



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de
Pd(II), Pt(II) y Zn(II) con ligantes tioéter derivados de 2-
(clorometil)bencimidazol y bencentiolatos fluorados**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. FELIPE SANTIAGO CHONTAL VIDAL

TUTOR: Dr. David Morales Morales

Instituto de Química, UNAM

Abril, 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Armando Daniel Cabrera Ortiz
Vocal	Dr. Eduardo Peña Cabrera
Vocal	Dr. Juventino José García Alejandre
Vocal	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez
Secretario	Dr. José Guadalupe López Cortés

Sitio donde se desarrolló en tema

Laboratorio 3. Departamento de Química Inorgánica. Instituto de Química.

Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema

Dr. David Morales Morales

Sustentante

Felipe Santiago Chontal Vidal

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo brindado a través del Programa de Apoyo a Proyectos de investigación e Innovación Tecnológica (PPAPIIT-DGAPA-UNAM) a través de los proyectos **IN201711-3 Y IN213214-3**.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado a través del proyecto **CB2010/154732** y por la beca otorgada bajo el número de becario **258119**.

A mi asesor, el Dr. David Morares Morales por brindarme su apoyo, ayuda y permitirme formar parte de su grupo de trabajo durante todos estos años. Le agradezco de todo corazón y espero poder contar con su apoyo y amistad en los años venideros.

A mis padres y hermano, Saúl Chontal Aten, Raquel Vidal Rafael y Saúl Chontal Vidal, porque sin ustedes no sería aquí hoy, y no sería la persona que soy ahora. Les agradezco infinitamente todo lo que han hecho por mí y que Dios nos deje seguir siendo la familia tan unida y amorosa que hasta ahora hemos sido.

A mis sinodales, que durante la revisión de esta tesis aportaron sus conocimientos y experiencias con el fin de enriquecer mi trabajo.

A Stephany Celeste Gutiérrez Ruiz, mi amada novia, porque en estos tres años que llevamos juntos me has mostrado lo maravillosa que eres, me has apoyado en innumerables ocasiones y has sido la mano amiga que con su calidez me ayudaba a afrontar los problemas que he tenido.

A mis amigos Alberto Fernández Alarcón, Ulises Jiménez Castillo, Erich Helleman Holguín, Hugo Valdés Rivas, Marco Villafán, Ana Jiménez, Sandra Gonzales Martínez y Guillermo Moreno Alcántara, entre muchos otros, pues con ustedes compartí la licenciatura, la maestría y muchos otros momentos más de mi vida. Su amistad es invaluable para mí y sepan que siempre podrán contar conmigo.

A mi grupo de trabajo del Laboratorio 3 de Inorgánica, por el apoyo y los buenos momentos que me han brindado a través de los años; en especial a Paty y Carmela por el apoyo que me brindaron con la resonancia; a Reyna, por su ayuda con la parte

cristalográfica y sus consejos durante el desarrollo del trabajo; y a Evelin, por su ayuda durante la síntesis de los ligantes.

A los técnicos del Instituto de Química:

Ing. Luis Velasco Ibarra y Dr. Francisco Javier Pérez Flores (Espectrometría de Masas)

Dr. Rubén Alfredo Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega (Difracción de Rayos X)

M. en C. Lucia del Carmen Márquez Alonso, Q. Eréndira García Ríos y M. en C. Lucero Ríos Ruiz (Cromatografía)

M. en C. Alejandra Núñez Pineda (CCIQS) y Q. María de la Paz Orta Pérez (Análisis Elemental)

Índice General

Índice General	III
Índice de Esquemas, Figuras y Tablas	VII
Abreviaturas	XIV
Resumen	1
Ligantes tioéter sintetizados	3
Compuestos de coordinación preparados	4
Introducción	6
CAPITULO 1 ANTECEDENTES	7
1.1 Bencimidazol	8
1.2 Ligantes tioéter	9
1.3 Ligantes Fluorados	11
1.4 Catálisis	13
1.4.1 Reacción domino de tipo Knoevenagel-Michael	13
1.4.2 Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura	15
1.5 Química Supramolecular	17
Hipótesis , Objetivos	19
CAPITULO 2 ANÁLISIS DE RESULTADOS	20
Materia prima 2-(<i>clorometil</i>) <i>bencimidazol</i>	21
2.1 Ligantes	22
2.1.1 <i>Compuesto 1</i>	24
RMN ¹ H	24
RMN ¹⁹ F	25

RMN ^{13}C [^1H]	26
Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C	30
Espectrometría de masas	31
2.1.2 <i>Compuesto 2</i>	32
RMN ^1H	32
RMN ^{19}F	33
RMN ^{13}C [^1H]	34
Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C	37
Espectrometría de masas	38
2.1.3 <i>Compuesto 3</i>	39
RMN ^1H	39
RMN ^{19}F	41
RMN ^{13}C [^1H]	41
Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C	45
Espectrometría de masas	47
2.1.4 <i>Compuesto 4</i>	48
RMN ^1H	48
RMN ^{19}F	50
RMN ^{13}C [^1H]	50
Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C	52
Espectrometría de masas	54
2.1.5 <i>Compuesto 5</i>	55
RMN ^1H	56
RMN ^{19}F	57
RMN ^{13}C [^1H]	57

Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C	59
Espectrometría de masas	61
2.1.6 <i>Compuesto 6</i>	62
RMN ^1H	62
RMN ^{19}F	63
RMN ^{13}C [^1H]	64
Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C	65
Espectrometría de masas	66
2.2 Compuestos de coordinación	67
2.2.1 Complejos de Zn	68
2.2.1.1 <i>Compuesto 7</i>	69
RMN ^1H	69
RMN ^{19}F	71
Espectrometría de masas	72
2.2.1.2 <i>Compuesto 8</i>	74
RMN ^1H	74
RMN ^{19}F	76
Espectrometría de masas	77
2.2.1.3 <i>Compuesto 9</i>	79
RMN ^1H	79
RMN ^{19}F	81
Espectrometría de masas	82
2.2.1.4 <i>Compuesto 10</i>	83
RMN ^1H	83
RMN ^{19}F	86

Espectrometría de masas	86
2.2.1.5 <i>Compuesto 11</i>	88
RMN ¹ H	88
RMN ¹⁹ F	90
Espectrometría de masas	90
Análisis de la señal de los protones H10, H10' y H4	92
2.2.2 Complejos de Pd	93
2.2.2.1 <i>Compuesto 12</i>	93
RMN ¹ H	93
RMN ¹⁹ F	95
2.2.2.2 <i>Compuesto 13</i>	96
RMN ¹ H	96
RMN ¹⁹ F	98
2.2.2.4 Derivados mono y difluorados	99
2.2.3 Complejos de Pt	101
2.3 Análisis cristalográfico	103
Análisis cristalográfico del Compuesto 13	111
Conclusiones	115
CAPITULO 3 METODOLOGIA	116
Instrumentación	117
Síntesis de 2-(clorometil)bencimidazol	118
Ligantes	118
Síntesis de Compuesto 1	119
Síntesis de Compuesto 2	119

Síntesis de Compuesto 3	120
Síntesis de Compuesto 4	120
Síntesis de Compuesto 5	121
Síntesis de Compuesto 6	121
Compuestos de Coordinación	122
Síntesis del Compuesto 7	122
Síntesis del Compuesto 8	122
Síntesis del Compuesto 9	123
Síntesis del Compuesto 10	123
Síntesis del Compuesto 11	124
Síntesis del Compuesto 12	124
Síntesis del Compuesto 13	124
Pruebas catalíticas	125
Bibliografía	151
ANEXOS	130
Anexo 1: Pruebas Catalíticas	131
Catálisis de Knoevenagel- Michael	131
Catálisis de Suzuki-Miyaura	132

Índice de Esquemas, Figuras y Tablas

Figura 1. Albendazol y Vitamina B12, compuesto que contienen la molécula

de bencimidazol

8

Figura 2. Nitrogenasa, los átomos de hierro del centro activo se encuentran unidos a tioles.	10
Figura 3. Ejemplos de ligantes tioéter sintetizados en nuestro grupo de trabajo	11
Figura 4. Distribución en la densidad electrónica del estilbena y decafluoroestilbena calculada con PC Spartan	12
Figura 5. Ligantes bencenotiolatos fluorados usados en nuestro grupo de trabajo	12
Figura 6. La coordinación del Zn facilita el ataque nucleofílico	14
Figura 7. El Zn facilita la adición 1,4 a sistemas carbonílicos conjugados	15
Figura 8. Mecanismo de la reacción de Suzuki-Miyaura	16
Figura 9. Fármacos obtenidos mediante el uso de la reacción de Suzuki-Miyaura	16
Tabla 1. Resumen de interacciones no covalentes.	17
Figura 10. Tipos de interacciones π - π .	18
Tabla 2. Interacciones y propiedades del puente de hidrógeno	18
Tabla 3. Desplazamientos químicos de 2-(clorometil)bencimidazol	21
Tabla 4. Resumen de ligantes obtenidos y sus propiedades	22
Esquema 1. Numeración de los átomos de C y F para los ligantes preparados	23
Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 1</i> (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).	25
Figura 12. Espectro de RMN de ^{19}F del <i>Compuesto 1</i> (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C).	26
Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C [1H] del <i>Compuesto 1</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	27
Figura 14. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [1H] del <i>Compuesto 1</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	28
Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C [1H] del <i>Compuesto 1</i> con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	29

Figura 16. Experimento HETCOR de correlación de ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 1</i> .	30
Figura 17. Espectro de masas de IE del <i>Compuesto 1</i> .	31
Figura 18. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 2</i> (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).	33
Figura 19. Espectro de RMN de ^{19}F del <i>Compuesto 2</i> (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C).	34
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 2</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	35
Figura 21. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 2</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	36
Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 2</i> con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	37
Figura 23. Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 2</i> .	38
Figura 24. Espectro de masas de IE del <i>Compuesto 2</i> .	39
Figura 25. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 3</i> (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).	41
Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 3</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	43
Figura 27. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 3</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	44
Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 3</i> con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	45
Figura 29. Experimento de HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 3</i> .	46
Figura 30. Ampliación del experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 3</i> .	47
Figura 31. Espectro de masas de IE del <i>Compuesto 3</i> .	48
Figura 32. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 4</i> (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).	49

Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 4</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	50
Figura 34. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 4</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	51
Figura 35. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 4</i> con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	52
Figura 36. Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 4</i> .	53
Figura 37. Ampliación del experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 4</i> .	54
Figura 38. Espectro de masas de EI del <i>Compuesto 4</i> .	55
Figura 39. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 5</i> (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).	56
Figura 40. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 5</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	57
Figura 41. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 5</i> (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).	58
Figura 42. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 5</i> con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	59
Figura 43. Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 5</i> .	60
Figura 44. Ampliación del experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 5</i> .	61
Figura 45. Espectro de masas de IE del <i>Compuesto 5</i> .	62
Figura 46. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 6</i> (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).	63
Figura 47. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 6</i> (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	64

Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del <i>Compuesto 6</i> con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).	65
Figura 49. Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del <i>Compuesto 6</i> .	66
Figura 50. Espectro de masas de IE del <i>Compuesto 6</i> .	67
Tabla 5: Resumen de los compuestos de coordinación obtenidos.	68
Figura 51. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 7</i> (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).	70
Figura 52. Comparación de los espectros de ^1H del <i>Compuesto 2</i> y el <i>Compuesto 7</i> .	70
Figura 53. Espectro de RMN de ^{19}F del <i>Compuesto 7</i> (Acetona- d_6 , 282 MHz, 25°C).	71
Figura 54. Comparación de los espectros de ^{19}F del <i>Compuesto 2</i> y el <i>Compuesto 7</i> .	72
Figura 55. Espectro de masas de ESI del <i>Compuesto 7</i> .	73
Figura 56. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 8</i> (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).	75
Figura 57. Comparación de los espectros de ^1H del <i>Compuesto 3</i> y <i>Compuesto 8</i> .	75
Figura 58. Espectro de RMN de ^{19}F del <i>Compuesto 8</i> (Acetona- d_6 , 282 MHz, 25°C).	76
Figura 59. Comparación de los espectros de ^{19}F del <i>Compuesto 3</i> y el <i>Compuesto 8</i> .	77
Figura 60. Espectro de masas de ESI del <i>Compuesto 8</i> .	78
Figura 61. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 9</i> (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).	80
Figura 62. Comparación de los espectros de ^1H del <i>Compuesto 4</i> y el <i>Compuesto 9</i> .	80
Figura 63. Espectro de RMN de ^{19}F del <i>Compuesto 9</i> (Acetona- d_6 , 282 MHz, 25°C).	81
Figura 64. Comparación de los espectros de ^{19}F del <i>Compuesto 4</i> y el <i>Compuesto 9</i> .	82
Figura 65. Espectro de masas de ESI del <i>Compuesto 9</i> .	83
Figura 66. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 10</i> (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).	85
Figura 67. Comparación de los espectros de ^1H del <i>Compuesto 5</i> y el <i>Compuesto 10</i> .	85
Figura 68. Espectro de masas de ESI del <i>Compuesto 10</i> .	87
Figura 69. Espectro de RMN de ^1H del <i>Compuesto 11</i> (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).	89
Figura 70. Comparación de los espectros de ^1H del <i>Compuesto 6</i> y el <i>Compuesto 11</i> .	89

Figura 71. . Espectro de masas de ESI del <i>Compuesto 11</i> .	91
Figura 72. Espectro de RMN de ¹ H de del <i>Compuesto 12</i> (Acetona-d ₆ , 300 MHz, 25°C).	94
Figura 73. Comparación de los espectros de ¹⁹ F del <i>Compuesto 1</i> y el <i>Compuesto 12</i> .	94
Figura 74. Espectro de RMN de ¹⁹ F del <i>Compuesto 12</i> (Acetona-d ₆ , 282 MHz, 25°C.	95
Figura 75. Espectro de RMN de ¹ H del <i>Compuesto 13</i> (Acetona-d ₆ , 300 MHz, 25°C).	97
Figura 76. Comparación de los espectros de ¹ H del <i>Compuesto 2</i> y el <i>Compuesto 13</i> .	97
Figura 77. Espectro de RMN de ¹⁹ F del <i>Compuesto 13</i> (Acetona-d ₆ , 282 MHz, 25°C).	98
Figura 78. Comparación de los espectros de RMN de ¹ H de los compuestos metalados de Pd.	100
Figura 79. Comparación de los espectros de RMN de ¹ H de los compuestos metalados de Pt.	102
Tabla 6: Datos cristalográficos de los <i>Compuestos 1, 2, 3 y 6</i> .	103
Figura 80. Representación ORTEP al 30% del <i>Compuesto 1</i> .	104
Figura 81. Arreglo en una dimensión a lo largo de los ejes a y b formada por interacciones de tipo π - π . Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.	104
Figura 82. Representación del arreglo generado por las interacciones N1-H1F \cdots N2 y C8-H8B \cdots F5. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten por claridad.	105
Figura 83. Representación ORTEP al 30% del <i>Compuesto 2</i> .	106
Figura 84. Arreglo generado por las interacciones π - π . Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.	106

Figura 85. Arreglo generado por las interacciones N-H...N y C-H...F. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten por claridad.	107
Figura 86. Representación ORTEP al 30% del <i>Compuesto 3</i> .	107
Figura 87. Arreglo generado por las interacciones N-H...N.	108
Figura 88. Representación del arreglo generado por las interacciones C15-H15...F1 y C10-H10B...Cg.	108
Figura 89. Representación ORTEP al 30% del <i>Compuesto 6</i> .	109
Figura 90. Arreglo generado por las interacciones C-H...S y C-H...Cg. Solo son representados los átomos de hidrógeno que intervienen en las interacciones.	110
Figura 91. Arreglo en una dimensión a lo largo del eje b formado por la interacción C3-H3...F1.	110
Tabla 7. Datos cristalográficos del <i>Compuesto 13</i> .	111
Figura 92. Representación ORTEP al 30% del <i>Compuesto 13</i> .	112
Tabla 8. Distancias y ángulos de la esfera de coordinación del átomo Pd(II) del <i>Compuesto 13</i> .	112
Figura 93. Representación de las interacciones de la molécula B.	113
Figura 94. Representación de la interacción C10-H10A...Cl y N3-H3...Cl3.	114
Esquema 2. Esquema de las reacciones de preparación de los ligantes.	118
Esquema 3. Esquema general de reacción para la preparación de los derivados de metales de transición.	122
Esquema 4. Esquema general de la reacción de Knoevenagel-Michael catalizada por Zn(II).	125

Esquema 5. Esquema general de la reacción de Suzuki-Miyaura con los complejos de Pd(II).	125
Tabla 8: Resumen de las pruebas catalíticas de la reacción domino de Koevenagel-Michael.	131
Tabla 9: Resumen de las pruebas catalíticas de la reacción domino de Suzuki-Miyaura.	132

Abreviaturas

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de ^{19}F	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor 19
RMN de $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 desacoplado de protón
FAB ⁺	Bombardeo de Átomos Rápidos (por sus siglas en inglés <i>Fast Atom Bombardment</i>)
m/z	Relación masa-carga
Hz	Hertz
C-C	Enlace sencillo carbono-carbono
DMSO- d_6	Dimetil sulfóxido deuterado
Acetona- d_6	Acetona deuterada
CDCl_3	Clorofomo deuterado
$^x\text{J}_{\text{YZ}}$	Constante de acoplamiento del átomo “Y” con el átomo “Z” a “X” enlaces de distancia.
mmol	Milimol
mL	Mililitro
g	Gramo

mg	Miligramo
ESI	Ionización por electrospray (por sus siglas en inglés electrospray ionization)
eq.	Equivalentes.
IE	Impacto Electrónico
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
m	Multiplete
MW	microondas
DEPTQ	Mejora sin distorsión por transferencia de polarización incluyendo detección de núcleos cuaternario (por sus siglas en inglés)

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de seis nuevos ligantes tioéter derivados de 2-(*clorometil*)*bencimidazol* y bencentiolados fluorados, así como los estudios de reactividad con los metales de transición Zn(II), Pd(II) y Pt(II).

