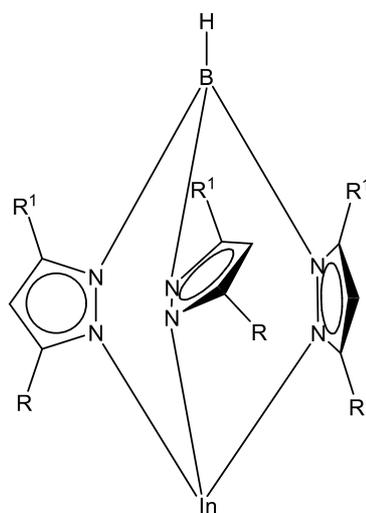


Figura 2. Complexos monoméricos obtidos com ligantes hidrido-trispirazolil-borato [(R = C₆H₅, R¹ = H); (R = *t*-C₄H₉, R¹ = H); (R = R¹ = CF₃)].

A estrutura de Lewis de compostos de índio(I), (:In-R), contém um par de elétrons isolado sugerindo que o centro metálico pode atuar como um sítio básico. Em concordância, a reação de In(C₆H₃-2,6-Trip₂) com (η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mn(THF) produz um aduto 1:1 derivado da substituição do éter orgânico na esfera de coordenação do metal de transição (Figura 3).¹⁰ Neste complexo, a geometria envolvendo o átomo de índio é quase que linear.

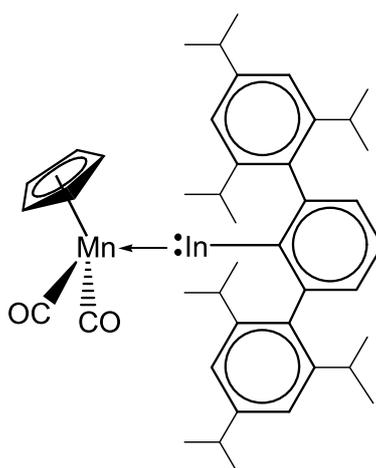
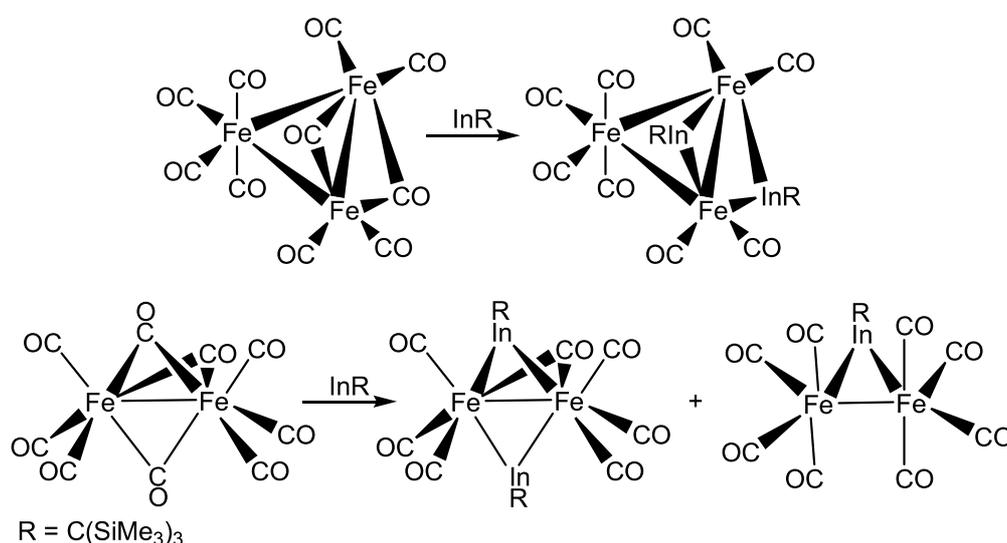


Figura 3. Estrutura do aduto formado pela reação de In(C₆H₃-2,6-Trip₂) com (η⁵-C₅H₅)(CO)₂Mn(THF).

Evidências adicionais de que espécies de índio(I) atuam como bases de Lewis vêm das reações do fragmento monomérico $\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3$ do *cluster* tetraédrico $\text{In}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ com carbonilas metálicas. Os complexos organometálicos de ferro mostrados no Esquema 1, que contém o fragmento $\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3$ substituindo carbonilas em ponte, foram preparados a partir das correspondentes carbonilas de Fe^0 . Uhl e colaboradores também descreveram a síntese do complexo tetraédrico $\text{Ni}[\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3]_4$ que é isoestrutural a $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Estas reações, em que $\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3$ substitui os ligantes carbonilas, demonstram inequivocamente a isolobalidade entre compostos de índio(I) e monóxido de carbono.^{14,15}

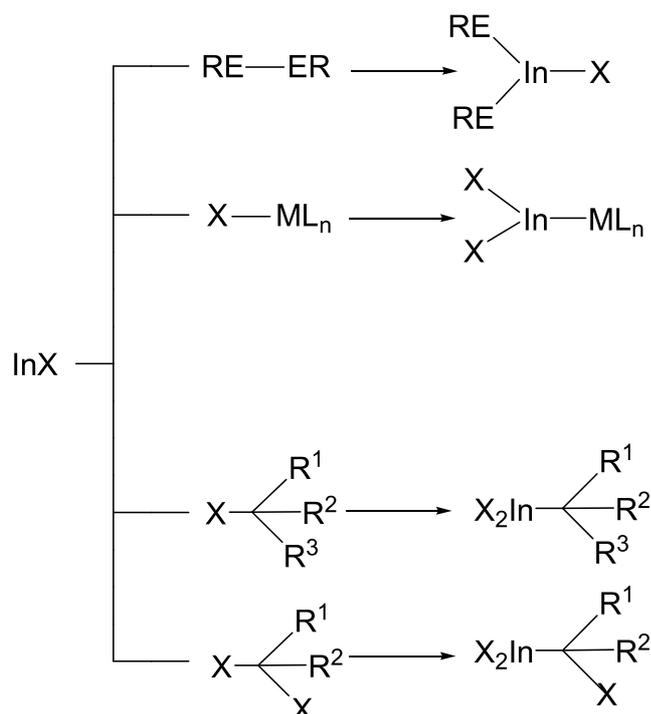


Esquema 1. Substituição de ligantes CO pelo fragmento $\text{InC}(\text{SiMe}_3)_3$ em carbonilas de Fe^0 .

Compostos de índio(I) inserem-se oxidativamente em determinadas ligações químicas levando à formação do correspondente produto de índio(III), conforme mostrado no Esquema 2. Os substratos mais apropriados para oxidação de compostos de índio(I) incluem dicalcogenetos, haletos metálicos e mono- e dihaletos geminais de alquila.⁵

¹⁴ Uhl, W.; Keimling, S. U.; Pohlmann, M.; Pohl, S.; Saak, W.; Hiller, W.; Neumayer, M. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5478.

¹⁵ Uhl, W.; Pohlmann, M.; Wartchow, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 961.



Esquema 2. Inserção Oxidativa de InX em dicalcogenetos, haletos metálicos, mono- e di-haletos geminais de alquila.

Estes compostos de índio(III) obtidos a partir da oxidação de InX foram utilizados para formar ligações carbono-heteroátomo e carbono-carbono e introduziram, indiretamente, sais de índio(I) como promotores de reações orgânicas. Exemplos específicos incluem reações de hidrosselenação e hidroteluração de alquinos e de abertura de epóxidos para os correspondentes β -hidroxisselenetos a partir de InX e dicalcogenetos.^{16,17,18}

Os compostos di-halogeno-halogenoalquil-índio(III) formados de reações com di-haletos geminais de alquila, $\text{R}^1\text{R}^2\text{CX}_2$, (Equação 4),¹⁹ podem ser utilizados como reagentes capazes de gerar novas ligações carbono-carbono com eletrófilos selecionados. Entre os mais eficientes contam-se aqueles derivados de di-haletos geminais de alquila que possuem grupos retiradores. Reações de

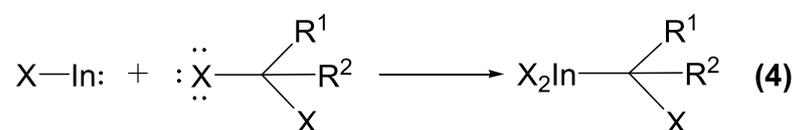
¹⁶ Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Oliveira, C. A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7921.

¹⁷ Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725.

¹⁸ Barros, O. S. D.; de Carvalho, A. B.; Lang, E. S.; Peppe, C. *Lett. Org. Chem.* **2004**, 1, 43.

¹⁹ Annan, T. A.; Tuck, D. G.; Khan, M. A.; Peppe, C. *Organometallics* **1991**, 10, 2159.

bromocianometilação²⁰ e diclorocianometilação²¹ de aldeídos bem como preparação de alqueno-nitrilas²² diretamente do aldeído foram desenvolvidas a partir de InX e $\text{R}^1\text{R}^2\text{CX}_2$ ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CN}$, $\text{X} = \text{Br}$; $\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{CN}$, $\text{X} = \text{Cl}$). Semelhantemente, a partir de InBr , α,α -diclorocetonas e aldeídos foi desenvolvido um sistema de reações seqüenciais que levam alternativamente a butano-1,4-dionas,²³ 2-cloro-3-hidroxi-propanonas,²⁴ cetonas α,β -insaturadas²⁵ e anéis ciclopropanos.²⁶ Estas reações são, normalmente, realizadas em condições brandas (agitação e refluxo) na presença de solventes coordenantes, tais como tetraidrofurano, dioxano e acetonitrila.



Compostos de índio $\text{X}_2\text{InCR}^1\text{R}^2\text{X}$ contêm um halogênio na posição *alfa* ao metal que por sua vez possui um orbital p vazio. Esta subestrutura permite prever fortes interações entre o par de elétrons provenientes de orbitais p do halogênio halometílico com o orbital p vazio do metal. Tais interações impõem um caráter eletrofílico ao carbono halogenoalquílico como, por exemplo, no composto $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ obtido da reação entre brometo de índio(I) e dibromometano. Nosso grupo propõe que a distribuição de carga na molécula possa ser explicada pelas estruturas tautoméricas mostradas no Esquema 3.²⁷ Por outro lado, compostos de índio $\text{X}_2\text{InCR}^1\text{R}^2\text{X}$ com substituintes R^1 e R^2 aptos a estabilizar carga negativa no carbono halogenoalquílico torna-o nucleofílico, natural de uma ligação metal-carbono.⁵ Assim, acreditamos que podemos racionalmente modular o caráter eletrônico do grupo halogenoalquílico.

²⁰ Nóbrega, J. A.; Gonçalves, S. M. C.; Peppe, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 5779.

²¹ Nóbrega, J. A.; Gonçalves, S. M. C.; Peppe, C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4745.

²² Peppe, C.; Mello, P. D.; Das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2335.

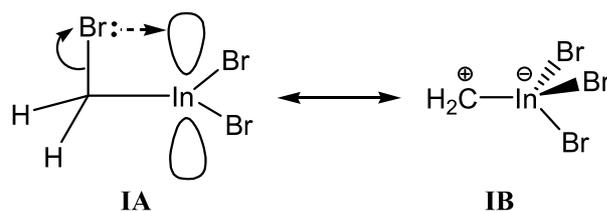
²³ Peppe, C.; das Chagas, R. P. *Synlett* **2004**, 1187

²⁴ Peppe, C.; das Chagas, R. P. *Synlett* **2006**, 605.

²⁵ Peppe, C.; das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5868.

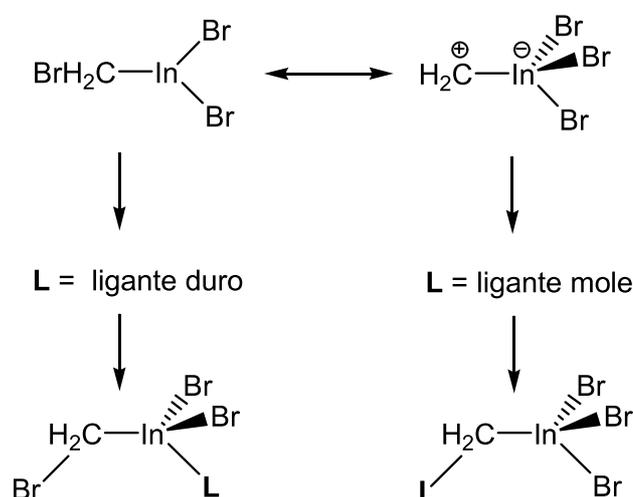
²⁶ Peppe, C.; das Chagas, R. P.; Burrow, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3441.

²⁷ Carvalho, A. B.; Maurera, M. A. M. A.; Nóbrega, J. A.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; Hernandez, M. Z.; Longo, E.; Sensato, F. R. *Organometallics* **1999**, 18, 99.



Esquema 3. Estruturas tautoméricas do composto $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$.

A estrutura tautomérica IB descrita no Esquema 3 é resultado de uma transferência intramolecular do halogênio do carbono para o centro metálico resultando em uma espécie com um átomo de carbono deficiente de elétrons. Esta descrição prediz que compostos α -halogenoalquil-índio(III) possuem dois sítios disponíveis para recepção de pares de elétrons – um localizado no centro metálico e outro no carbono bromometílico. Conseqüentemente, reações de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com ligantes selecionados geram dois tipos de adutos. Ligantes de átomos doadores duros, dos grupos 16 (Ph_3PO)²⁸ e Br^- ¹⁹ coordenam-se no centro metálico. Já ligantes de átomos doadores moles, como os dos grupos 15 [Et_3N , Ph_3E (E = P, As, Sb)]²⁹ e 16 [(Me_2N)₂CS, Br_2S e Ph_3PS]^{20,30} ligam-se ao carbono halogenometílico, conforme Esquema 4.



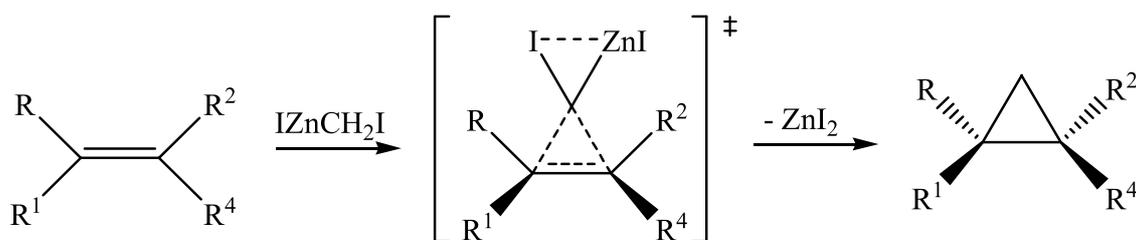
Esquema 4. Adutos gerados pela inserção de ligantes duros e moles no composto $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$.

²⁸ Peppe, C.; Nóbrega, J. A.; Hernadez, M. Z.; Longo, R. L.; Tuck, D. G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 626, 28.

²⁹ Félix, L. A.; de Oliveira, C. A. F.; Kross, R. K.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; Hernadez, M. Z.; Longo, R. L.; Sensato, F. R. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 203.

³⁰ de Souza, A. C.; Peppe, C.; Tian, Z. Tuck, D. G. *Organometallics* **1993**, 12, 3354.

Compostos halogenometílicos de índio são estruturalmente relacionados ao composto IZnCH_2I , primeiramente preparado por Emschwiller a partir de zinco metálico e diiodo metano³¹ e extensivamente utilizado na Reação de Simmons-Smith^{32,33} para a conversão estereoespecífica de alcenos em ciclopropanos que é um dos mais importantes métodos para formação de anéis de três membros. Depois do trabalho pioneiro de Simmons e Smith muitas modificações na síntese de compostos de zinco contendo o grupo $\text{Zn-CH}_2\text{I}$ foram introduzidas;³⁴ e mais adiante outros complexos halogenometil-metálicos efetivos em ciclopropanações, como de samário^{35,36} e alumínio³⁷ foram desenvolvidos. Para explicar ciclopropanações com o reagente de Simmons-Smith foi proposto um estado de transição tipo borboleta (Esquema 5).^{38,39,40.}



Esquema 5. Modelo da Reação de Simmons-Smith.

Apesar das semelhanças estruturais e eletrônicas entre os compostos $\text{X}_2\text{InCH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) com o reagente de Simmons-Smith, IZnCH_2I e seus análogos, até o presente momento não se observa qualquer reação em que os complexos de índio atuem como doadores de metileno para formação de ciclopropanos diante de olefinas (alcenos, chalconas e alqueno nitrilas). Semelhantemente, estes

³¹ Emschwiller, G. *Compt. Rend.* **1929**, 188, 1555.

³² Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5323.

³³ Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4256.

³⁴ Lebel, H.; Marcoux, J. F.; Molinaro, C.; Charette, A. B. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 977.

³⁵ Molander, G. A.; Harring, L. S. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3525.

³⁶ Molander, G. A.; Etter, J. B.; *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3942.

³⁷ Maruoka, K.; Fukutani, Y.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4412.

³⁸ Fang, W. H.; Phillips, D. L.; Wang, D. Q.; Li, Y. L. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 154.

³⁹ Hermann, H.; Lohrenz, J. C. W.; Kühn, A.; Boche, G. *Tetrahedron* **2000**, 56, 4109.

⁴⁰ Mareda, J.; Rondan, N. G.; Houk, K. N.; Clark, T.; Schleyer, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6997.

compostos também não reagem com aldeídos para formação de oxiranas segundo um mecanismo de reação do tipo Darzens.

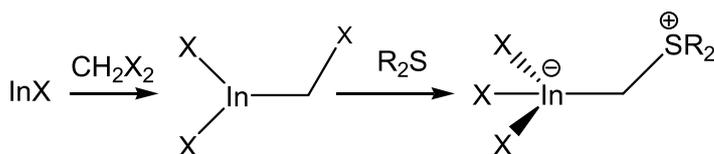
A fim de compreender melhor a inércia de compostos halogenometílicos diante de substratos orgânicos, de obter derivados mais reativos diante destes substratos e de idealizarmos novas aplicações para tais compostos, decidimos expandir o estudo da química de coordenação dos mesmos, cujos resultados são apresentados nesta dissertação.

Capítulo 3
RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Preparação de novas ilidas de índio (III) usando bases moles e duras

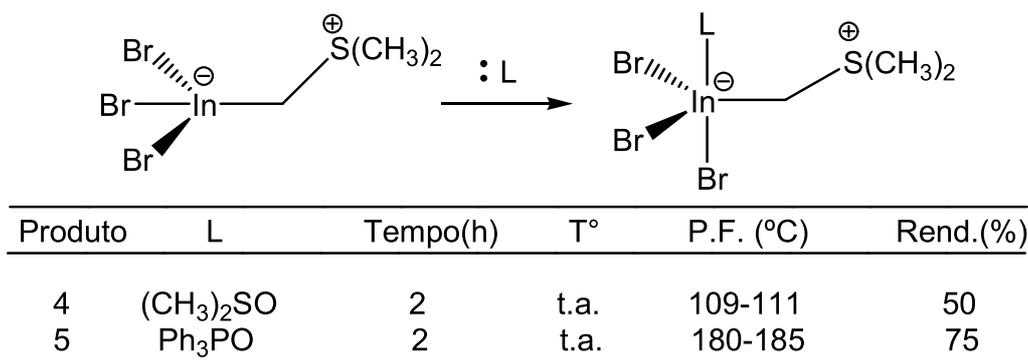
Cinco novos complexos de metileto de dialquilssulfônio e/ ou tiourônio $X_3\text{InCH}_2\text{SR}_2$ ($X = \text{Br}$, $R = \text{CH}_3$, **1**; $X = \text{I}$, $R = \text{CH}_3$, **2**; $X = \text{I}$, $R = \text{CH}_2\text{Ph}$, **3**; $X = \text{Br}$, $\text{SR}_2 = \text{Etu}$, **6**; $X = \text{I}$, $\text{SR}_2 = \text{Etu}$, **7**) foram preparados por adição dos ligantes de enxofre a soluções do correspondente $X_2\text{InCH}_2\text{X}$ sintetizados a partir de InX e CH_2X_2 , conforme Esquema 6. Monocristais de **1-3**, **6** e **7** foram obtidos em solução de acetona e etanol fornecendo compostos analiticamente puros com rendimento entre 70 a 84%.



Produto	X	SR_2	Tempo(h)	T°	P.F. ($^\circ\text{C}$)	Rend.(%)
1	I	$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	5-6	t.a.	120-122	72
2	Br	$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	3	t.a.	114-118	75
3	I	$\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	2-4	t.a.	179-180	84
6	Br	Etu	5-6	t.a.	173-176	72
7	I	Etu	5-6	t.a.	170-174	80

Esquema 6. Preparação dos complexos de metileto de dialquilssulfônio-índio (III).

Adicionando-se dimetilssulfóxido ou óxido de trifenilfosfina a soluções de **1** em éteres cíclicos (THF e 1,4-dioxano) obtivemos $\text{Br}_3(\text{L})\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{L} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$, **4**; $\text{L} = \text{Ph}_3\text{PO}$, **5**) em 60 e 92% de rendimento, respectivamente, após recristalização em mistura de acetona-clorofórmio, Esquema 7. Adutos análogos de **2** e **3** não foram obtidos através deste procedimento e estas reações não foram realizadas com os compostos **6** e **7**.



Esquema 7. Preparação dos adutos 4 e 5 a partir do produto 1.

As fórmulas moleculares dos compostos 1-7 foram estabelecidas por análise elemental de índio através de titulação complexométrica com EDTA e de halogênio determinado através do método de Volhard.⁴¹ Espectroscopia de RMN (¹H e ¹³C) mostra inequivocamente o ligante metileto de dialquilssulfônio ligado ao centro metálico de índio(III). Para o espectro de RMN ¹H, o sinal mais relevante é o singleto observado entre 2.60 e 2.86 ppm, conforme Figura 4, correspondente ao grupo metileno, como tipicamente encontrado para ilidas de índio(III).^{19,26,29,30} No espectro de RMN ¹³C não foi possível detectar os sinais dos grupos metilenos diretamente ligados aos átomos de índio em toda a série de compostos sintetizados. Isto se deve ao grande momento quadrupolar de índio (I=9/2).

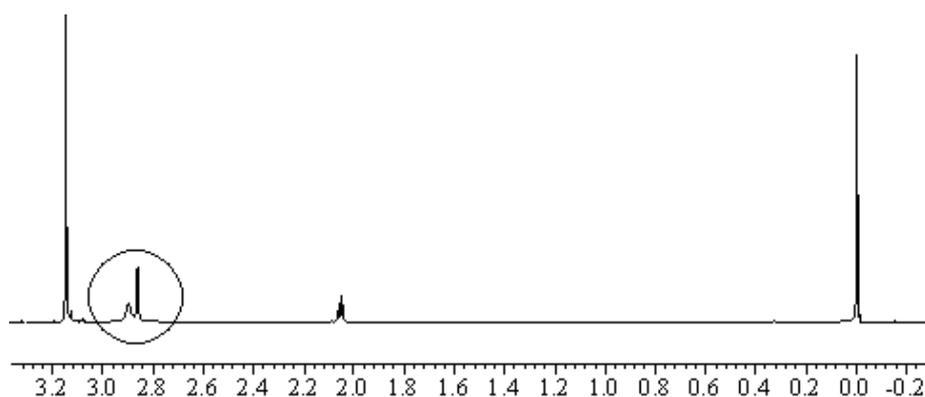


Figura 4. Singleto referente ao ligante metileto de dialquilssulfônio no composto $I_3InCH_2S(CH_3)_2$, 2.

⁴¹ dos Santos, J. E.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G. *Organometallics* **1996**, 15, 2201.

3.2 Determinação das estruturas moleculares

As estruturas dos compostos determinadas via raios-X em monocristal são mostradas nas Figuras de **5** a **11**. Todas as estruturas consistem de moléculas distintas, sem interações intermoleculares significantes. Nos compostos **1-3**, **6** e **7**, os átomos de índio estão coordenados a três átomos de halogênio e um ligante metileto de dialquilssulfônio e/ou tiourônio. A estereoquímica ao redor do átomo de índio nestes compostos corresponde a um tetraedro distorcido.

O composto **1** aumenta seu número de coordenação em uma unidade na presença de dimetilssulfóxido ou óxido de trifenilfosfina, resultando nos mono-adutos **4** e **5**, respectivamente. Em ambos os casos, a estereoquímica em torno do átomo de índio é uma bi pirâmide trigonal. As posições equatoriais são ocupadas por dois átomos de bromo e um ligante metileto de dialquilssulfônio ou tiourônio, enquanto as posições axiais são ocupadas por um átomo de bromo e o átomo de oxigênio dos ligantes, dimetilssulfóxido ou óxido de trifenilfosfina.

A diferença mais interessante entre estas duas estruturas, **4** e **5**, é a orientação estereoquímica entre os ligantes metileto de dialquilssulfônio e dimetilssulfóxido e óxido de trifenilfosfina. No composto **4** o metileto de dialquilssulfônio e o ligante DMSO estão no mesmo lado do plano equatorial, enquanto em **5**, metileto de dialquilssulfônio e Ph₃PO estão em planos opostos. Os ângulos de torção S1-C1-In1-O1 são 14.1(3) e 173.1(2) ° em **4** e **5**, respectivamente. Sem dúvida, o maior volume do ligante Ph₃PO impõe a estereoquímica ao composto.

A Tabela **1** compara as distâncias de ligação mais relevantes para os compostos **1-7**.

Tabela 1. Distâncias de ligação importantes (Å) e ângulos (°) para os compostos 1-7.

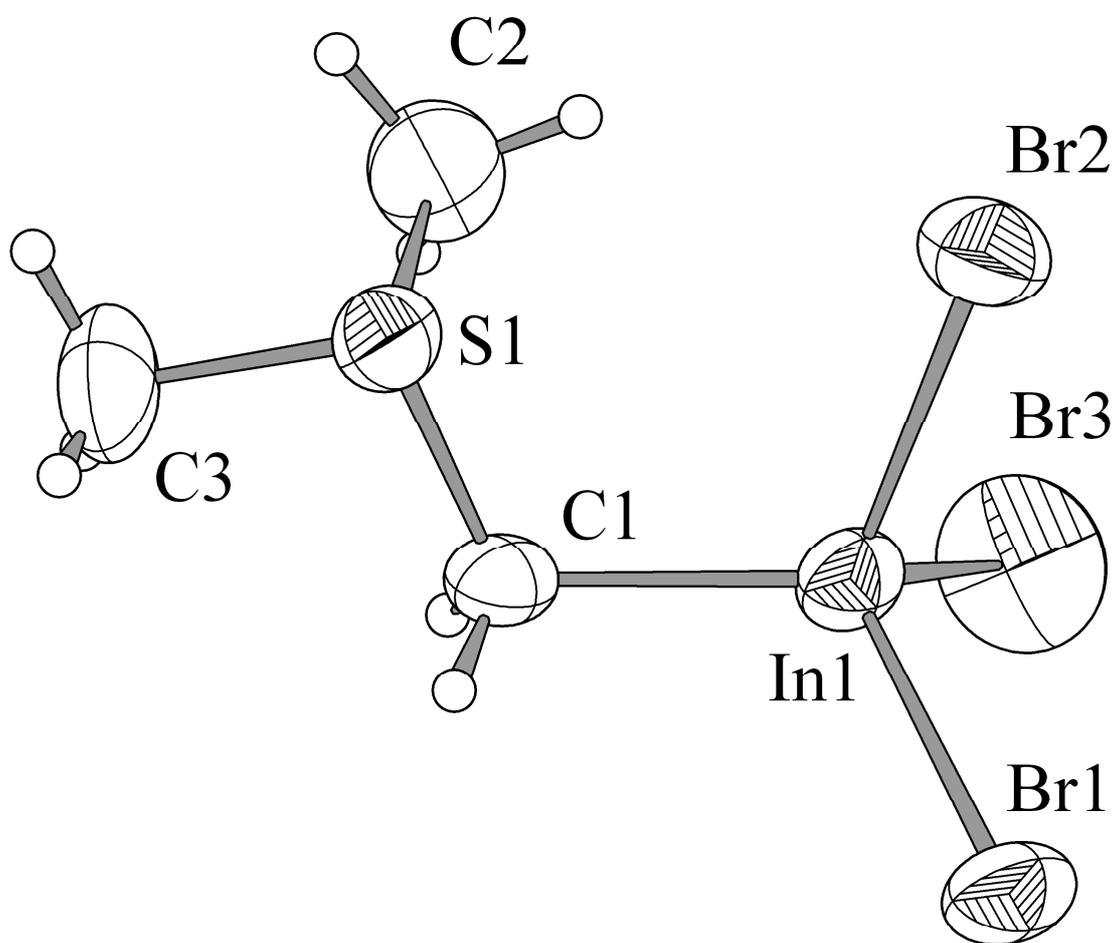
Ligações	1	2	3	4	5	6	7
In-X ^a	2,504(1)	2,7107(9)	2,7097(6)	–	–	2,571(7)	2,721(5)
In-Br _{eq} ^{a,b}	-	-	-	2,5228(6)	2,5178(6)	-	-
In-Br _{ax} ^c	-	-	-	2,6482(7)	2,6677(9)	-	-
In-C1	2,17(1)	2,210(9)	2,209(5)	2,1695(5)	2,180(4)	2,165(5)	2,213(6)
S-C1	1,75(1)	1,73 (1)	1,737(5)	1,750(4)	1,764(4)	1,774(5)	1,756(5)
S-C ^a	1,78(1)	1,76(1)	1,803(6)	1,771(5)	1,791(6)	1,719(6)	1,721(6)
In-O	-	-	-	2,302(3)	2,372(3)	-	-
Ângulo							
X1-In1-X2	107,29(6)	109,67(3)	109,46(2)	97,11(2)	93,69(2)	105.30(3)	103.998(17)
X1-In1-X3	106,17(8)	111,02(3)	109,78(2)	92,85(2)	96,03(2)	107.19(3)	108.439(17)
X2-In1-X3	104,84(7)	108,36(3)	109,13(2)	111,24(3)	113,86(3)	101.57(3)	112.790(19)
X1-In1-C1	112,6 (3)	108,8(2)	107,3(1)	90,5 (1)	99,9(1)	117.51(15)	108.90(17)
X2-In1-C1	108,7(3)	110,0 (3)	110,9(2)	116,9(1)	120,0(1)	113.83(16)	110.48(17)
X3-In1-C1	116,7(3)	109,0(3)	110,3(2)	130,9(1)	122,1(1)	110.06(13)	111.86(13)
In1-C1-S1	114,4(5)	114,7(4)	118,1(3)	118,2(2)	117,6(2)	108.3(3)	110.4(3)
O1-In1-C1	-	-	-	86,3(1)	77,9 (1)	-	-

^avalor médio, ^bbromo equatorial, ^cbromo axial

Os comprimentos das ligações In-C1 para os derivados de iodo (compostos **2**, **3** e **7**) são estatisticamente idênticos. O mesmo ocorre para os compostos de bromo (**1**, **4**, **5** e **6**). Nos compostos de iodo, estas ligações são ligeiramente mais longas (cerca de 2%) que as distâncias correspondentes aos compostos de bromo. Curiosamente, as distâncias In-C1 não apresentam grande dependência do número de coordenação do complexo (tetra coordenado **1** ou penta coordenado **4** e **5**).