Se pudieron preparar los ligantes derivados de los bencentiolatos pentafluorados, tetrafluorados, difluorados en las posiciones 2,4 y 3,4 y monofluorados en las posiciones 2 y 4. Siendo que con el uso de la metodología presentada en este trabajo no fue posible aislar un compuesto derivado del bencentiolato monofluorado en la posición 3.

Con los ligantes preparados fue posible sintetizar y caracterizar los compuestos de coordinación derivados de Zn (los experimentos de caracterización sugieren una coordinación monodentada), con excepción del compuesto de coordinación derivado del ligante pentafluorado, el cual no pudo ser purificado. Los compuestos de coordinación derivados de Zn mostraron alta solubilidad en acetona.

Solo fue posible preparar los compuestos de coordinación penta y tetra fluorados derivados de Pd, los compuestos mono y difluorados no fueron lo suficientemente solubles para realizar los análisis de identificación adecuados, sin embargo, en los espectros de RMN de ^1H se puede observar la presencia de picos y señales que indican la formación de dichos productos.

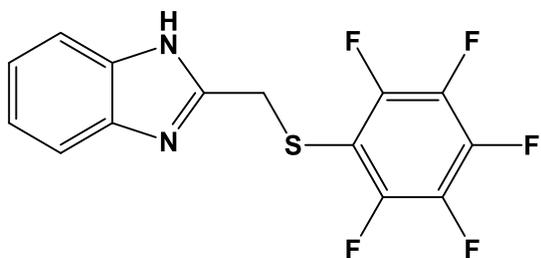
Los compuestos de coordinación derivados de platino presentaron muy poca solubilidad por lo que no fue posible realizar una identificación adecuada, sin embargo y al igual que para los compuestos de coordinación mono y difluorados se presentan evidencias que sugieren la presencia de los mismos.

Las pruebas de catálisis de la reacción de Knoevenagel-Michael, realizadas con los compuestos de coordinación derivados de Zn(II) mostraron que los compuestos preparados presentan una actividad catalítica menor que el cloruro de zinc.

Por su parte los compuestos de coordinación derivados de Pd no presentaron actividad catalítica para la reacción de Suzuki-Miyaura, además de que presentaron descomposición durante las pruebas

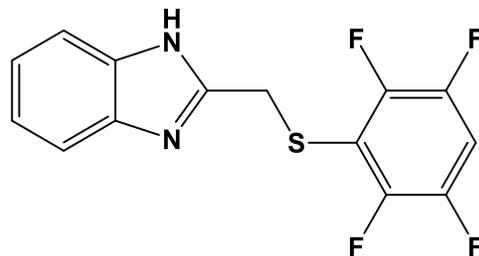
Adicionalmente, se pudieron obtener cristales adecuados para el análisis de Difracción de Rayos X de monocristal de los Compuestos 1, 2, 3, 5 y 13, a los que se les realizó un análisis supramolecular, el cual mostró que para los ligantes, las interacciones supramoleculares presentadas en estado sólido dependen directamente del número de átomos de flúor en la molécula

Ligantes tioeter sintetizados



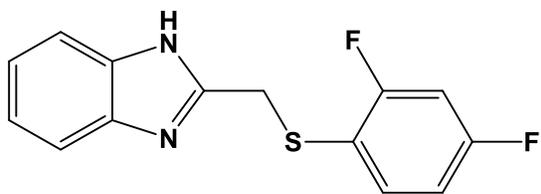
Compuesto 1

2-((pentafluorotiofenil)metil)-1*H*-
bencimidazol



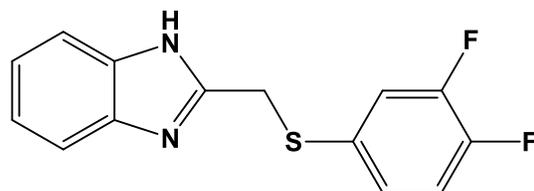
Compuesto 2

2-((2,3,5,6-tetrafluorotiofenil)metil)-1*H*-
bencimidazol



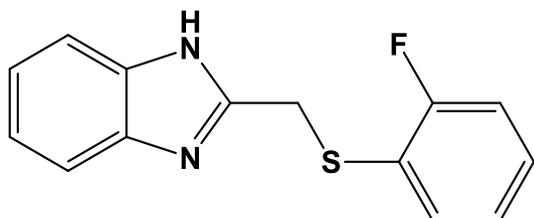
Compuesto 3

2-((2,4-difluorotiofenil)metil)-1*H*-
bencimidazol



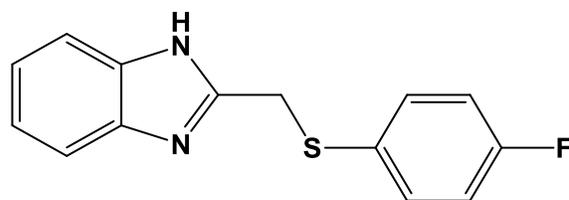
Compuesto 4

2-((3,4-difluorotiofenil)metil)-1*H*-
bencimidazol



Compuesto 5

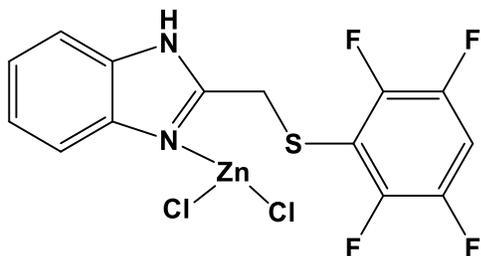
2-((2-fluorotiofenil)metil)-1*H*-
bencimidazol



Compuesto 6

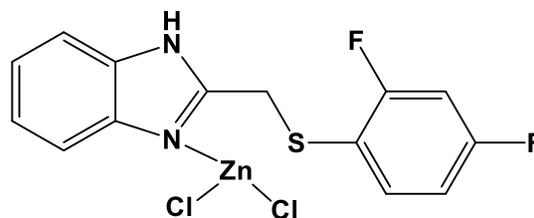
2-((4-fluorotiofenil)metil)-1*H*-
bencimidazol

**Compuestos de coordinación
preparados**



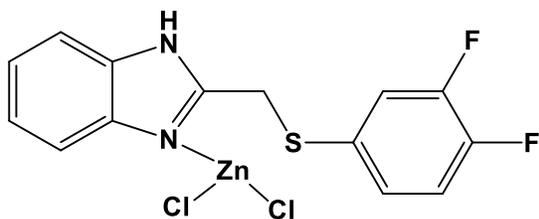
Compuesto 7

[(2-((2,3,5,6-tetrafluorotiofenil)metil)-1*H*-bencimidazol) dicloro Zinc(II)]



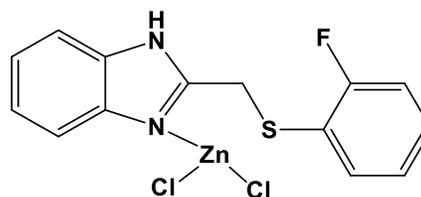
Compuesto 8

[(2-((2,4-difluorotiofenil)metil)-1*H*-bencimidazol) dicloro Zinc(II)]



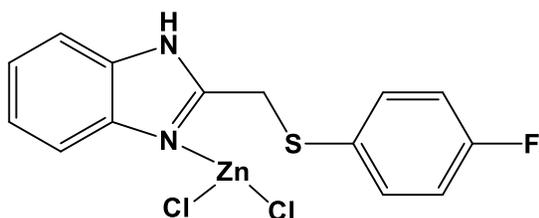
Compuesto 9

[(2-((3,4-difluorotiofenil)metil)-1*H*-bencimidazol) dicloro Zinc(II)]



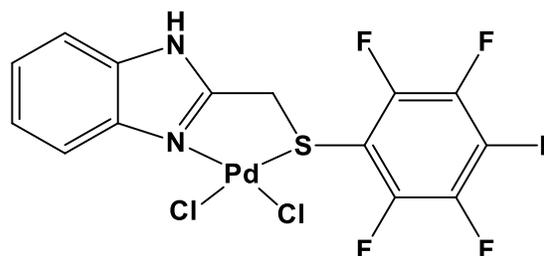
Compuesto 10

[(2-((2-fluorotiofenil)metil)-1*H*-bencimidazol) dicloro Zinc(II)]



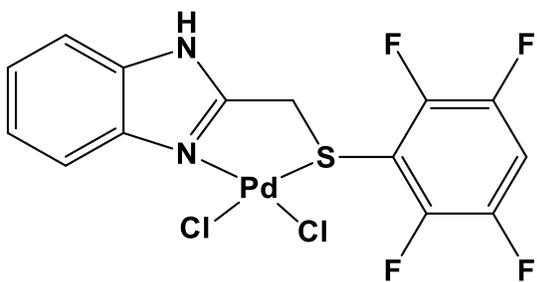
Compuesto 11

[(2-((4-fluorotiofenil)metil)-1*H*-bencimidazol) dicloro Zinc(II)]



Compuesto 12

[(2-((pentafluorotiofenil)metil)-1*H*-bencimidazol) dicloro Paladio(II)]



Compuesto 13

[(2-((2,3,5,6-tetrafluorotiofenil)metil)-
1H-bencimidazol) dicloro Paladio(II)]

Introducción

Los compuestos de coordinación derivados de metales de transición han sido de gran interés en el desarrollo de la química moderna, en parte debido a que han permitido el desarrollo de procesos y técnicas sintéticas para la obtención de productos que por síntesis orgánica tradicional serían difíciles y en ciertos casos imposibles de sintetizar.

Dentro de los metales de transición, los que pertenecen al grupo del platino han tenido gran importancia puesto que pueden catalizar reacciones de acoplamiento cruzado que facilitan la síntesis y preparación de compuestos orgánicos, que tienen importancia comercial al ser precursores o como tal, productos de consumo cotidiano.

El uso de ligandos que contengan grupos tioéter y aril fluorados ha sido desarrollado dentro de nuestro equipo de trabajo con el fin de evaluar el efecto que dichos grupos generan al ser incluidos en los ligandos, tanto en su actividad química como en la estructura que presentan en el estado sólido. Dichos ligandos, serán usados posteriormente para formar compuestos de coordinación con metales de transición, y se evaluará el efecto que los grupos tioéter y aril fluorados tienen sobre los núcleos metálicos.

El estudio estructural del estado sólido de los compuestos preparados, nos permite evaluar las interacciones no covalentes que se presentan dentro de la estructura cristalina. Se realizó un análisis de las distancias y ángulos de enlace, con lo que se evaluaron y buscaron motivos estructurales que permitan el crecimiento del cristal y que lo estabilicen.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Bencimidazol

El bencimidazol es un compuesto aromático heterocíclico, cuya estructura contiene la fusión de un anillo de benceno con un anillo de imidazol. Parte de la importancia de este compuesto y sus derivados se debe a que naturalmente, se encuentra presente como ligante axial del cobalto en la vitamina B12^[1].

Dentro del área farmacológica el bencimidazol y sus derivados han mostrado tener actividad antihelmíntica, como es el caso del metil(5-propilsulfanil-3H-bencimidazol-2-il) amino, conocido comercialmente como Albendazol, el cual es un fármaco vermífugo de uso generalizado alrededor del mundo. Numerosas investigaciones alrededor de los derivados de este compuesto han demostrado que no solo presentan actividad contra helmintos, sino también contra bacterias y hongos.^[2]

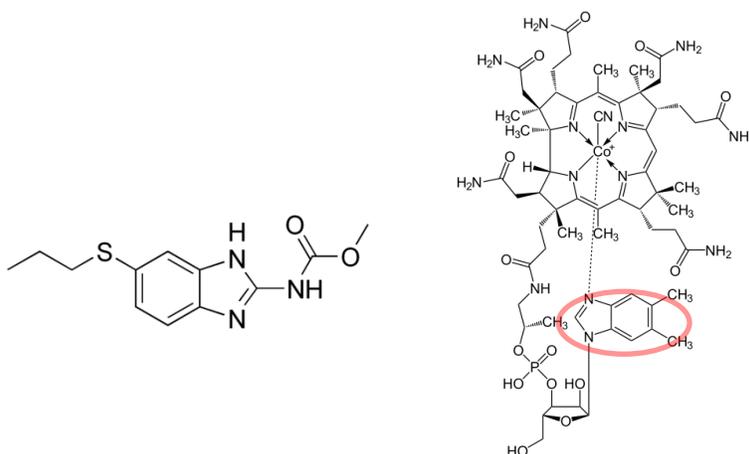


Figura 1. Albendazol y Vitamina B12, compuestos que contienen la molécula de bencimidazol y que presentan actividad biológica.

Adicionalmente a la importancia biológica que presenta el bencimidazol, una gran parte de su estudio se enfoca en generar compuestos de coordinación con diversos metales tales como el Cu(II) que sirvan como modelos que permitan entender el funcionamiento de sistemas orgánicos tales como los que se encuentran presentes en algunas proteínas.

Por otro lado, se ha observado que el anillo bencimidazol forma compuestos estables con varios metales de transición y que dependiendo de los sustituyentes y la posición que ocupen en el anillo se puede alterar la distribución electrónica y la capacidad de coordinación del mismo.^[3]

Lo anterior ha conducido a que se hayan realizado numerosas investigaciones sobre las propiedades químicas que pueden presentar los ligantes derivados de bencimidazol sustituidos y en la literatura se encuentran reportados varios compuestos de coordinación incluyendo bencimidazoles, mono, bi y tridentados. Además la mayoría de los derivados de bencimidazol sustituidos en la posición dos, son ligantes mixtos, es decir, que incluyen un átomo o sistema que también presenta la posibilidad de coordinarse al centro metálico^[4]. Cabe mencionar que la mayoría de los estudios utilizan derivados sustituidos en la posición 1 por grupos alquilo o arilo. Esto debido a que es la posición que más aporte presenta en cuanto a modulación de los efectos electrónicos del anillo.^[5]

Algunos ejemplos que se pueden mencionar del uso del bencimidazol en sistemas de coordinación son como precursor en la formación de carbenos N-heterocíclicos que se utilizan como ligantes frente a metales de transición^[6] y el uso de sus derivados funcionalizados y metalados como catalizadores en reacciones de cicloadición de azidas y alquenos^[7].

1.2 Ligantes tioéter

Los ligantes azufrados han adquirido gran importancia a causa de las propiedades que presentan en sistemas catalíticos, sintéticos y biológicos^[8], ejemplos de estos procesos son la hidrosulfuración de hidrocarburos^[9], la fijación del nitrógeno^[10] y la transferencia biológica de electrones^[11]; parte de su estudio está enfocado en el diseño de compuestos que presenten una alta actividad catalítica^[12] o que mimeticen la actividad catalítica de algunos centros activos de diferentes metaloenzimas^[13] (Figura 2).

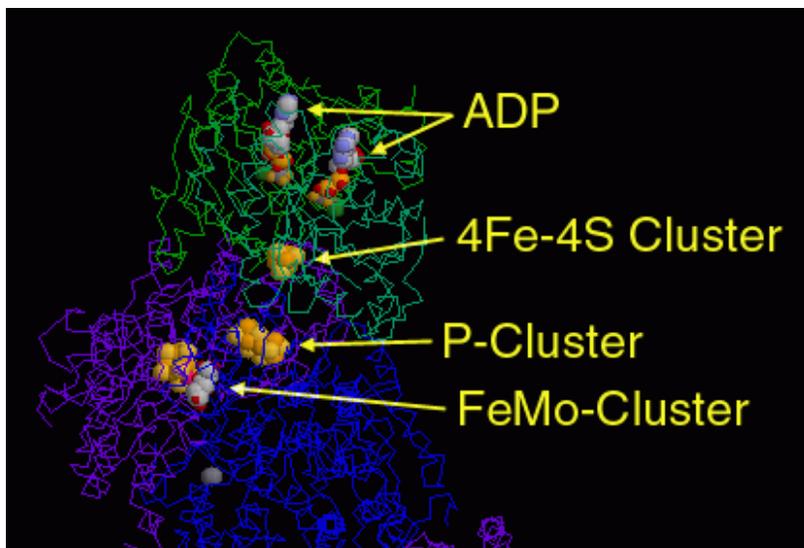


Figura 2. Nitrogenasa, los átomos de hierro del centro activo se encuentran unidos a tioles.

Sin embargo hasta hace algunos años estos compuestos se comenzaron a utilizar en reacciones catalíticas ya que es conocido que los compuestos que contienen azufre en su estructura tienden a actuar como “venenos” para los catalizadores. Esto se debe a que el azufre tiende a formar enlaces muy fuertes con los metales, impidiendo que el ciclo catalítico se lleve a cabo. Sin embargo y pese a este hecho a la fecha existen diversos informes y documentos ^[14] que prueban que los complejos derivados de ligantes azufrados son de utilidad en diversas reacciones catalíticas, tales como la reacción de Heck, la reacción de Suzuki, hidroformilaciones y más.

Cabe mencionar que el efecto de envenenamiento es más visto en ligantes donde el azufre se presenta como tioato y no como tioéter, puesto que en esta forma los pares electrónicos están comprometidos en un enlace covalente, disminuyendo la densidad electrónica del átomo de azufre.

En nuestro grupo de trabajo se han desarrollado algunos ligantes tioéter fluorados^[15], los cuales han sido coordinados a metales de transición tales como Pd; estos compuestos de coordinación han presentado actividades catalíticas razonables en la reacción de Suzuki-Miyaura.