A diferença mais significativa relacionadas às distâncias de ligações observadas envolve as ligações índio-bromo nas posições equatorial e axial dos compostos **4** e **5**. Como esperado as ligações axiais são mais longas de 0.125 Å e 0.150 Å em **4** e **5**, respectivamente, uma vez que os orbitais híbridos orientados na direção apical z contém uma grande contribuição do orbital $5d_z^2$ do metal, que

estende-se a uma distância maior do núcleo em comparação aos orbitais do nível quântico principal $n = 4$.



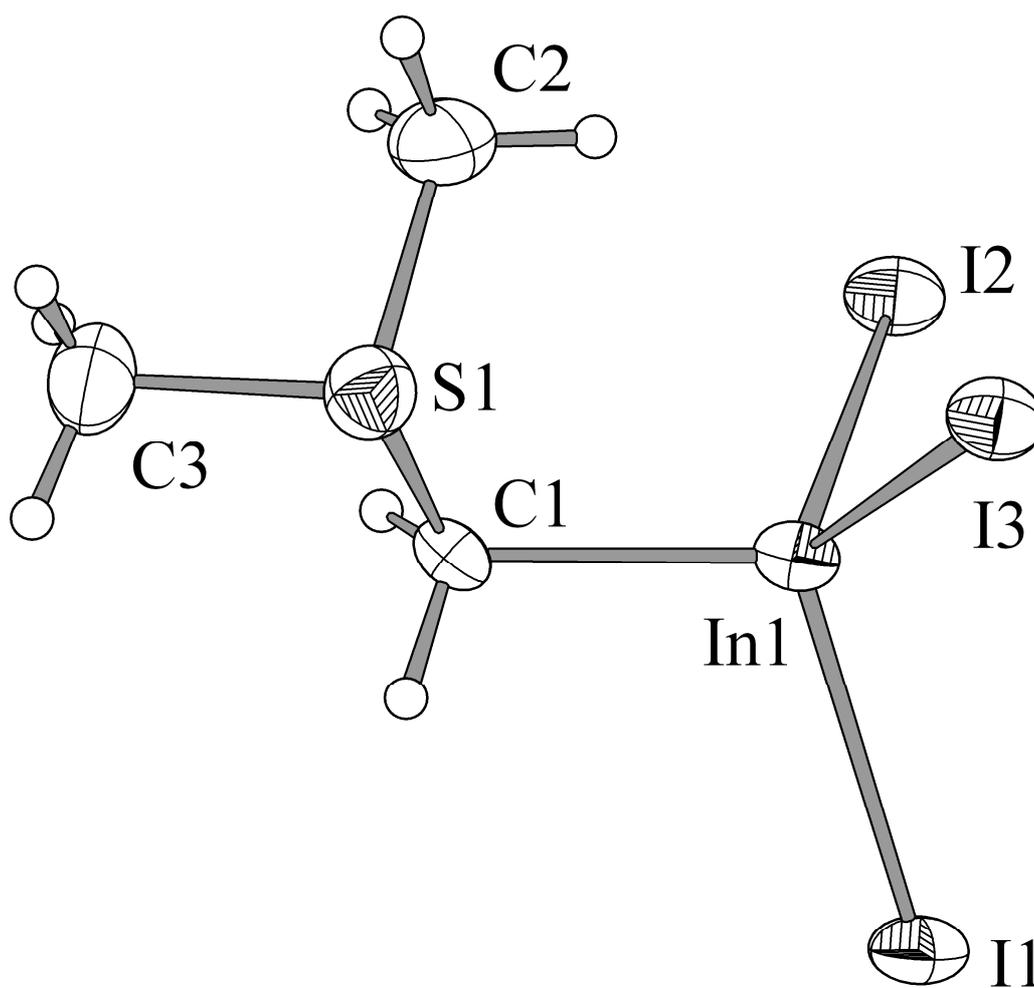


Figura 6. Estrutura molecular do Metileto de Dimetilsulfônio-triiodo-índio(III), **2**. As elipsóides termais foram desenhadas com nível de probabilidade de 50%.

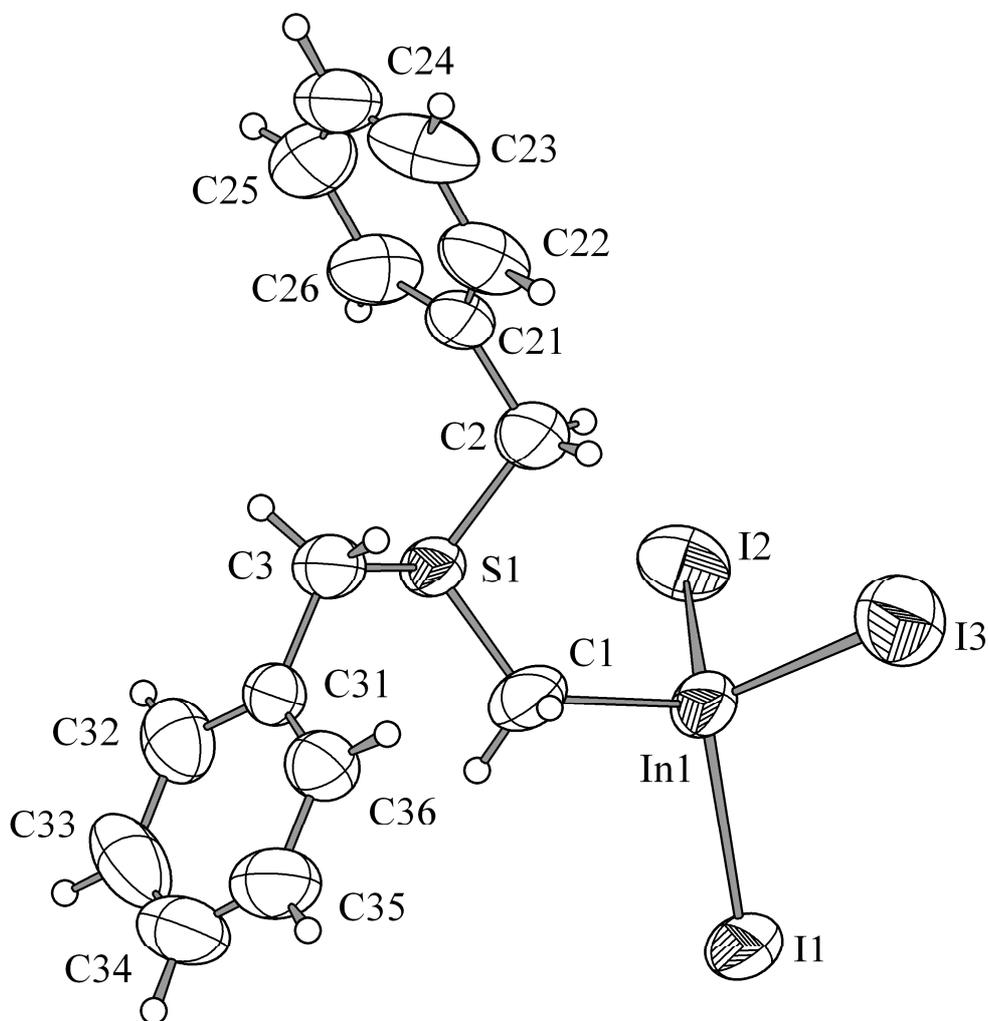


Figura 7. Estrutura molecular do Metileto de Dibenzilsulfônio-triiodo-índio(III), **3**. As elipsóides termais foram desenhadas com nível de probabilidade de 50%.

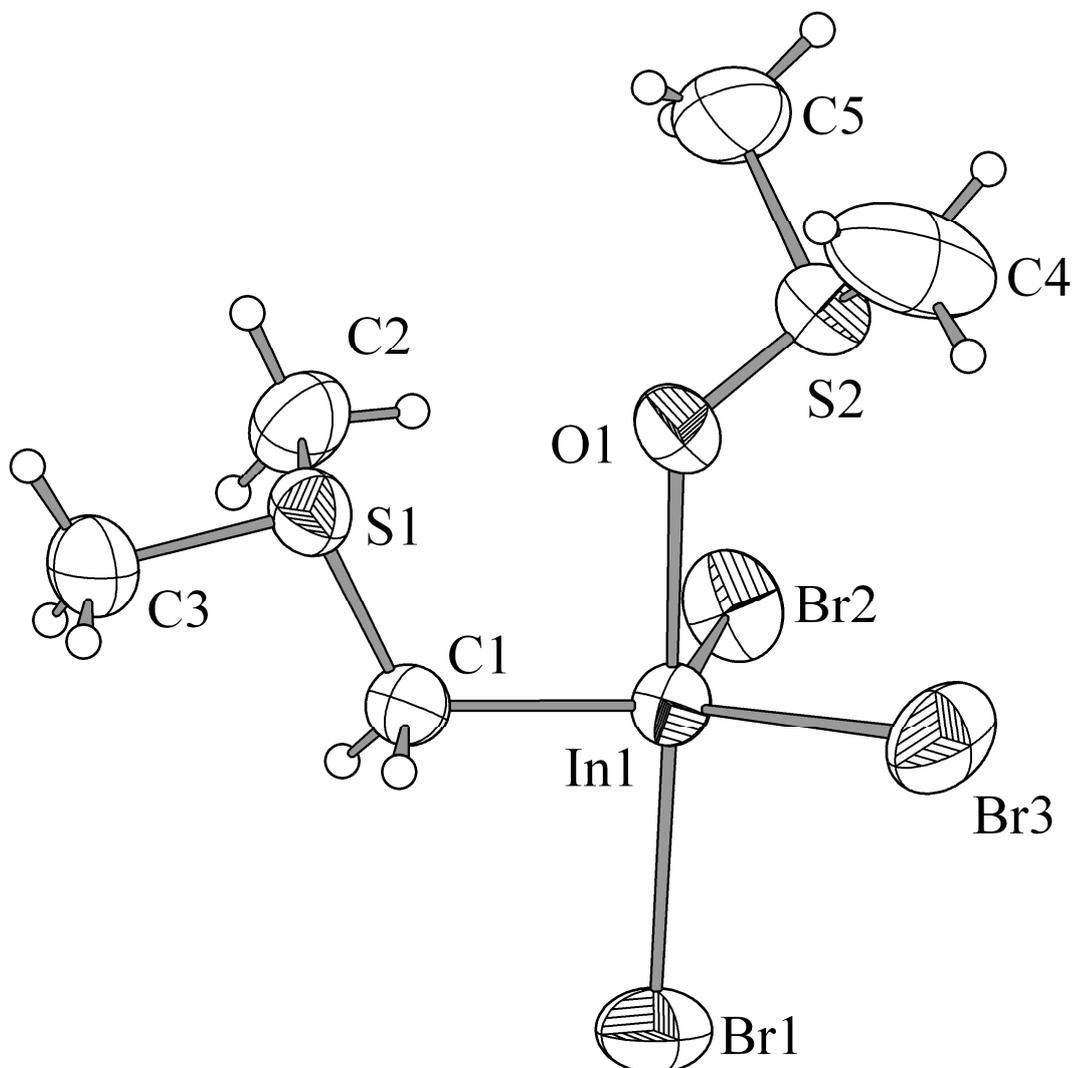


Figura 8. Estrutura molecular do Metileto de Dimetilsulfóxido-Dimetilsulônio-tribromo-índio(III), **4**. As elipsóides termais foram desenhadas com nível de probabilidade de 50%.

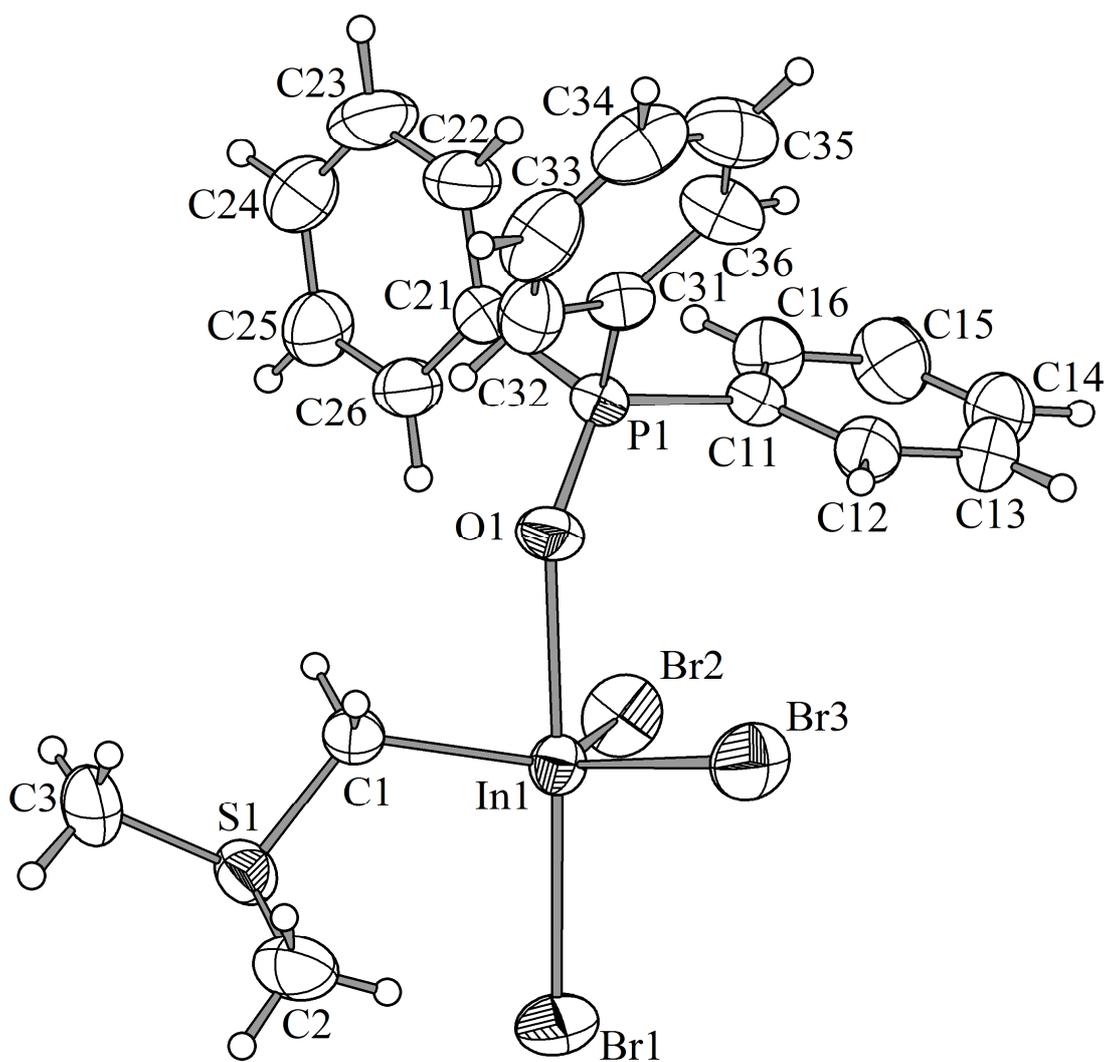


Figura 9. Estrutura molecular do Metileto de Dimetilsulfônio-tribromo-trifenilfosfinóxido-índio(III), 5. As elipsóides termais foram desenhadas com nível de probabilidade de 50%.

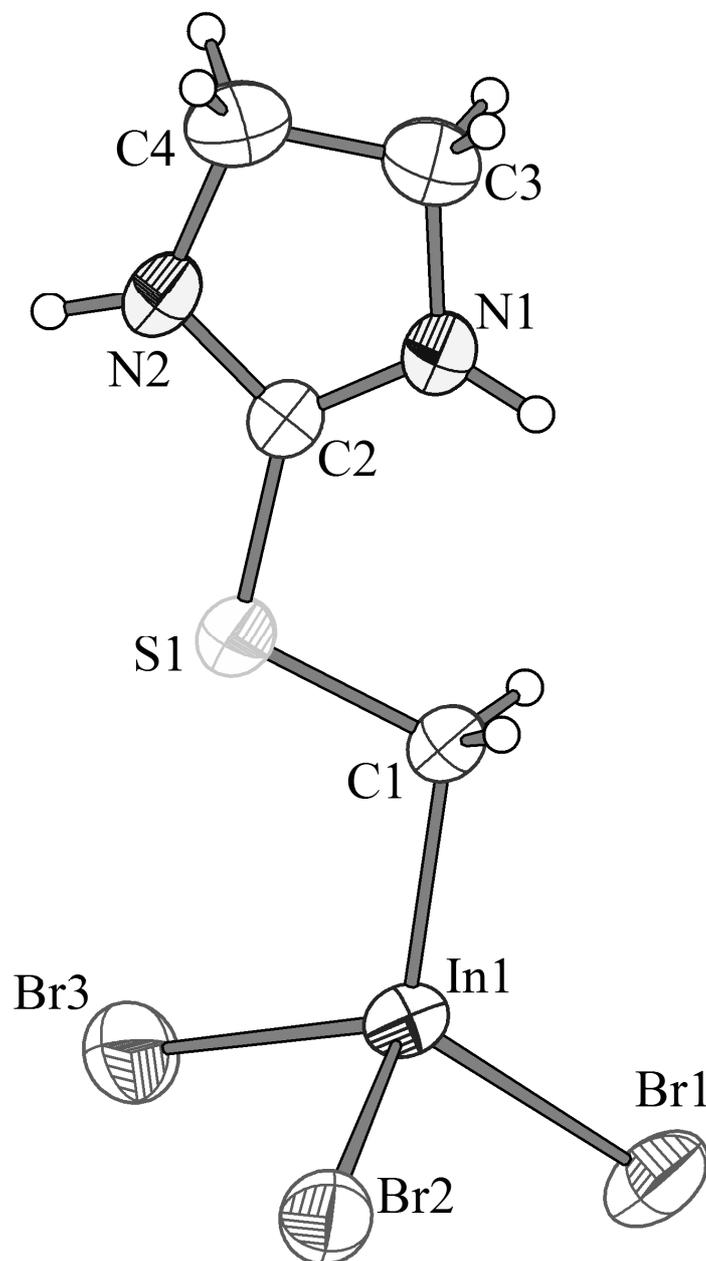


Figura 10. Estrutura molecular do Metileto de etilenotiurônio-tribromo-índio(III), **6**. As elipsóides termais foram desenhadas com nível de probabilidade de 50%.

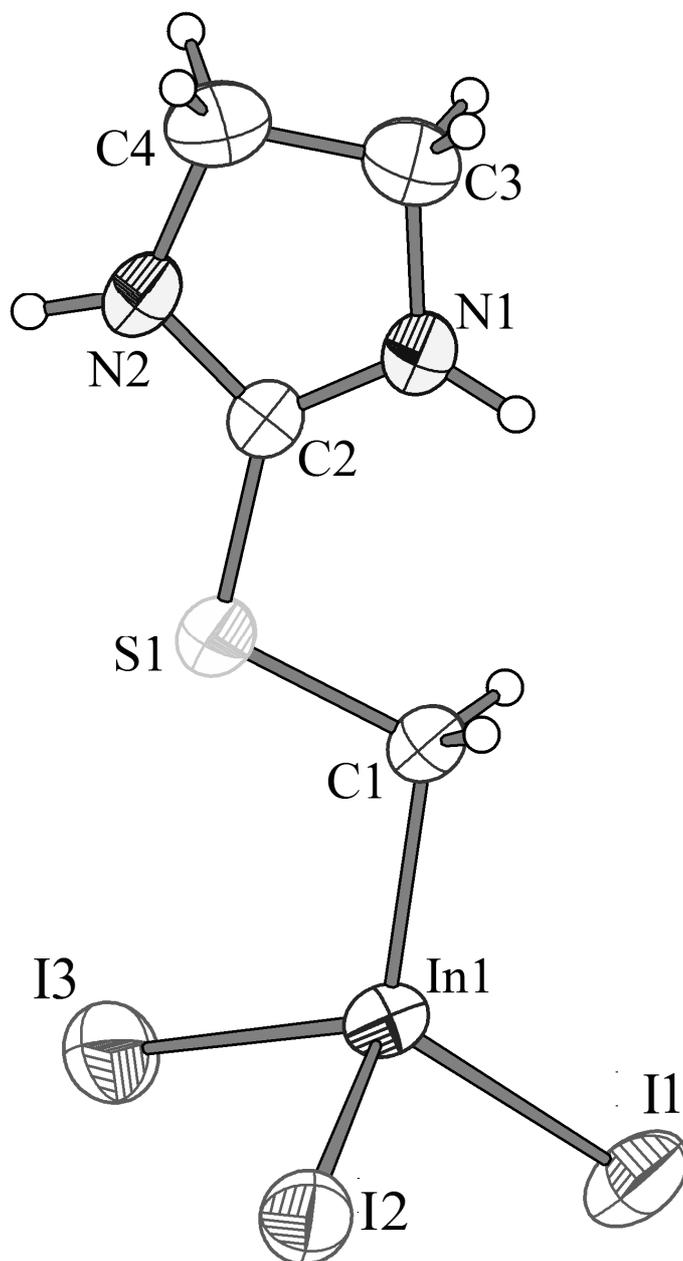


Figura 11. Estrutura molecular do Metileto de etilenotiorônio-triiodo-índio(III), 7. As elipsóides termais foram desenhadas com nível de probabilidade de 50%.

As distâncias índio-halogênio e índio-carbono para os compostos **1-7** são próximas as de outras ilidas de InX_3 com estrutura geral $\text{X}_3\text{InCH}_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{Et}_3\text{N}$, Ph_3P , Ph_3As , Ph_3Sb , Bn_2S).^{19,28,29,30,38} Diferentemente, os compostos **4** e **5** mostram um alongamento anormal nas distâncias de ligações índio-oxigênio [2,302(3) Å em **4** e 2,372(3) Å em **5**] quando comparadas com os valores de 2.195(2) e 2.20(1) Å observados em *fac*-octaédrico $\text{InX}_3(\text{DMSO})_3$,⁴² e com os valores de 2.14 (1) e 2.281(6) Å medidos nos compostos $[\text{InCl}_2(\text{Ph}_3\text{PO})_4]$ $[\text{InCl}_4]$ ⁴⁵ e $\text{Br}_2\text{In}(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{CH}_2\text{Br}$, respectivamente.²⁸ A ligação tênue índio-oxigênio observada nos compostos **4** e **5** possivelmente explicam por que não conseguimos preparar os adutos de DMSO ou Ph_3PO dos derivados de iodo $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{SR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Bn).

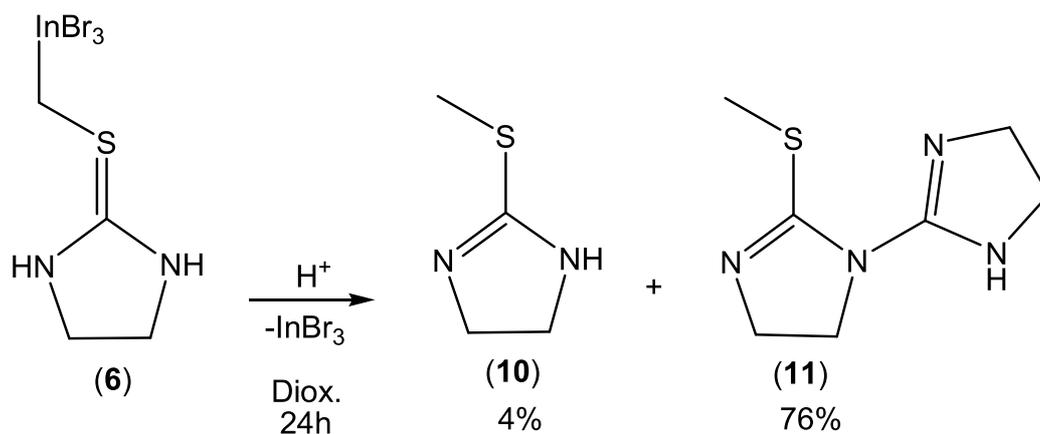
3.3 Propriedades químicas dos compostos $\text{X}_3\text{InCH}_2\text{SR}_2$

Ilidas de enxofre, $\text{R}_2\text{S}^+-\text{CH}_2^-$, são compostos que contêm um átomo de carbono nucleofílico diretamente ligado a um bom grupo abandonador. Dentre suas reações mais comuns contam-se acoplamentos com compostos carbonílicos (tipo-*Darzens*) e com alcenos deficientes de elétrons (*Michael Induced Ring Closure* – MIRC). Nos dois processos ocorre, após o acoplamento, a formação de anéis com deslocamento do grupo abandonador R_2S gerando epóxidos e ciclopropanos, respectivamente.

Iniciamos a investigação das propriedades químicas das ilidas de índio $\text{X}_3\text{InCH}_2\text{SR}_2$ tentando demonstrar a natureza nucleofílica do ligante R_2SCH_2^- nestes compostos. Para tanto, efetuamos a hidrólise ácida (HBr 56%) de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{etu}$ (Esquema **8**). A reação produziu uma mistura de 2-(metiltio)-2-imidazolina, **10** e 1-(2-imidazolin-2-il)-2-(metiltio)-2-imidazolina, **11** na proporção 1:10, respectivamente. Segundo a literatura,⁴³ o composto **11** é gerado de **10** na presença de ácido mineral. A estrutura do composto **11**, na forma de um solvato de água também foi determinada por difração de raios-X (Figura **12**), que não requer comentários adicionais.

⁴² Robinson, W. T.; Wilkins, C. J.; Zeying, Z. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1990**, 219.

⁴³ Wittekind, R.; Capiris T., Fahey, J.; Shavel Jr, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1641.



Esquema 8. Processo de formação dos compostos 10 e 11.

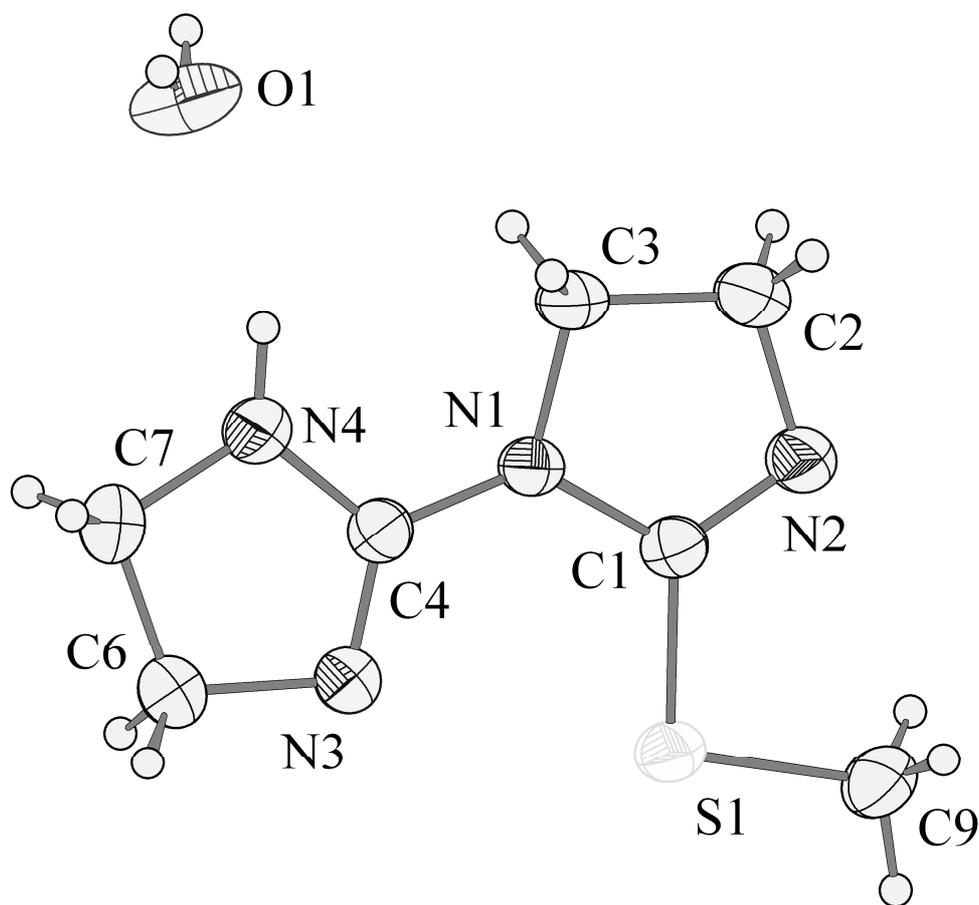
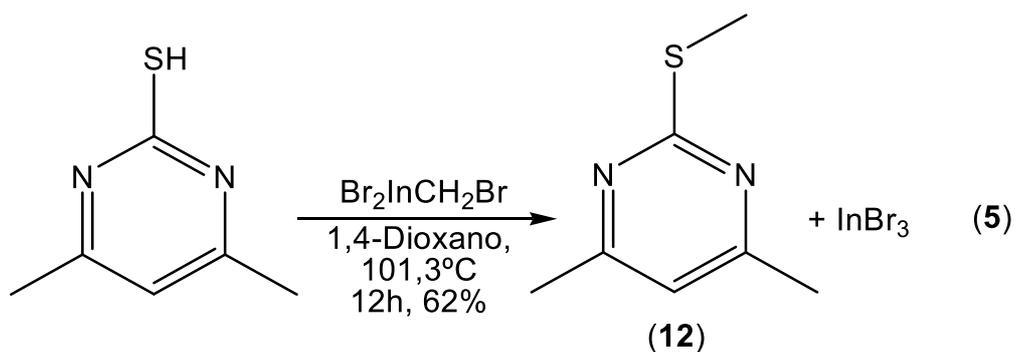


Figura 12. Estrutura molecular do 1-(2-imidazol-2-il)-2-(metiltio)-2-imidazolina·H₂O, 11.

Demonstrada a reação de **6** com ácido mineral, realizamos a reação de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ com 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona. O processo produz 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina, **12** em 62% de rendimento, equação **5**. A estrutura desta tiona pode ser compreendida como um híbrido III das estruturas de ressonância I e II



descritas na Figura **13**. Portanto, é bastante razoável admitir que a formação de **12** envolva a formação de uma ílida de índio resultante do ataque da tiona ao carbono brometílico de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ que é então subsequentemente hidrolisada pelo próton.

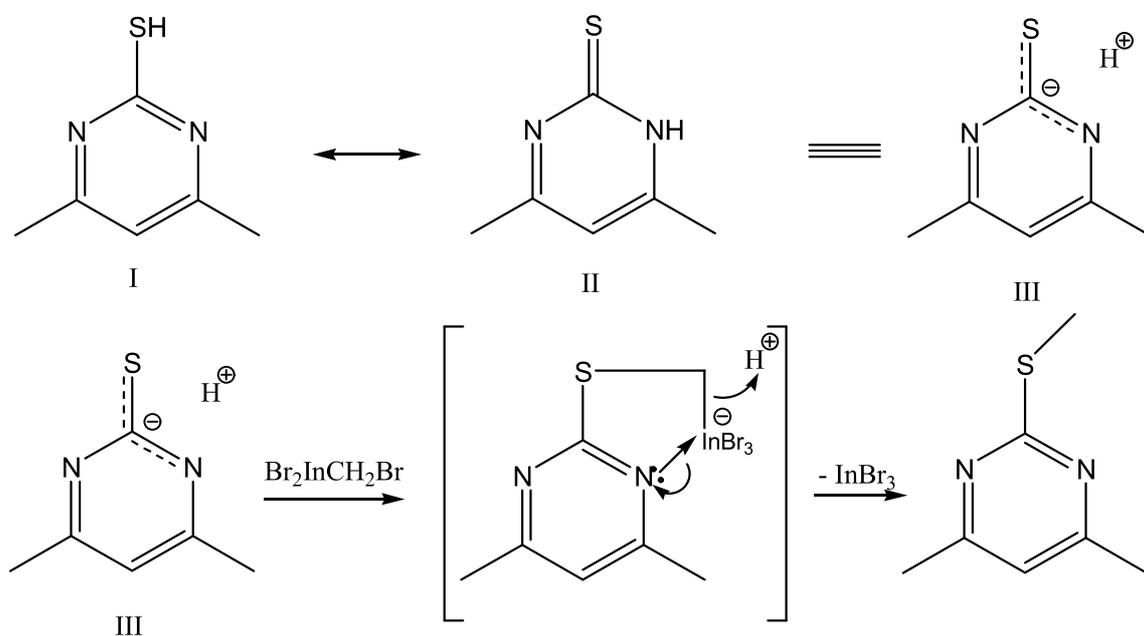
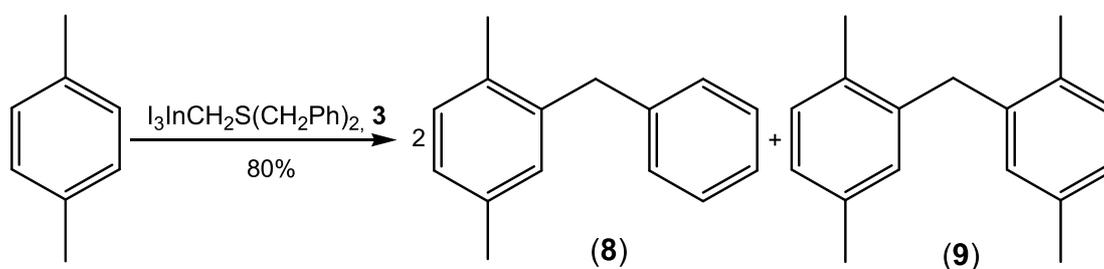


Figura **13**. Estruturas de ressonância da molécula de 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona e possível mecanismo de formação da 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina.

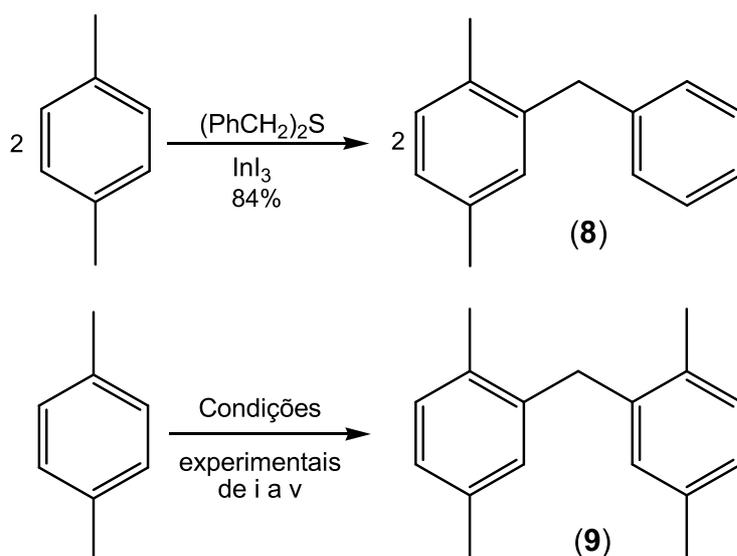
Demonstrada a nucleofilicidade do ligante R_2SCH_2 presente no composto $X_3InCH_2SR_2$, **1-7** em reação com ácido e do Br_2InCH_2Br frente a 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona passamos a investigar as reações destes compostos com eletrófilos orgânicos. Porém, não obtivemos quaisquer evidências de reações com aldeídos (alifáticos e aromáticos), e alcenos deficientes de elétrons (chalconas, mono e di-alqueno-nitrilas) sob várias condições experimentais (solventes e temperaturas).

Em busca das condições experimentais que permitam, eventualmente, utilizar os compostos **1-7** como carreadores eficientes de ilidas, estudamos a decomposição térmica do composto **3** por análise de TGA. A curva da dependência da temperatura/perda de massa mostrou a perda de peso em dois diferentes intervalos de temperatura: ca. 190-200 °C (ca. 15%) e 205-600 °C (ca. 70%). Estes dados não permitem deduzir ou supor quaisquer processos de decomposição. Desta forma, o experimento teve o único sentido de indicar a faixa de temperatura na qual se observa qualquer transformação química no composto. Procuramos então promover esta ou estas transformações em solução e para tanto utilizamos um solvente cujo ponto de ebulição mais se aproxima da faixa apontada pelo experimento de TGA. Entre os disponíveis, escolhemos 1,4-dimetilbenzeno (ponto de ebulição 138°C). Refluxando-se **3** em *p*-xileno isolamos, após separação cromatográfica, 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno, **8**, e bis(2,4-dimetilfenil)metano, **9**, em 80% de rendimento calculado com base no aproveitamento de dois grupos benzilas e um grupo metileno (Esquema 9). Estes produtos correspondem a produtos de alquilação de Friedel-Crafts do composto aromático.



Esquema 9. Alquilação do 1,4-dimetilbenzeno com **3**.

Buscando determinar a fonte dos agentes alquilantes gerados a partir de **3**, realizamos uma série de experimentos, Esquema **10**. Nossa primeira hipótese foi investigar a possibilidade de dibenzilsulfeto atuar como fonte do grupo benzila presente no composto **8**. Para comprovar esta possibilidade realizamos um experimento refluxando quantidades equimolares de dibenzilssulfeto e triiodeto de índio em *p*-xileno. Este experimento produziu 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno com rendimento de 84%, figura que se assemelha ao rendimento obtido a partir de **3**. Este resultado permite supor dibenzilssulfeto é um dos produtos da decomposição térmica de **3**. Para determinar a fonte do grupo metileno presente no produto bis(2,4-dimetilfenil)metano isolado da decomposição térmica de **3** em *p*-xileno, testamos várias hipóteses; entre elas: as reações envolvendo I_2InCH_2I e *p*-xileno, $I_3InCH_2S(CH_3)_2$ e *p*-xileno e de uma mistura de InI_3 e CH_2I_2 e *p*-xileno. Todas levaram ao produto **9** com diferentes graus de eficiência uma vez os rendimentos observados variaram de 25 a 98%. Em alguns destes experimentos (reações i e iii), detectamos a produção simultânea de traços de 1,4-dimetilfenil-2-tolil-metano como subproduto, cuja produção pode eventualmente ser atribuída formação de iodo elementar a partir do organometálico de índio. O produto originado da iodação de um grupo metila do *p*-xileno parece ser o agente alquilante responsável pela formação do subproduto observado através de uma alquilação de Friedel-Crafts catalisada por InI_3 .



- i: $\text{I}_2\text{InCH}_2\text{I}$, *p*-xileno_(exc.) mais traços de 1,4-dimetilfenil-tolil-metano, 25%;
 ii: $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{SMe}_2$, *p*-xileno_(exc.), 54%;
 iii: InI_3 , CH_2I_2 , *p*-xileno_(exc.), 60-80% mais traços de 1,4-dimetilfenil-tolil-metano;
 iv: InI_3 , CH_2I_2 , Me_2S , *p*-xileno_(exc.), 73%;
 v: $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{SMe}_2$, CH_2I_2 , *p*-xileno_(exc.), 98%.

Esquema 10. Formação de 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno, **8**, e bis(2,4-dimetilfenil)metano, **9**.

Alquilações de Friedel-Crafts para a síntese de diarilmetanos usando haletos de alquila como agentes alquilantes catalisadas por ácidos de Lewis são conhecidas há muito tempo.^{44a-b} Mais recentemente, foi demonstrado que trialeto de índio catalisam estas reações usando-se haletos de alquila⁴⁵ e álcoois benzílicos⁴⁶ como agentes alquilantes. Porém, não existem informações sobre alquilações de Friedel-Crafts catalisadas por sais de índio usando tioéteres como fonte de grupos alquílicos. Infelizmente, esta novidade não tem muito valor prático uma vez que o tioéteres são normalmente preparados a partir de haletos de alquila ou álcoois.⁴⁷ A relevância desta reação no presente contexto é que ela permite-nos demonstrar o possível motivo da inércia dos compostos $\text{X}_3\text{InCH}_2\text{SR}_2$

⁴⁴ (a) A. Olah. *Friedel-Crafts and Related Reactions*; Wiley Interscience; New York, NY, **1964** ; Vol. II, Part I ; (b) Roberts, R. M.; Khalaf, A. A. *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry. A Century of Discovery* ; Marcel Dekker: New York, NY, **1984**.

⁴⁵ Kaneko, M.; Hayashi, R.; Cook, G.R. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7085.

⁴⁶ Sun, H.-B.; Li, B.; Chen, S., Li, J.; Hua, R. *Tetrahedron.* **2007**, 63, 10185.

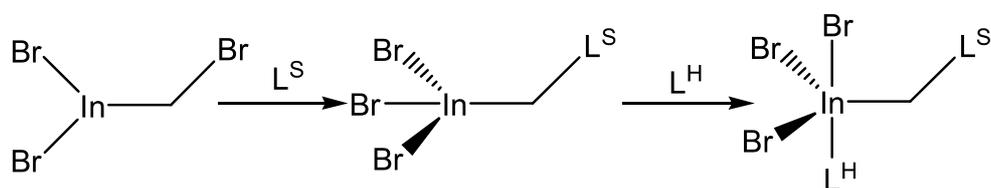
⁴⁷ March. J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, mechanisms and structure*; Wiley Interscience: New York, NY, **1991**, pp. 407-409.

como carreadores de ilidas. Estes compostos não reagem sob condições brandas e quando aquecidos parecem que se decompõem em seus precursores (ver Esquema 6), R_2S e X_2InCH_2X . Uma vez que compostos halogenometílico de índio(III) também decompõe-se para InX_3 (e/ou InX mais CH_2X_2), gera-se o catalisador necessário para as alquilações de Friedel-Crafts do *p*-xileno.²⁶

Capítulo 4
CONCLUSÕES

4 CONCLUSÕES

A continuação do estudo da química de coordenação de compostos halogenometálicos de índio(III) com estrutura geral X_2InCH_2X ($X= Br, I$) levou a síntese e a caracterização estrutural de três novas ilidas sulfônicas e de duas tiourônicas de índio, nas quais os ligantes moles coordenam-se ao carbono halogenometálico deslocando o halogênio para o centro metálico. Um destes novos organometálicos, $Br_3InCH_2SMe_2$, **1** expande a esfera de coordenação do metal aceitando ligantes duros formando complexos de estrutura $Br_3In(L)CH_2SMe_2$ ($L= DMSO$, **4**; $L= OPPh_3$, **5**). As ilidas $I_3InCH_2SR_2$ ($R= Me$, **2**; $R= CH_2Ph$, **3**) análogas à **1** não reagem com os ligantes duros de oxigênio, sugerindo que a expansão da esfera de coordenação do metal depende dos halogênios ligados ao centro metálico. Propomos que a maior eletronegatividade dos átomos de bromo em relação aos átomos de iodo torna o sítio metálico dos compostos $X_3InCH_2SR_2$ mais eletrofílico favorecendo a coordenação dos ligantes duros de oxigênio. Acreditamos que agora a química de coordenação de compostos X_2InCH_2X ($X= Br, I$) está devidamente estabelecida. Invariavelmente, ligantes duros, L^H coordenam-se ao átomo de índio enquanto ligantes moles L^S ao carbono halogenometálico. É possível alojar, simultaneamente, dois ligantes diferentes nos dois sítios eletrofílicos dos derivados de bromo de compostos halogenometálicos de índio, seguindo estratégia descrita no Esquema 11.

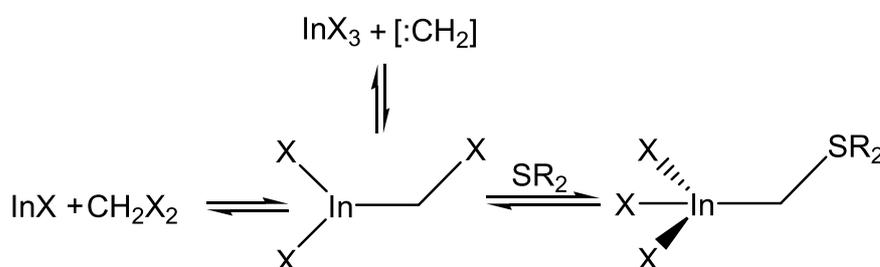


Esquema 11. Reação entre os compostos X_2InCH_2X e ligantes duros e moles.

Moléculas como X_2InCH_2X que possuem dois sítios eletrofílicos diferentes e capazes de reconhecer nucleófilos distintos são raras e tem potencial para

aplicações químicas diversas, tais como reconhecimento molecular e servirem de materiais de partida para a síntese de diversos derivados. Uma classe de derivados importantes são materiais híbridos inorgânicos – orgânicos conhecidos como *Metal Organic Frameworks* (MOF's) cuja síntese de espécies uni-, bi-dimensionais podem agora ser planejada com o conhecimento adquirido do estudo sobre a química de coordenação de compostos halogenometílicos de índio.

Além da síntese e caracterização destas novas ilidas de índio, investigamos algumas de suas propriedades químicas. Determinamos que as ilidas ligadas às moléculas de InX_3 são realmente nucleofílicas, uma vez que reagem com ácidos minerais ou com compostos orgânicos capazes de fornecerem prótons. Porém, com eletrófilos orgânicos mais brandos (aldeídos e alcenos deficientes de elétrons) não observamos qualquer reação em condições brandas quando estes são tratados com as ilidas. Através de estudos de decomposição térmica em fase sólida e em solução determinamos a razão da inércia das ilidas frente a tais eletrófilos. Quando aquecidas, estas se decompõem em seus precursores (Esquema 12).



Esquema 12. Equilíbrio químico envolvido na obtenção das ilidas de índio.

Através destes estudos pudemos comprovar que InI_3 é catalisador eficiente para alquilações de compostos aromáticos de Friedel-Crafts, tais como benzilações com dibenzilsulfeto e metilenações a partir de CH_2I_2 .

Capítulo 5

PARTE EXPERIMENTAL

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Procedimentos Gerais

Os solventes e reagentes utilizados foram previamente tratados de acordo com os métodos descritos na literatura.⁴⁸ Os produtos orgânicos obtidos foram purificados por cromatografia preparativa em coluna eluída em mistura de hexano e acetato de etila, nas proporções adequadas para cada caso, utilizando sílica-gel *Vetec* (70-230 *mesh*). Avaliação preliminar de pureza foi feita através de cromatografia em camada delgada (CCD) e, posteriormente, confirmada por métodos espectroscópicos. Para CCD foram utilizadas placas de sílica-gel comerciais *Alugram* (*Macherey-Nagel*) reveladas em luz ultravioleta, vapor de iodo e solução de vanilina/ácido sulfúrico.

Todos os produtos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C). Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C foram adquiridos em aparelhos *Bruker* DPX 200 e DPX 400 (Departamento de Química – UFSM). Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao pico do tetrametilsilano (0,0 ppm) no caso do espectro de hidrogênio e em relação ao pico central do CDCl_3 (77 ppm) no caso do espectro de carbono. Já as ilidas tiveram seus espectros realizados em acetona- d_6 , sendo também expressos em ppm em relação ao pico central do quintupletto (2,05 ppm) no caso do espectro de hidrogênio e ao pico central do septupletto (30,83 ppm) no caso do espectro de carbono. Quando utilizado $\text{DMSO-}d_6$ como solvente os espectros, também, foram expressos em ppm em relação ao pico central do quintupletto (2,50 ppm) no caso do espectro de hidrogênio e ao pico central do septupletto (39,43 ppm) no caso do espectro de carbono. Quando possível, também foram caracterizados por espectrometria de massas. Espectros de massas foram obtidos em espectrômetros GC-MS EI Agilent 6890N Series GC System G1530N, Agilent

⁴⁸Perrin, D. D.; Armarego W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed., Pergamon Press, Grã-Bretanha, 1988.

7683B Series Auto Sampler G2913A, disponibilizado pelo NAPO/UFSM. Os pontos de fusão foram determinados em Aparelho Digital de Ponto de Fusão, modelo MQAPF-302. As fórmulas moleculares foram estabelecidas por análise elementar de índio através de titulação complexométrica com EDTA, que consiste na destruição da amostra de organometálico em solução de ácido nítrico e posterior titulação com solução de nitrato de tório(IV) e de halogênio através do método de Volhard.⁴¹

As estruturas cristalinas foram determinadas por difração de raios-X em monocristal em um aparelho *Bruker Kappa APEX-II* (Departamento de Química – UFSM). A solução das estruturas foi obtida empregando-se métodos diretos pelo *SHELXS-97 (Program for Crystal Structure Solution)*. A coleta de dados por difração de raios-X e o cálculo estrutural foram uma gentileza do Prof. Dr. Robert Alan Burrow.

5.2 Preparação de Brometo de Índio(I)⁴⁹

Funde-se índio metálico (11,5 g; 100 mmol) em um balão de 3 bocas sob atmosfera inerte de gás nitrogênio. Posteriormente carregou-se bromo elementar, em excesso, diluído em nitrogênio. O brometo de índio(III) (sólido cristalino branco) formado sublima nas paredes do balão e em coluna de vidro acoplada ao mesmo. Remove-se o brometo de índio(III) do balão (33,7 g; 95 mmol; 95%), transferindo-o para uma ampola de vidro. Todo o manuseio do brometo de índio(III) é realizado sob atmosfera inerte, pois o mesmo é sensível ao ar. Na segunda etapa, adicionam-se à ampola dois equivalentes de índio metálico (21,85 g; 190 mmol). A ampola é então selada sob vácuo e levada a um forno com temperatura aproximada de 450 °C por 24 horas. A reação é quantitativa, obtém-se 54,6 g de brometo de índio(I) (sólido vermelho) (280 mmol, 98%).

⁴⁹ Contreras, J. D. *Ph. D. Thesis*, Simon Fraser, 1974.

5.3 Preparação de Iodeto de Índio(I)⁵⁴

Índio metálico (21,85 g; 190 mmol) e iodo ressublimado (24,13g ; 95 mmol) são transferidos para uma ampola e, esta, é então selada sob vácuo e levada a um forno com temperatura aproximada de 450 °C por 24 horas. A reação é quantitativa, obtém-se 45,0 g de iodeto de índio(I) (sólido lilás) (231 mmol, 98%).

5.4 Preparação do $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$:

Para a síntese de 1,0 mmol de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, utiliza-se de 1,0 mmol (195 mg) de InBr, na presença de 2 mL de solvente 1,4-dioxano anidro, mais 5,0 mmol (0,35 mL; $d = 2,477$) de CH_2Br_2 . Deve-se manter o sistema anidro, sob agitação magnética e atmosfera inerte de N_2 . A reação termina quando o InBr é totalmente consumido. Então, o solvente é todo evaporado a alto vácuo para restar somente o composto $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}\cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, como um sólido branco.

5.5 Preparação do $\text{I}_2\text{InCH}_2\text{I}$:

Para a síntese de 1,0 mmol de $\text{I}_2\text{InCH}_2\text{I}$, utiliza-se de 1,0 mmol (242 mg) de InI, na presença de 2 mL de solvente acetonitrila anidra, mais 1,0 mmol (0,81 mL; $d = 3,325$) de CH_2I_2 . Deve-se manter o sistema anidro, sob agitação magnética e atmosfera inerte de N_2 . A reação termina quando o InI é totalmente consumido.

5.6 Preparação dos complexos de coordenação de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$:

a. Preparação do $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, 1:

Para a síntese de 1,0 mmol de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, utiliza-se de 1,0 mmol de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ dissolvido em 2 mL de 1,4-dioxano anidro, mais 1,0 mmol (0,073 mL; $d = 0,846$) de $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, mantendo-se o sistema sempre anidro, sob agitação magnética e sistema fechado. Ao final de 5-6 horas, o solvente pode ser totalmente evaporado a alto vácuo. O produto branco formado pode ser cristalizado em uma solução de acetona-etanol. A cristalização permite rendimentos de 68 a 72% para a reação. P.F.: 120-122°C. Anal. Calc. para $\text{C}_3\text{H}_8\text{Br}_3\text{InS}$: In, 26.6 %; Br, 55.7 %. Encontrado: In, 26.5%; Br, 55.8%. ^1H -RMN (acetona- d_6), δ 2.72 (s, 2H, InCH_2S); 3,14 (s, 6H, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C -RMN (acetona- d_6), δ 31.55 ($\text{S}(\text{CH}_3)_2$); InCH_2S não detectado.

b. Preparação do $\text{Br}_3\text{InCH}_2(\text{Etu})$, 6:

Para a síntese de 1,0 mmol de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{Etu})$, utiliza-se de 1,0 mmol de $\text{Br}_2\text{InCH}_2\text{Br}$ dissolvido em 2 mL de 1,4-dioxano anidro, mais 1,0 mmol (140 mg) de etilenotiouréia, mantendo-se o sistema sempre anidro, sob agitação magnética e sistema fechado. Ao final de 5-6 horas, o solvente pode ser totalmente evaporado a alto vácuo. O produto branco formado pode ser cristalizado em uma solução de acetona-etanol. A cristalização permite rendimentos de 68 a 72% para a reação. PF: 173-176 °C. Análise calculada para $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Etu}$: In, 24,4; Br, 50,9. Encontrado: In, 24,4; Br, 50,9. ^1H -RMN (acetona- d_6), δ : 2,42 (s, 1H, CH_2); 3,58 (s, 2H, CH_2); 8,98 (1H, NH). ^{13}C -RMN (acetona- d_6), δ : 47,67 (NCH_2); 177,52, ($\text{HNC}(\text{S})\text{NH}$); InCH_2 não detectado.

c. Preparação do $\text{Br}_3\text{In}(\text{DMSO})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, 4:

Para a síntese de 1,0 mmol de $\text{Br}_3\text{In}(\text{DMSO})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, utiliza-se de 1,0 mmol (431 mg) de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$ dissolvidos em 2 mL de Dioxano anidro mais 1,0 mmol (0,071 mL; $d = 1,101$) de dimetilssulfóxido destilado. Duas horas depois, há formação de um precipitado branco. Com um filtro de vidro sinterizado, o produto é filtrado da solução depois ele é colocado sob alto vácuo para a retirada de todo solvente. Para purificação, utiliza-se o método de cristalização em uma solução de acetona-clorofórmio. O rendimento total é de aproximadamente 50%. P.F.: 109-111°C. Anal. Calc. para $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{InOS}$: In, 22.6 %; Br, 47.1 %. Encontrado: In, 22.2 %; Br, 47.1 %. $^1\text{H-RMN}$ (acetona- d_6), δ 2.60 (s, 6H, $\text{OS}(\text{CH}_3)_2$); δ 2.66 (s, 2H, InCH_2S); 3,11 (s, 6H, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$).

d. Preparação do $\text{Br}_3\text{In}(\text{OPPh}_3)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, 5:

Para a síntese de 1 mmol de $\text{Br}_3\text{In}(\text{OPPh}_3)\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, utiliza-se de 1 mmol (431 mg) de $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$ dissolvidos em 2 mL de tetrahidrofurano (THF) anidro mais 1 mmol (278,3 mg) de OPPh_3 , sob sistema anidro, agitação magnética e atmosfera de N_2 por 2 horas. Após esse período, ocorre a precipitação de um sólido branco. Então, o THF é removido até 1/3 do seu volume original, e adiciona-se mais 10 mL de éter de petróleo P.A.. O balão é mantido sob refrigeração de -18°C por cerca de 12 horas. O sólido é filtrado em funil de vidro sinterizado e recristalizado em solução de acetona-clorofórmio. Os rendimentos para a reação variam de 50 a 56% do início da reação até o processo de cristalização. P.F.: 180-185°C. Anal. Calc. para $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{Br}_3\text{InOPS}$: In, 16.2 %; Br, 33.8 %. Encontrada: In, 15.9 %; Br, 33.5 %. $^1\text{H-NMR}$ (acetona- d_6); δ 2.71 (s, 2H, InCH_2S); 3,13 (s, 6H, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$); δ 7.68 (m, 15H, $\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

5.7 Preparação dos complexos de coordenação de I_2InCH_2I :

a. Preparação do $I_3InCH_2S(CH_3)_2$, 2:

Para a síntese de 1,0 mmol de $I_3InCH_2S(CH_3)_2$, utiliza-se de 1,0 mmol de I_2InCH_2I dissolvido em 2 mL de acetonitrila anidra, mais 1,0 mmol (0,073 mL; $d = 0,846$) de $S(CH_3)_2$, mantendo-se o sistema sempre anidro, sob agitação magnética e sistema fechado. Ao final de 3 horas, o solvente pode ser totalmente evaporado a alto vácuo. O produto branco formado pode ser cristalizado em uma solução de acetona-etanol. A cristalização permite rendimentos de 69 a 75% para a reação. P.F.: 114-118°C. Anal. Calc. para $I_3InCH_2S(CH_3)_2$: In, 20,1; Br, 66,9. Encontrado: In, 20,5; Br, 66,6. 1H -RMN (acetona- d_6), δ : 2,86 (s, 1H, CH_2); 3,15 (s, 3H, CH_3). ^{13}C -RMN(acetona- d_6), δ : 30.90 ($S(CH_3)_2$), $InCH_2S$ não detectado.

b. Preparação do $I_3InCH_2S(CH_2Ph)_2$, 3:

Para a síntese de 1,0 mmol de $Br_3InCH_2S(CH_2Ph)_2$, utiliza-se de 1,0 mmol de I_2InCH_2I dissolvido em 2 mL de 1,4-dioxano anidro, mais 1 mmol (214 mg) de $S(CH_2Ph)_2$, mantendo-se o sistema sempre anidro, sob agitação magnética e sistema fechado. Ao final de 2-4 horas, o solvente pode ser totalmente evaporado a alto vácuo. O produto branco formado pode ser cristalizado em uma solução de acetona-etanol. A cristalização permite rendimentos de 72% a 84% para a reação. P.F.: 179-180°C. Calc. para $C_{15}H_{16}I_3InS$: In, 15.8 %; I, 52.6 %. Encontrado: In, 16.3 %; I, 53.0 %. 1H -RMN(acetona- d_6), δ 2.61 (s, 2H, $InCH_2S$); 4.73 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H, SCH_2Ph); 4.82 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H, SCH_2Ph); 7.50 (m, 10H). ^{13}C -RMN(acetona- d_6), δ 49.26 (SCH_2Ph), 129.77, 131.31, 131.68, 132.65 (aromáticos); $InCH_2S$ não detectado.

c. Preparação do $I_3InCH_2(Etu)$, 7:

Para a síntese de 1,0 mmol de $I_3InCH_2S(Etu)$, utiliza-se de 1 mmol de I_2InCH_2I dissolvido em 2 mL de acetonitrila anidra, mais 1,0 mmol (140 mg) de etilenotiouréia, mantendo-se o sistema sempre anidro, sob agitação magnética e sistema fechado. Ao final de 5-6 horas, o solvente pode ser totalmente evaporado a alto vácuo. O produto branco formado pode ser cristalizado em uma solução de acetona-etanol. A cristalização permite rendimentos de 75% a 80% para a reação. P.F.: 170-174 °C. Análise calculada para I_3InCH_2Etu : In, 18,7; I, 62,2. Encontrado: In, 18,7; I, 62,1. 1H -RMN (acetona- d_6), δ : 2,56 (s, 1H, CH_2); 3,59 (2H, CH_2); 9,02 (s, 1H, NH). ^{13}C -RMN (acetona- d_6) δ : 47,62 (NCH_2); 176,72 ($HNC(S)NH$); $InCH_2S$ não detectado.