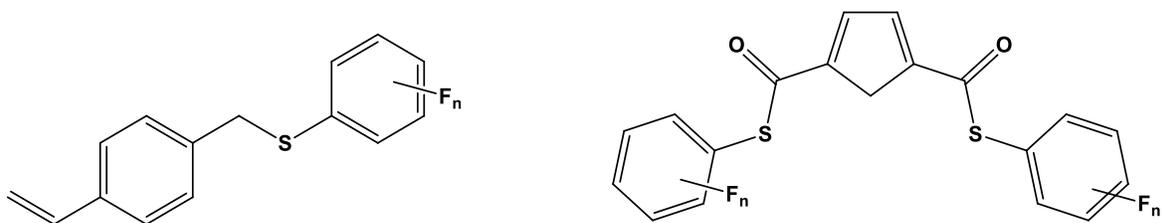


Figura 3. Ejemplos de ligantes tioéter sintetizados en nuestro grupo de trabajo

1.3 Ligantes fluorados

Los ligantes fluorados han presentado gran interés dentro del ámbito científico, esto se debe a las propiedades que los compuestos que tiene átomos de flúor exhiben con relación a los análogos no fluorados como por ejemplo la alta polarización del enlace, un ejemplo que se puede mencionar es la adición de grupo fluorados a fármacos con el fin de aumentar actividad ^[14]. En el ámbito químico se ha visto que los compuestos fluorados son capaces de modular las propiedades estéricas y químicas de los compuestos a los que se encuentran unidos. Este efecto se debe a la alta polarización de los enlaces C-F que modifican la densidad electrónica de la molécula a la cual se encuentran unidos, esto y el efecto de inducción que presentan son factores que afectan la reactividad y las interacciones que presentan los compuestos orgánicos fluorados. Un ejemplo de dicha influencia es que los compuestos fluorados presentan una alta resistencia térmica y oxidativa, así como una baja polaridad, también se puede apreciar un cambio en la distribución electrónica de sistemas aromáticos cuando se reemplazan los átomos de H por F, por ejemplo el estilbena y su análogo fluorado, el decafluoroestilbena (**Figura 6**).

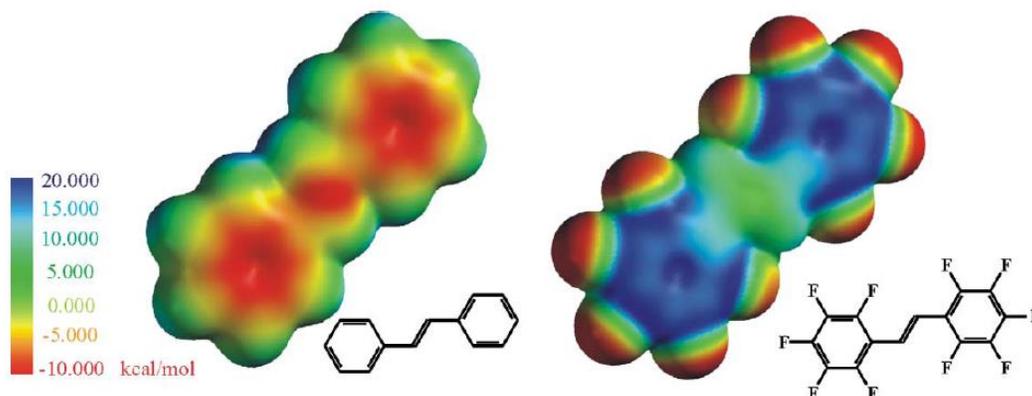


Figura 4: Distribución en la densidad electrónica del estilbena y decafluoroestilbena calculada con PC Spartan

Un interés sobre los compuestos aromáticos fluorados es que la variación en el número y la posición de átomos de flúor modifica significativamente el tamaño del grupo y el aporte de densidad electrónica, de manera fina^[12]; lo que, en el caso de los ligandos bencenotiolatos fluorados, modifica de forma considerable las propiedades del átomo de azufre, pudiendo por efecto inductivo otorgarle mayor o menor carácter coordinante.

Algunos de los fragmentos fluorados con los que se ha trabajado en diversos grupos de trabajo son los que se presentan en la **Figura 5**.

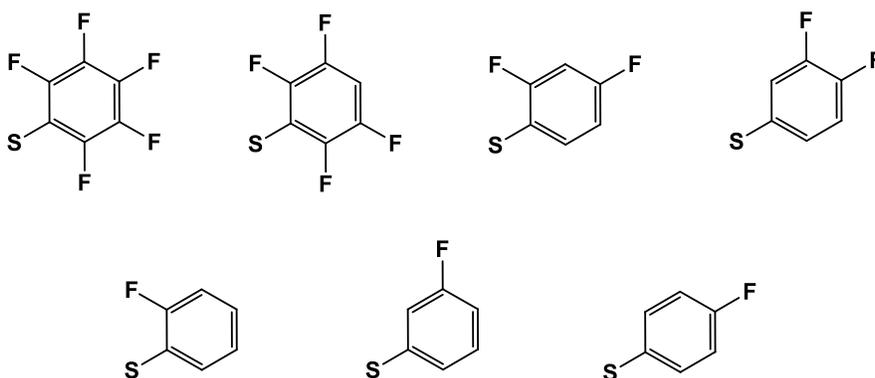


Figura 5. Ligandos bencenotiolatos fluorados usados.

1.4 Catálisis

Una de las tareas que a lo largo de la historia ha desarrollado la química, es el desarrollo de reacciones que permitan la obtención de productos novedosos o que tengan interés biológico o comercial. Sin embargo en la mayoría de los casos estas reacciones requieren de condiciones muy específicas y el porcentaje de conversión es muy bajo, además de que pueden generar subproductos o desechos que son altamente tóxicos.

La catálisis ha sido una de las herramientas sintéticas más usada en la actualidad, esto se debe a que a con el uso de un catalizador, es capaz de generar productos que por la vía orgánica convencional llevarían muchos pasos y tendrían un rendimiento pobre. Además tiene ventajas como la disminución de los tiempos de reacción y energía de activación, el uso de disolventes menos tóxicos, el uso de materias primas baratas y la formación de un solo producto (obtención de un solo isómero), entre otros.

Los catalizadores usados en la actualidad son principalmente compuestos organometalicos o de coordinación, y parte del estudio que se realiza sobre ellos está enfocado en la mejora de las condiciones de reacción, con el fin de hacerlas más eficientes y económicas.

A continuación se presentan dos reacciones que fueron estudiadas durante el desarrollo de esta tesis.

1.4.1 Reacción domino de tipo Knoevenagel-Michael

La reacción de Knoevenagel es la condensación de aldehídos ó cetonas con compuestos que tienen metilenos activos y que conduce a la formación de compuestos α , β insaturados. Por su parte la reacción de Michael es la adición de nucleófilos a sistemas conjugados. La reacción domino de tipo Knoevenagel-Michael es por tanto, la reacción de formación de compuestos α , β insaturados, seguida de una adición de nucleófilos.

El interés sobre esta reacción se debe a que permite la síntesis de heterociclos con importancia biológica tales como 1,4-dihidropiridinas, octahidroacridina, polihidroquinolina, tetrahidrobenzopiranos, polihidroxantanos y tetrahidropiranonas^[16] (por mencionar algunos), a partir de la condensación de aldehídos con 1,3 dicetonas en

presencia de varios sustratos, en lo que son conocidas como reacciones domino.

Se ha probado que los ácidos de Lewis catalizan las reacción de Knoevenagel y también la reacción de Michael^[17]. Y en particular especies de cinc como el ZnCl_2 han mostrado catalizar ambas reacciones.

Dentro de la reacción de Knoevenagel el cinc estabiliza la formación de carbanión en el carbono α al carbonilo, al coordinarse con el oxígeno y formar el enolato de cinc, el cual en un equilibrio con un ligante, regenera el carbonilo y facilita el ataque hacia al C electrofílico de otra molécula.

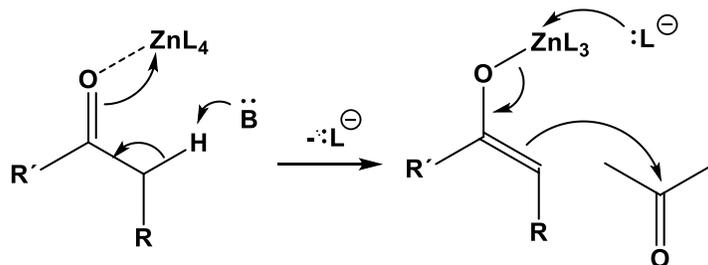


Figura 6. La coordinación del Zn facilita el ataque nucleofílico

Por su parte para la reacción de Michael, el Zn juega un papel similar al estabilizar la formación de un carbocatión alílico. La coordinación del Zn con el oxígeno carbonílico genera (por resonancia) un carbocatión alílico. Lo que favorece la adición de un nucleófilo en la posición 4 de sistemas α, β insaturados. Una posterior coordinación de una ligante L al núcleo metálico regenera el carbonilo y permite el ataque del doble enlace a un protón del medio

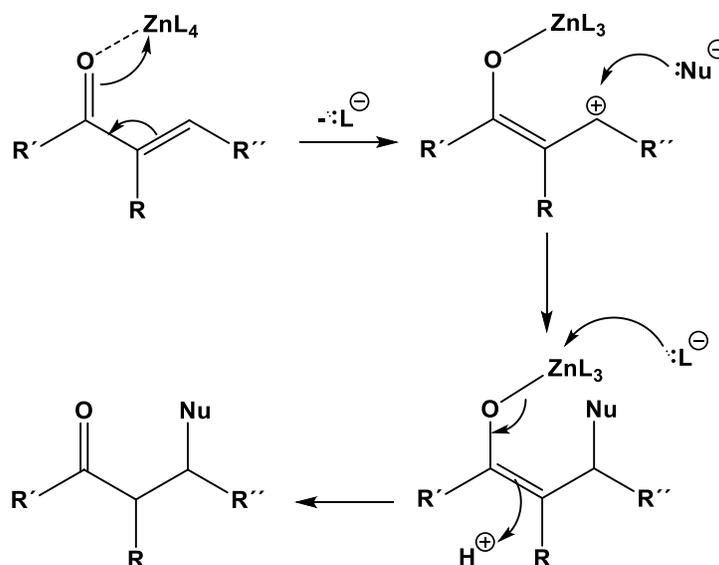


Figura 7. El Zn facilita la adición 1,4 a sistemas carbonílicos conjugados

1.4.2 Reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki-Miyaura es una reacción de acoplamiento cruzado C-C, de un derivado de ácido borónico o de boranos, con halogenuros de arilo o vinilo, utilizando como catalizador derivados de paladio.

Esta reacción supuso un gran avance para la química sintética al ser capaz de formar enlaces arilo-arilo; una ventaja es que los reactivos son relativamente estables, fáciles de almacenar, toxicidad baja o moderada y de manipulación sencilla, además de que los ácidos borónicos toleran una gran cantidad de grupos funcionales, con respecto a otros reactivos organometálicos, como organolitios u organomagnesianos.

El ciclo catalítico de la reacción de Suzuki-Miyaura empieza con la reducción del átomo de Pd(II) a Pd(0) vía una eliminación reductiva, después de la reducción ocurre un paso de adición oxidante de un halobenceno sobre el átomo de paladio. Posteriormente a este paso ocurre el intercambio del halógeno por un grupo OH proveniente de una base. Durante el proceso existe un paso de transmetalación en donde el grupo arilo del boro migra al átomo de Pd sustituyendo al grupo OH. Finalmente se genera un acoplamiento C-C, en un paso de eliminación reductiva que lleva a la regeneración de una especie de Pd(0).

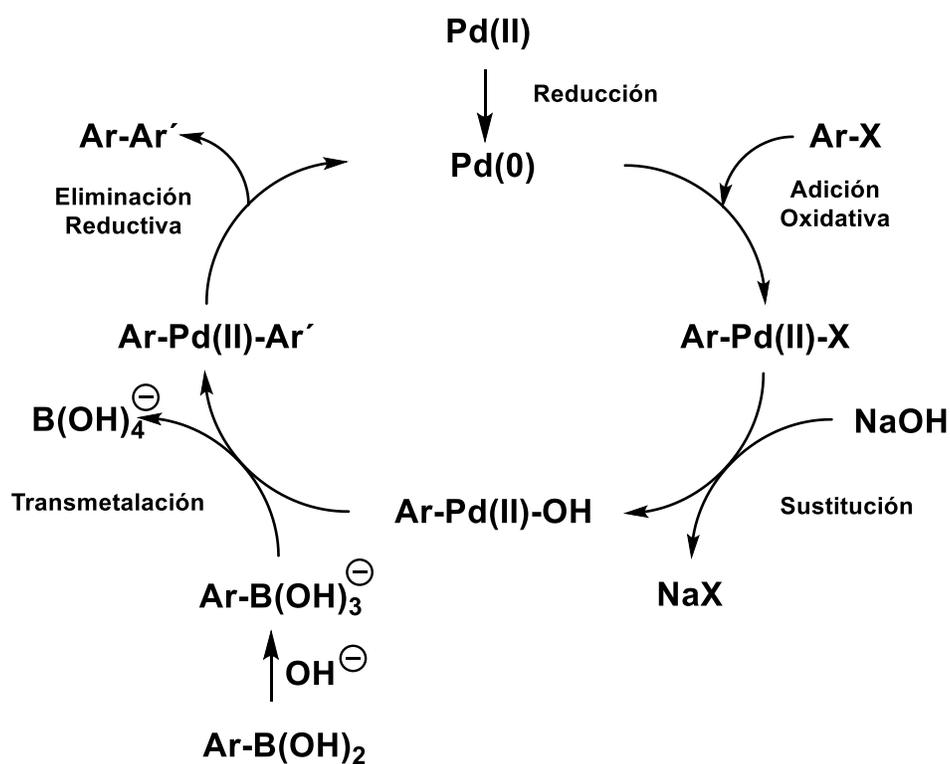


Figura 8. Ciclo catalítico de Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki-Miyaura es una poderosa herramienta sintética que permite la formación de enlaces carbono-carbono, y es usada por industrias como la farmacéutica para producir fármacos. Algunos fármacos como el Valsartan, Boscalid, Suprofen y el Flubiprofen se obtienen mediante esta reacción.

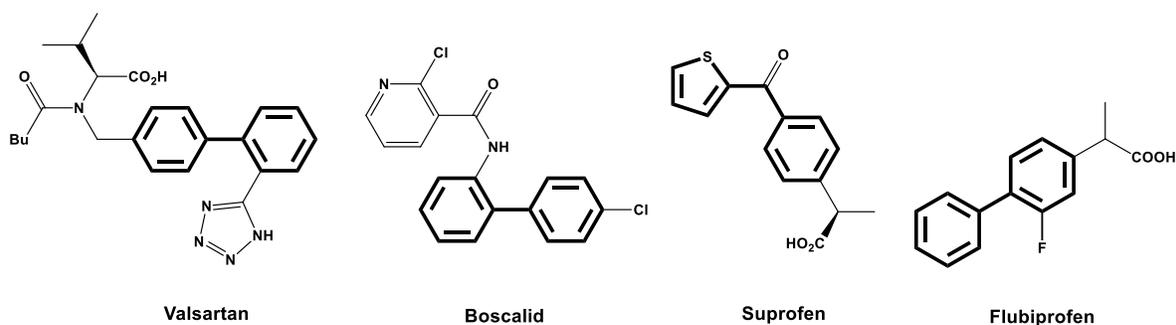


Figura 9. Fármacos obtenidos mediante el uso de la reacción de Suzuki-Miyaura

1.5 Química Supramolecular

La química supramolecular ha sido definida como “la química más allá de la molécula”^[18], y se encarga de estudiar la organización de arreglos moleculares por la asociación de especies químicas que se mantienen unidas por interacciones no covalentes. Estas interacciones son principalmente de tipo puente de hidrógeno, interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals y poseen la característica de ser aditivas y cooperativas ^[19].

Tabla 1. Resumen de interacciones no covalentes.

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

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

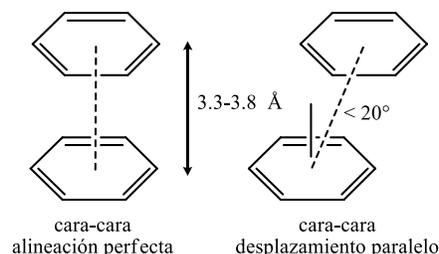


Figura 10. Tipos de interacciones π - π .

Esta clase de interacciones son importantes debido al papel biológico que representan en procesos de reconociendo de proteínas y fármacos.^[21]

El enlace de hidrógeno también conocido como puente de hidrógeno es la interacción que puede ser presumiblemente la más importante en el diseño de arquitecturas supramoleculares a causa de su fuerza ($4\text{-}120 \text{ kJmol}^{-1}$) y su alto grado de direccionalidad [18].

Tabla 2. Interacciones y propiedades del puente de hidrógeno.

Interacción/Propiedad	Fuerte	Moderada	Débil
D-H...A	Principalmente Covalente	Principalmente electrostática	Electrostática
Energía de enlace kJmol^{-1}	60-120	16-60	<12
Distancia de enlace (Å)			
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A	2.2-2.5	2.5-3.5	3.2-4
Angulo de enlace (°)	175-180	130-180	90-150
Ejemplos	Complejos de HF	Alcoholes	C-H...A

Este enlace representa primordialmente una interacción dipolo-dipolo entre un donador y un aceptor de protones; los donadores de protones son generalmente grupos que contienen un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo. El aceptor es una molécula que tiene un grupo electrotractor con carga negativa que puede interactuar con cargas positivas.