5.8 Síntese dos compostos 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno e bis(2,4-dimetilfenil)metano**a. Síntese da mistura dos produtos, 8 e 9:**

Em tubo reator foram colocados 0,248 mmol (179,4 mg) de $I_3InCH_2S(CH_2C_6H_5)_2$ e 1,5 mL de *p*-xileno destilado. O sistema foi submetido à agitação e refluxo sob atmosfera de N_2 . A reação foi acompanhada por CCD (hexano) e após 20h e 30 min a mesma foi interrompida com solução saturada de NaCl e extraída com CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Foi realizada coluna cromatográfica eluída inicialmente em solução 2% (hex/AcOEt) e após 5% (hex/AcOEt). Foram isolados 124 mg de um óleo incolor que foi caracterizado por RMN- 1H e espectrometria de massas. Através destes métodos, foram identificados os produtos 2-benzil-1,4-dimetilbenzeno (77 mg; 0,39 mmol; 80% de rendimento) e bis(2,5-dimetilfenil)metano (44,6 mg; 0,20 mmol; 80% de rendimento) que posteriormente foram sintetizados (ver abaixo) independentemente.

b. Síntese do 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno, 8:

Em tubo reator, foram colocados 0,5 mmol (58 mg) de Índio metálico e 1 mL de *p*-xileno. Então foram adicionados 0,75 mmol (191 mg) de I₂ e mais 1 mL de *p*-xileno. O sistema foi submetido à agitação e refluxo sob atmosfera de N₂. Após 1h a reação apresentava coloração amarela e o Índio metálico havia sido totalmente consumido. Então foram adicionados 0,5 mmol (107 mg) de S(CH₂C₆H₆)₂. A reação foi mantida sob agitação, refluxo e atmosfera de N₂. A reação foi monitorada por CCD (hexano) e após 1h e 40 min da adição de S(CH₂C₆H₆)₂, a mesma foi interrompida com solução saturada de NaCl e extraída com CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). Foi realizada coluna cromatográfica eluída inicialmente em hexano e após em solução 2% (hex/AcOEt). Foram isolados 164 mg, 84% de rendimento, de um óleo incolor identificado como 2-benzil-1,4-dimetilbenzeno. ¹H-RMN (CDCl₃), δ 2.19 (s, 3H); 2.29 (s, 3H); 3.95 (s, 2H); 6.93-7.30 (m, 8H). ¹³C-RMN (CDCl₃), δ 19.13 (CH₃); 20.93 (CH₃); 39.39 (CH₂); 125.81; 127.07; 128.31; 128.66; 130.16; 130.74; 133.38; 135.30; 138.62; 140.51 (C aromáticos). GCMS [m/z(%)], 196(M⁺, 72), 181(100), 165(50), 118(35), 91(33).

c. Síntese do bis(2,4-dimetilfenil)metano, 9:**i. Método I:**

Em tubo reator, adicionou-se 1,0 mmol (242 mg) de InI, na presença de 2 mL de solvente acetonitrila anidra, mais 1,0 mmol (0,81 mL; d = 3,325) de CH₂I₂. Manteve-se o sistema anidro, sob agitação magnética e atmosfera inerte de N₂. A reação termina quando o InI é totalmente consumido. O solvente, então, é totalmente evaporado a alto vácuo e substituído por 2 mL de *p*-xileno destilado. A reação foi acompanhada por CCD (hexano) e após 24h a mesma foi interrompida com solução saturada de NaCl e extraída com CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). Foi realizada coluna cromatográfica eluída inicialmente em solução 2% (hex/AcOEt) e após 5% (hex/AcOEt). Foram isolados 56 mg de um sólido incolor, rendimento de 25%.

ii. Método II:

Em tubo reator foram adicionados 1,0 mmol (572 mg) de $I_3InCH_2S(CH_3)_2$ e 1,5 mL de *p*-xileno destilado. O sistema foi submetido à agitação e refluxo sob atmosfera de N_2 . A reação foi acompanhada por CCD (hexano) e após 24h a mesma foi interrompida com solução saturada de NaCl e extraída com CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Foi realizada coluna cromatográfica eluída inicialmente em solução 2% (hex/AcOEt) e após 5% (hex/AcOEt). Foram isolados 121 mg de um sólido incolor, rendimento de 54%.

iii. Método III:

Em tubo reator, foram colocados 0,5 mmol (58 mg) de Índio metálico e 1 mL de *p*-xileno. Então foram adicionados 0,75 mmol (191 mg) de I_2 e mais 1 mL de *p*-xileno. O sistema foi submetido à agitação e refluxo sob atmosfera de N_2 . Após 1h a reação apresentava coloração amarela e o Índio metálico havia sido totalmente consumido. Então foram adicionados 0,5 mmol (41 μ L, $d= 3,325$) de CH_2I_2 . A reação foi mantida sob agitação, refluxo e atmosfera de N_2 . A reação foi monitorada por CCD (hexano) e após 2h e 40 min da adição de CH_2I_2 , a mesma foi interrompida com solução saturada de NaCl e extraída com CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Foi realizada coluna cromatográfica eluída inicialmente em hexano e após em solução 2% (hex/AcOEt). Foram isolados 100 mg de um sólido incolor, rendimento de 89%. Nos espectros de 1H -RMN e massa foi detectado traços de formação de 1,4-dimetilfenil-tolil-metano.

iv: Método IV:

Em tubo reator, foram colocados 0,5 mmol (58 mg) de Índio metálico e 1 mL de *p*-xileno. Então foram adicionados 0,75 mmol (191 mg) de I_2 e mais 1 mL de *p*-xileno. O sistema foi submetido à agitação e refluxo sob atmosfera de N_2 . Após 1h a reação apresentava coloração amarela e o Índio metálico havia sido totalmente consumido. Então foram adicionados 0,5 mmol (41 μ L, $d= 3,325$) de CH_2I_2 e 1,0

mmol (80 μ L, $d= 0,846$) de $S(CH_3)_2$. A reação foi mantida sob agitação, refluxo e atmosfera de N_2 . A reação foi monitorada por CCD (hexano) e após 2h e 30 min da adição de CH_2I_2 e de $S(CH_3)_2$, a mesma foi interrompida com solução saturada de NaCl e extraída com CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Foi realizada coluna cromatográfica eluída inicialmente em hexano e após em solução 2% (hex/AcOEt). Foram isolados 82 mg de um sólido incolor, rendimento de 73%. Os espectros não apresentaram traços de 1,4-dimetilfenil-tolil-metano.

v: Método V:

Em tubo reator foram adicionados 1,0 mmol (572 mg) de $I_3InCH_2S(CH_3)_2$, 0,5 mmol (41 μ L, $d= 3,325$) de CH_2I_2 e 1,5 mL de *p*-xileno destilado. O sistema foi submetido à agitação e refluxo sob atmosfera de N_2 . A reação foi acompanhada por CCD (hexano) e após 24h a mesma foi interrompida com solução saturada de NaCl e extraída com CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Foi realizada coluna cromatográfica eluída inicialmente em solução 2% (hex/AcOEt) e após 5% (hex/AcOEt). Foram isolados 220 mg de um sólido incolor, rendimento de 98%.

Análise do bis(2,4-dimetilfenil)metano: P.F.: 52-54 $^{\circ}C$ (Lit. 53-54 $^{\circ}C$) . 1H -RMN ($CDCl_3$), δ : 3,14 (s, 1,5H, CH_3); 3,15 (s, 1,5H, CH_3); 6,62 a 7,01 (m, 1,5H, H aromáticos). ^{13}C -RMN ($CDCl_3$), δ : 19,11 (CH_3); 21,01 (CH_3); 36,57 (CH_2); 126,76, 129,86, 133,34, 135,33, 138,05, 138,26 (C aromáticos). GCMS [m/z (%)] 224(M^+ , 86), 209(57), 194(24), 179(30), 118(100), 91(31).

5.9 Reações com eletrófilos selecionados

a. Síntese do 2-(metiltio)-2-imidazolina, 10 e 1-(2-imidazolin-2-il)-2-(metiltio)-2-imidazolina, 11:

Em tubo reator, adicionou-se 1,0 mmol (195 mg) de InBr, na presença de 2 mL de solvente 1,4-dioxano anidro, mais 5,0 mmol (0,35 mL; $d = 2,477$) de CH_2Br_2 . Mantendo o sistema anidro, sob agitação magnética e atmosfera inerte de

N₂. Quando InBr é totalmente consumido, todo o solvente é evaporado a alto vácuo para restar somente o composto Br₂InCH₂Br·2C₄H₈O₂. Este é ressolubilizado em 2 mL de 1,4-dioxano anidro e a esta solução adiciona-se 1,0 mmol (102 mg) de imidazolidina-2-tiona (Etilenotiouréia). O sistema foi submetido à agitação sobre refluxo e sob atmosfera de N₂ por 24h. Adicionou-se, então, 0,4 mL de HBr(56%) ao sistema. E após, ela foi interrompida com solução saturada de NaOH até pH fortemente alcalino e extraída com CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). Obteve-se 76 mg de um sólido branco contendo uma mistura de 10:1 (segundo espectrometria de massa) de 2-(metiltio)-2-imidazolina, **10** e 1-(2-imidazolin-2-il)-2-(metiltio)-2-imidazolina, **11**, em rendimentos de 4 e 76%, respectivamente. Realizamos a espectrometria de RMN do composto, porém este não é confiável uma vez que é necessário que o solvente onde o espectro seja realizado esteja extremamente seco para que a água não interfira no mesmo promovendo o equilíbrio tautomérico entre a imina e o hidrogênio da amina⁵⁰. GCMS [m/z(%)] 184(M, 86), 169(72), 151(100), 110(98), 98(52), 72(48), 55(53).

b. Síntese da 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina, 12:

Em tubo reator, adicionou-se 1,0 mmol (195 mg) de InBr, na presença de 2 mL de solvente 1,4-dioxano anidro, mais 5,0 mmol (0,35 mL; d = 2,477) de CH₂Br₂. Mantendo o sistema anidro, sob agitação magnética e atmosfera inerte de N₂. Quando InBr é totalmente consumido, todo o solvente é evaporado a alto vácuo para restar somente o composto Br₂InCH₂Br·2C₄H₈O₂. Este é ressolubilizado em 2 mL de 1,4-dioxano anidro e a esta solução adiciona-se 1,0 mmol (140 mg) de 4,6-dimetilpirimidina-2-tiona. O sistema foi submetido à agitação sobre refluxo e sob atmosfera de N₂. A reação foi acompanhada por CCD (hexano) e após 12h a mesma foi interrompida com solução saturada de NaCl e extraída com CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). Foi realizada coluna cromatográfica eluída inicialmente em solução 2% (hex/AcOEt) e após 10% (hex/AcOEt). Foram isolados 65 mg de um óleo incolor, rendimento de 73%. ¹H-RMN (CDCl₃), δ: 3,36 (s, 3,0H,

⁵⁰ Denk, M. K.; Ye, X. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7597.

CH₃); 3,52 (s, 1,5H, CH₃); 7,65 (s, 0,5H, H aromático). ¹³C-RMN (CDCl₃), δ: 13,82 (CH₃); 23,65 (CH₃); 115,28, 166,66, 171,38 (C aromáticos). GCMS [m/z(%)] 154(M, 100), 108(98), 93(52), 8(25), 67(32).

Capítulo 6
APÊNDICE

6 APÊNDICE

Espectros de ressonância magnética nuclear

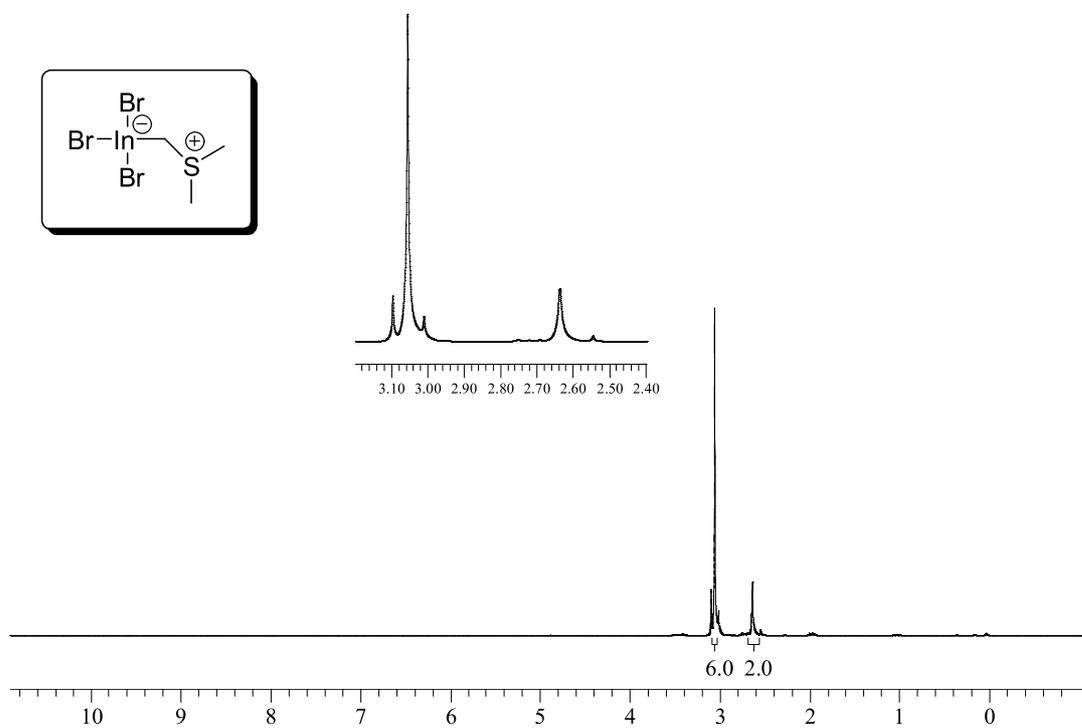


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H em acetona- d_6 do composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, **1**.

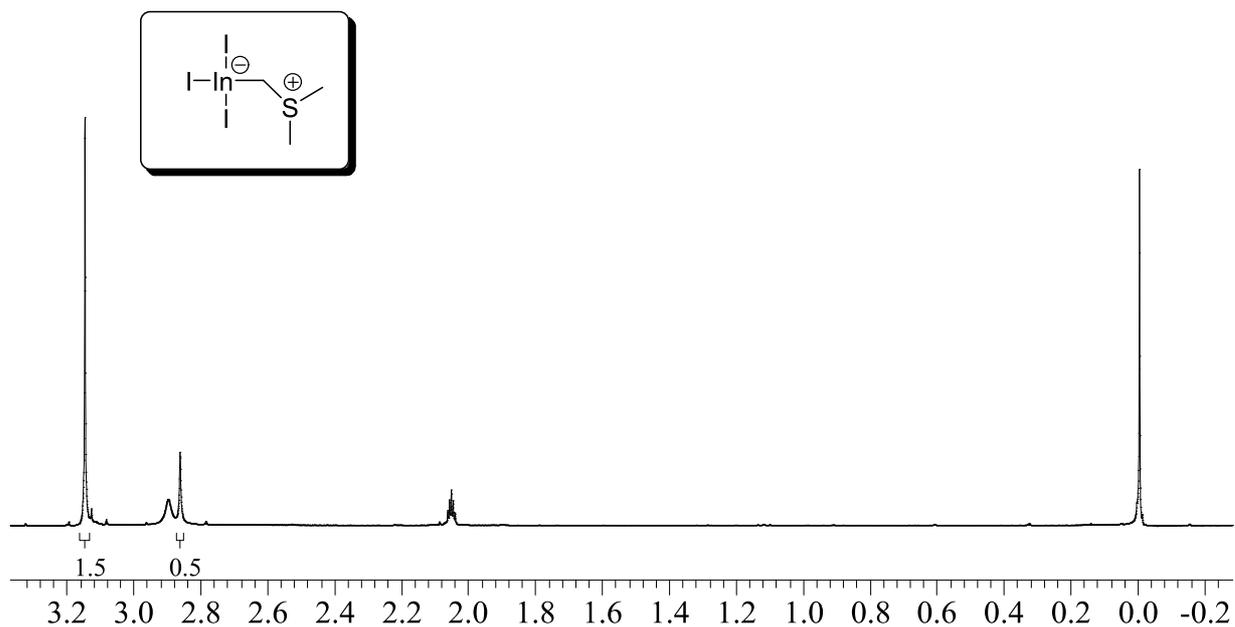


Figura 15. Espectro de RMN de 1H em acetona- d_6 do composto $I_3InCH_2S(CH_3)_2$, **2**.

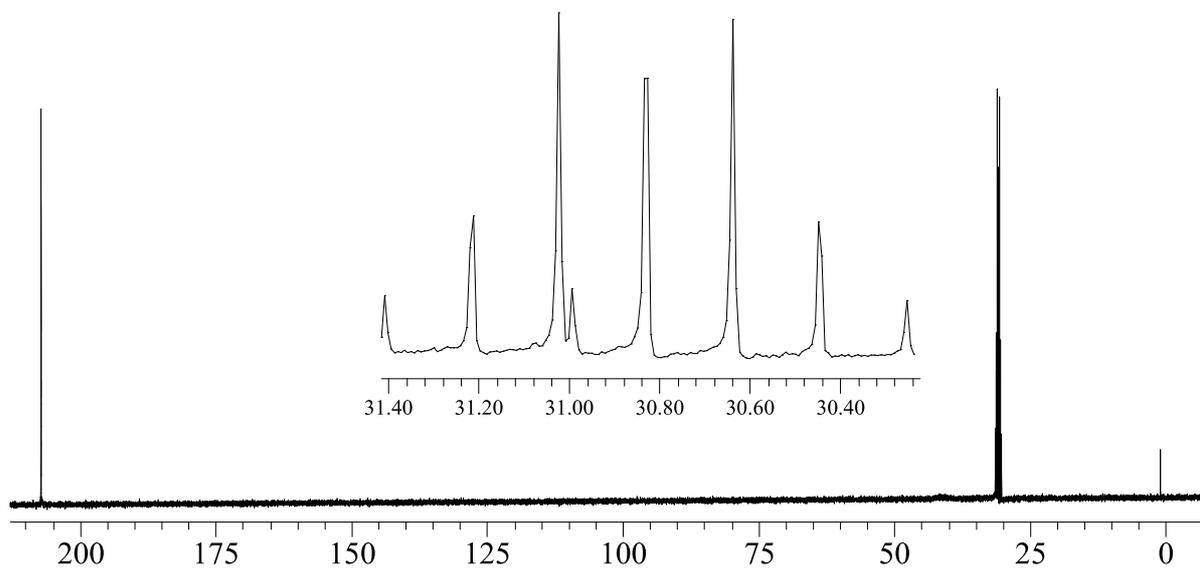


Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C em acetona- d_6 do composto $I_3InCH_2S(CH_3)_2$, **2**.

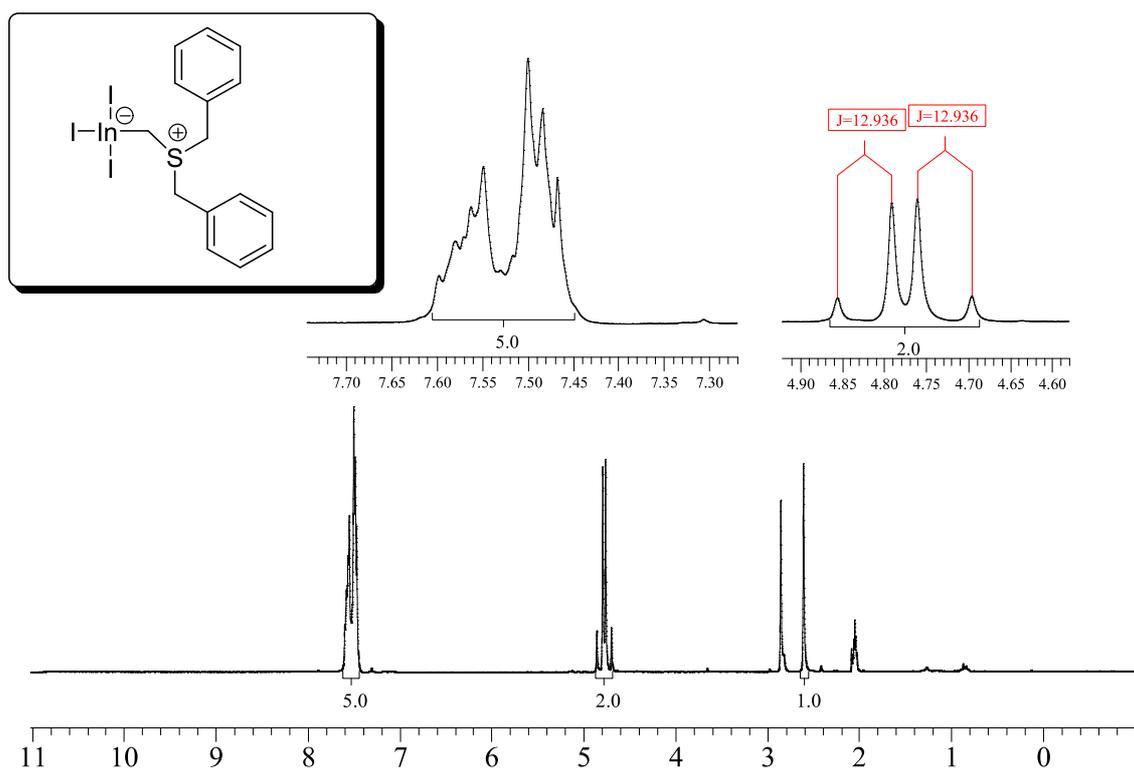


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H em acetona- d_6 do composto $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, **3**.

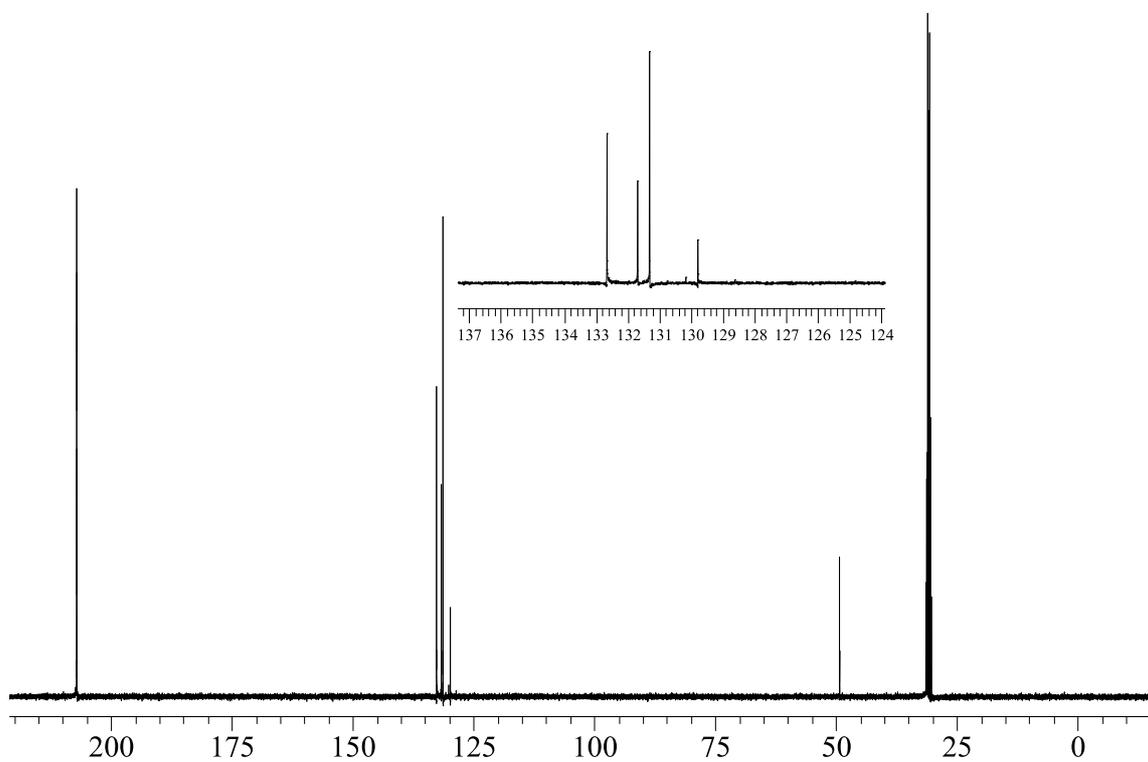


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C em acetona- d_6 do composto $\text{I}_3\text{InCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, **3**.

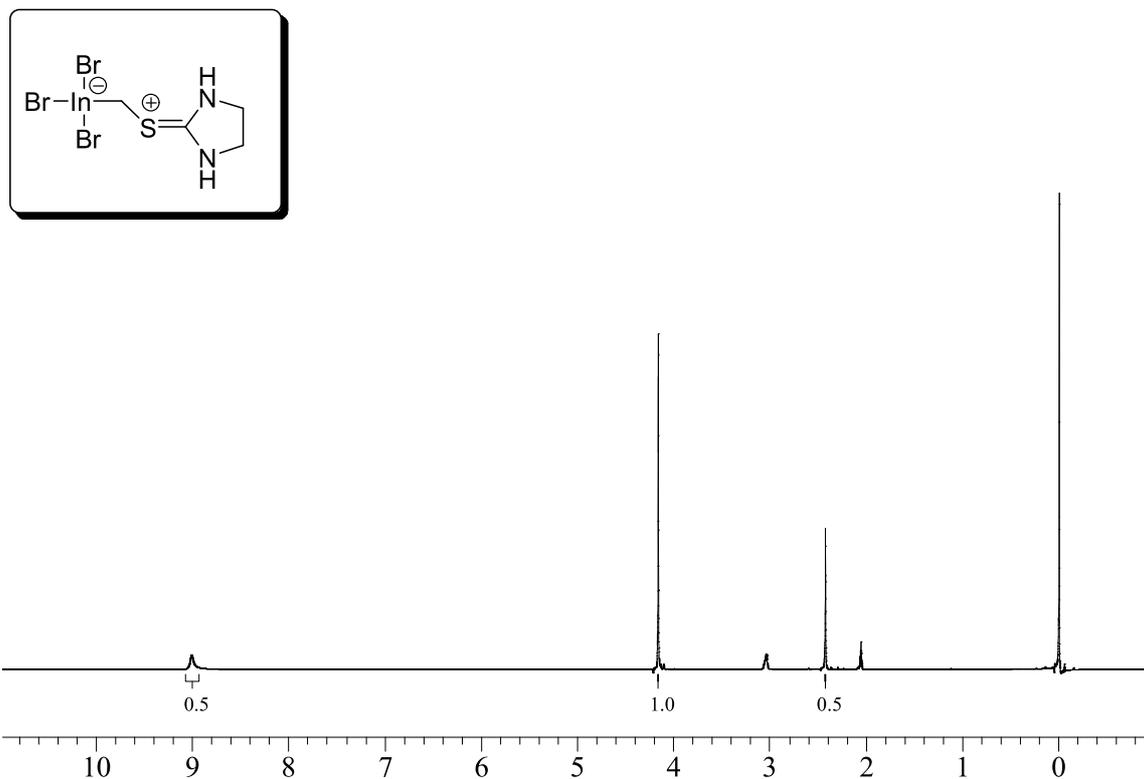


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H em $\text{acetona-}d_6$ do composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Et}$, 6.

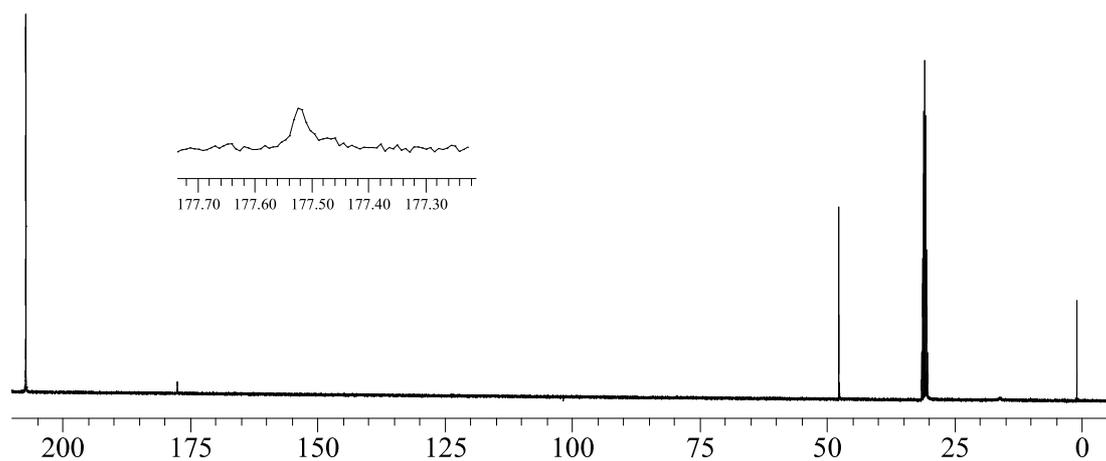


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C em $\text{acetona-}d_6$ do composto $\text{Br}_3\text{InCH}_2\text{Et}$, 6.