Hipótesis

Será posible la síntesis de ligantes derivados de 2-(clorometil)bencimidazol y bencentiolatos fluorados, los cuales servirán como materia prima para preparar compuestos de coordinación bidentados con metales de transición como Zn(II), Pd(II) y Pt(II).

Los compuestos de coordinación preparados servirán como catalizadores para las reacciones domino de tipo Knoevenagel-Michael (Zn), en la reacción de acoplamiento de tipo Suzuki-Miyaura (Pd) y en reacciones de hidratación de nitrilos (Pt).

Objetivos

- Se sintetizaran y caracterizaran ligantes derivados de 2-(clorometil)bencimidazol y ligantes bencentiolatos fluorados
- Con los ligantes obtenidos se sintetizaran y caracterizaran compuestos de coordinación bidentados, derivados de Zn(II), Pd(II) y Pt(II).
- Los compuestos de coordinación de Zn (II) serán evaluados catalíticamente en la reacción domino de Knoevenagel-Michael para la formación de tetra cetonas.
- Los compuestos de coordinación de Pd (II) serán evaluados catalíticamente en la reacción de acoplamiento C-C de tipo Suzuki-Miyaura.

CAPITULO 2

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Y

CONCLUSIONES

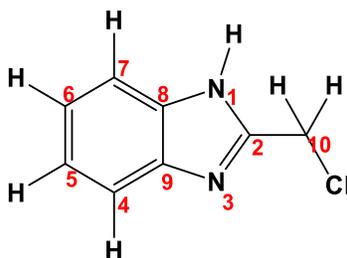
Las asignaciones de estas señales de los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C [^1H] y ^{19}F se realizaron a través del cálculo del desplazamiento químico, de acuerdo a lo reportado en la literatura^[22] y a las constantes de acoplamiento medidas de los multipletes que se presentan en las señales.

Materia prima: 2-(clorometil)bencimidazol

Este compuesto se sintetizó de acuerdo al procedimiento reportado, y los datos obtenidos de su caracterización coinciden con los encontrados en la literatura^[23].

A continuación se presenta una tabla con los desplazamientos químicos experimentales que se obtuvieron para este compuesto. Y que nos servirán como referencias para las asignaciones de los compuestos preparados

Tabla 3. Desplazamientos químicos de 2-(clorometil)bencimidazol



Átomo	δ	Átomo	δ
C2	150.2 ppm	H1	-
C4, C7	115.8 ppm	H4, H7	7.23 ppm
C5, C6	122.8 ppm	H5, H6	7.58 ppm
C8, C9	130.1 ppm	H10, H10'	7.95 ppm
C10	38.9 ppm		

2.1 Ligantes

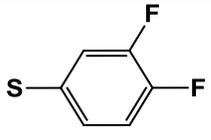
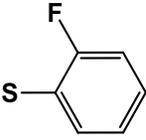
Los ligantes se prepararon a partir del esquema de reacción que se presenta en la **Tabla 4**. El tiempo de reacción fue determinado experimentalmente, al seguir el avance de la reacción mediante cromatografía en placa fina.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear fueron realizados usando como disolvente DMSO deuterado, debido a que permitió disolver una mayor cantidad de producto.

En la siguiente tabla se presentan los ligantes sintetizados, así como algunos parámetros determinados experimentalmente.

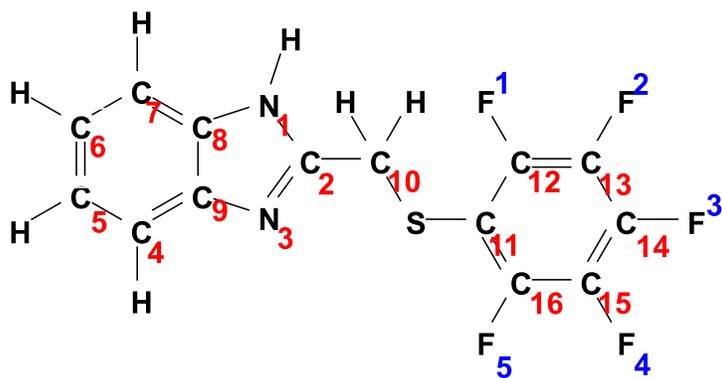
Tabla 4: Resumen de ligantes obtenidos y sus propiedades

	% Rendimiento	P.M. (g/Mol)	P.F.	Solubilidad
	45.3*	330.28	188-190 °C	Acetona Alcoholes DMSO
	70.1	312.29	142-144 °C	Acetona Alcoholes DMSO
	62.1	276.30	146-148 °C	Acetona Alcoholes DMSO

	57.2	276.30	122-124 °C	Acetona Alcoholes DMSO
	71.5	258.31	110-112 °C	Acetona Alcoholes DMSO
	68.4	258.31	144-146 °C	Acetona Alcoholes DMSO

* Con este compuesto se probó el método de purificación, por lo que el rendimiento es bajo a causa de la

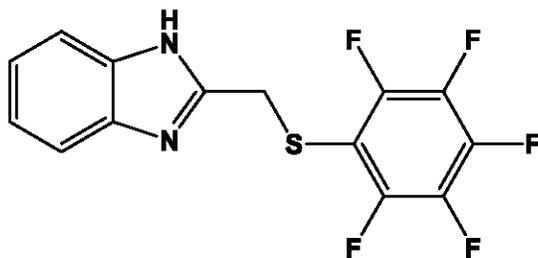
Para la asignación de la numeración para los átomos de C, H y F se seguirá al **Esquema 1**.



Esquema 1. Numeración de los átomos de C y F para los ligantes preparados

Los átomos de hidrógenos serán numerados en base al átomo de carbono al que se encuentre unidos.

2.1.1 Compuesto 1



RMN ^1H

Al igual que en el espectro de RMN de ^1H de la materia prima, para este compuesto se pueden observar en la **Figura 12**, dos señales múltiples en la región de aromáticos, en $\delta \approx 7.47$ y en $\delta \approx 7.15$ correspondientes a los protones **H4** y **H7**, y **H5** y **H6**, respectivamente. La multiplicidad presentada por estas señales, se explica a través del acoplamiento H-H, de esta manera la señal en $\delta \approx 7.47$ es un multiplete que proviene del acoplamiento con protones a 3 y 4 enlaces de distancia con J calculadas de 6 y 3 Hz respectivamente (reportadas: $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz y $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz). Por su parte la señal en $\delta \approx 7.15$, presenta unas J calculadas del mismo valor que la señal en $\delta \approx 7.47$, siendo que los valores reportados en tablas para estas son de $^3J_{\text{H4-H5}} = 8.2$ Hz y $^3J_{\text{H5-H6}} = 7.1$ Hz.

Se puede notar el efecto electrónico que el grupo bencentiolato fluorado tienes sobre los protones **10** y **10'** del grupo CH_2 que aparecen en $\delta = 4.95$ para la materia prima y en $\delta = 4.23$ para el **Compuesto 1**.

Un hecho que se puede notar es que no se puede apreciar el protón **H1** en el **Compuesto 1**, esto puede deberse a la presencia de una tautomerismo por parte del H entre los nitrógenos **N1** y **N3** en el grupo imidazol de la molécula, lo que propicia que el protón de la posición uno no se logre apreciar.

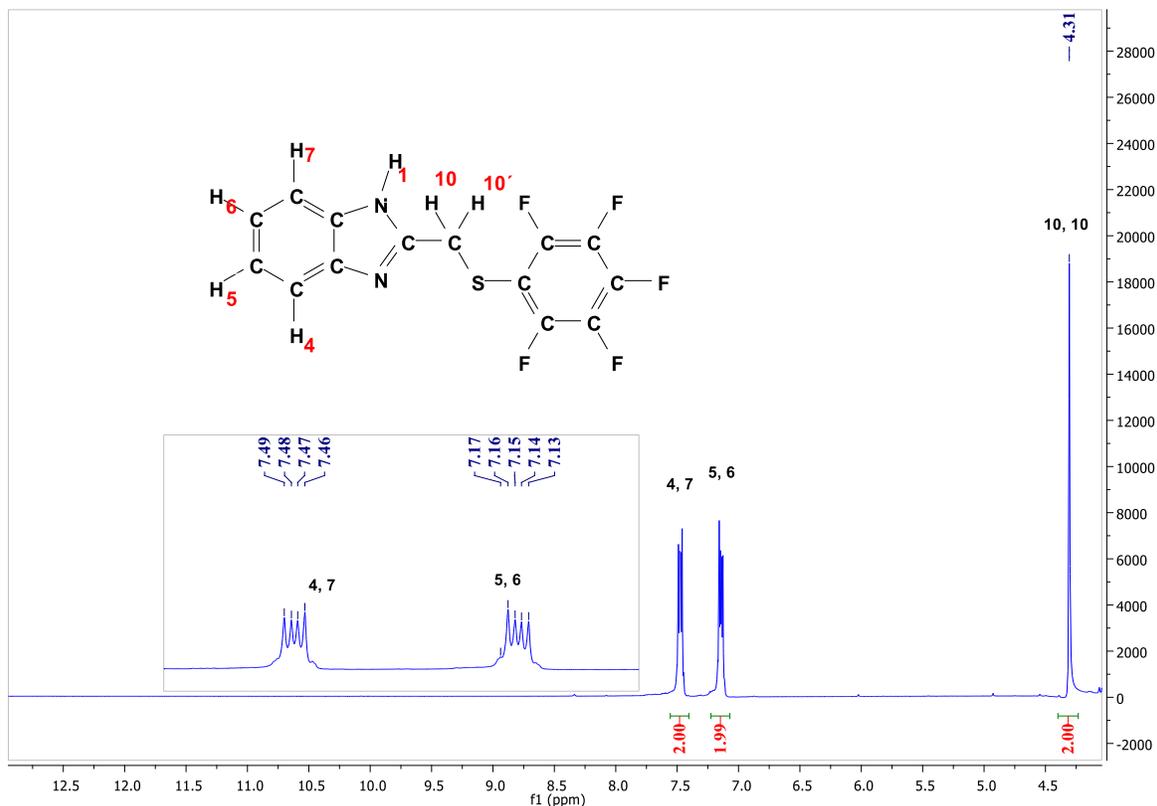


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 1* (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C)

RMN ^{19}F

En el espectro (**Figura 12**) se pueden observar tres señales que corresponden a los tres tipos de flúor químicamente diferentes en la molécula.

La señal que aparece en $\delta \approx -132.59$ corresponde a los átomos de flúor en posición *orto* (**F1** y **F5**), la multiplicidad indica que está acoplado a tres átomos de flúor, a 3, 4 y 5 enlaces de distancia ($^3J_{\text{FF}} = 20.9$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = -2.3$ Hz y $^5J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz). La señal que aparece en $\delta \approx -154.43$ ppm corresponde al flúor en posición *para* (**F3**), que está acoplado a dos átomos a 3 enlaces de distancia ($^3J_{\text{FF}} = 20.9$ Hz). Por su parte la señal de $\delta \approx -161.79$ corresponde al átomo en posición *meta* (**F2** y **F4**), el cual presenta un acoplamiento con dos átomos a 3 enlaces y con uno a 4 enlaces de distancia ($^3J_{\text{FF}} = -20.9$ Hz y $^5J_{\text{FF}} = 8.6$ Hz).

Aparte de las señales correspondientes al **Compuesto 1**, se pueden notar también algunas señales de baja intensidad que corresponden a los restos de la materia prima que aún se encuentran en nuestro producto.

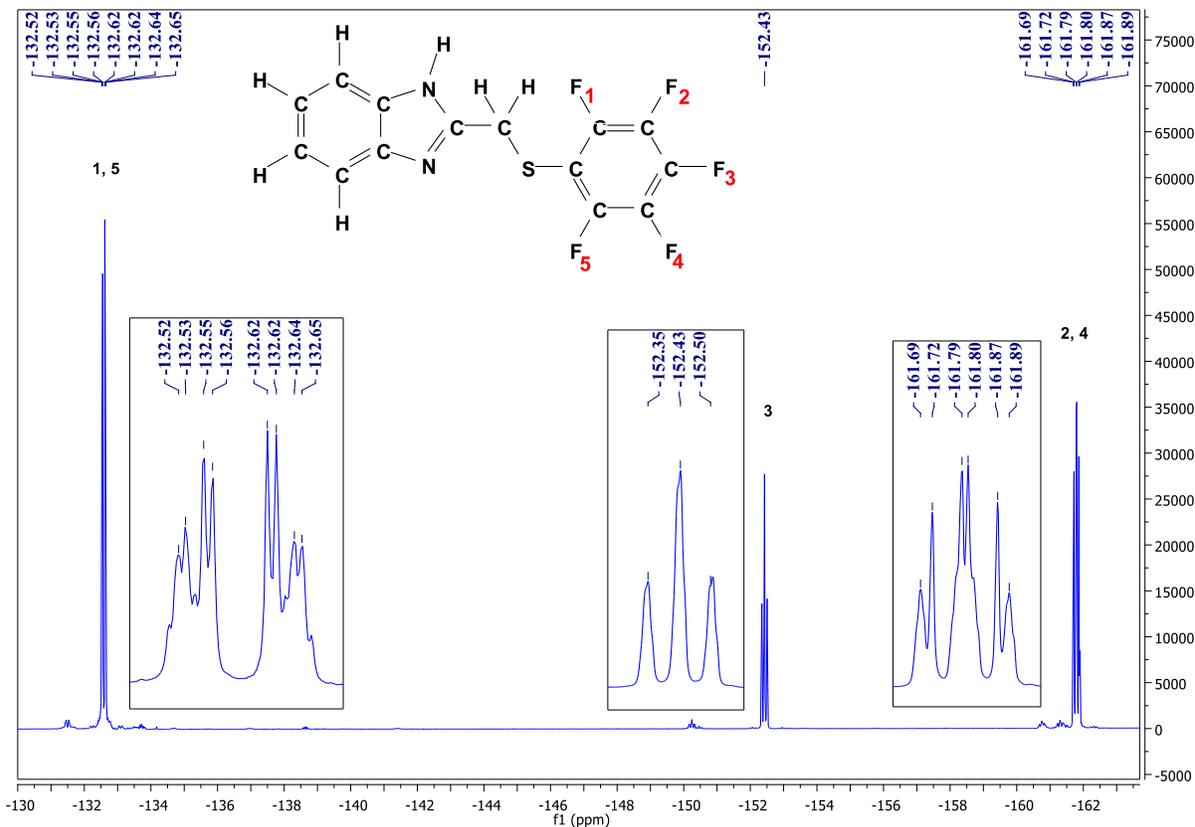


Figura 12. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 1* (DMSO-d_6 , 282 MHz, 25°C).

RMN ^{13}C [^1H]

El espectro de RMN de ^{13}C [^1H] (**Figura 13**) muestra dos señales a campo bajo en $\delta = 122.3$ (carbonos **C5** y **C6**) y en $\delta = 115.3$ (**C4** y **C7**). Se podría esperar que la señal en $\delta = 115.3$ fuera similar en altura a la señal que corresponde a los carbonos **C5** y **C6**, sin embargo no es así, por lo que se podría pensar que corresponden a otro tipo de carbono presente en la molécula, sin embargo, el experimento de dos dimensiones HECTOR (discutido más adelante) nos permitió relacionar esta señal ($\delta = 115.3$) con la que procede de los protones **H4** y **H7**, por lo que podemos decir que la asignación propuesta es correcta. También se puede notar que existe un desplazamiento de la señal del carbono metilénico de $\delta = 38.9$ (materia prima) a $\delta = 32.3$ (**Compuesto 1**), lo cual indica un cambio en el ambiente químico y magnético del grupo, esto se debe al cambio de sustituyente, de cloro con el grupo bencentiolato fluorado.

Las señales de los carbonos unidos a flúor se pueden apreciar en la región comprendida entre $\delta = 135$ y $\delta = 150$. Estas señales son de baja intensidad y presentan una gran multiplicidad. Esta multiplicidad es debida al acoplamiento que existe entre los átomos de ^{13}C y los de ^{19}F , y es la responsable de que las señales sean de poca intensidad, ya que la intensidad de la señal es inversamente proporcional al número de acoplamientos que tenga el átomo.

En el espectro también se pueden observar dos señales en $\delta = 150.2$ y $\delta = 139.2$ correspondientes a los carbonos **C2**, y **C8** y **C9** respectivamente. Esta asignación se realizó tomando en cuenta el espectro de la materia prima *2-(clorometil)bencimidazol* la cual presenta señales similares en desplazamiento y forma. Además con ayuda del espectro de RMN de $^{13}\text{C}[\text{H}]$ del *Compuesto I* con secuencia de pulsos DEPTQ (**Figura 15**), se pudo confirmar dicha asignación al mostrar que las señales en $\delta = 150.2$ y $\delta = 139.2$ corresponden a carbonos cuaternarios, dado que el único grupo CH_2 de la molécula aparece en $\delta = 32.3$.