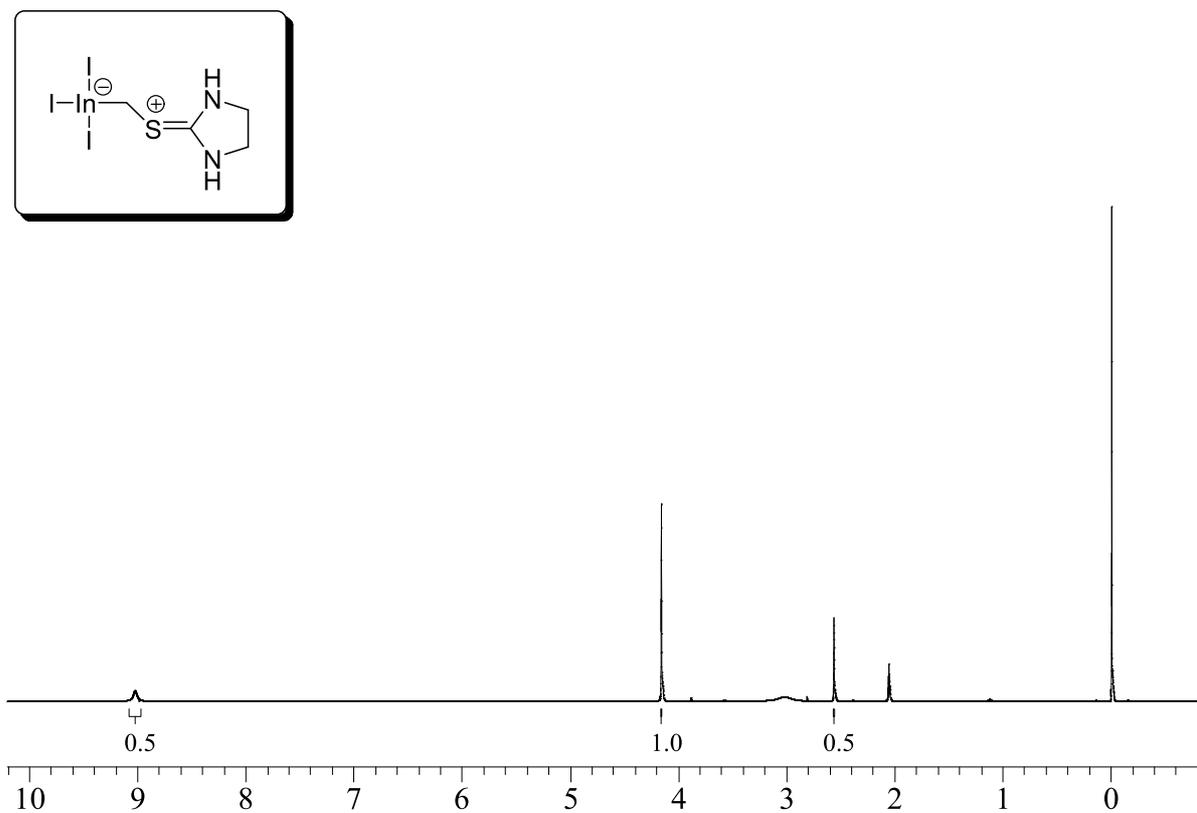


Figura 21. Espectro de RMN de 1H em acetona- d_6 do composto I_3InCH_2Et , 5.

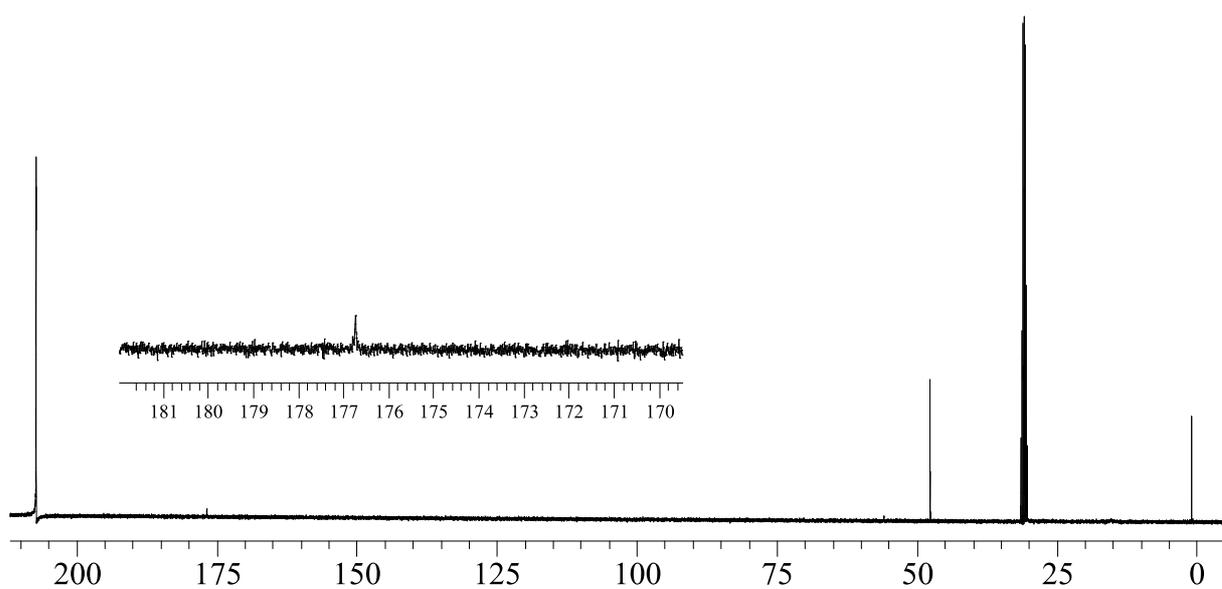


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C em acetona- d_6 do composto I_3InCH_2Et , 5.

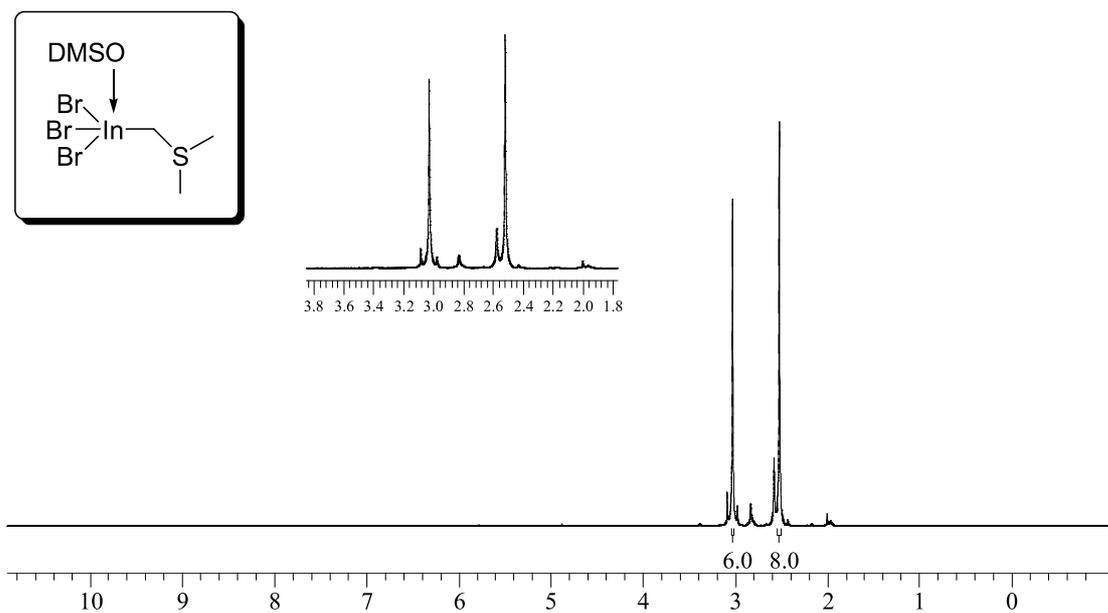


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H em acetona- d_6 do composto $\text{Br}_3\text{In}(\text{DMSO})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$,
4.

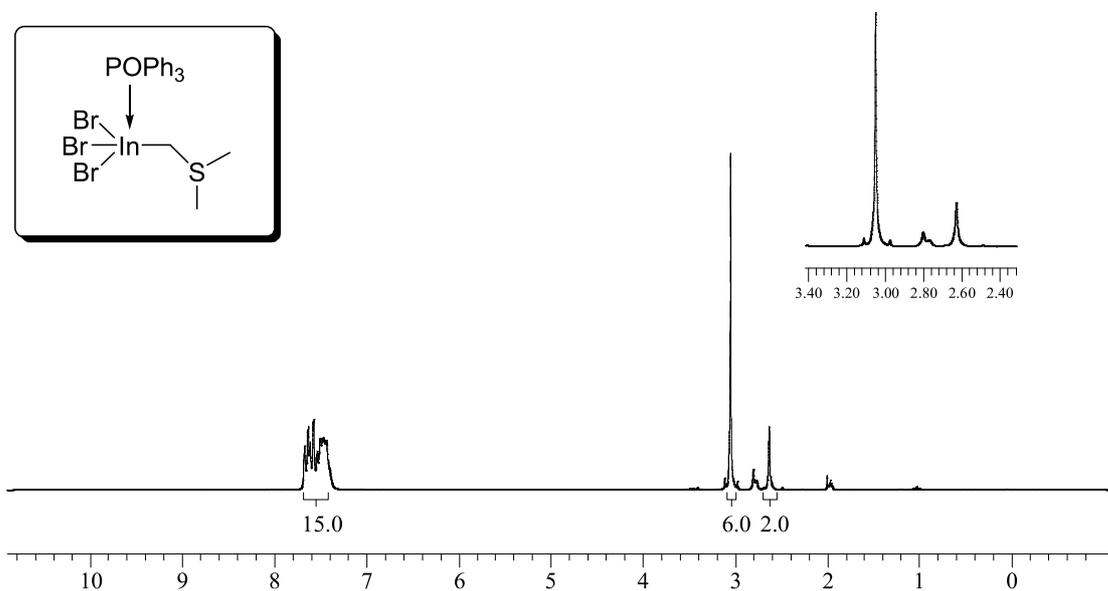


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H em acetona- d_6 do composto $\text{Br}_3\text{In}(\text{Ph}_3\text{PO})\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$,
5.

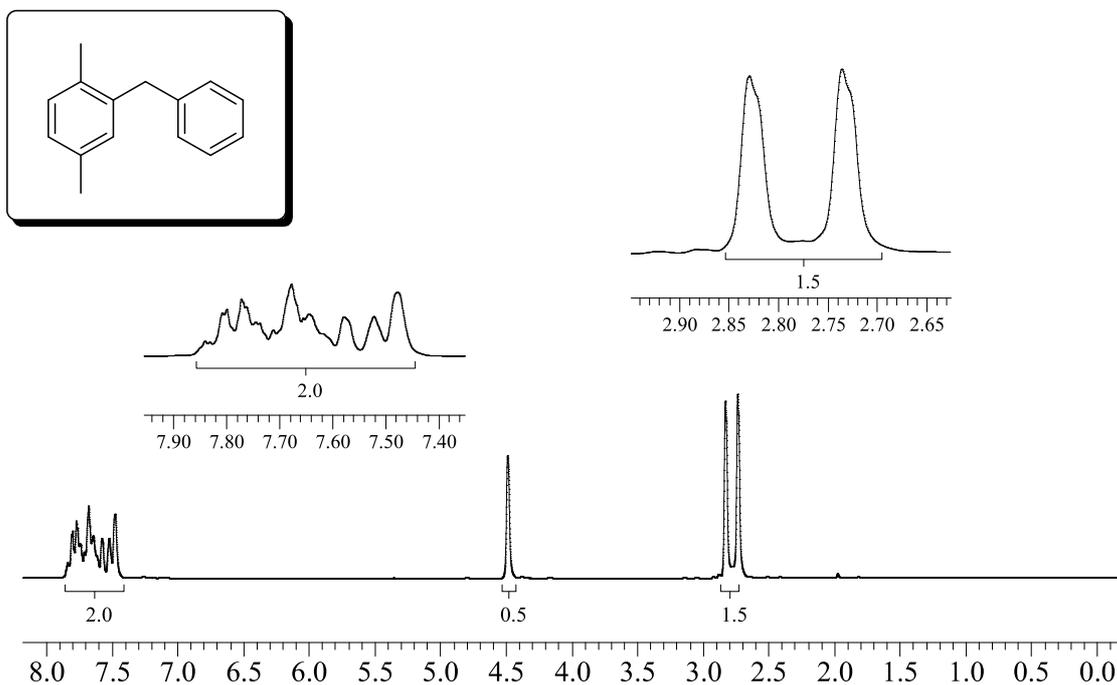


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno, **8**.

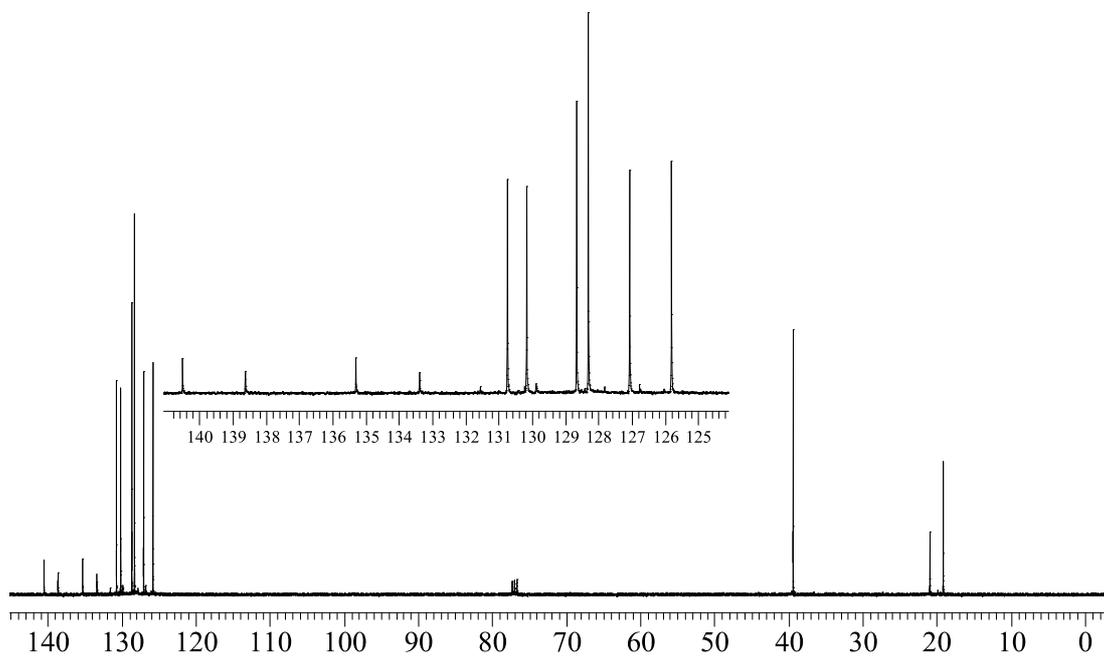


Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto 1,4-dimetil-2-benzil-benzeno, **8**.

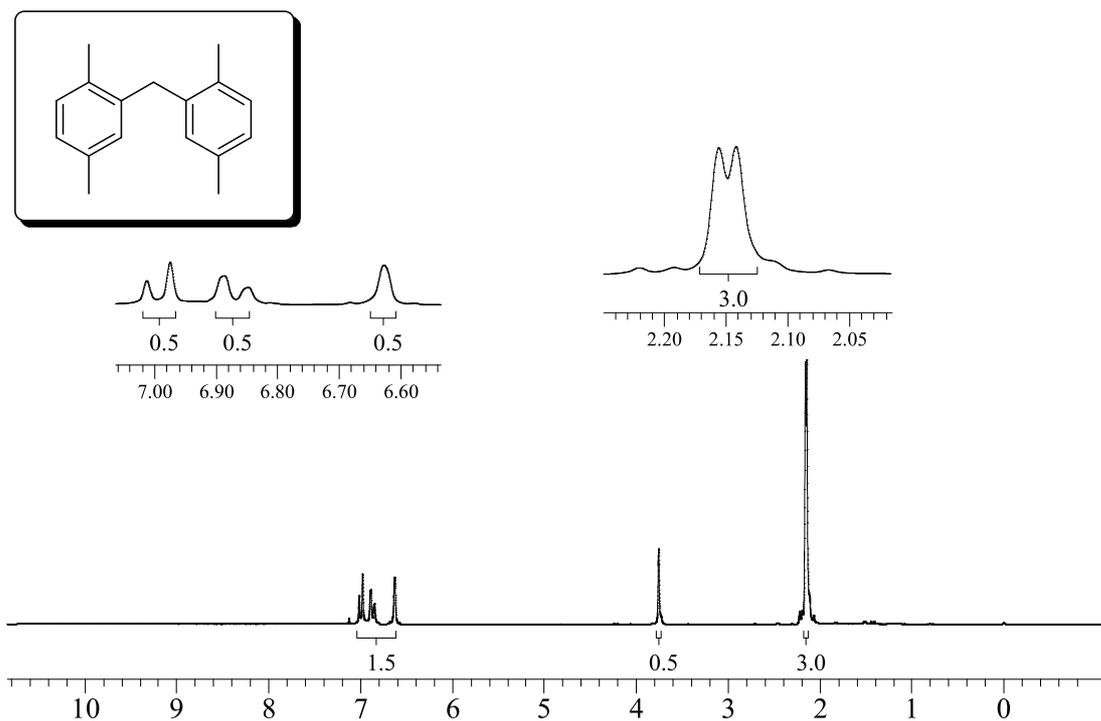


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto bis(2,4-dimetilfenil)metano, **9**.

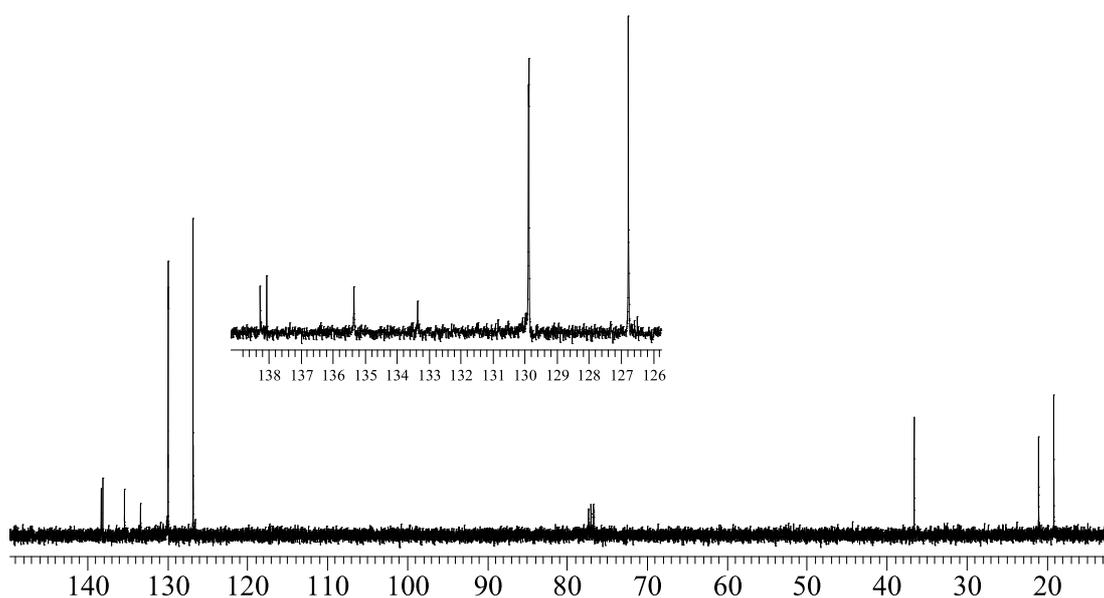


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto bis(2,4-dimetilfenil)metano, **9**.

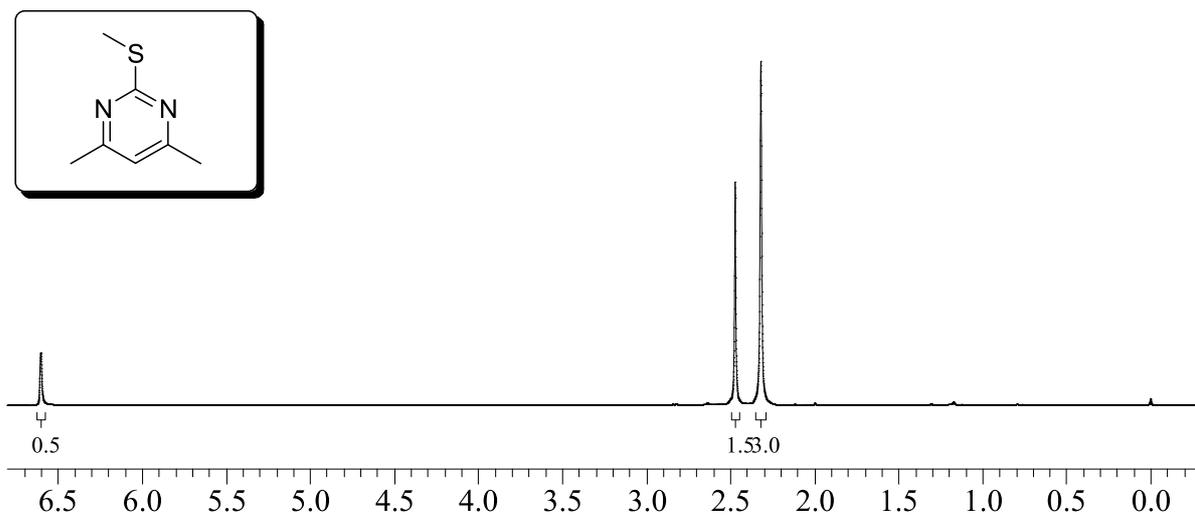


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 do composto 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina, **12**.

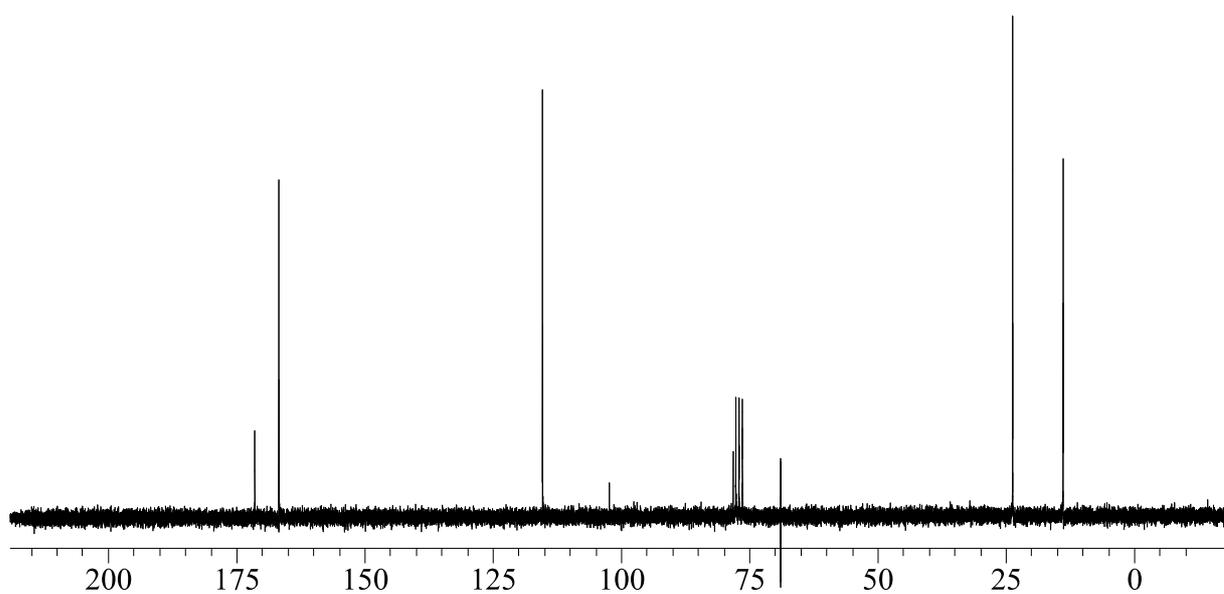


Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C em CDCl_3 do composto 4,6-dimetil-2-(metiltio)pirimidina, **12**.

Tabelas de Espectroscopia por Difração de Raios-X

As Tabelas referentes aos dados de difração de raios-X dos compostos mencionados nesta tese encontram-se no CD em anexo a este trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. a) Cintas, P. *Synlett* **1995**, 1087; b) Li, C. J. *Tetrahedron* **1996**, 52, 5643; c) Podlech, J.; Maier, T. C. *Synthesis* **2003**, 633.
2. Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *Synth. Commun.* **1988**, 18, 453
3. Araki, S.; Ito, H.; Butsugan, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1831.
4. a) Ranu, B. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2347; b) Babu, S. A. *Synlett* **2002**, 531.
5. Peppe, C. *Curr. Org. Synth.* **2004**, 1, 227.
6. Peppe, C.; Tuck, D.G.; Victoriano, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2165.
7. Peppe, C.; Tuck, D. G.; Victoriano, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2592.
8. a) Beachley, O. T. Jr.; Churchill, M. R.; Fettinger, J. C.; Pazik, J. C.; Victoriano, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4666; b) Beachley, O. T. Jr.; Pazik, J. C.; Glassman, T. E.; Churchill, M. R.; Fettinger, J. C.; Blom, R. *Organometallics* **1988**, 7, 1051; c) Beachley O. T. Jr.; Lees, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 165; d) Beachley, O. T. Jr.; Lees, J. F.; Glassman, T. E.; Churchill, M. R.; Buttrey, L. A. *Organometallics* **1990**, 9, 2488.
9. Uhl, W.; Graupner, R.; Layh, M.; Schütz, U. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C1.
10. Haubrich, S. T.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2202.
11. Frazer, A.; Pigotto, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4127.
12. Dias, H. V. R.; Huai, L.; Jin, W.; Bott, S. G. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1973.
13. Dias, H. V. R.; Jin, W. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 267.
14. Uhl, W.; Keimling, S. U.; Pohlmann, M.; Pohl, S.; Saak, W.; Hiller, W.; Neumayer, M. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5478.
15. Uhl, W.; Pohlmann, M.; Wartchow, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 961.
16. Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Oliveira, C. A. F.; Peppe, C.; Zeni, G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 7921.

17. Barros, O. S. D.; Lang, E. S.; Peppe, C.; Zeni, G. *Synlett* **2003**, 1725.
18. Barros, O. S. D.; de Carvalho, A. B.; Lang, E. S.; Peppe, C. *Lett. Org. Chem.* **2004**, *1*, 43.
19. Annan, T. A.; Tuck, D. G.; Khan, M. A.; Peppe, C. *Organometallics* **1991**, *10*, 2159.
20. Nóbrega, J. A.; Gonçalves, S. M. C.; Peppe, C. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 5779.
21. Nóbrega, J. A.; Gonçalves, S. M. C.; Peppe, C. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4745.
22. Peppe, C.; Mello, P. A.; das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2335.
23. Peppe, C.; das Chagas, R. P. *Synlett* **2004**, 1187
24. Peppe, C.; das Chagas, R. P. *Synlett* **2006**, 605.
25. Peppe, C.; das Chagas, R. P. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5868.
26. a) Peppe, C.; das Chagas, R. P.; Burrow, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3441
27. Carvalho, A. B.; Maurera, M. A. M. A.; Nóbrega, J. A.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; Hernandes, M. Z.; Longo, E.; Sensato, F. R. *Organometallics* **1999**, *18*, 99.
28. Peppe, C.; Nóbrega, J.A.; Hernadez, M.Z.; Longo, R.L.; Tuck, D.G. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 28.
29. Félix, L. A.; de Oliveira, C. A. F.; Kross, R. K.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G.; Hernadez, M. Z.; Longo, R. L.; Sensato, F. R. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 203
30. de Souza, A. C.; Peppe, C.; Tian, Z. Tuck, D. G. *Organometallics* **1993**, *12*, 3354.
31. Emschwiller, G. *Compt. Rend.* **1929**, *188*, 1555.
32. Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323.
33. Simmons, H. E.; Smith, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256.
34. Lebel, H.; Marcoux, J. F.; Molinaro, C.; Charette, A. B. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 977.

35. Molander, G.A. ; Haring, L. S. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3525.
36. Molander, G. A.; Etter, J. B.; *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3942.
37. Maruoka, K.; Fukutani, Y. ; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4412.
38. Fang, W. H.; Phillips, D. L.; Wang, D. Q.; Li, Y. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 154.
39. Hermann, H.; Lohrenz, J. C. W.; Kühn, A.; Boche, G. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4109.
40. Mareda, J.; Rondan, N. G.; Houk, K. N.; Clark, T.; Schleyer, P. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6997.
41. dos Santos, J. E.; Peppe, C.; Brown, M. A.; Tuck, D. G. *Organometallics* **1996**, *15*, 2201.
42. Robinson, W. T.; Wilkins, C. J.; Zeying, Z. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1990**, 219.
43. Wittekind, R.; Capiris T., Fahey, J.; Shavel Jr, J. *J. Org. Chem.*, **1973**, *38*, 1641.
44. (a) A. Olah. *Friedel-Crafts and Related Reactions*; Wiley Interscience; New York, NY, **1964** ; Vol. II, Part I ; (b) Roberts, R. M.; Khalaf, A. A. *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry. A Century of Discovery*; Marcel Dekker: New York, NY, **1984**.
45. Kaneko, M.; Hayashi, R.; Cook, G.R. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7085.
46. Sun, H.-B.; Li, B.; Chen, S., Li, J.; Hua, R. *Tetrahedron.* **2007**, *63*, 10185.
47. March. J. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, mechanisms and structure*; Wiley Interscience: New York, NY, **1991**, pp. 407-409.
48. Perrin, D. D.; Armarego W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition, Pergamon Press, Grã-Bretanha, **1988**.
49. Contreras, J. D. *Ph. D. Thesis*, Simon Fraser, **1974**.
50. Denk, M. K.; Ye, X. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7597.

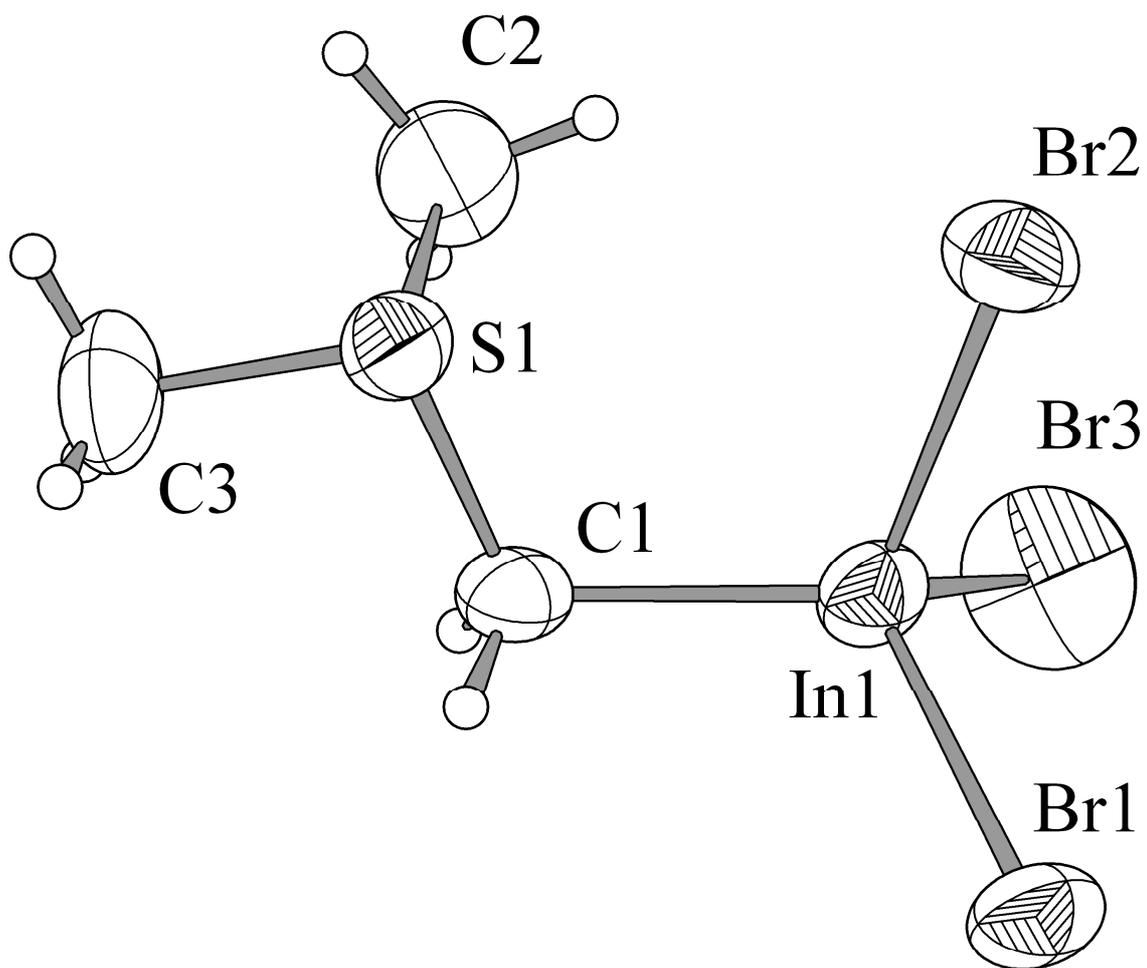


Table 1. Crystal data and structure refinement for InBr₃(CH₂SMe₂).

Identification code	fma3	
Empirical formula	C ₃ H ₈ Br ₃ In S	
Formula weight	430.7	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Fdd2	
Unit cell dimensions	a = 21.402(4) Å	α = 90°.
	b = 29.945(6) Å	β = 90°.
	c = 6.6540(13) Å	γ = 90°.
Volume	4264.5(15) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	2.683 Mg/m ³	
Absorption coefficient	13.582 mm ⁻¹	
F(000)	3136	
Crystal size	0.15 x 0.1 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	3.28 to 27.05°.	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -38 ≤ k ≤ 38, -1 ≤ l ≤ 8	
Reflections collected	5759	
Independent reflections	1477 [R(int) = 0.0821]	
Completeness to theta = 27.05°	99.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1477 / 1 / 77	
Goodness-of-fit on F ²	1.111	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1066	
R indices (all data)	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1131	
Absolute structure parameter	0.08(3)	
Extinction coefficient	0.00184(13)	
Largest diff. peak and hole	0.99 and -1.066 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{InBr}_3(\text{CH}_2\text{SMe}_2)$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
In(1)	-272(1)	1373(1)	917(1)	47(1)
Br(1)	-268(1)	1401(1)	-2837(3)	101(1)
Br(2)	-90(1)	578(1)	1844(3)	63(1)
Br(3)	685(1)	1807(1)	1964(3)	68(1)
C(1)	-1082(5)	1656(3)	2415(19)	47(2)
S(1)	-948(1)	2177(1)	3542(5)	49(1)
C(2)	-880(7)	2539(4)	1400(30)	81(5)
C(3)	-1694(5)	2330(5)	4430(30)	83(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for InBr₃(CH₂SMe₂).

In(1)-C(1)	2.172(11)	S(1)-C(1)-In(1)	114.4(5)
In(1)-Br(2)	2.4902(14)	S(1)-C(1)-H(1A)	108.7
In(1)-Br(1)	2.499(2)	In(1)-C(1)-H(1A)	108.7
In(1)-Br(3)	2.5233(15)	S(1)-C(1)-H(1B)	108.7
C(1)-S(1)	1.753(10)	In(1)-C(1)-H(1B)	108.7
C(1)-H(1A)	0.97	H(1A)-C(1)-H(1B)	107.6
C(1)-H(1B)	0.97	C(1)-S(1)-C(3)	103.1(6)
S(1)-C(3)	1.764(12)	C(1)-S(1)-C(2)	102.1(7)
S(1)-C(2)	1.799(16)	C(3)-S(1)-C(2)	100.4(8)
C(2)-H(2A)	0.96	S(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(2)-H(2B)	0.96	S(1)-C(2)-H(2B)	109.5
C(2)-H(2C)	0.96	H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(3)-H(3A)	0.96	S(1)-C(2)-H(2C)	109.5
C(3)-H(3B)	0.96	H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
C(3)-H(3C)	0.96	H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
		S(1)-C(3)-H(3A)	109.5
C(1)-In(1)-Br(2)	112.6(3)	S(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(1)-In(1)-Br(1)	116.7(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.5
Br(2)-In(1)-Br(1)	106.17(8)	S(1)-C(3)-H(3C)	109.5
C(1)-In(1)-Br(3)	108.7(3)	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5
Br(2)-In(1)-Br(3)	107.29(6)	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
Br(1)-In(1)-Br(3)	104.84(7)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{InBr}_3(\text{CH}_2\text{SMe}_2)$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
In(1)	49(1)	38(1)	54(1)	3(1)	-4(1)	6(1)
Br(1)	121(2)	131(2)	51(1)	18(1)	-6(1)	2(1)
Br(2)	63(1)	37(1)	89(1)	7(1)	-13(1)	2(1)
Br(3)	54(1)	60(1)	91(1)	3(1)	-3(1)	-12(1)
C(1)	40(5)	40(4)	60(7)	-2(5)	-10(5)	-6(4)
S(1)	44(1)	47(1)	57(2)	-4(1)	-5(2)	2(1)
C(2)	77(9)	72(8)	94(13)	29(9)	6(9)	13(7)
C(3)	42(6)	108(11)	98(13)	-41(11)	-1(8)	12(7)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{InBr}_3(\text{CH}_2\text{SMe}_2)$.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	-1416	1688	1441	56
H(1B)	-1222	1449	3438	56
H(2A)	-1175	2450	389	122
H(2B)	-464	2520	862	122
H(2C)	-964	2841	1798	122
H(3A)	-1798	2154	5583	124
H(3B)	-1998	2280	3388	124
H(3C)	-1693	2641	4784	124

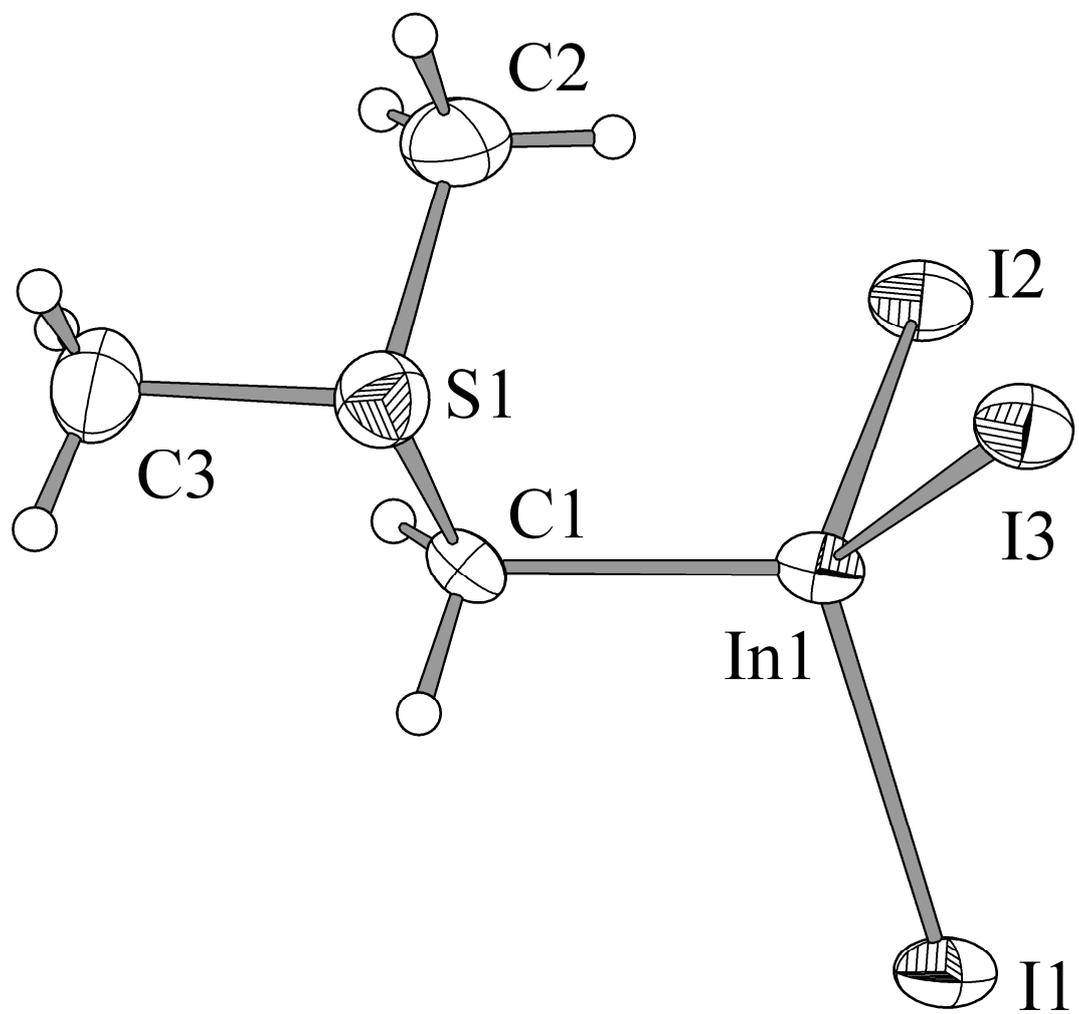


Table 1. Crystal data and structure refinement for rb_cp_rayi_0m.

Identification code	rb_cp_rayi_0m	
Empirical formula	C ₃ H ₈ I ₃ In S	
Formula weight	571.67	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.9188(11) Å	α = 88.551(10)°.
	b = 11.8116(19) Å	β = 84.023(9)°.
	c = 12.861(2) Å	γ = 83.524(10)°.
Volume	1188.6(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	3.195 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.891 mm ⁻¹	
F(000)	1000	
Crystal size	0.33 x 0.25 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.59 to 30.74°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	28702	
Independent reflections	7107 [R(int) = 0.0698]	
Completeness to theta = 30.74°	95.7 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.6376 and 0.1388	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7107 / 0 / 149	
Goodness-of-fit on F ²	1.079	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1504	
R indices (all data)	R1 = 0.0824, wR2 = 0.1743	
Largest diff. peak and hole	3.310 and -3.058 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_cp_rayi_0m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	1033(11)	8330(8)	6090(8)	30(2)
C(2)	4177(11)	3248(8)	1112(8)	31(2)
C(11)	3186(17)	7284(10)	4451(11)	51(3)
C(12)	4448(14)	8594(13)	5834(11)	55(4)
C(21)	2932(19)	2259(10)	-591(10)	52(3)
C(22)	747(13)	3609(10)	810(10)	47(3)
I(11)	2012(1)	9083(1)	8992(1)	33(1)
I(12)	1541(1)	11644(1)	6467(1)	32(1)
I(13)	-3012(1)	9954(1)	7791(1)	33(1)
I(21)	7079(1)	4992(1)	2793(1)	36(1)
I(22)	2483(1)	6581(1)	1415(1)	33(1)
I(23)	1994(1)	4107(1)	4004(1)	38(1)
In(1)	413(1)	9678(1)	7274(1)	26(1)
In(2)	3974(1)	4623(1)	2256(1)	24(1)
S(1)	2655(3)	8576(2)	5135(2)	37(1)
S(2)	2837(3)	3545(2)	112(2)	32(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for rb_cp_rayi_0m.

C(1)-S(1)	1.726(10)
C(1)-In(1)	2.210(9)
C(1)-H(1A)	0.9900
C(1)-H(1B)	0.9900
C(2)-S(2)	1.755(9)
C(2)-In(2)	2.200(10)
C(2)-H(2A)	0.9900
C(2)-H(2B)	0.9900
C(11)-S(1)	1.768(12)
C(11)-H(11A)	0.9800
C(11)-H(11B)	0.9800
C(11)-H(11C)	0.9800
C(12)-S(1)	1.761(12)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(12)-H(12B)	0.9800
C(12)-H(12C)	0.9800
C(21)-S(2)	1.778(12)
C(21)-H(21A)	0.9800
C(21)-H(21B)	0.9800
C(21)-H(21C)	0.9800
C(22)-S(2)	1.793(11)
C(22)-H(22A)	0.9800
C(22)-H(22B)	0.9800
C(22)-H(22C)	0.9800
I(11)-In(1)	2.6987(9)
I(12)-In(1)	2.7235(10)
I(13)-In(1)	2.7098(9)
I(21)-In(2)	2.7061(8)
I(22)-In(2)	2.7266(9)
I(23)-In(2)	2.7014(10)
S(1)-C(1)-In(1)	114.7(4)
S(1)-C(1)-H(1A)	108.6
In(1)-C(1)-H(1A)	108.6

S(1)-C(1)-H(1B)	108.6
In(1)-C(1)-H(1B)	108.6
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.6
S(2)-C(2)-In(2)	113.4(5)
S(2)-C(2)-H(2A)	108.9
In(2)-C(2)-H(2A)	108.9
S(2)-C(2)-H(2B)	108.9
In(2)-C(2)-H(2B)	108.9
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.7
S(1)-C(11)-H(11A)	109.5
S(1)-C(11)-H(11B)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11B)	109.5
S(1)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11A)-C(11)-H(11C)	109.5
H(11B)-C(11)-H(11C)	109.5
S(1)-C(12)-H(12A)	109.5
S(1)-C(12)-H(12B)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12B)	109.5
S(1)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12A)-C(12)-H(12C)	109.5
H(12B)-C(12)-H(12C)	109.5
S(2)-C(21)-H(21A)	109.5
S(2)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
S(2)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
S(2)-C(22)-H(22A)	109.5
S(2)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
S(2)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(1)-In(1)-I(11)	110.0(3)
C(1)-In(1)-I(13)	108.8(2)
I(11)-In(1)-I(13)	109.67(3)

C(1)-In(1)-I(12)	109.0(3)
I(11)-In(1)-I(12)	108.36(3)
I(13)-In(1)-I(12)	111.02(3)
C(2)-In(2)-I(23)	110.6(3)
C(2)-In(2)-I(21)	111.5(2)
I(23)-In(2)-I(21)	108.65(3)
C(2)-In(2)-I(22)	109.2(2)
I(23)-In(2)-I(22)	107.93(3)
I(21)-In(2)-I(22)	108.91(3)
C(1)-S(1)-C(12)	103.7(5)
C(1)-S(1)-C(11)	106.0(6)
C(12)-S(1)-C(11)	101.0(6)
C(2)-S(2)-C(21)	106.1(5)
C(2)-S(2)-C(22)	102.5(5)
C(21)-S(2)-C(22)	101.6(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_cp_rayi_0m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	25(4)	28(4)	40(6)	-8(4)	-7(4)	-9(3)
C(2)	22(4)	36(5)	38(6)	-1(4)	-9(4)	-8(3)
C(11)	54(7)	43(6)	55(8)	-15(6)	-10(6)	7(5)
C(12)	30(5)	81(9)	56(9)	-25(7)	1(5)	-7(5)
C(21)	89(10)	46(6)	31(7)	-1(5)	-16(6)	-37(7)
C(22)	27(4)	49(6)	67(9)	-14(6)	-7(5)	-11(4)
I(11)	29(1)	39(1)	33(1)	5(1)	-10(1)	-3(1)
I(12)	31(1)	33(1)	34(1)	6(1)	-2(1)	-10(1)
I(13)	21(1)	39(1)	41(1)	2(1)	-5(1)	-8(1)
I(21)	24(1)	49(1)	38(1)	2(1)	-12(1)	-9(1)
I(22)	33(1)	30(1)	36(1)	4(1)	-9(1)	-1(1)
I(23)	35(1)	48(1)	31(1)	6(1)	1(1)	-16(1)
In(1)	22(1)	30(1)	27(1)	2(1)	-4(1)	-6(1)
In(2)	23(1)	28(1)	24(1)	2(1)	-7(1)	-6(1)
S(1)	38(1)	39(1)	35(2)	-2(1)	-4(1)	-3(1)
S(2)	37(1)	32(1)	30(1)	1(1)	-11(1)	-10(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
for rb_cp_rayi_0m.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	1361	7600	6451	37
H(1B)	-8	8243	5749	37
H(2A)	5375	3112	795	37
H(2B)	3889	2538	1482	37
H(11A)	3550	6675	4938	76
H(11B)	4118	7373	3901	76
H(11C)	2185	7089	4135	76
H(12A)	4220	9196	6357	83
H(12B)	5442	8740	5349	83
H(12C)	4682	7855	6185	83
H(21A)	3990	2164	-1064	79
H(21B)	1948	2291	-998	79
H(21C)	2910	1613	-98	79
H(22A)	720	2990	1331	70
H(22B)	-96	3528	318	70
H(22C)	475	4343	1162	70

Table 6. Torsion angles [°] for rb_cp_rayi_0m.

S(1)-C(1)-In(1)-I(11)	-97.5(5)
S(1)-C(1)-In(1)-I(13)	142.4(4)
S(1)-C(1)-In(1)-I(12)	21.2(5)
S(2)-C(2)-In(2)-I(23)	100.9(5)
S(2)-C(2)-In(2)-I(21)	-138.2(4)
S(2)-C(2)-In(2)-I(22)	-17.7(5)
In(1)-C(1)-S(1)-C(12)	63.0(7)
In(1)-C(1)-S(1)-C(11)	168.9(5)
In(2)-C(2)-S(2)-C(21)	-170.8(6)
In(2)-C(2)-S(2)-C(22)	-64.6(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

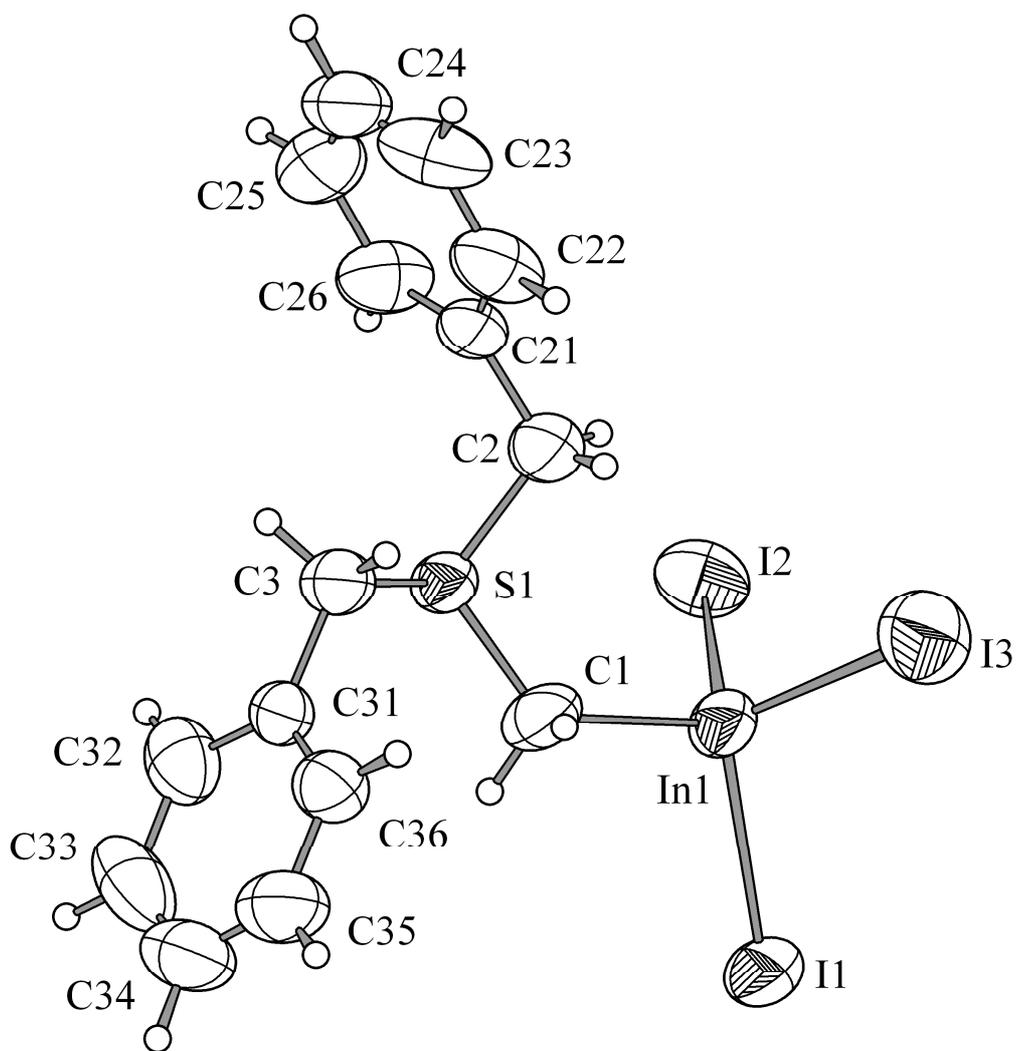


Table 1. Crystal data and structure refinement for ESLPMel01.

Identification code	eslpmel01_bob	
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₆ I ₃ In S	
Formula weight	723.86	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 26.2952(6) Å	α = 90°.
	b = 9.6704(2) Å	β = 91.2800(10)°.
	c = 16.2593(4) Å	γ = 90°.
Volume	4133.47(16) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.326 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.716 mm ⁻¹	
F(000)	2640	
Crystal size	0.48 x 0.21 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	2.92 to 30.50°.	
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 37, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	50602	
Independent reflections	6286 [R(int) = 0.0419]	
Completeness to theta = 30.50°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4616 and 0.1685	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6286 / 0 / 191	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0917	
R indices (all data)	R1 = 0.0800, wR2 = 0.1051	
Largest diff. peak and hole	1.137 and -1.419 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ESLPMel01. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
In(1)	3909(1)	5060(1)	2474(1)	62(1)
I(1)	4548(1)	4205(1)	3707(1)	99(1)
I(2)	3053(1)	6109(1)	3123(1)	83(1)
I(3)	3659(1)	2893(1)	1490(1)	103(1)
S(1)	3961(1)	7999(2)	1340(1)	51(1)
C(1)	4314(2)	6654(7)	1770(4)	83(2)
C(11)	3448(2)	7220(7)	773(4)	80(2)
C(21)	4349(2)	8764(6)	543(3)	62(1)
S(1B)	4101(2)	7156(6)	915(3)	52(2)
C(1B)	4314(2)	6654(7)	1770(4)	83(2)
C(11B)	3448(2)	7220(7)	773(4)	80(2)
C(21B)	4349(2)	8764(6)	543(3)	62(1)
C(12)	3202(2)	8189(5)	173(3)	56(1)
C(14)	2980(2)	9392(7)	404(4)	81(2)
C(15)	2744(3)	10239(7)	-177(6)	96(2)
C(16)	2726(2)	9867(9)	-975(5)	87(2)
C(17)	2939(2)	8666(10)	-1215(4)	93(2)
C(18)	3183(2)	7827(7)	-652(4)	78(2)
C(22)	4892(2)	8966(5)	841(3)	52(1)
C(23)	5026(3)	10029(7)	1358(4)	75(2)
C(24)	5533(4)	10170(9)	1627(4)	101(3)
C(25)	5891(3)	9221(10)	1362(5)	98(3)
C(26)	5759(2)	8210(8)	845(4)	87(2)
C(27)	5259(2)	8069(6)	586(3)	68(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for ESLPMel01.

In(1)-C(1)	2.209(5)
In(1)-I(2)	2.7044(6)
In(1)-I(3)	2.7095(7)
In(1)-I(1)	2.7153(5)
S(1)-C(1)	1.737(5)
S(1)-C(11)	1.783(6)
S(1)-C(21)	1.824(5)
C(1)-H(1A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700
C(11)-C(12)	1.491(7)
C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700
C(21)-C(22)	1.509(7)
C(21)-H(21A)	0.9700
C(21)-H(21B)	0.9700
C(12)-C(14)	1.359(8)
C(12)-C(18)	1.385(8)
C(14)-C(15)	1.386(9)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.347(10)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.350(10)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.373(10)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300
C(22)-C(23)	1.370(8)
C(22)-C(27)	1.370(8)
C(23)-C(24)	1.399(10)
C(23)-H(23)	0.9300
C(24)-C(25)	1.391(11)
C(24)-H(24)	0.9300
C(25)-C(26)	1.331(11)
C(25)-H(25)	0.9300

C(26)-C(27)	1.378(8)
C(26)-H(26)	0.9300
C(27)-H(27)	0.9300
C(1)-In(1)-I(2)	110.87(17)
C(1)-In(1)-I(3)	110.3(2)
I(2)-In(1)-I(3)	109.13(2)
C(1)-In(1)-I(1)	107.26(15)
I(2)-In(1)-I(1)	109.46(2)
I(3)-In(1)-I(1)	109.78(2)
C(1)-S(1)-C(11)	106.5(3)
C(1)-S(1)-C(21)	106.6(3)
C(11)-S(1)-C(21)	103.4(3)
S(1)-C(1)-In(1)	118.1(3)
S(1)-C(1)-H(1A)	107.8
In(1)-C(1)-H(1A)	107.8
S(1)-C(1)-H(1B)	107.8
In(1)-C(1)-H(1B)	107.8
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.1
C(12)-C(11)-S(1)	112.7(4)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.1
S(1)-C(11)-H(11A)	109.1
C(12)-C(11)-H(11B)	109.1
S(1)-C(11)-H(11B)	109.1
H(11A)-C(11)-H(11B)	107.8
C(22)-C(21)-S(1)	111.3(3)
C(22)-C(21)-H(21A)	109.4
S(1)-C(21)-H(21A)	109.4
C(22)-C(21)-H(21B)	109.4
S(1)-C(21)-H(21B)	109.4
H(21A)-C(21)-H(21B)	108.0
C(14)-C(12)-C(18)	118.6(5)
C(14)-C(12)-C(11)	122.7(6)
C(18)-C(12)-C(11)	118.7(6)
C(12)-C(14)-C(15)	120.3(6)
C(12)-C(14)-H(14)	119.8

C(15)-C(14)-H(14)	119.8
C(16)-C(15)-C(14)	120.3(7)
C(16)-C(15)-H(15)	119.8
C(14)-C(15)-H(15)	119.8
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(6)
C(15)-C(16)-H(16)	119.9
C(17)-C(16)-H(16)	119.9
C(16)-C(17)-C(18)	120.4(6)
C(16)-C(17)-H(17)	119.8
C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(17)-C(18)-C(12)	120.1(6)
C(17)-C(18)-H(18)	119.9
C(12)-C(18)-H(18)	119.9
C(23)-C(22)-C(27)	119.1(5)
C(23)-C(22)-C(21)	121.6(5)
C(27)-C(22)-C(21)	119.3(5)
C(22)-C(23)-C(24)	119.7(7)
C(22)-C(23)-H(23)	120.1
C(24)-C(23)-H(23)	120.1
C(25)-C(24)-C(23)	119.1(7)
C(25)-C(24)-H(24)	120.4
C(23)-C(24)-H(24)	120.4
C(26)-C(25)-C(24)	120.7(7)
C(26)-C(25)-H(25)	119.6
C(24)-C(25)-H(25)	119.6
C(25)-C(26)-C(27)	120.0(7)
C(25)-C(26)-H(26)	120.0
C(27)-C(26)-H(26)	120.0
C(22)-C(27)-C(26)	121.3(6)
C(22)-C(27)-H(27)	119.3
C(26)-C(27)-H(27)	119.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ESLPMel01. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
In(1)	53(1)	57(1)	77(1)	23(1)	-1(1)	-3(1)
I(1)	79(1)	86(1)	131(1)	58(1)	-35(1)	-16(1)
I(2)	59(1)	105(1)	86(1)	-4(1)	4(1)	0(1)
I(3)	97(1)	88(1)	125(1)	-23(1)	-6(1)	7(1)
S(1)	45(1)	54(1)	55(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)
C(1)	49(3)	83(4)	115(5)	56(4)	-4(3)	-2(3)
C(11)	55(3)	75(4)	108(5)	30(3)	-14(3)	-10(3)
C(21)	51(3)	72(3)	62(3)	21(3)	-1(2)	-6(3)
S(1B)	44(3)	64(4)	47(3)	8(2)	-1(2)	-11(2)
C(1B)	49(3)	83(4)	115(5)	56(4)	-4(3)	-2(3)
C(11B)	55(3)	75(4)	108(5)	30(3)	-14(3)	-10(3)
C(21B)	51(3)	72(3)	62(3)	21(3)	-1(2)	-6(3)
C(12)	31(2)	62(3)	76(3)	11(3)	-1(2)	-3(2)
C(14)	69(4)	96(5)	76(4)	-11(3)	-9(3)	21(4)
C(15)	83(5)	74(4)	131(7)	-5(4)	-22(4)	24(4)
C(16)	57(4)	110(6)	94(5)	45(4)	-17(3)	-15(4)
C(17)	59(4)	158(8)	63(4)	-5(4)	-13(3)	-4(5)
C(18)	52(3)	95(5)	86(4)	-28(4)	-6(3)	6(3)
C(22)	50(3)	55(3)	50(2)	15(2)	-3(2)	-10(2)
C(23)	84(4)	75(4)	66(3)	4(3)	5(3)	-19(3)
C(24)	126(7)	113(6)	63(4)	8(4)	-23(4)	-63(6)
C(25)	68(4)	133(7)	94(5)	48(5)	-23(4)	-32(5)
C(26)	59(4)	107(5)	95(5)	28(4)	-7(3)	-1(4)
C(27)	60(3)	73(4)	70(3)	11(3)	-4(3)	-8(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
for ESLPMel01.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	4573	7056	2132	99
H(1B)	4490	6193	1329	99
H(11A)	3575	6423	479	96
H(11B)	3196	6896	1153	96
H(21A)	4344	8166	64	74
H(21B)	4206	9650	381	74
H(1B1)	4346	7463	2120	99
H(1B2)	4656	6313	1686	99
H(11C)	3339	6295	621	96
H(11D)	3306	7415	1305	96
H(21C)	4336	8768	-54	74
H(21D)	4141	9522	735	74
H(14)	2985	9649	956	97
H(15)	2598	11069	-15	116
H(16)	2566	10438	-1362	104
H(17)	2920	8407	-1766	112
H(18)	3336	7013	-824	94
H(23)	4782	10655	1530	90
H(24)	5628	10888	1978	121
H(25)	6227	9295	1549	118
H(26)	6004	7599	659	104
H(27)	5170	7351	231	81

Table 6. Torsion angles [°] for ESLPMel01.