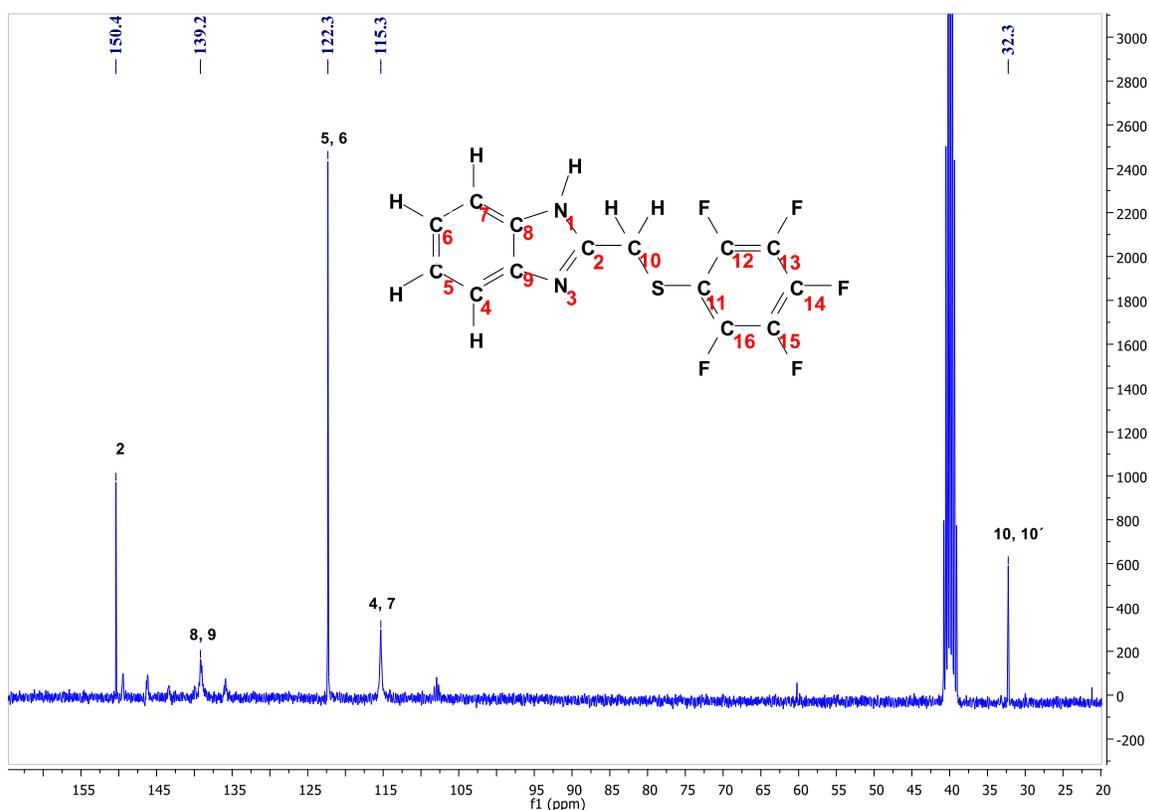


Figura 13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}[\text{H}]$ del *Compuesto I* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

En la **Figura 14** se puede apreciar con mayor detalle las señales de los carbonos que presentan enlaces con flúors, La asignación presentada se realizó mediante el cálculo del desplazamiento químico que tendrían los átomos de carbono del grupo bencentiolato.

También se puede observar una señal en $\delta = 107.9$ la cual fue asignada al **C11**, esta asignación se hizo con base al desplazamiento calculado y a que en los espectros de ^{13}C del **Compuesto 4** (que se presentan más adelante) se puede apreciar una señal similar en la misma región y con la misma multiplicidad, la cual en el experimento DEPTQ aparece como un carbono cuaternario.

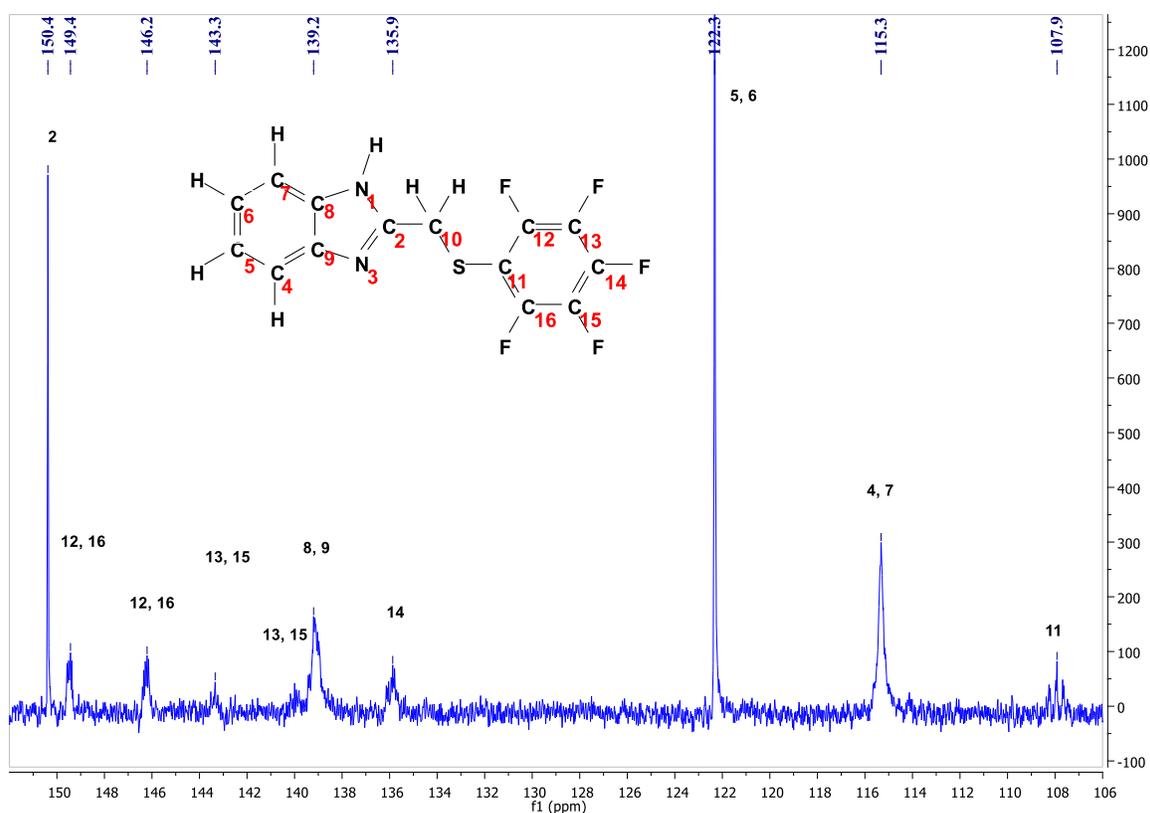


Figura 14. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 1* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

El espectro de RMN de ^{13}C [^1H] con secuencia de pulsos DEPTQ nos permite apreciar las señales de **C** (carbonos cuaternarios) y **CH₂** hacia abajo, mientras que las señales de los grupos **CH** y **CH₃** se ven hacia arriba.

En el experimento DEPTQ del **Compuesto 1** se puede observar que las señales en la región de $\delta = 135$ a $\delta = 155$ están orientadas hacia abajo, lo que nos indica que corresponden a carbonos cuaternarios, esto a causa de que la molécula solo contiene un grupo **CH₂**, el cual genera una señal en $\delta = 32.2$. Esto concuerda con lo planteado de que las señales corresponden a los carbonos unidos a flúor, y que la asignación de la señal en $\delta = 150.4$ para el **C2** es congruente.

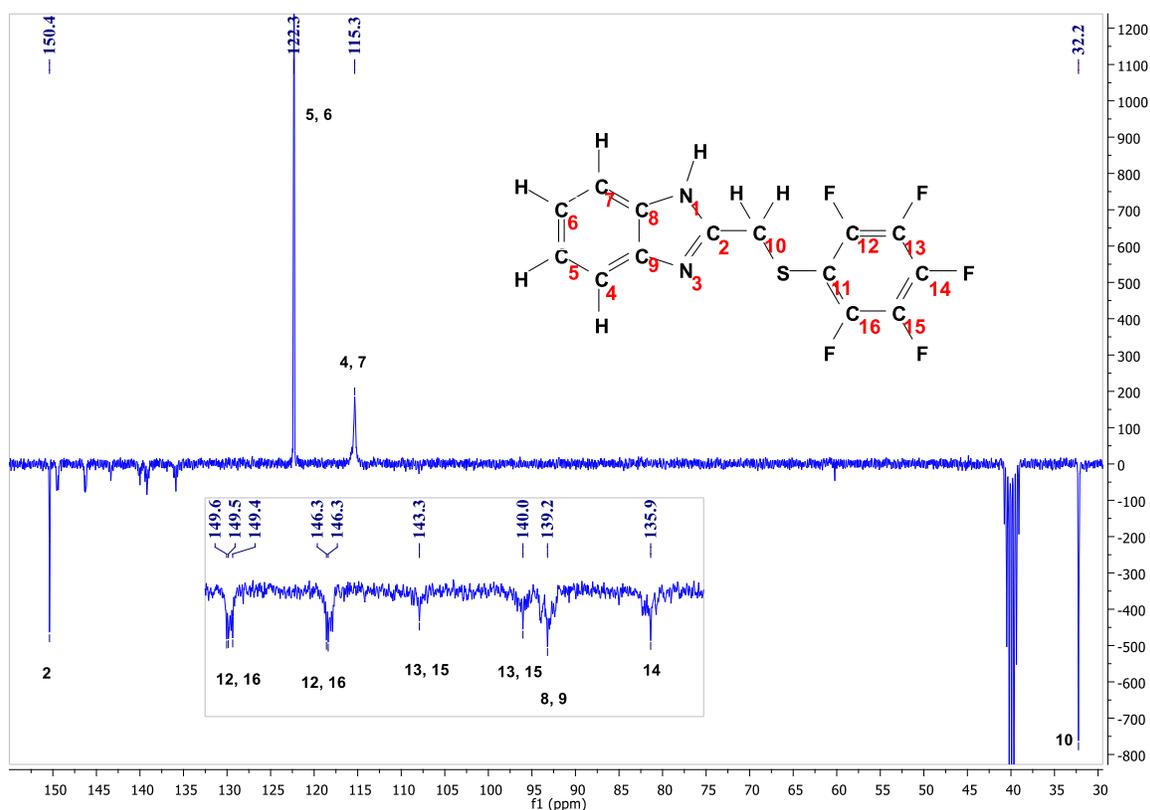


Figura 15. Espectro de RMN de ¹³C [¹H] del *Compuesto 1* con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO-d₆, 75 MHz, 25°C).

Algo que se puede comentar es que las señales de **C8**, **C9** y **C4**, **C7** se ven con una intensidad menor que la señal de **C5**, **C6**, esto se puede deber a que al existir un equilibrio taumérico del protón entre las posiciones 1 y 3, el ambiente químico de estos carbonos cambia rápidamente, lo que genera que la señal sea poco definida y de baja intensidad

Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C

En el espectro en dos dimensiones (**Figura 16**) se puede apreciar una señal que relaciona los protones en $\delta = 4.30$ (**H10** y **H10'**) con la señal del carbono que aparece en $\delta = 32.2$ (**C10**). Otra señal en este espectro indica la existencia de un enlace entre los protones que generan la señal en $\delta = 7.14$ (**H5** y **H6**) y los átomos de carbono que generan la señal en $\delta = 122.33$ (**C5** y **C6**).

Finalmente, una señal nos permitió la asignación de los carbonos en las posiciones seis y siete de la molécula. Esto se realizó con ayuda del espectro de protón, en el cual las señales de los protones **H4** y **H7** aparecen en $\delta = 7.47$, al igual que en la traza vertical (RMN ^1H) del espectro de correlación que se presentan en la **Figura 16**. Al observar que esta señal correspondía con una en la traza horizontal (RMN ^{13}C), se pudo determinar que los carbonos **C4** y **C7** son los que generan la señal en $\delta = 115.31$.

Esto es congruente con las asignaciones realizadas en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$.

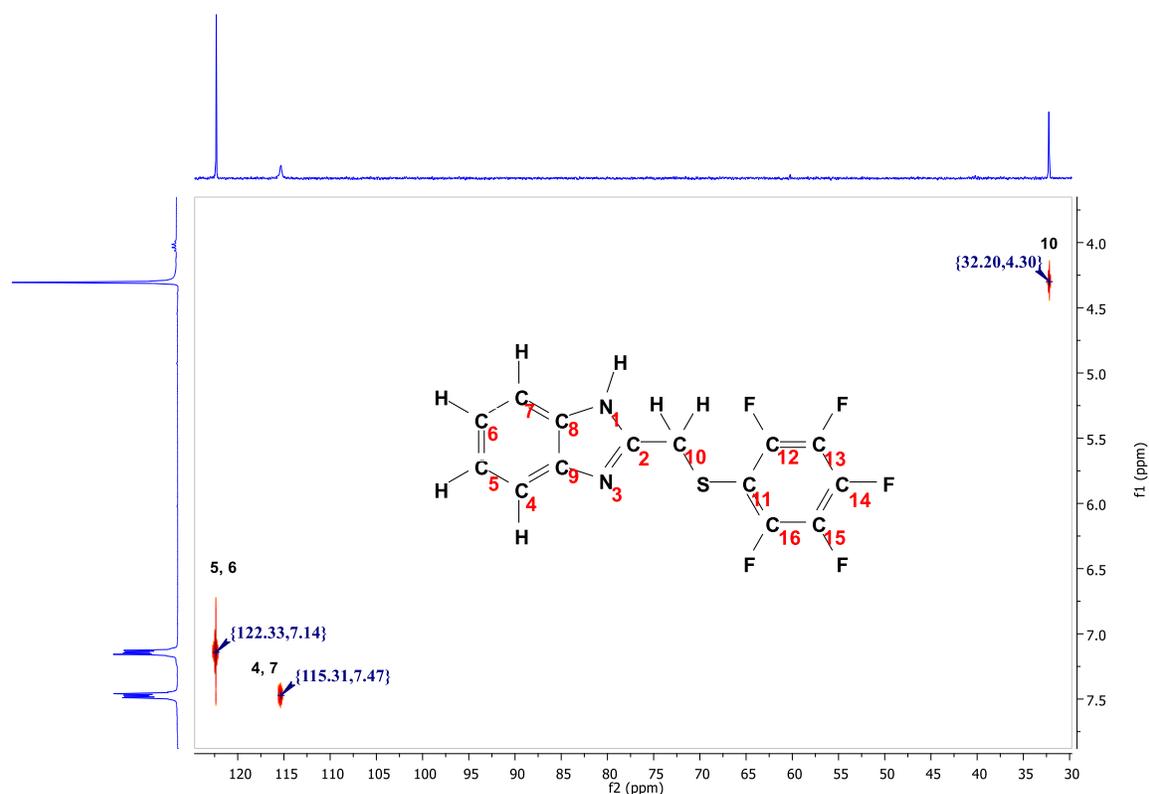


Figura 16. Experimento HETCOR de correlación de ^1H - ^{13}C del *Compuesto 1*.

Espectrometría de masas

En el espectro de masas (**Figura 17**) se puede observar una señal en $m/z = 330$, que corresponde al ion molecular esperado y que concuerda con el peso esperado de nuestro producto, lo cual indica la presencia del mismo. En $m/z = 131$ se observan el pico base, que corresponde al peso del *2-metilbencimidazol* y en $m/z = 199$ se encuentra una señal que corresponde al fragmento SC_6F_5 .

Sobre el peso del ion molecular se pueden observar una serie de señales que no corresponden al producto, o a impurezas del proceso de obtención del producto.

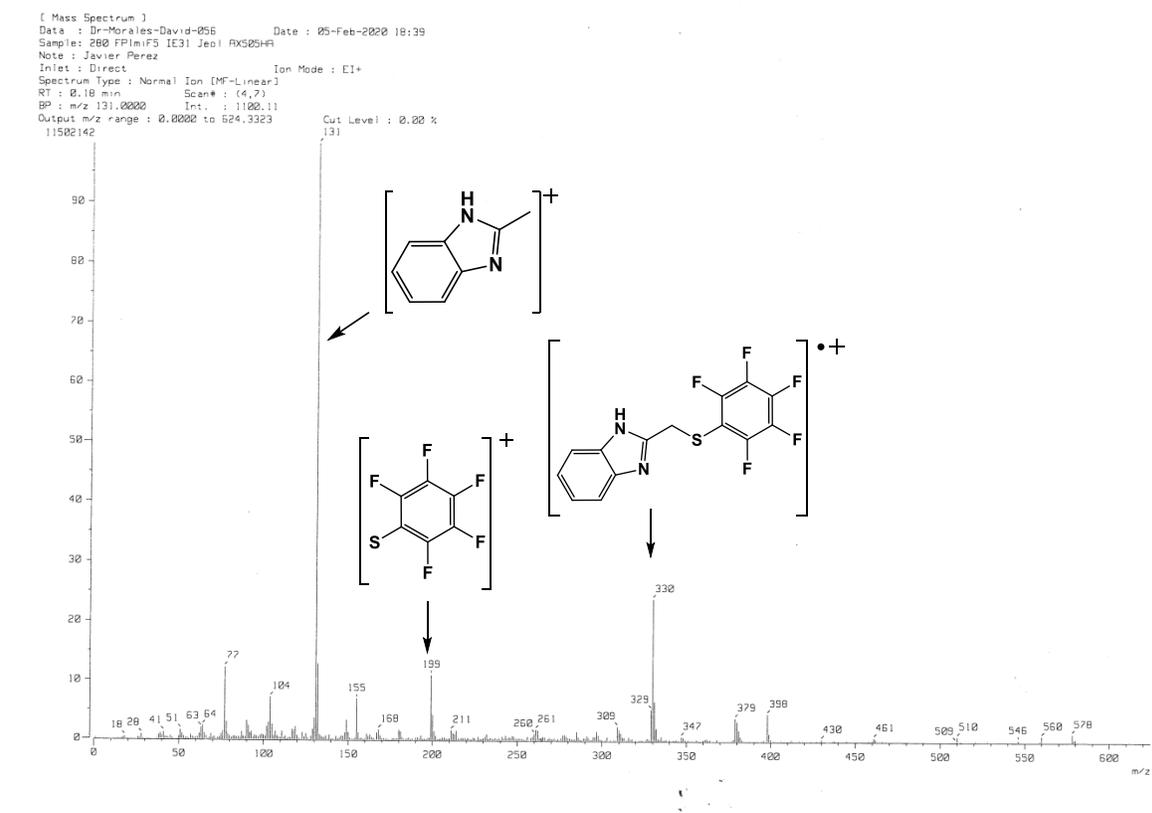
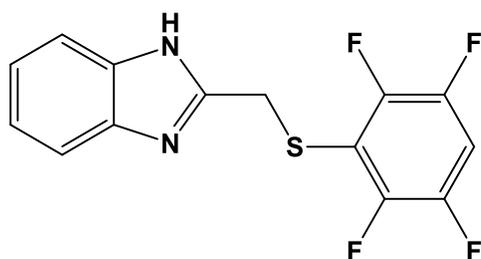


Figura 17. Espectro de masas de IE del *Compuesto 1*.