C(11)-S(1)-C(1)-In(1)	-51.3(5)
C(21)-S(1)-C(1)-In(1)	-161.3(4)
I(2)-In(1)-C(1)-S(1)	-27.0(5)
I(3)-In(1)-C(1)-S(1)	94.0(4)
I(1)-In(1)-C(1)-S(1)	-146.5(4)
C(1)-S(1)-C(11)-C(12)	-163.0(5)
C(21)-S(1)-C(11)-C(12)	-50.8(5)
C(1)-S(1)-C(21)-C(22)	-45.0(5)
C(11)-S(1)-C(21)-C(22)	-157.1(4)
S(1)-C(11)-C(12)-C(14)	-59.9(7)
S(1)-C(11)-C(12)-C(18)	122.4(5)
C(18)-C(12)-C(14)-C(15)	-0.6(9)
C(11)-C(12)-C(14)-C(15)	-178.3(6)
C(12)-C(14)-C(15)-C(16)	1.1(11)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.2(11)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.1(11)
C(16)-C(17)-C(18)-C(12)	1.6(10)
C(14)-C(12)-C(18)-C(17)	-0.7(9)
C(11)-C(12)-C(18)-C(17)	177.1(6)
S(1)-C(21)-C(22)-C(23)	-76.8(5)
S(1)-C(21)-C(22)-C(27)	103.6(5)
C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	-1.1(8)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	179.3(5)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.0(9)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	1.6(10)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-2.0(10)
C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	0.6(8)
C(21)-C(22)-C(27)-C(26)	-179.7(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	0.9(9)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 1. Crystal data and structure refinement for rb_cp_j61_0m.

Identification code	rb_cp_j61_0m	
Empirical formula	C5 H14 Br3 In O S2	
Formula weight	508.83	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 9.1563(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 14.8372(8) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 21.5786(14) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2931.5(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.306 Mg/m ³	
Absorption coefficient	10.041 mm ⁻¹	
F(000)	1904	
Crystal size	0.14x 0.18 x 0.33 mm ³	
Theta range for data collection	2.78 to 30.69°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 10, -30 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	16064	
Independent reflections	4496 [R(int) = 0.0435]	
Completeness to theta = 30.69°	99.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4496 / 0 / 109	
Goodness-of-fit on F ²	1.014	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.0932	
R indices (all data)	R1 = 0.0887, wR2 = 0.1068	
Largest diff. peak and hole	1.298 and -0.711 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_cp_j61_0m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
In(1)	10100(1)	2097(1)	3744(1)	44(1)
Br(2)	11490(1)	1662(1)	4708(1)	65(1)
Br(3)	11773(1)	2197(1)	2817(1)	83(1)
Br(1)	10143(1)	3862(1)	3926(1)	78(1)
S(1)	6840(1)	1053(1)	3838(1)	51(1)
S(2)	11188(2)	-47(1)	3455(1)	65(1)
O(1)	9909(4)	591(2)	3501(2)	60(1)
C(5)	10596(10)	-1067(4)	3772(4)	112(3)
C(4)	11308(12)	-384(5)	2684(3)	138(4)
C(1)	7736(5)	2094(3)	3807(2)	45(1)
C(2)	7371(6)	642(4)	4571(3)	69(2)
C(3)	4993(6)	1351(4)	3992(4)	82(2)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [°] for rb_cp_j61_0m.

In(1)-C(1)	2.169(5)
In(1)-O(1)	2.302(3)
In(1)-Br(2)	2.5218(6)
In(1)-Br(3)	2.5239(7)
In(1)-Br(1)	2.6482(7)
S(1)-C(1)	1.750(4)
S(1)-C(2)	1.764(6)
S(1)-C(3)	1.779(5)
S(2)-O(1)	1.509(3)
S(2)-C(4)	1.740(7)
S(2)-C(5)	1.747(6)
C(5)-H(5A)	0.9600
C(5)-H(5B)	0.9600
C(5)-H(5C)	0.9600
C(4)-H(4A)	0.9600
C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600
C(1)-H(1A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700
C(2)-H(3A)	0.9600
C(2)-H(3B)	0.9600
C(2)-H(3C)	0.9600
C(3)-H(2A)	0.9600
C(3)-H(2B)	0.9600
C(3)-H(2C)	0.9600
C(1)-In(1)-O(1)	86.33(13)
C(1)-In(1)-Br(2)	116.87(12)
O(1)-In(1)-Br(2)	88.74(10)
C(1)-In(1)-Br(3)	130.92(12)
O(1)-In(1)-Br(3)	85.56(9)
Br(2)-In(1)-Br(3)	111.24(3)
C(1)-In(1)-Br(1)	90.46(11)
O(1)-In(1)-Br(1)	174.13(10)

Br(2)-In(1)-Br(1)	97.11(2)
Br(3)-In(1)-Br(1)	92.85(2)
C(1)-S(1)-C(2)	102.1(2)
C(1)-S(1)-C(3)	103.5(3)
C(2)-S(1)-C(3)	100.4(3)
O(1)-S(2)-C(4)	107.0(4)
O(1)-S(2)-C(5)	106.1(3)
C(4)-S(2)-C(5)	98.3(4)
S(2)-O(1)-In(1)	124.4(2)
S(2)-C(5)-H(5A)	109.5
S(2)-C(5)-H(5B)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.5
S(2)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5A)-C(5)-H(5C)	109.5
H(5B)-C(5)-H(5C)	109.5
S(2)-C(4)-H(4A)	109.5
S(2)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
S(2)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
S(1)-C(1)-In(1)	118.2(2)
S(1)-C(1)-H(1A)	107.8
In(1)-C(1)-H(1A)	107.8
S(1)-C(1)-H(1B)	107.8
In(1)-C(1)-H(1B)	107.8
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.1
S(1)-C(2)-H(3A)	109.5
S(1)-C(2)-H(3B)	109.5
H(3A)-C(2)-H(3B)	109.5
S(1)-C(2)-H(3C)	109.5
H(3A)-C(2)-H(3C)	109.5
H(3B)-C(2)-H(3C)	109.5
S(1)-C(3)-H(2A)	109.5
S(1)-C(3)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(3)-H(2B)	109.5

S(1)-C(3)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(3)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(3)-H(2C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_cp_j61_0m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
In(1)	42(1)	47(1)	43(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
Br(2)	61(1)	84(1)	49(1)	1(1)	-10(1)	11(1)
Br(3)	106(1)	83(1)	59(1)	-4(1)	35(1)	-21(1)
Br(1)	86(1)	46(1)	101(1)	-6(1)	-1(1)	-2(1)
S(1)	40(1)	50(1)	62(1)	-9(1)	-3(1)	0(1)
S(2)	63(1)	54(1)	78(1)	-5(1)	11(1)	7(1)
O(1)	51(2)	51(2)	78(3)	-9(2)	9(2)	8(2)
C(5)	131(7)	66(4)	137(7)	34(4)	61(6)	11(4)
C(4)	244(12)	91(5)	78(5)	5(4)	46(6)	51(6)
C(1)	43(2)	45(2)	45(3)	-2(2)	-5(2)	-1(2)
C(2)	69(4)	69(3)	69(4)	17(3)	5(3)	-8(3)
C(3)	45(3)	68(4)	132(6)	-6(4)	1(3)	2(3)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_cp_j61_0m.

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	10474	-1000	4212	167
H(5B)	11308	-1527	3691	167
H(5C)	9681	-1235	3588	167
H(4A)	11638	112	2435	206
H(4B)	10365	-577	2542	206
H(4C)	11988	-874	2650	206
H(1A)	7464	2432	4173	54
H(1B)	7359	2421	3452	54
H(3A)	6939	61	4639	104
H(3B)	7049	1052	4887	104
H(3C)	8416	590	4587	104
H(2A)	4412	814	4023	123
H(2B)	4630	1722	3662	123
H(2C)	4942	1678	4375	123

Table 8. Torsion angles [°] for rb_cp_j61_0m.

C(4)-S(2)-O(1)-In(1)	-114.5(4)
C(5)-S(2)-O(1)-In(1)	141.3(4)
C(1)-In(1)-O(1)-S(2)	-171.0(3)
Br(2)-In(1)-O(1)-S(2)	-54.0(3)
Br(3)-In(1)-O(1)-S(2)	57.4(3)
Br(1)-In(1)-O(1)-S(2)	132.0(7)
C(2)-S(1)-C(1)-In(1)	68.3(3)
C(3)-S(1)-C(1)-In(1)	172.3(3)
O(1)-In(1)-C(1)-S(1)	14.1(3)
Br(2)-In(1)-C(1)-S(1)	-72.6(3)
Br(3)-In(1)-C(1)-S(1)	95.0(3)
Br(1)-In(1)-C(1)-S(1)	-170.8(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

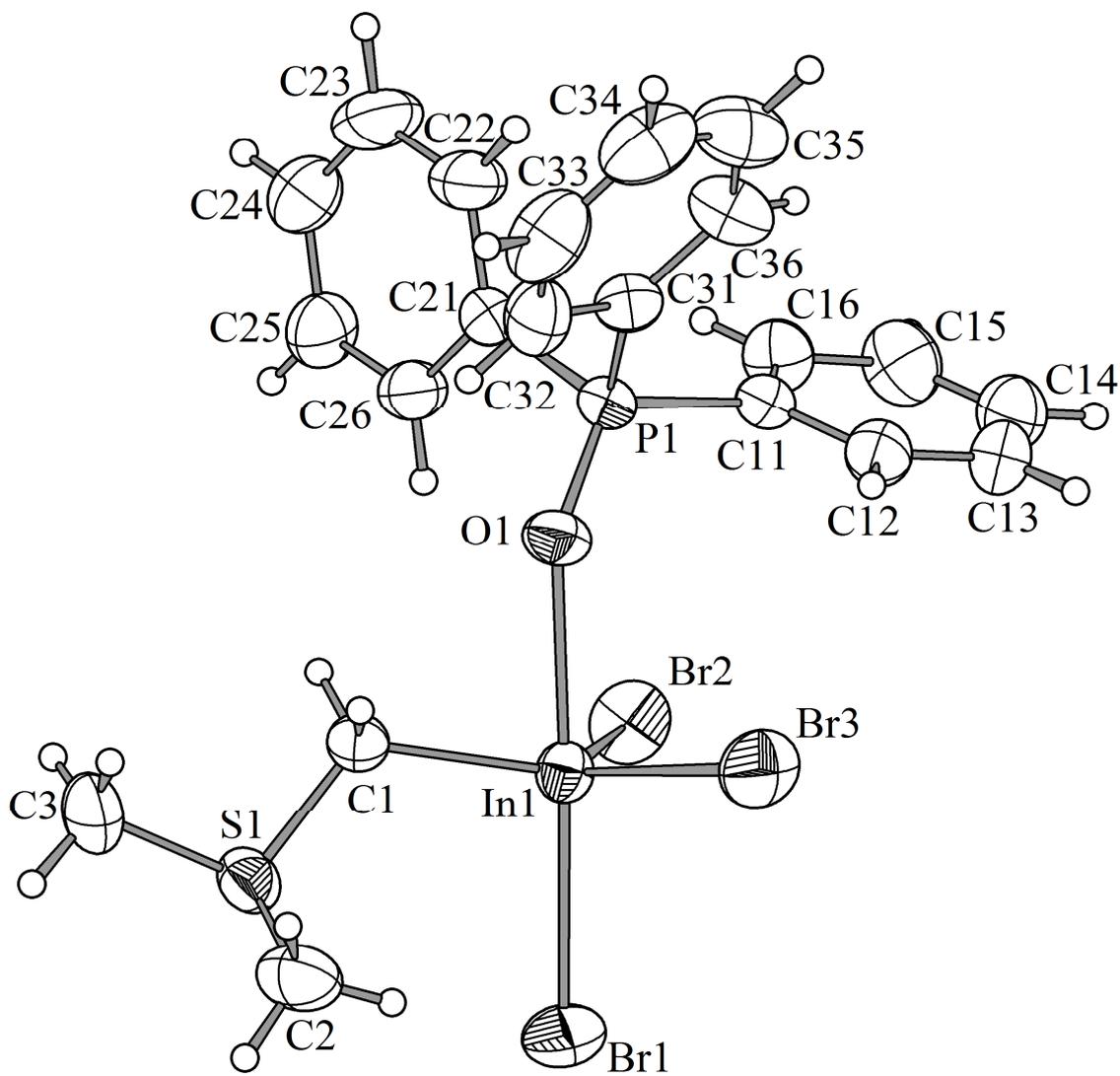


Table 1. Crystal data and structure refinement for InBr₃(CH₂SMe₂)(OPPh₃).

Identification code	peppejaque_0m	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₃ Br ₃ In O P S	
Formula weight	708.97	
Temperature	295(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	a = 9.2179(15) Å	α = 90°.
	b = 24.367(6) Å	β = 93.359(8)°.
	c = 11.0511(17) Å	γ = 90°.
Volume	2478.0(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.9 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.95 mm ⁻¹	
F(000)	1368	
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.37 to 30°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -34 ≤ k ≤ 34, -15 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	22664	
Independent reflections	7054 [R(int) = 0.0266]	
Completeness to theta = 30°	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1 and 0.2798	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7054 / 0 / 253	
Goodness-of-fit on F ²	1.088	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0985	
R indices (all data)	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1043	
Largest diff. peak and hole	1.19 and -0.553 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{InBr}_3(\text{CH}_2\text{SMe}_2)(\text{OPPh}_3)$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
In(1)	1835(1)	2249(1)	5079(1)	36(1)
Br(1)	1733(1)	1179(1)	5578(1)	71(1)
Br(2)	488(1)	2520(1)	6913(1)	58(1)
Br(3)	257(1)	2202(1)	3153(1)	65(1)
O(1)	2025(3)	3199(1)	4644(3)	46(1)
P(1)	1406(1)	3764(1)	4707(1)	36(1)
C(1)	4181(4)	2364(2)	5080(4)	36(1)
S(1)	5298(1)	1805(1)	5538(1)	45(1)
C(2)	5160(7)	1361(2)	4258(5)	63(1)
C(3)	7103(6)	2074(3)	5398(7)	77(2)
C(11)	-491(4)	3784(2)	5006(4)	38(1)
C(12)	-986(5)	4010(2)	6053(4)	51(1)
C(13)	-2459(6)	3993(2)	6265(5)	65(1)
C(14)	-3425(6)	3760(2)	5434(6)	63(1)
C(15)	-2949(6)	3537(2)	4397(6)	62(1)
C(16)	-1493(5)	3543(2)	4170(5)	50(1)
C(21)	2365(4)	4158(2)	5883(4)	39(1)
C(22)	2594(6)	4715(2)	5796(5)	63(1)
C(23)	3302(8)	4997(2)	6738(6)	82(2)
C(24)	3803(7)	4721(2)	7764(6)	69(2)
C(25)	3609(6)	4165(2)	7848(5)	56(1)
C(26)	2895(5)	3886(2)	6914(4)	47(1)
C(31)	1602(5)	4128(2)	3302(4)	41(1)
C(32)	2844(5)	4048(2)	2681(5)	57(1)
C(33)	3049(7)	4341(3)	1632(5)	72(2)
C(34)	2043(8)	4711(3)	1193(5)	73(2)
C(35)	802(8)	4784(2)	1790(5)	70(2)
C(36)	571(6)	4497(2)	2839(4)	57(1)

Table 3. Selected bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for $\text{InBr}_3(\text{CH}_2\text{SMe}_2)(\text{OPPh}_3)$.

In(1)-C(1)	2.180(4)
In(1)-O(1)	2.372(3)
In(1)-Br(3)	2.5102(7)
In(1)-Br(2)	2.5255(6)
In(1)-Br(1)	2.6677(9)
O(1)-P(1)	1.494(3)
S(1)-C(2)	1.780(6)
S(1)-C(3)	1.803(6)
C(1)-In(1)-O(1)	77.87(12)
C(1)-In(1)-Br(3)	122.11(11)
O(1)-In(1)-Br(3)	85.31(8)
C(1)-In(1)-Br(2)	120.04(11)
O(1)-In(1)-Br(2)	87.34(8)
Br(3)-In(1)-Br(2)	113.86(3)
C(1)-In(1)-Br(1)	99.94(10)
O(1)-In(1)-Br(1)	177.81(8)
Br(3)-In(1)-Br(1)	96.03(2)
Br(2)-In(1)-Br(1)	93.69(2)
P(1)-O(1)-In(1)	148.99(19)
S(1)-C(1)-In(1)	117.6(2)
C(1)-S(1)-C(2)	103.2(2)
C(1)-S(1)-C(3)	102.7(2)
C(2)-S(1)-C(3)	100.2(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for $\text{InBr}_3(\text{CH}_2\text{SMe}_2)(\text{OPPh}_3)$.

In(1)-C(1)	2.180(4)		
In(1)-O(1)	2.372(3)	C(1)-In(1)-O(1)	77.87(12)
In(1)-Br(3)	2.5102(7)	C(1)-In(1)-Br(3)	122.11(11)
In(1)-Br(2)	2.5255(6)	O(1)-In(1)-Br(3)	85.31(8)
In(1)-Br(1)	2.6677(9)	C(1)-In(1)-Br(2)	120.04(11)
O(1)-P(1)	1.494(3)	O(1)-In(1)-Br(2)	87.34(8)
P(1)-C(11)	1.800(4)	Br(3)-In(1)-Br(2)	113.86(3)
P(1)-C(21)	1.804(4)	C(1)-In(1)-Br(1)	99.94(10)
P(1)-C(31)	1.807(4)	O(1)-In(1)-Br(1)	177.81(8)
C(1)-S(1)	1.764(4)	Br(3)-In(1)-Br(1)	96.03(2)
C(1)-H(3A)	0.97	Br(2)-In(1)-Br(1)	93.69(2)
C(1)-H(3B)	0.97	P(1)-O(1)-In(1)	148.99(19)
S(1)-C(2)	1.780(6)	O(1)-P(1)-C(11)	114.29(18)
S(1)-C(3)	1.803(6)	O(1)-P(1)-C(21)	110.59(19)
C(2)-H(9A)	0.96	C(11)-P(1)-C(21)	107.10(19)
C(2)-H(9B)	0.96	O(1)-P(1)-C(31)	110.79(19)
C(2)-H(9C)	0.96	C(11)-P(1)-C(31)	106.9(2)
C(3)-H(8A)	0.96	C(21)-P(1)-C(31)	106.76(19)
C(3)-H(8B)	0.96	S(1)-C(1)-In(1)	117.6(2)
C(3)-H(8C)	0.96	S(1)-C(1)-H(3A)	107.9
C(11)-C(12)	1.382(6)	In(1)-C(1)-H(3A)	107.9
C(11)-C(16)	1.398(6)	S(1)-C(1)-H(3B)	107.9
C(12)-C(13)	1.391(7)	In(1)-C(1)-H(3B)	107.9
C(12)-H(12)	0.93	H(3A)-C(1)-H(3B)	107.2
C(13)-C(14)	1.364(8)	C(1)-S(1)-C(2)	103.2(2)
C(13)-H(13)	0.93	C(1)-S(1)-C(3)	102.7(2)
C(14)-C(15)	1.364(8)	C(2)-S(1)-C(3)	100.2(3)
C(14)-H(14)	0.93	S(1)-C(2)-H(9A)	109.5
C(15)-C(16)	1.380(7)	S(1)-C(2)-H(9B)	109.5
C(15)-H(15)	0.93	H(9A)-C(2)-H(9B)	109.5
C(16)-H(16)	0.93	S(1)-C(2)-H(9C)	109.5
C(21)-C(22)	1.379(6)	H(9A)-C(2)-H(9C)	109.5
C(21)-C(26)	1.381(6)	H(9B)-C(2)-H(9C)	109.5
C(22)-C(23)	1.379(8)	S(1)-C(3)-H(8A)	109.5
C(22)-H(22)	0.93	S(1)-C(3)-H(8B)	109.5
C(23)-C(24)	1.374(9)	H(8A)-C(3)-H(8B)	109.5
C(23)-H(23)	0.93	S(1)-C(3)-H(8C)	109.5
C(24)-C(25)	1.372(8)	H(8A)-C(3)-H(8C)	109.5
C(24)-H(24)	0.93	H(8B)-C(3)-H(8C)	109.5
C(25)-C(26)	1.371(7)	C(12)-C(11)-C(16)	118.9(4)
C(25)-H(25)	0.93	C(12)-C(11)-P(1)	122.4(3)
C(26)-H(26)	0.93	C(16)-C(11)-P(1)	118.6(3)
C(31)-C(32)	1.383(6)	C(11)-C(12)-C(13)	120.1(5)
C(31)-C(36)	1.384(6)	C(11)-C(12)-H(12)	119.9
C(32)-C(33)	1.384(8)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(32)-H(32)	0.93	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(5)
C(33)-C(34)	1.362(9)	C(14)-C(13)-H(13)	119.9
C(33)-H(33)	0.93	C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(34)-C(35)	1.365(9)	C(15)-C(14)-C(13)	120.1(5)
C(34)-H(34)	0.93	C(15)-C(14)-H(14)	119.9
C(35)-C(36)	1.381(7)	C(13)-C(14)-H(14)	119.9
C(35)-H(35)	0.93	C(14)-C(15)-C(16)	120.9(5)
C(36)-H(36)	0.93	C(14)-C(15)-H(15)	119.6

C(16)-C(15)-H(15)	119.6	C(25)-C(26)-H(26)	119.5
C(15)-C(16)-C(11)	119.7(5)	C(21)-C(26)-H(26)	119.5
C(15)-C(16)-H(16)	120.1	C(32)-C(31)-C(36)	118.6(4)
C(11)-C(16)-H(16)	120.1	C(32)-C(31)-P(1)	119.0(4)
C(22)-C(21)-C(26)	118.8(4)	C(36)-C(31)-P(1)	122.4(4)
C(22)-C(21)-P(1)	122.9(4)	C(31)-C(32)-C(33)	120.0(5)
C(26)-C(21)-P(1)	118.3(3)	C(31)-C(32)-H(32)	120
C(23)-C(22)-C(21)	120.3(5)	C(33)-C(32)-H(32)	120
C(23)-C(22)-H(22)	119.9	C(34)-C(33)-C(32)	121.1(6)
C(21)-C(22)-H(22)	119.9	C(34)-C(33)-H(33)	119.5
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(5)	C(32)-C(33)-H(33)	119.5
C(24)-C(23)-H(23)	119.9	C(33)-C(34)-C(35)	119.1(5)
C(22)-C(23)-H(23)	119.9	C(33)-C(34)-H(34)	120.4
C(25)-C(24)-C(23)	120.0(5)	C(35)-C(34)-H(34)	120.4
C(25)-C(24)-H(24)	120	C(34)-C(35)-C(36)	121.0(6)
C(23)-C(24)-H(24)	120	C(34)-C(35)-H(35)	119.5
C(26)-C(25)-C(24)	119.8(5)	C(36)-C(35)-H(35)	119.5
C(26)-C(25)-H(25)	120.1	C(35)-C(36)-C(31)	120.2(5)
C(24)-C(25)-H(25)	120.1	C(35)-C(36)-H(36)	119.9
C(25)-C(26)-C(21)	121.0(4)	C(31)-C(36)-H(36)	119.9

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{InBr}_3(\text{CH}_2\text{SMe}_2)(\text{OPPh}_3)$. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
In(1)	36(1)	39(1)	33(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
Br(1)	72(1)	43(1)	98(1)	18(1)	6(1)	-10(1)
Br(2)	64(1)	72(1)	40(1)	-6(1)	16(1)	-5(1)
Br(3)	83(1)	63(1)	44(1)	-3(1)	-22(1)	-9(1)
O(1)	47(2)	32(1)	60(2)	-1(1)	6(1)	5(1)
P(1)	36(1)	30(1)	41(1)	0(1)	1(1)	3(1)
C(1)	39(2)	35(2)	36(2)	0(1)	4(2)	1(2)
S(1)	41(1)	46(1)	48(1)	10(1)	1(1)	5(1)
C(2)	69(4)	45(3)	78(4)	-1(2)	19(3)	10(2)
C(3)	35(3)	74(4)	121(5)	17(4)	-2(3)	5(2)
C(11)	37(2)	33(2)	45(2)	3(2)	1(2)	3(2)
C(12)	51(3)	56(3)	47(2)	-5(2)	6(2)	3(2)
C(13)	59(3)	77(4)	62(3)	-1(3)	16(3)	8(3)
C(14)	42(3)	64(3)	85(4)	10(3)	16(3)	0(2)
C(15)	43(3)	58(3)	82(4)	-1(3)	-9(3)	-5(2)
C(16)	46(3)	47(2)	58(3)	-7(2)	1(2)	2(2)
C(21)	34(2)	35(2)	48(2)	-2(2)	-2(2)	2(2)
C(22)	75(4)	37(2)	73(3)	6(2)	-20(3)	-1(2)
C(23)	105(5)	37(3)	100(5)	-7(3)	-29(4)	-12(3)
C(24)	69(4)	60(3)	75(4)	-15(3)	-18(3)	-8(3)
C(25)	59(3)	59(3)	49(3)	-1(2)	-7(2)	-5(2)
C(26)	52(3)	38(2)	49(2)	2(2)	0(2)	-2(2)
C(31)	48(2)	35(2)	40(2)	-2(2)	5(2)	-1(2)
C(32)	44(3)	65(3)	61(3)	-4(2)	7(2)	-2(2)
C(33)	67(4)	93(4)	58(3)	-3(3)	21(3)	-26(3)
C(34)	102(5)	71(4)	45(3)	6(3)	9(3)	-30(3)
C(35)	101(5)	56(3)	52(3)	15(2)	-1(3)	8(3)
C(36)	72(4)	51(3)	49(3)	6(2)	11(2)	15(2)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{InBr}_3(\text{CH}_2\text{SMe}_2)(\text{OPPh}_3)$.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	4415	2467	4266	44
H(3B)	4438	2672	5605	44
H(9A)	5737	1039	4423	95
H(9B)	5505	1548	3566	95
H(9C)	4163	1257	4094	95
H(8A)	7330	2329	6044	115
H(8B)	7147	2259	4633	115
H(8C)	7792	1779	5442	115
H(12)	-334	4173	6617	62
H(13)	-2786	4141	6975	78
H(14)	-4409	3754	5575	76
H(15)	-3615	3380	3835	74
H(16)	-1180	3386	3463	61
H(22)	2270	4902	5098	75
H(23)	3440	5374	6680	99
H(24)	4274	4912	8401	82
H(25)	3962	3977	8536	67
H(26)	2764	3509	6975	56
H(32)	3542	3797	2968	68
H(33)	3888	4285	1220	87
H(34)	2198	4911	495	87
H(35)	103	5031	1486	84
H(36)	-280	4551	3235	69

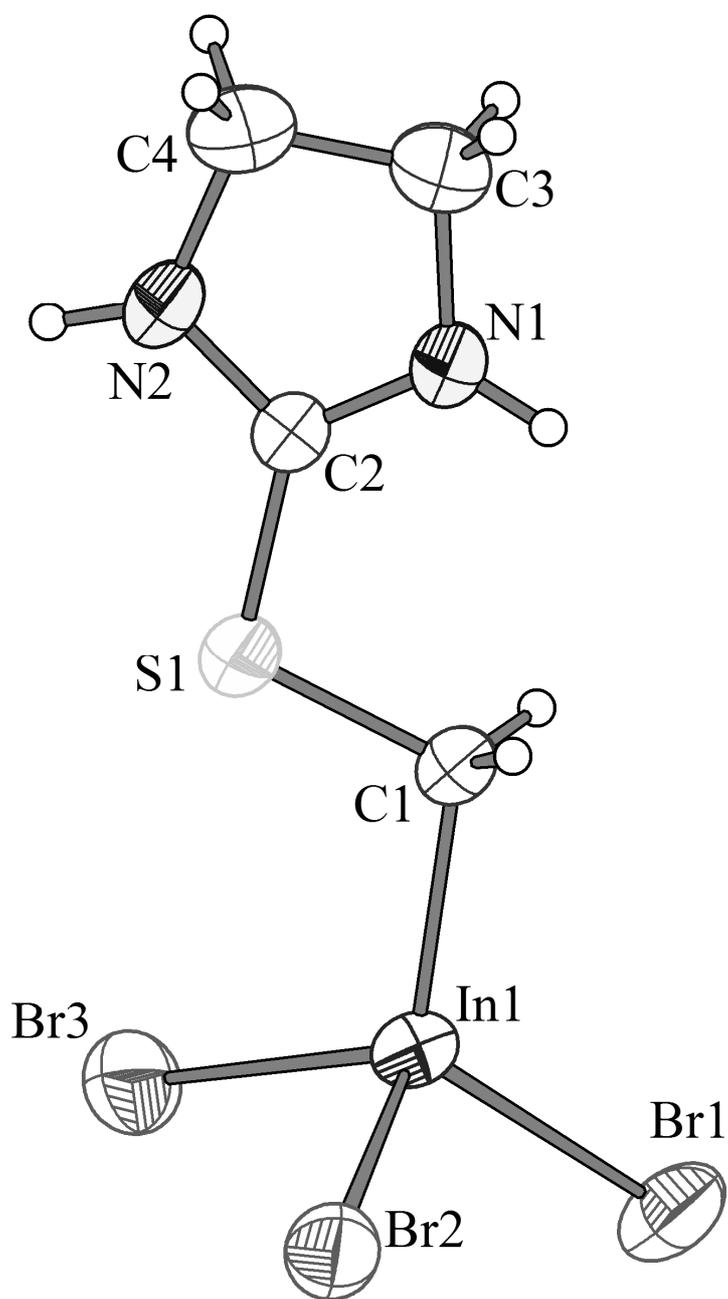


Table 1. Crystal data and structure refinement for RB_CP_P9M118.