2.1.2 Compuesto 2



RMN ^1H

En el espectro de RMN de ^1H del **Compuesto 2** (**Figura 18**) podemos observar una similitud con el espectro del **Compuesto 1**, dado que se pueden observar las señales que corresponden a los protones aromáticos **H4** y **H7** en $\delta \approx 7.51$, y en $\delta \approx 7.18$ la señal de **H5** y **H6**. Las multiplicidades que se observan para estas señales se deben a los mismos acoplamientos que se observan en el **Compuesto 1**.

Los protones del grupo CH_2 (**10** y **10'**), en $\delta = 4.40$, ligeramente a campo más bajo que en el **Compuesto 1** ($\delta = 4.30$ para **H10** y **H10'**).

El cambio más significativo de este espectro es la aparición de una señal múltiple en $\delta = 7.98$ que es generada por el protón en la posición *para* del grupo bencientolato fluorado (**H14**). La multiplicidad se debe al acoplamiento con los átomos de flúor cercanos a dicho protón. Las constantes de acoplamiento encontradas experimentalmente son $^3J_{\text{HF}} = 9 \text{ Hz}$ y $^4J_{\text{HF}} = 6 \text{ Hz}$ (reportadas: $^3J_{\text{HF}} = 8.9 \text{ Hz}$ y $^4J_{\text{HF}} = 5.7 \text{ Hz}$).

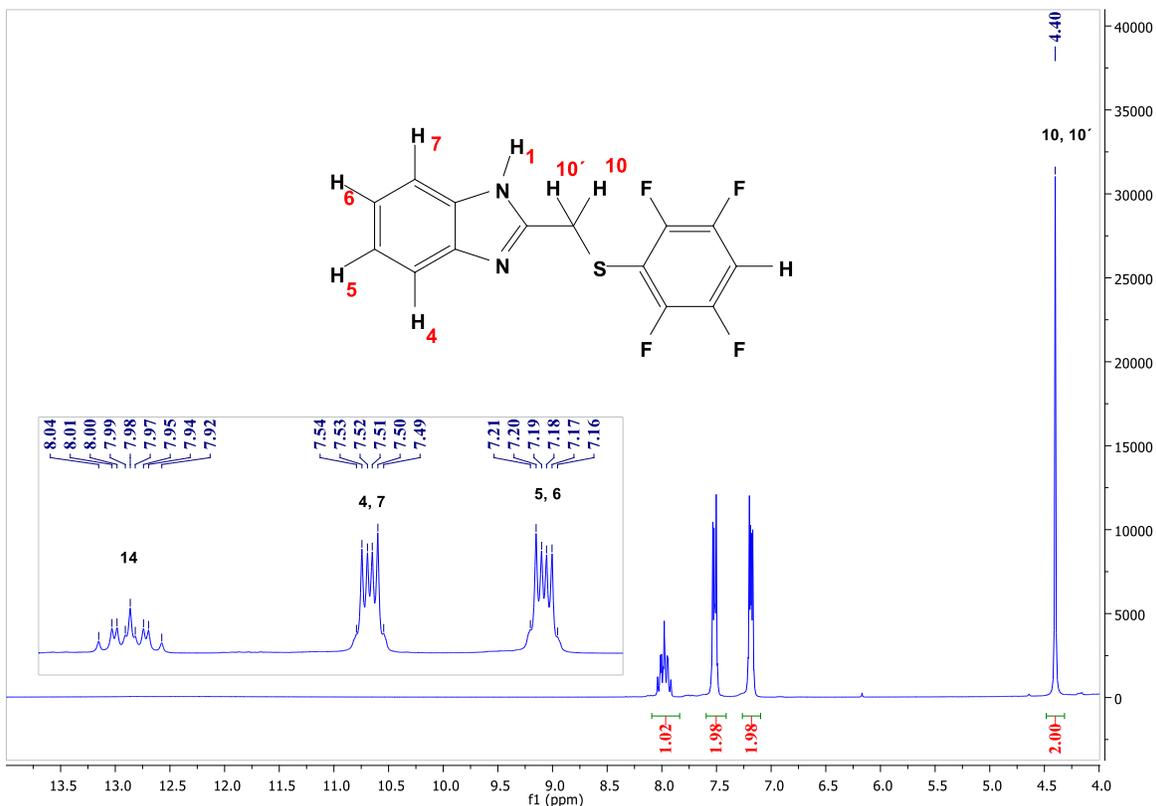


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 2* (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).

RMN ^{19}F

En el espectro (**Figura 19**) se pueden apreciar dos grupos de señales, correspondientes a los dos tipos de flúor que son magnética y químicamente diferentes en la molécula, las señales de los átomos de flúor **F1** y **F5** aparecen como una señal cuádruple en $\delta \approx -133.67$, mientras que los átomos en las posiciones **F2** y **F4** aparecen, también como una señal cuádruple en $\delta \approx -138.60$; se puede notar la multiplicidad de las señales que es característica del acoplamiento flúor-flúor a 3 y 5 enlaces de distancia ($^3J_{\text{FF}} = -20.9 \text{ Hz}$; $^5J_{\text{FF}} = 8.6 \text{ Hz}$).

En el espectro se pueden ver también, las señales provenientes de la materia prima, ambas situadas a campo más bajo que las señales que corresponden a nuestro producto.

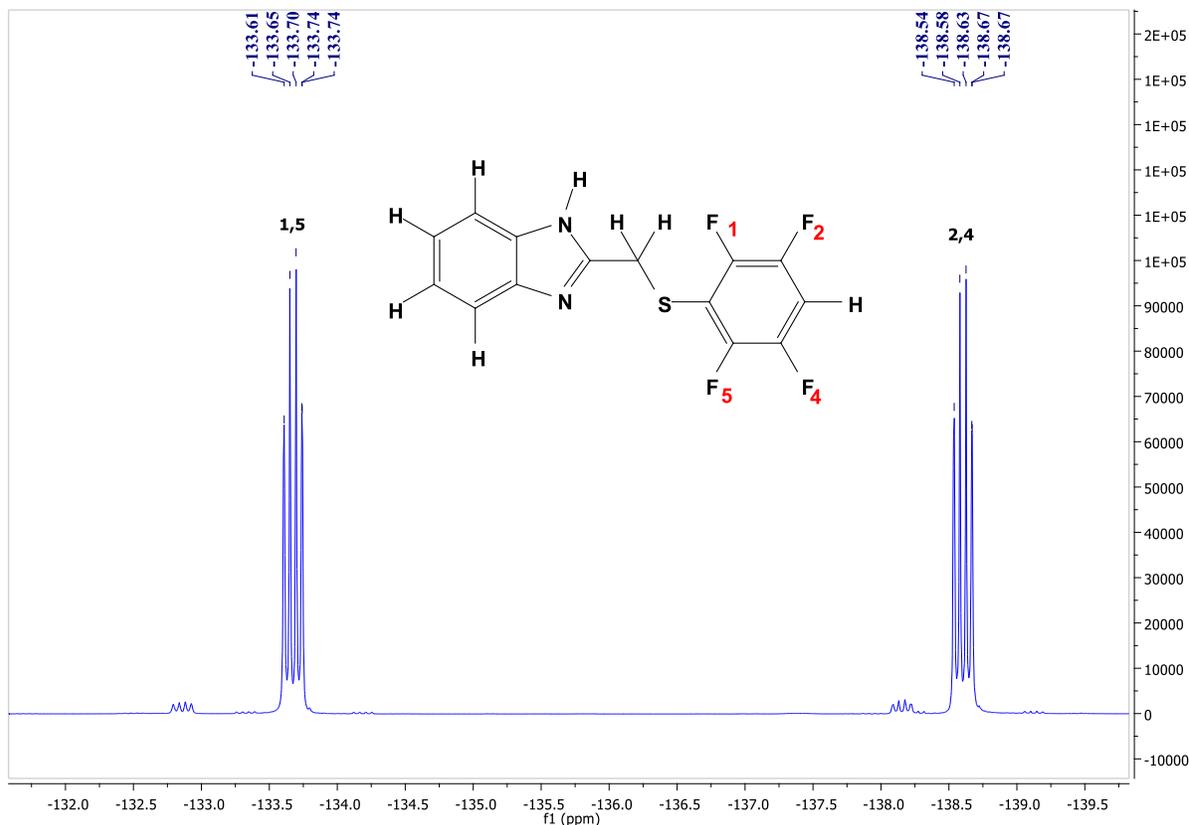


Figura 19. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 2* (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C).

RMN ^{13}C [^1H]

En el espectro (**Figura 20**) se puede observar una señal en $\delta = 32.0$ que corresponde al carbono del grupo CH_2 que hay en la molécula (**C10**). También se observa una señal en $\delta = 122.3$, la cual por el valor de desplazamiento químico en el que aparece se puede atribuir a los carbonos **C5** y **C6** de la molécula de bencimidazol.

Se puede apreciar una señal en $\delta = 108.4$, la cual es un triplete y que es asignada al carbono **C14** en la posición *para* del grupo bencilolato fluorado; la multiplicidad se debe al acoplamiento C-F a tres enlaces de distancia ($^3J_{\text{FC}} = 21$ Hz).

En el espectro nos es posible observar cuatro señales de baja intensidad en forma de multipletes en la región de $\delta = 143$ a $\delta = 150$. Estas señales corresponden a los átomos de carbono unidos al halógeno. Los pares de señales fueron asignados en base al

desplazamiento químico calculado; y además a la forma del multiplete que presentan. En la **Figura 21** se puede ver con mayor detalle la forma de las señales.

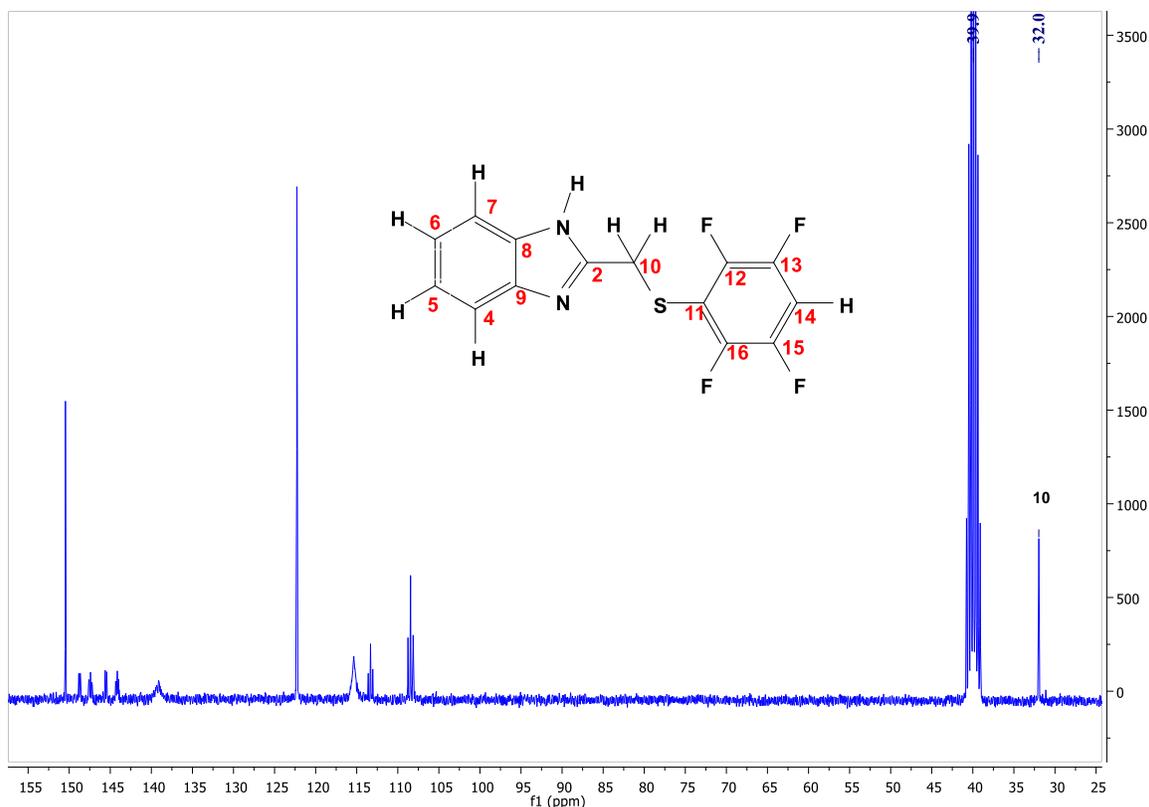


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 2* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

En la ampliación del espectro (**Figura 21**) se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos **C8** y **C9** en $\delta = 139.1$. De la misma forma que en el la materia prima y en el **Compuesto 1**, se puede ver una señal cercana a $\delta = 150$ (en este caso $\delta = 150.5$) la cual corresponde al **C2** de la molécula.

Por otro lado se observa una señal en $\delta = 115.4$ la cual proviene de los átomos **C4** y **C7**. La forma y la intensidad al igual que para el **Compuesto 1** se debe a la tautomería 1,3 del bencimidazol.

Finalmente se observa una señal en $\delta = 113.3$, la cual fue asignada al **C11**, esta señal en el experimento DEPTQ muestra que proviene de un carbono cuaternario, y la multiplicidad se debe al acoplamiento C-F a tres enlaces de distancia ($^3J_{\text{FC}} = 21$ Hz).

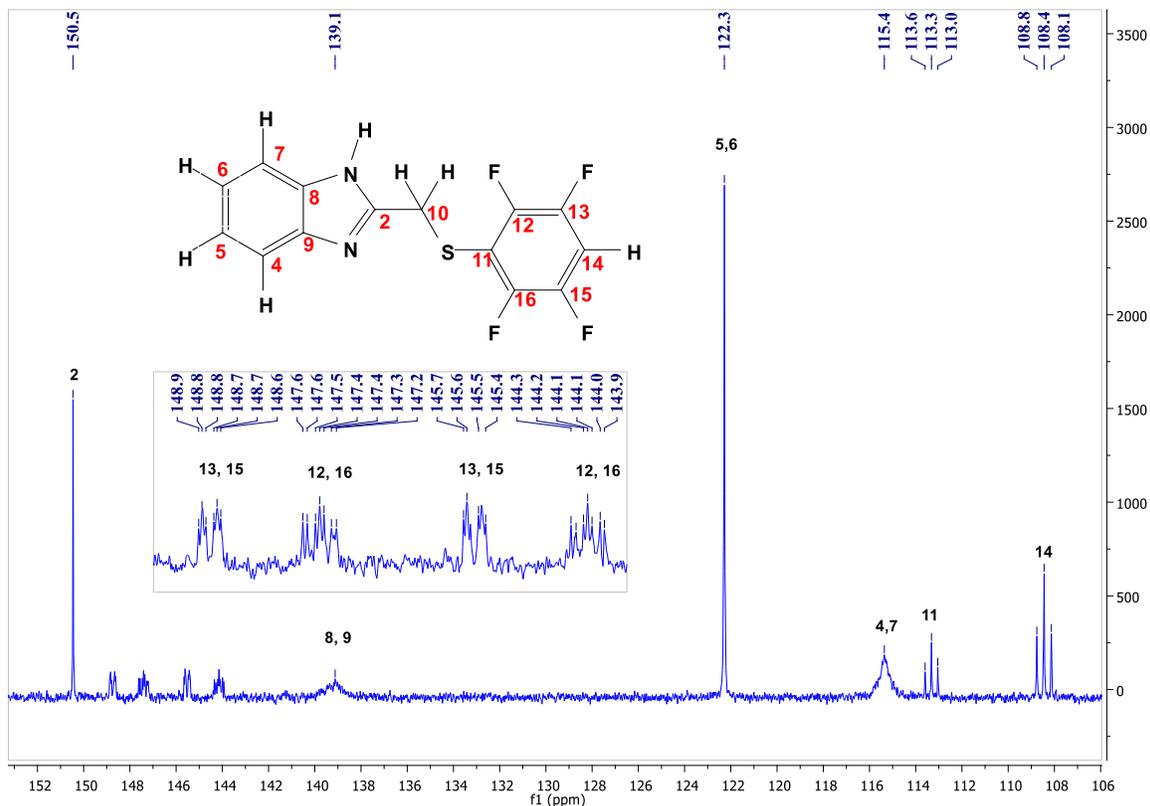


Figura 21. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 2* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

El espectro de ^{13}C [^1H] con la secuencia de pulsos DEPTQ nos permitió confirmar que la asignación realizada a los carbonos cuaternarios es congruente. Se puede apreciar que las señales correspondientes a los carbonos unidos a flúors, la señal del **C2** y del **C11** aparecen hacia abajo.