Identification code	rb_cp_p9m118_boba	
Empirical formula	C4 H8 Br3 In N2 S	
Formula weight	470.73	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Iba2	
Unit cell dimensions	a = 11.9591(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.5871(4) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 11.9127(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2363.08(10) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.646 Mg/m ³	
Absorption coefficient	12.273 mm ⁻¹	
F(000)	1728	
Crystal size	0.33 x 0.10 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	3.41 to 30.53°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -23 ≤ k ≤ 23, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	16224	
Independent reflections	3541 [R(int) = 0.0502]	
Completeness to theta = 30.53°	99.7 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.60565 and 0.17902	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3541 / 1 / 101	
Goodness-of-fit on F ²	1.000	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0591	
R indices (all data)	R1 = 0.0616, wR2 = 0.0673	
Absolute structure parameter	0.024(9)	
Largest diff. peak and hole	0.476 and -0.679 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for RB_CP_P9M118. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
In(1)	9659(1)	7416(1)	8938(1)	42(1)
Br(2)	9024(1)	7435(1)	10971(1)	54(1)
Br(3)	11506(1)	6671(1)	9085(1)	61(1)
Br(1)	10101(1)	8851(1)	8471(1)	61(1)
S(1)	8881(2)	5736(1)	7872(2)	75(1)
C(1)	8536(4)	6775(3)	7826(5)	41(1)
C(2)	7972(4)	5298(3)	6935(5)	43(1)
N(2)	7965(6)	4516(4)	6724(6)	91(3)
N(1)	7231(4)	5654(3)	6350(5)	53(1)
C(4)	7087(6)	4296(4)	5940(7)	66(2)
C(3)	6635(7)	5092(4)	5611(8)	90(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for RB_CP_P9M118.

In(1)-C(1)	2.165(5)	S(1)-C(1)-In(1)	108.3(3)
In(1)-Br(1)	2.5011(7)	S(1)-C(1)-H(1A)	110.0
In(1)-Br(3)	2.5371(7)	In(1)-C(1)-H(1A)	110.0
In(1)-Br(2)	2.5386(8)	S(1)-C(1)-H(1B)	110.0
S(1)-C(2)	1.719(6)	In(1)-C(1)-H(1B)	110.0
S(1)-C(1)	1.774(5)	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.4
C(1)-H(1A)	0.9700	N(1)-C(2)-N(2)	110.3(5)
C(1)-H(1B)	0.9700	N(1)-C(2)-S(1)	126.8(5)
C(2)-N(1)	1.273(7)	N(2)-C(2)-S(1)	122.8(4)
C(2)-N(2)	1.321(8)	C(2)-N(2)-C(4)	111.9(5)
N(2)-C(4)	1.452(8)	C(2)-N(2)-H(2)	124.0
N(2)-H(2)	0.8600	C(4)-N(2)-H(2)	124.0
N(1)-C(3)	1.467(8)	C(2)-N(1)-C(3)	111.8(5)
N(1)-H(1)	0.8600	C(2)-N(1)-H(1)	124.1
C(4)-C(3)	1.479(9)	C(3)-N(1)-H(1)	124.1
C(4)-H(4A)	0.9700	N(2)-C(4)-C(3)	102.2(5)
C(4)-H(4B)	0.9700	N(2)-C(4)-H(4A)	111.3
C(3)-H(3A)	0.9700	C(3)-C(4)-H(4A)	111.3
C(3)-H(3B)	0.9700	N(2)-C(4)-H(4B)	111.3
		C(3)-C(4)-H(4B)	111.3
C(1)-In(1)-Br(1)	117.51(15)	H(4A)-C(4)-H(4B)	109.2
C(1)-In(1)-Br(3)	110.06(13)	N(1)-C(3)-C(4)	103.3(5)
Br(1)-In(1)-Br(3)	107.19(3)	N(1)-C(3)-H(3A)	111.1
C(1)-In(1)-Br(2)	113.83(16)	C(4)-C(3)-H(3A)	111.1
Br(1)-In(1)-Br(2)	105.30(3)	N(1)-C(3)-H(3B)	111.1
Br(3)-In(1)-Br(2)	101.57(3)	C(4)-C(3)-H(3B)	111.1
C(2)-S(1)-C(1)	104.1(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	109.1

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for RB_CP_P9M118. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
In(1)	51(1)	34(1)	42(1)	-7(1)	-4(1)	0(1)
Br(2)	70(1)	51(1)	42(1)	-3(1)	2(1)	8(1)
Br(3)	53(1)	64(1)	65(1)	-4(1)	-8(1)	12(1)
Br(1)	86(1)	36(1)	60(1)	-6(1)	11(1)	-6(1)
S(1)	92(1)	39(1)	94(1)	-18(1)	-55(1)	19(1)
C(1)	45(3)	31(3)	46(3)	-5(2)	-6(2)	2(2)
C(2)	52(3)	32(3)	44(3)	-3(3)	-10(3)	4(2)
N(2)	121(6)	32(3)	120(6)	-17(4)	-74(5)	17(3)
N(1)	62(4)	32(3)	65(3)	-3(3)	-24(3)	6(2)
C(4)	76(5)	50(4)	72(5)	-8(4)	-20(4)	-12(3)
C(3)	107(6)	56(5)	107(7)	-11(4)	-67(5)	1(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for RB_CP_P9M118.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7768	6855	8064	49
H(1B)	8613	6978	7066	49
H(2)	8426	4178	7016	110
H(1)	7097	6163	6383	64
H(4A)	6520	3967	6299	79
H(4B)	7386	4009	5298	79
H(3A)	6789	5206	4828	108
H(3B)	5834	5118	5736	108

Table 6. Torsion angles [°] for RB_CP_P9M118.

C(2)-S(1)-C(1)-In(1)	-178.3(3)	S(1)-C(2)-N(2)-C(4)	177.5(6)
Br(1)-In(1)-C(1)-S(1)	151.2(2)	N(2)-C(2)-N(1)-C(3)	-1.6(10)
Br(3)-In(1)-C(1)-S(1)	28.2(3)	S(1)-C(2)-N(1)-C(3)	178.0(6)
Br(2)-In(1)-C(1)-S(1)	-85.1(3)	C(2)-N(2)-C(4)-C(3)	5.9(9)
C(1)-S(1)-C(2)-N(1)	0.3(7)	C(2)-N(1)-C(3)-C(4)	5.2(10)
C(1)-S(1)-C(2)-N(2)	179.8(6)	N(2)-C(4)-C(3)-N(1)	-6.2(8)
N(1)-C(2)-N(2)-C(4)	-2.9(10)		

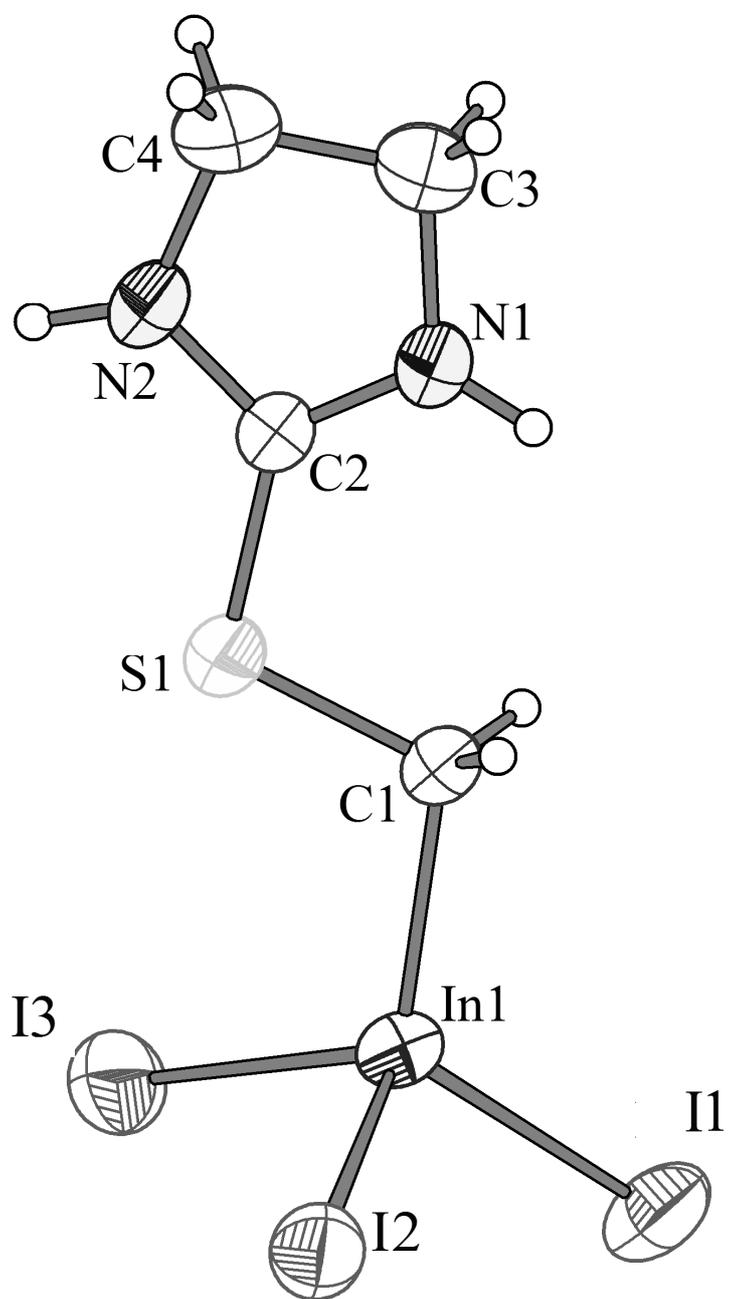


Table 1. Crystal data and structure refinement for rb_cp_p91145_0m.

Identification code	rb_cp_p91145_0m	
Empirical formula	C4 H8 I3 In N2 S	
Formula weight	611.70	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 8.9585(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.6399(3) Å	$\beta = 97.596(2)^\circ$.
	c = 14.4924(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	1369.26(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.967 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.601 mm ⁻¹	
F(000)	1080	
Crystal size	0.30 x 0.13 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.99 to 30.51°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	15527	
Independent reflections	4169 [R(int) = 0.0276]	
Completeness to theta = 30.51°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5354 and 0.1796	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4169 / 0 / 100	
Goodness-of-fit on F ²	1.061	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0737	
R indices (all data)	R1 = 0.0623, wR2 = 0.0849	
Largest diff. peak and hole	1.566 and -1.537 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_cp_p91145_0m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	7989(6)	9950(6)	647(5)	66(2)
C(2)	6902(6)	8102(5)	1664(3)	47(1)
C(3)	7824(7)	6083(6)	1763(5)	65(2)
C(4)	6466(7)	6177(6)	2291(5)	68(2)
I(1)	8000(1)	12023(1)	-1684(1)	65(1)
I(2)	10454(1)	13162(1)	930(1)	68(1)
I(3)	5363(1)	13101(1)	561(1)	55(1)
In(1)	7911(1)	11937(1)	193(1)	48(1)
N(1)	7910(5)	7359(4)	1383(3)	54(1)
N(2)	6075(5)	7507(5)	2186(3)	60(1)
S(1)	6618(2)	9664(2)	1383(1)	69(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for rb_cp_p9l145_0m.

C(1)-S(1)	1.756(5)
C(1)-In(1)	2.213(6)
C(1)-H(1A)	0.9700
C(1)-H(1B)	0.9700
C(2)-N(2)	1.293(7)
C(2)-N(1)	1.305(6)
C(2)-S(1)	1.721(6)
C(3)-N(1)	1.471(7)
C(3)-C(4)	1.525(8)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-N(2)	1.461(8)
C(4)-H(4A)	0.9700
C(4)-H(4B)	0.9700
I(1)-In(1)	2.7339(5)
I(2)-In(1)	2.7177(6)
I(3)-In(1)	2.7113(5)
N(1)-H(1)	0.8600
N(2)-H(2)	0.8600
S(1)-C(1)-In(1)	110.4(3)
S(1)-C(1)-H(1A)	109.6
In(1)-C(1)-H(1A)	109.6
S(1)-C(1)-H(1B)	109.6
In(1)-C(1)-H(1B)	109.6
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1
N(2)-C(2)-N(1)	111.0(5)
N(2)-C(2)-S(1)	122.2(4)
N(1)-C(2)-S(1)	126.7(4)
N(1)-C(3)-C(4)	102.2(4)
N(1)-C(3)-H(3A)	111.3
C(4)-C(3)-H(3A)	111.3
N(1)-C(3)-H(3B)	111.3
C(4)-C(3)-H(3B)	111.3

H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
N(2)-C(4)-C(3)	102.0(4)
N(2)-C(4)-H(4A)	111.4
C(3)-C(4)-H(4A)	111.4
N(2)-C(4)-H(4B)	111.4
C(3)-C(4)-H(4B)	111.4
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.2
C(1)-In(1)-I(3)	111.86(13)
C(1)-In(1)-I(2)	110.48(17)
I(3)-In(1)-I(2)	112.790(19)
C(1)-In(1)-I(1)	108.90(17)
I(3)-In(1)-I(1)	108.439(17)
I(2)-In(1)-I(1)	103.998(17)
C(2)-N(1)-C(3)	111.8(4)
C(2)-N(1)-H(1)	124.1
C(3)-N(1)-H(1)	124.1
C(2)-N(2)-C(4)	112.8(5)
C(2)-N(2)-H(2)	123.6
C(4)-N(2)-H(2)	123.6
C(2)-S(1)-C(1)	102.6(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for rb_cp_p91145_0m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	62(4)	43(3)	101(5)	12(3)	40(3)	15(3)
C(2)	46(3)	49(3)	46(3)	3(2)	11(2)	5(2)
C(3)	64(4)	46(3)	88(4)	8(3)	21(3)	7(3)
C(4)	68(4)	60(4)	82(4)	15(3)	26(3)	-7(3)
I(1)	51(1)	98(1)	48(1)	-10(1)	9(1)	-4(1)
I(2)	50(1)	99(1)	55(1)	-9(1)	4(1)	-2(1)
I(3)	48(1)	67(1)	52(1)	-4(1)	8(1)	13(1)
In(1)	45(1)	49(1)	53(1)	7(1)	14(1)	5(1)
N(1)	45(2)	49(3)	71(3)	6(2)	23(2)	1(2)
N(2)	61(3)	58(3)	68(3)	10(3)	29(2)	11(3)
S(1)	77(1)	51(1)	86(1)	12(1)	41(1)	17(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)
for rb_cp_p9l145_0m.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	7812	9405	107	79
H(1B)	8979	9760	974	79
H(3A)	8731	5872	2176	78
H(3B)	7663	5462	1270	78
H(4A)	5647	5645	2014	82
H(4B)	6728	5951	2941	82
H(1)	8547	7588	1021	65
H(2)	5371	7857	2445	72

Table 6. Torsion angles [°] for rb_cp_p91145_0m.

N(1)-C(3)-C(4)-N(2)	-4.2(6)
S(1)-C(1)-In(1)-I(3)	-13.8(4)
S(1)-C(1)-In(1)-I(2)	112.7(3)
S(1)-C(1)-In(1)-I(1)	-133.6(3)
N(2)-C(2)-N(1)-C(3)	-1.3(7)
S(1)-C(2)-N(1)-C(3)	-180.0(4)
C(4)-C(3)-N(1)-C(2)	3.6(7)
N(1)-C(2)-N(2)-C(4)	-1.8(7)
S(1)-C(2)-N(2)-C(4)	176.9(4)
C(3)-C(4)-N(2)-C(2)	3.9(7)
N(2)-C(2)-S(1)-C(1)	-178.2(5)
N(1)-C(2)-S(1)-C(1)	0.4(6)
In(1)-C(1)-S(1)-C(2)	-178.9(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 7. Hydrogen bonds for rb_cp_p91145_0m [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
---------	--------	----------	----------	----------------------

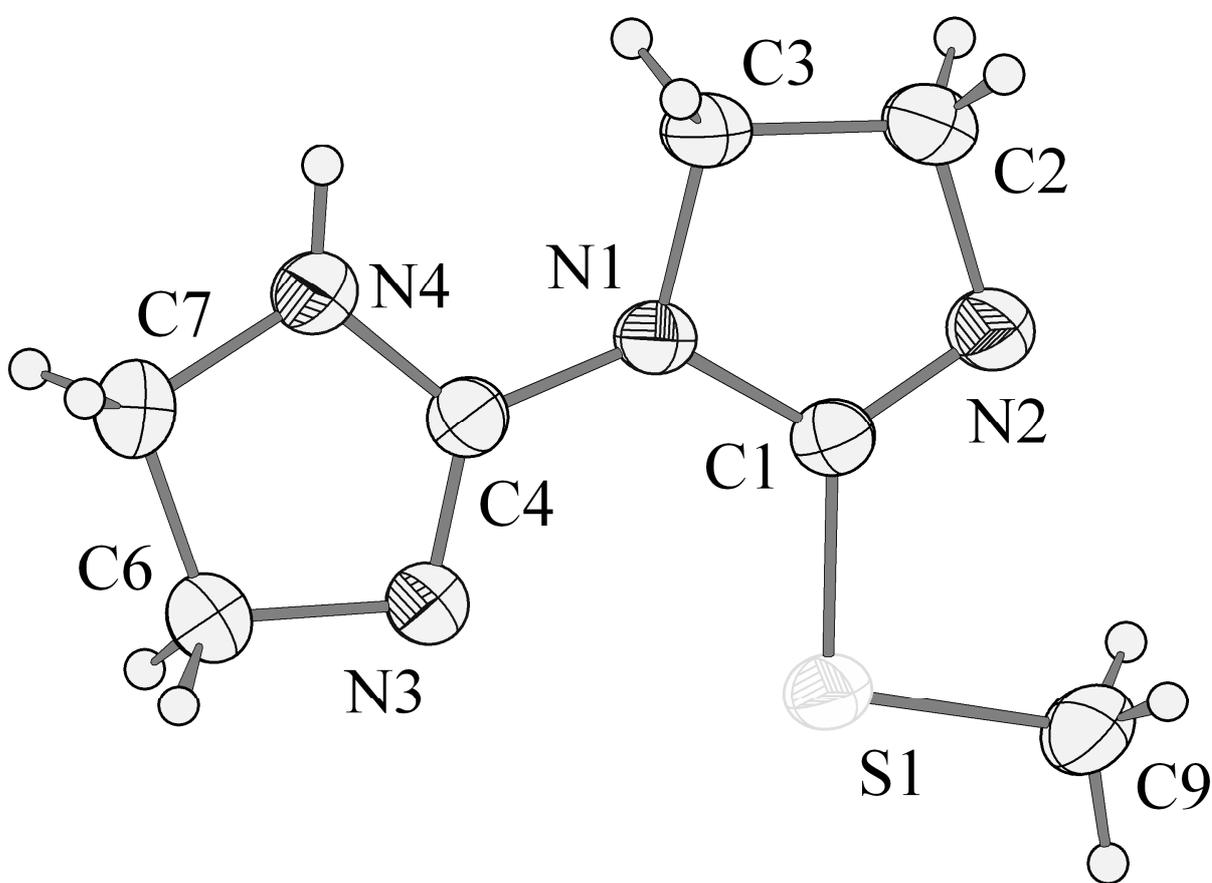
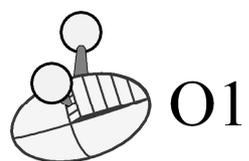


Table 1. Crystal data and structure refinement for P9N094.

Identification code	rb_cp_p9n094_rubia	
Empirical formula	C7 H14 N4 O S	
Formula weight	202.29	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 7.6368(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 9.8849(5) Å	$\beta = 97.906(2)^\circ$.
	c = 12.8097(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	957.80(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.616 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.479 mm ⁻¹	
F(000)	497	
Crystal size	0.43 x 0.31 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	2.61 to 30.49°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	12322	
Independent reflections	2910 [R(int) = 0.0744]	
Completeness to theta = 30.49°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.000 and 0.3523	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2910 / 0 / 127	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0523, wR2 = 0.1223	
R indices (all data)	R1 = 0.0818, wR2 = 0.1403	
Largest diff. peak and hole	0.488 and -0.328 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for P9N094. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3715(2)	1871(2)	9812(1)	29(1)
C(2)	6161(3)	3122(2)	10096(2)	44(1)
C(3)	6340(2)	2245(2)	9137(2)	38(1)
C(4)	4269(2)	483(2)	8265(1)	30(1)
C(6)	2883(3)	-1036(2)	7202(2)	43(1)
C(7)	4686(3)	-801(2)	6850(2)	45(1)
C(9)	1066(3)	2070(2)	11000(2)	46(1)
N(1)	4734(2)	1410(2)	9058(1)	32(1)
N(2)	4412(2)	2823(2)	10406(1)	38(1)
N(3)	2747(2)	-91(2)	8075(1)	43(1)
N(4)	5476(2)	160(2)	7628(2)	50(1)
S(1)	1648(1)	1148(1)	9889(1)	37(1)
O(1)	9040(2)	699(2)	7321(2)	57(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for P9N094.

C(1)-N(2)	1.279(2)
C(1)-N(1)	1.397(2)
C(1)-S(1)	1.7481(18)
C(2)-N(2)	1.475(3)
C(2)-C(3)	1.525(3)
C(2)-H(2A)	0.9700
C(2)-H(2B)	0.9700
C(3)-N(1)	1.470(2)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-N(3)	1.287(2)
C(4)-N(4)	1.350(2)
C(4)-N(1)	1.378(2)
C(6)-N(3)	1.472(3)
C(6)-C(7)	1.525(3)
C(6)-H(6A)	0.9700
C(6)-H(6B)	0.9700
C(7)-N(4)	1.447(3)
C(7)-H(7A)	0.9700
C(7)-H(7B)	0.9700
C(9)-S(1)	1.796(2)
C(9)-H(9A)	0.9600
C(9)-H(9B)	0.9600
C(9)-H(9C)	0.9600
N(4)-H(4)	0.8600
O(1)-H(1A)	0.72(3)
O(1)-H(1B)	0.74(3)
N(2)-C(1)-N(1)	115.22(16)
N(2)-C(1)-S(1)	124.86(14)
N(1)-C(1)-S(1)	119.93(13)
N(2)-C(2)-C(3)	106.73(15)
N(2)-C(2)-H(2A)	110.4
C(3)-C(2)-H(2A)	110.4

N(2)-C(2)-H(2B)	110.4
C(3)-C(2)-H(2B)	110.4
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.6
N(1)-C(3)-C(2)	102.03(15)
N(1)-C(3)-H(3A)	111.4
C(2)-C(3)-H(3A)	111.4
N(1)-C(3)-H(3B)	111.4
C(2)-C(3)-H(3B)	111.4
H(3A)-C(3)-H(3B)	109.2
N(3)-C(4)-N(4)	117.10(17)
N(3)-C(4)-N(1)	124.53(17)
N(4)-C(4)-N(1)	118.36(16)
N(3)-C(6)-C(7)	106.80(16)
N(3)-C(6)-H(6A)	110.4
C(7)-C(6)-H(6A)	110.4
N(3)-C(6)-H(6B)	110.4
C(7)-C(6)-H(6B)	110.4
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.6
N(4)-C(7)-C(6)	101.79(16)
N(4)-C(7)-H(7A)	111.4
C(6)-C(7)-H(7A)	111.4
N(4)-C(7)-H(7B)	111.4
C(6)-C(7)-H(7B)	111.4
H(7A)-C(7)-H(7B)	109.3
S(1)-C(9)-H(9A)	109.5
S(1)-C(9)-H(9B)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5
S(1)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5
C(4)-N(1)-C(1)	127.97(15)
C(4)-N(1)-C(3)	123.49(15)
C(1)-N(1)-C(3)	107.92(14)
C(1)-N(2)-C(2)	107.74(15)
C(4)-N(3)-C(6)	105.48(16)
C(4)-N(4)-C(7)	108.48(17)

C(4)-N(4)-H(4)	125.8
C(7)-N(4)-H(4)	125.8
C(1)-S(1)-C(9)	99.29(9)
H(1A)-O(1)-H(1B)	108(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for P9N094. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
C(1)	27(1)	35(1)	25(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(2)	35(1)	55(1)	43(1)	-10(1)	5(1)	-10(1)
C(3)	29(1)	45(1)	39(1)	-5(1)	8(1)	-7(1)
C(4)	29(1)	34(1)	26(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(6)	38(1)	48(1)	42(1)	-13(1)	4(1)	-5(1)
C(7)	46(1)	49(1)	41(1)	-13(1)	10(1)	-1(1)
C(9)	39(1)	61(1)	41(1)	-8(1)	14(1)	-2(1)
N(1)	27(1)	39(1)	30(1)	-5(1)	5(1)	-5(1)
N(2)	33(1)	48(1)	33(1)	-7(1)	4(1)	-5(1)
N(3)	32(1)	53(1)	44(1)	-18(1)	7(1)	-5(1)
N(4)	39(1)	67(1)	48(1)	-24(1)	18(1)	-14(1)
S(1)	30(1)	47(1)	34(1)	-5(1)	8(1)	-5(1)
O(1)	33(1)	88(1)	50(1)	23(1)	8(1)	2(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for P9N094.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	7089	2909	10668	53
H(2B)	6246	4072	9921	53
H(3A)	6360	2791	8510	45
H(3B)	7398	1692	9251	45
H(6A)	1948	-866	6624	52
H(6B)	2784	-1963	7436	52
H(7A)	5367	-1631	6871	54
H(7B)	4572	-424	6145	54
H(9A)	1975	1955	11590	69
H(9B)	-34	1734	11179	69
H(9C)	947	3013	10825	69
H(4)	6535	472	7677	60
H(1A)	9900(40)	570(30)	7620(20)	58(9)
H(1B)	9170(40)	1070(30)	6830(30)	69(10)

Table 6. Torsion angles [°] for P9N094.

N(2)-C(2)-C(3)-N(1)	-5.9(2)
N(3)-C(6)-C(7)-N(4)	5.6(2)
N(3)-C(4)-N(1)-C(1)	2.1(3)
N(4)-C(4)-N(1)-C(1)	-178.85(18)
N(3)-C(4)-N(1)-C(3)	-167.76(19)
N(4)-C(4)-N(1)-C(3)	11.3(3)
N(2)-C(1)-N(1)-C(4)	-174.29(17)
S(1)-C(1)-N(1)-C(4)	5.7(3)
N(2)-C(1)-N(1)-C(3)	-3.2(2)
S(1)-C(1)-N(1)-C(3)	176.85(13)
C(2)-C(3)-N(1)-C(4)	177.05(17)
C(2)-C(3)-N(1)-C(1)	5.5(2)
N(1)-C(1)-N(2)-C(2)	-0.9(2)
S(1)-C(1)-N(2)-C(2)	179.08(14)
C(3)-C(2)-N(2)-C(1)	4.4(2)
N(4)-C(4)-N(3)-C(6)	3.5(3)
N(1)-C(4)-N(3)-C(6)	-177.40(18)
C(7)-C(6)-N(3)-C(4)	-5.7(2)
N(3)-C(4)-N(4)-C(7)	0.3(3)
N(1)-C(4)-N(4)-C(7)	-178.86(17)
C(6)-C(7)-N(4)-C(4)	-3.8(2)
N(2)-C(1)-S(1)-C(9)	-2.56(19)
N(1)-C(1)-S(1)-C(9)	177.40(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 7. Hydrogen bonds for P9N094 [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N(4)-H(4)...O(1)	0.86	2.04	2.853(2)	157.7
O(1)-H(1A)...N(3)#1	0.72(3)	2.27(3)	2.967(3)	163(3)
O(1)-H(1B)...N(2)#2	0.74(3)	2.16(3)	2.902(3)	177(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