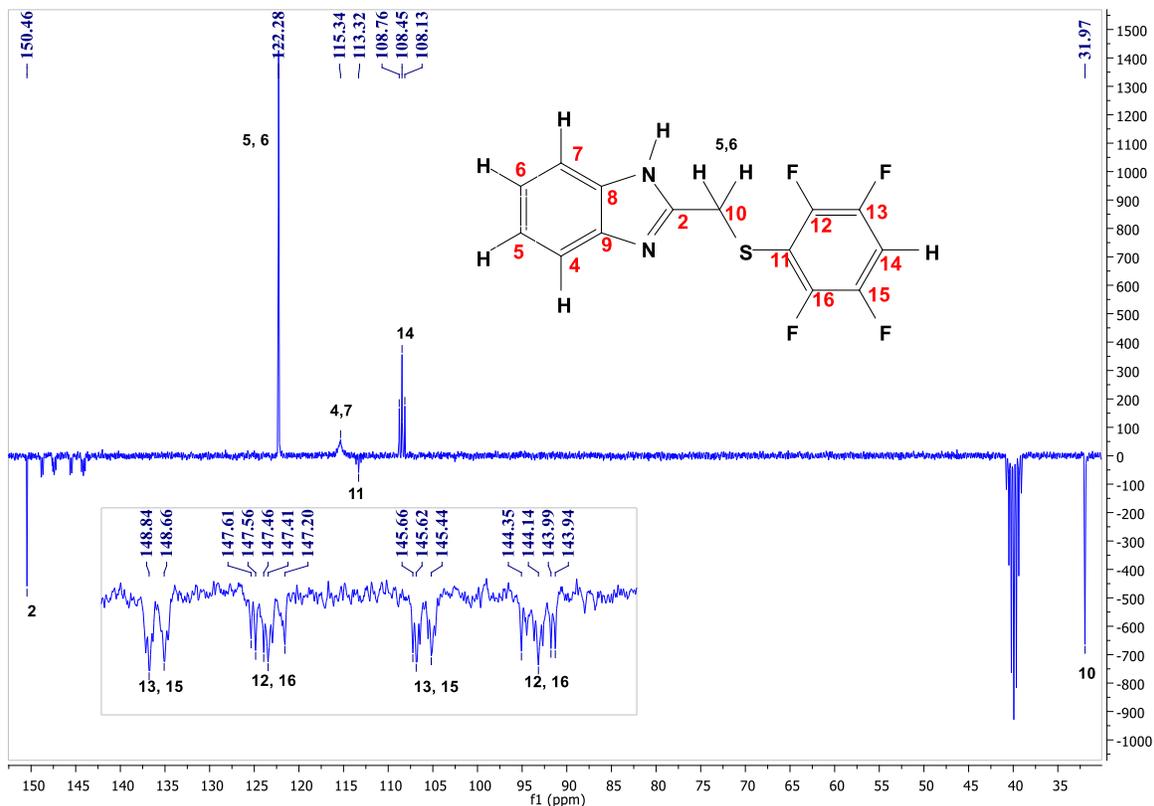


Figura 22 Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 2* con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C

El experimento de correlación se pueden ver cuatro señales, de las cuales tres provienen de la parte aromática de la molécula y una de la zona alifática.

La señal que relaciona $\delta = 31.9$ en la traza horizontal (^{13}C) con $\delta = 4.34$ de la traza vertical (^1H), la cual indica la interacción entre los átomos **C10** y **H10** de la molécula.

La señal en $\delta = 7.13$ (traza vertical) se relaciona con la señal que aparece en $\delta = 122.2$ (traza horizontal). Esa señal corresponde a los carbonos y protones localizados en las posiciones cinco y seis de la molécula. La señal que relacionan a $\delta = 7.46$ y $\delta = 115.3$ corresponde a los carbonos y protones en la posiciones 4 y 7.

La última señal relaciona el multiplete del espectro de ^{13}C con la señal múltiple del espectro de ^1H ($\delta = 108.4$ y $\delta = 7.92$), las cuales corresponden a los átomos **14C** y **14H**. Esta señal

nos permitió corroborar que la asignación del multiplete que aparecen en el espectro de ^{13}C [^1H] fue correcta.

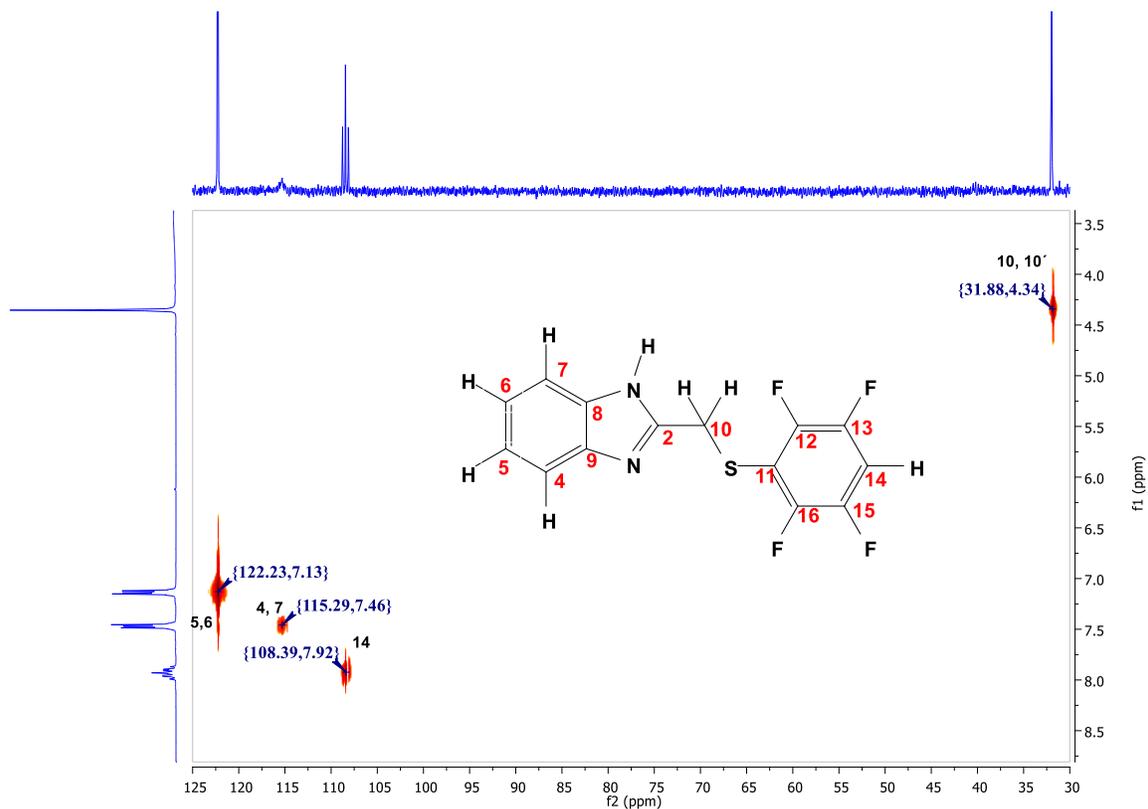


Figura 23. Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del *Compuesto 2*.

Espectrometría de masas

En el espectro de masas (**Figura 24**) se aprecia una señal en $m/z = 312$ que corresponde al ion molecular, dicho peso coincide con el de nuestra molécula. Además se ve la señal del fragmento *2-metilbencimidazol* que está localizado en $m/z = 131$ y una señal en $m/z = 181$ que corresponde al fragmento $\text{SC}_6\text{F}_4\text{H}$. Estas señales nos indican la presencia de nuestro compuesto.

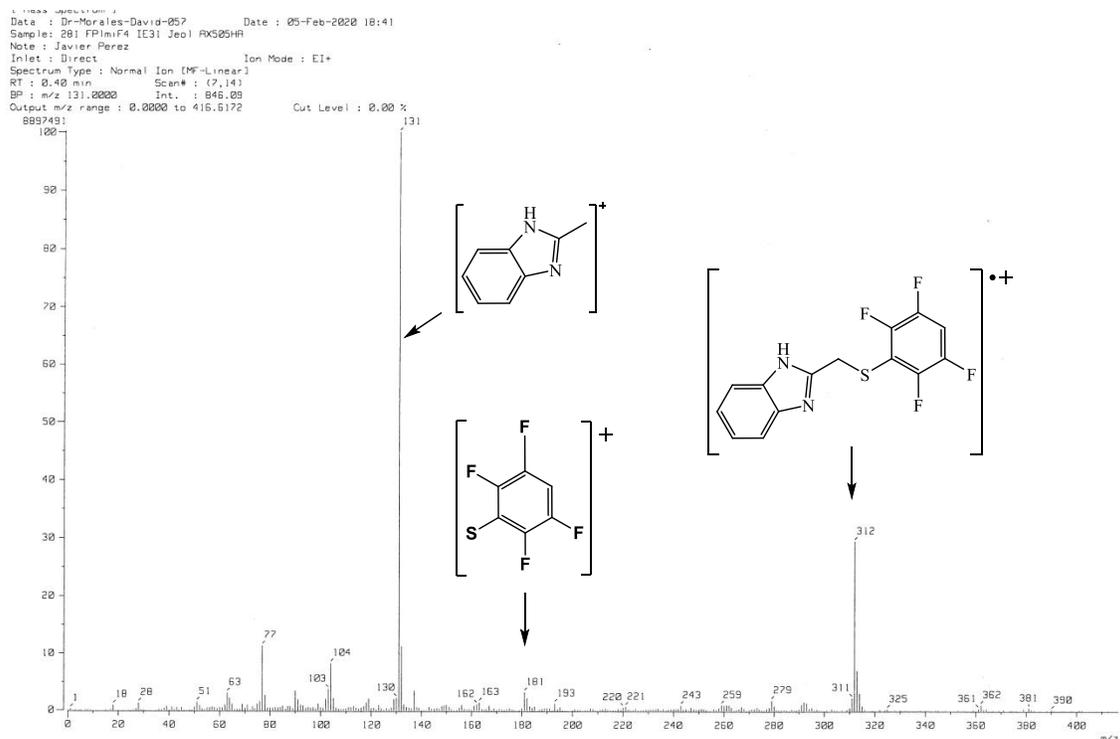
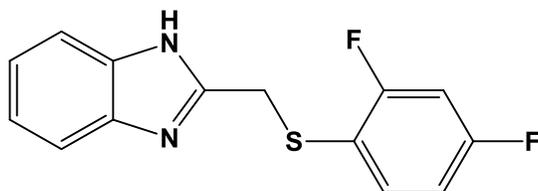


Figura 24. Espectro de masas de IE del *Compuesto 2*.

2.1.3 *Compuesto 3*



Compuesto 3

RMN ¹H

En este espectro (**Figura 25**) se puede observar las siguiente señales: singulete en $\delta = 4.39$ (H10 y H10'), multipletes en $\delta \approx 7.49$ (H4 y H7) y $\delta \approx 7.15$ (H5 y H6). Estas señales son similares a las que se presentan en los compuestos anteriores.

Tres grupos de señales aparecen en el espectro en la región de aromáticos, estas señales no se presentan en los espectros anteriores y esto se debe a que en el **Compuesto 3**, existen protones en las posiciones 13, 15 y 16 de la molécula.

La señal que aparece en $\delta = 7.30$ corresponde al protón **H13** del anillo fluorado; la multiplicidad indica un acoplamiento a dos átomos de flúor a tres enlaces de distancia y a un átomo de hidrógeno a cinco enlaces (${}^3J_{\text{FH}} = 8.9$ Hz y ${}^5J_{\text{FH}} = 8.9$ Hz).

La señal en $\delta = 7.06$ corresponde al protón **H15**, esta asignación se realizó en base a su desplazamiento calculado y a que su multiplicidad indica el acoplamiento con un átomo de flúor a tres enlaces de distancia (${}^3J_{\text{FH}} = 8.9$ Hz), a un átomo de hidrógeno a tres enlaces y con otro a cuatro enlaces (${}^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz y ${}^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz).

Finalmente la señal en $\delta = 7.57$ ppm que corresponde al átomo de hidrógeno **H16**, el cual está acoplado a dos átomos de flúor a 4 enlaces de distancia y a un átomo de hidrógeno a 3 enlaces de distancia (${}^4J_{\text{FH}} = 5.7$ Hz y ${}^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz).

No se puede apreciar la señal proveniente del H1, por los mismos motivos que en los espectros anteriores.

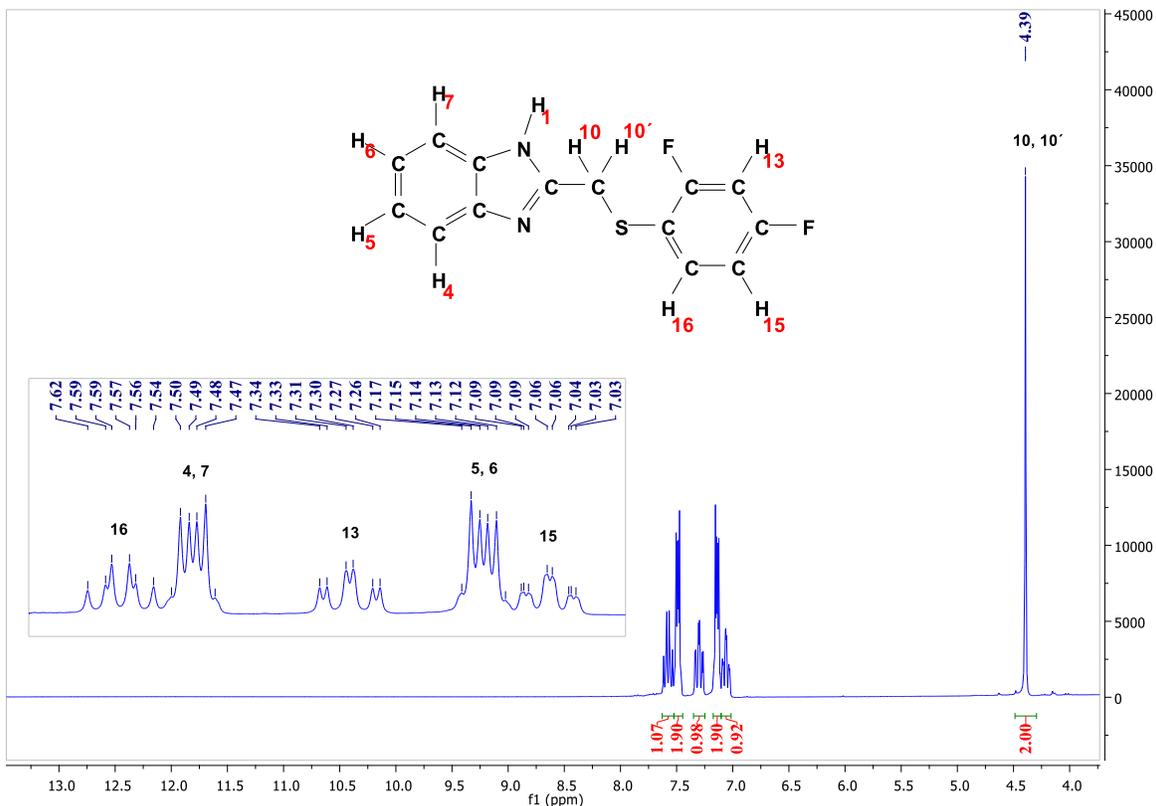


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 3* (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).

RMN ^{19}F

El espectro de RMN de ^{19}F se puede apreciar dos señales de tipo doble en $\delta \approx -105.18$ para **F1** y en $\delta \approx -110.70$ para el **F3**.

Se observa que las señales tienen una constante de acoplamiento $J \approx 9$ Hz, esto es debido al acoplamiento F-F a 4 enlaces de distancia ($^4J_{\text{FF}} = 6.5\text{Hz}$).

RMN ^{13}C [^1H]

Debido al número de señales que se presentan a campo bajo en el espectro, se dividió en dos partes. En la primera mitad del espectro (**Figura 26**) se puede ver la señal del carbono **C10** del grupo CH_2 en $\delta = 31.2$.

La segunda parte del espectro (**Figura 27**) muestra la región comprendida entre $\delta = 102$ a $\delta = 167$ y en él se pueden apreciar varias señales que corresponden a los átomos de carbono con ambiente químico y magnético diferente que se presentan en la molécula. Además se pueden apreciar señales que tienen multiplicidad las cuales provienen de átomos de carbono que se acoplan con ^{19}F .

Haciendo una comparación con los compuestos ya analizados, podemos distinguir 3 señales que pertenecen al bencimidazol, estas señales aparecen en $\delta = 151.1$ (**C2**), $\delta = 122.2$ (**C4** y **C7**), $\delta = 139.1$ (**C8** y **C9**) y $\delta = 115.3$ (**C5** y **C6**).

La señal en $\delta = 104.48$ corresponde al carbono **C13**, la señal se presenta como un triplete que indica el acoplamiento con dos átomos de flúor a 3 enlaces de distancia ($^3J_{\text{FC}} = 21$ Hz), de forma similar a lo que sucede con el carbono **C14** del **Compuesto 2** (t , $\delta = 108.44$).

Se pueden observar dos señales que aparecen cercanas la una a la otra y con una J similar entre ellas, dichas señales se localizan en $\delta = 112.7$ ($J = 22.5$ Hz) y en $\delta = 117.9$ ($J = 15$ Hz), lo cual puede indicarnos que se tratan de átomos de carbono con el mismo tipo de acoplamiento. Con ayuda del espectro de correlación $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (**Figura 30**) se pudo determinar cuáles son los carbonos de carbono que se observan; en dicho espectro se nota que el carbono en $\delta = 112.7$ está relacionado a un protón, con lo cual se asume que este átomo es el carbono **C15**. Además la multiplicidad presentada se debe al acoplamiento a dos y cuatro enlaces de distancia del flúor ($^2J_{\text{CF}} = 21$ Hz y $^4J_{\text{CF}} = 3.2$ Hz).

De esta manera podemos decir que la señal en $\delta = 117.9$ corresponde al carbono **C11** de la molécula, ya que presenta los mismos acoplamientos que **C15**, pero no está relacionado con ningún protón.

Otra señal que puede ser identificada con ayuda del espectro de correlación es la que aparece en $\delta = 133.9$, la cual también muestra que esté carbono está unido a un átomo de hidrógeno, además de que la multiplicidad que presenta se debe al acoplamiento con dos átomos de flúor a tres enlaces de distancia ($^3J_{\text{CF}} = 7.8$ Hz); por lo que se puede asignar dicha señal al **C16**.

En la **Figura 27** se observan dos grupos de señales “doble de dobles” las cuales pueden ser atribuidas a los carbonos unidos a los átomos de flúor. Sin embargo para decidir cuales señales provienen del mismo carbono se hizo una comparación con el espectro de RMN ^{13}C del **Compuesto 5**, en el cual se puede observar una señal con una $J = 240.8$ Hz, la cual corresponde al acoplamiento C-F a un enlace de distancia ($^1J_{\text{CF}} = 245.1$ Hz).

Esta constante es similar a la que se puede calcular entre $\delta = 158.9$ y $\delta = 162.1$ ($J = 240.0$ Hz), y entre $\delta = 163.3$ y $\delta = 160.0$ ($J = 247.5$ Hz). Con base en esto y en el desplazamiento químico calculado se puede asignar la señal en $\delta = 160.6$ al **C12** y la señal en $\delta = 161.6$ al **C14**.

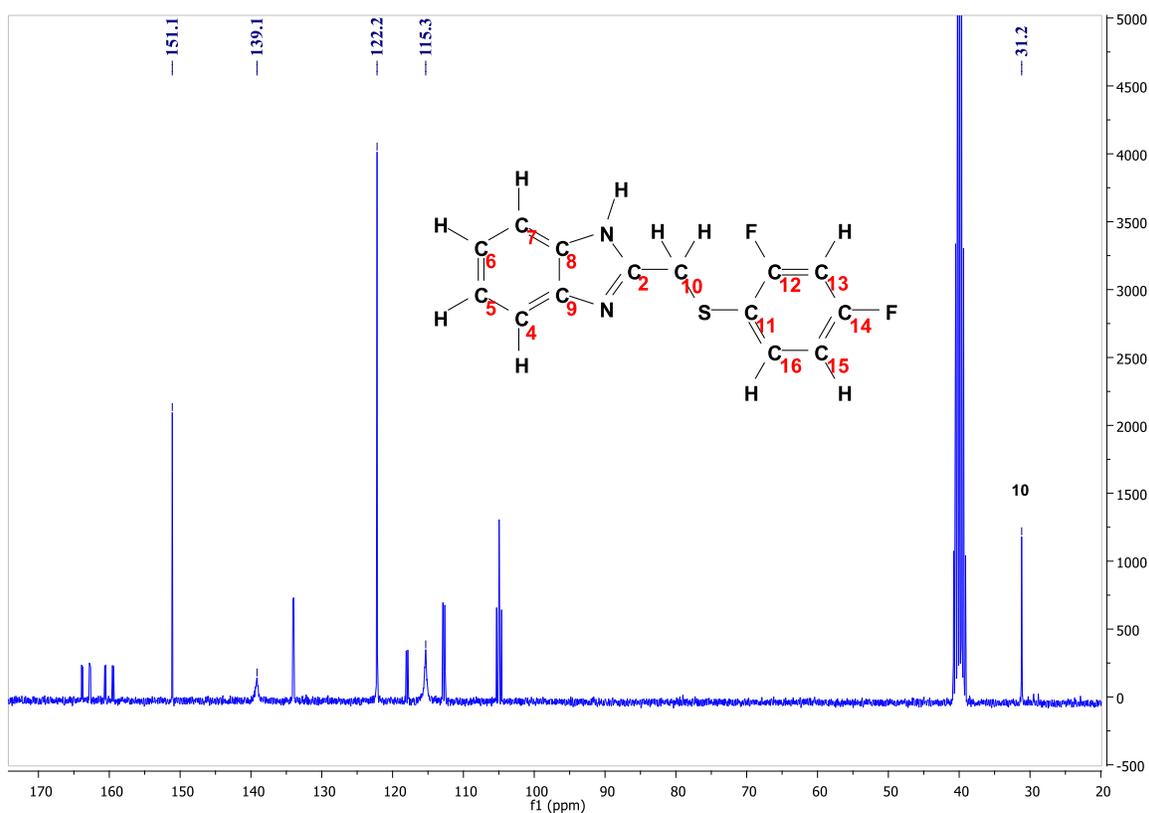


Figura 26. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 3* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

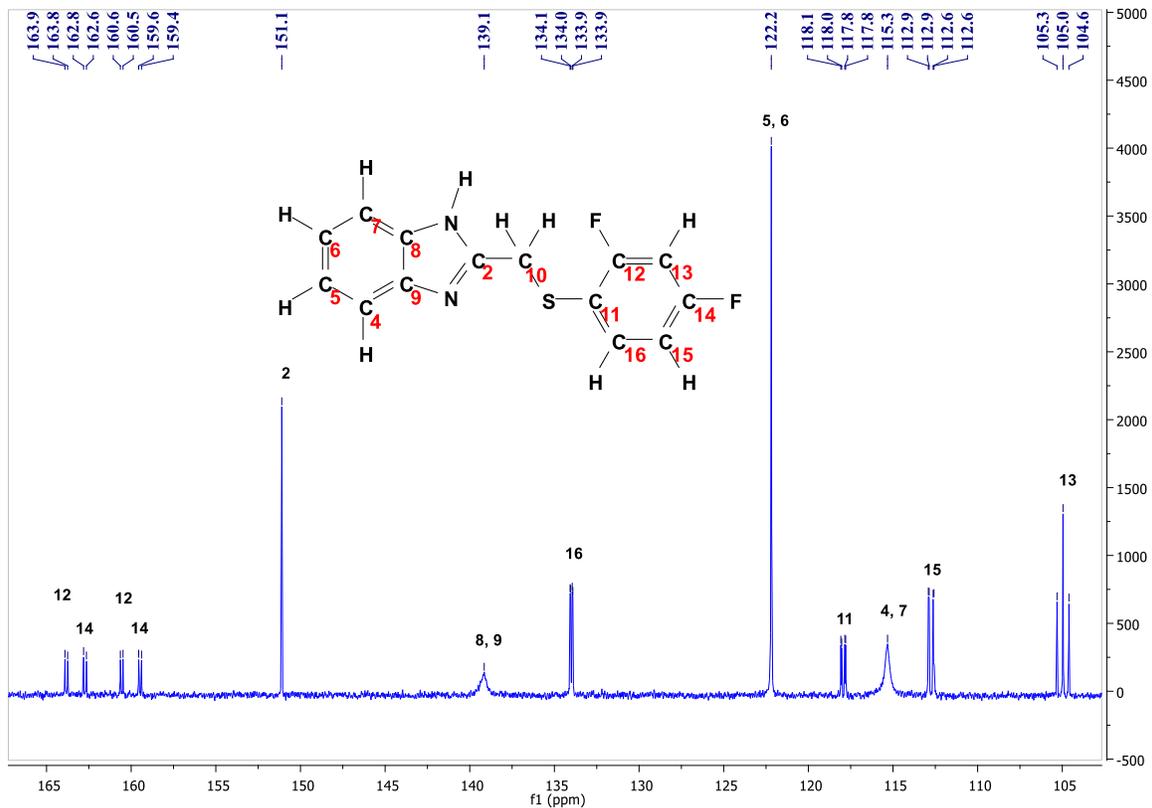


Figura 27. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 3* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

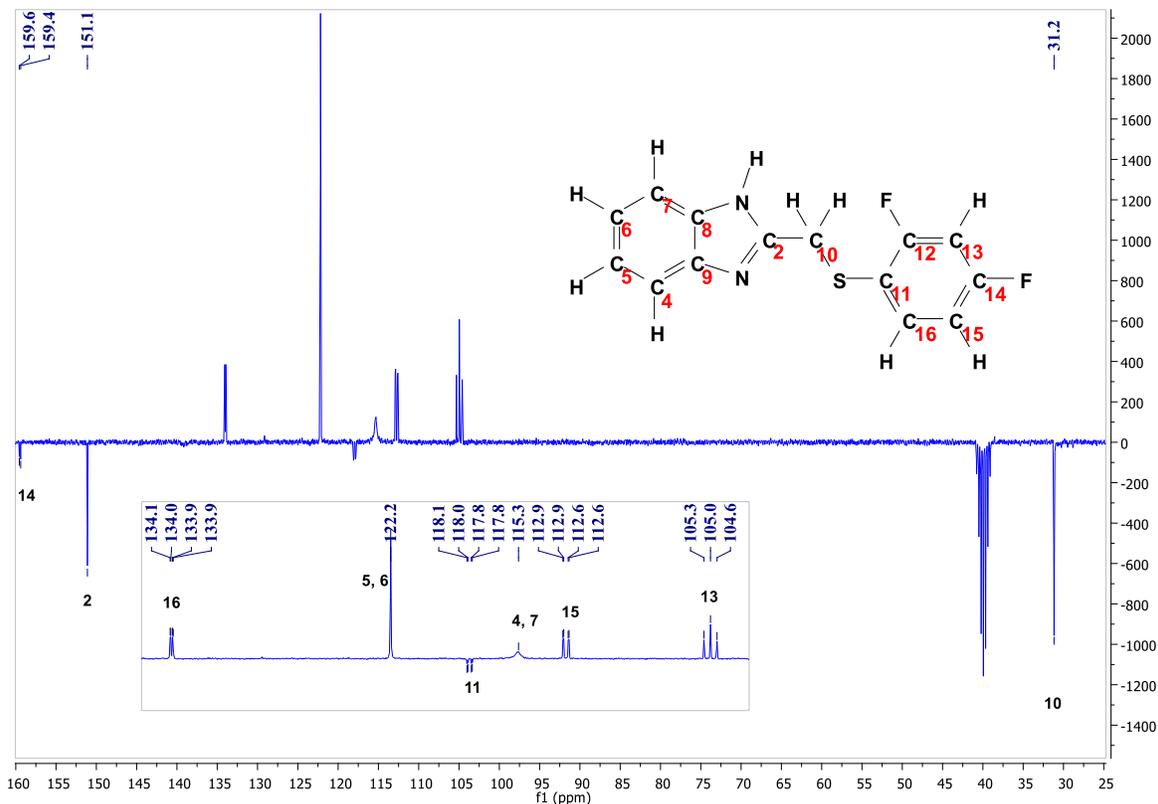


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 3* con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C

El espectro de correlación mostrado abajo (**Figura 29**) muestra las relaciones existentes entre los espectros de ^1H y ^{13}C del **Compuesto 3**. En el área de alifáticos tanto del espectro de protón como en el de carbono, aparecen dos señales, una debida al disolvente y otra que es generada por el grupo CH_2 dentro de la molécula (**C10**).

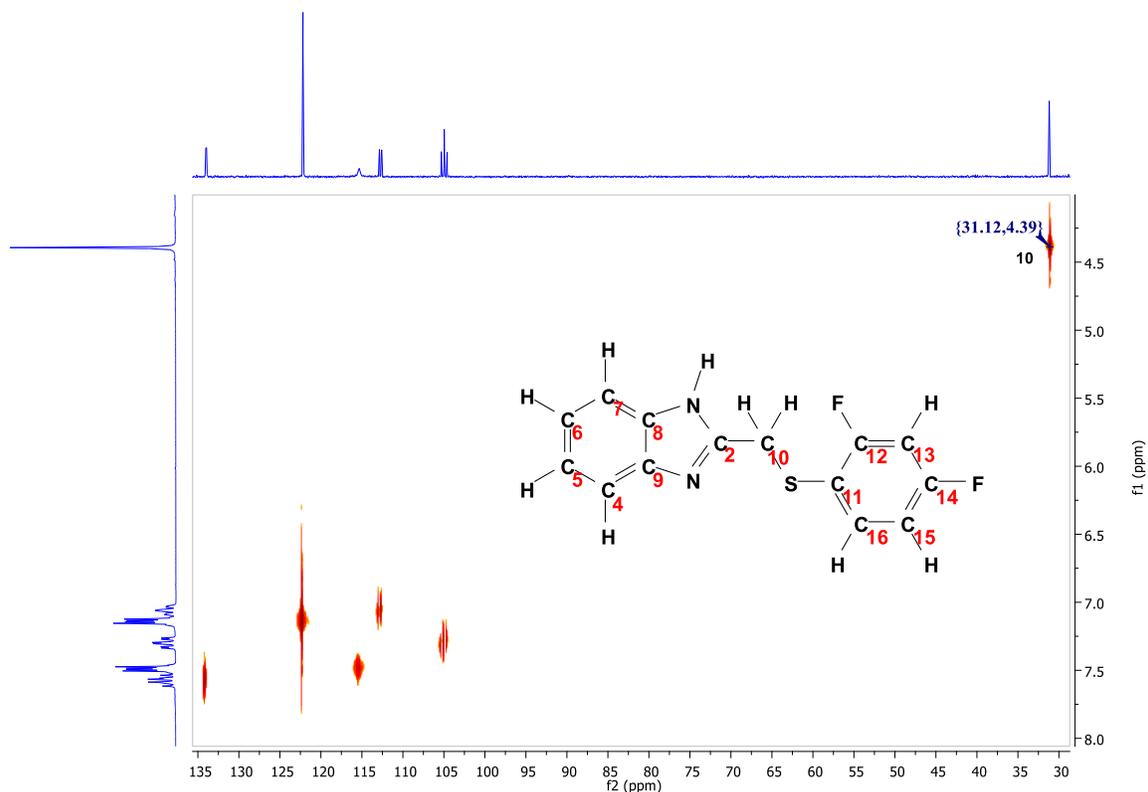


Figura 29. Experimento de HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del *Compuesto 3*.

En la ampliación mostrada en la **Figura 30** se pueden observar con mayor detalle las señales que relacionan los átomos de carbono con los átomos de hidrógeno de la región aromática de ambos espectros, se puede ver como la señal del espectro de ^{13}C localizada en $\delta = 112.7$ está relacionada con la señal de ^1H en $\delta = 7.06$. Esta señal fue usada para identificar el carbono **C15** en el espectro de carbono anterior (**Figura 23**).

También se aprecian las señales que corresponden a los carbonos y protones del anillo de bencimidazol, los átomos en posiciones **4** y **7** aparecen en $\delta = 115.3$, $\delta = 7.48$, mientras que para las posiciones **5** y **6** aparece una señal en $\delta = 122.2$, $\delta = 7.14$. Las señales restantes corresponden a las interacciones que se presentan entre los carbonos y protones del anillo fluorado, y son congruentes con la asignación que se realizaron de forma independiente para los espectros de RMN ^{13}C [^1H] y RMN ^1H .

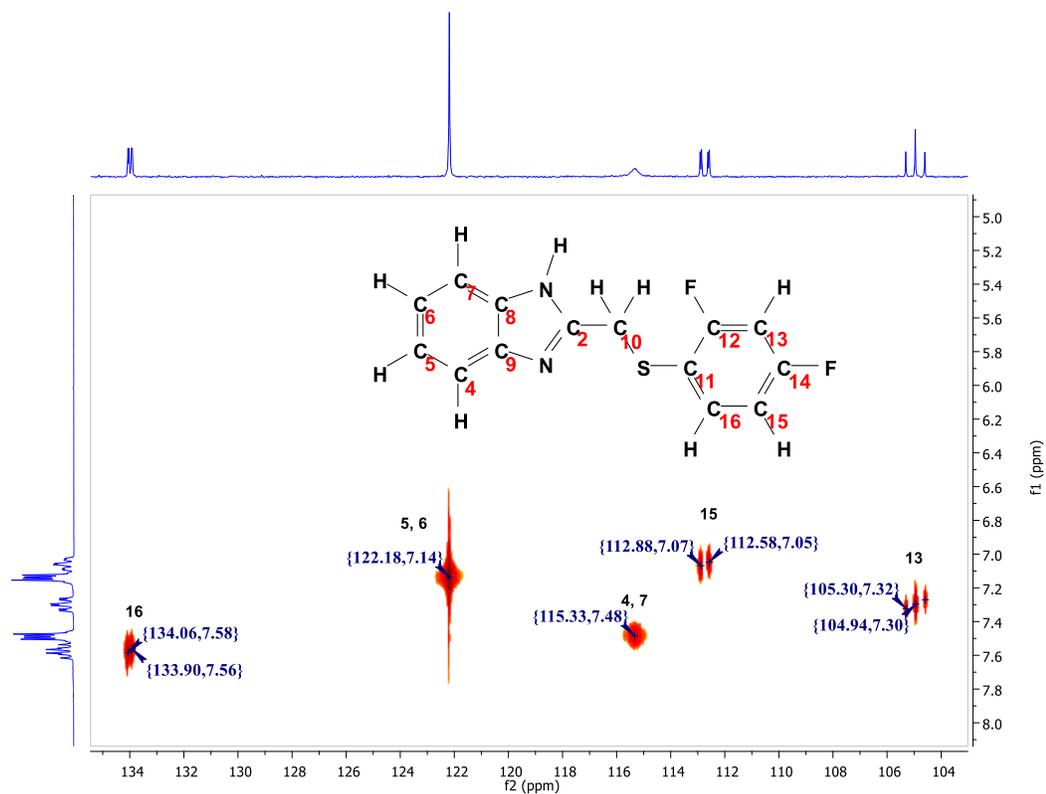


Figura 30. Ampliación del experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del *Compuesto 3*.

Espectrometría de masas

El espectro de masas muestra un pico en $m/z = 276$, este pico y corresponde al peso esperado del **Compuesto 3**. También es posible observar un pico en $m/z = 131$ (2-*metilbencimidazol*), junto con un pico en $m/z = 145$, el cual corresponde al fragmento $\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2$. Estas señales nos indican la existencia de nuestro producto.

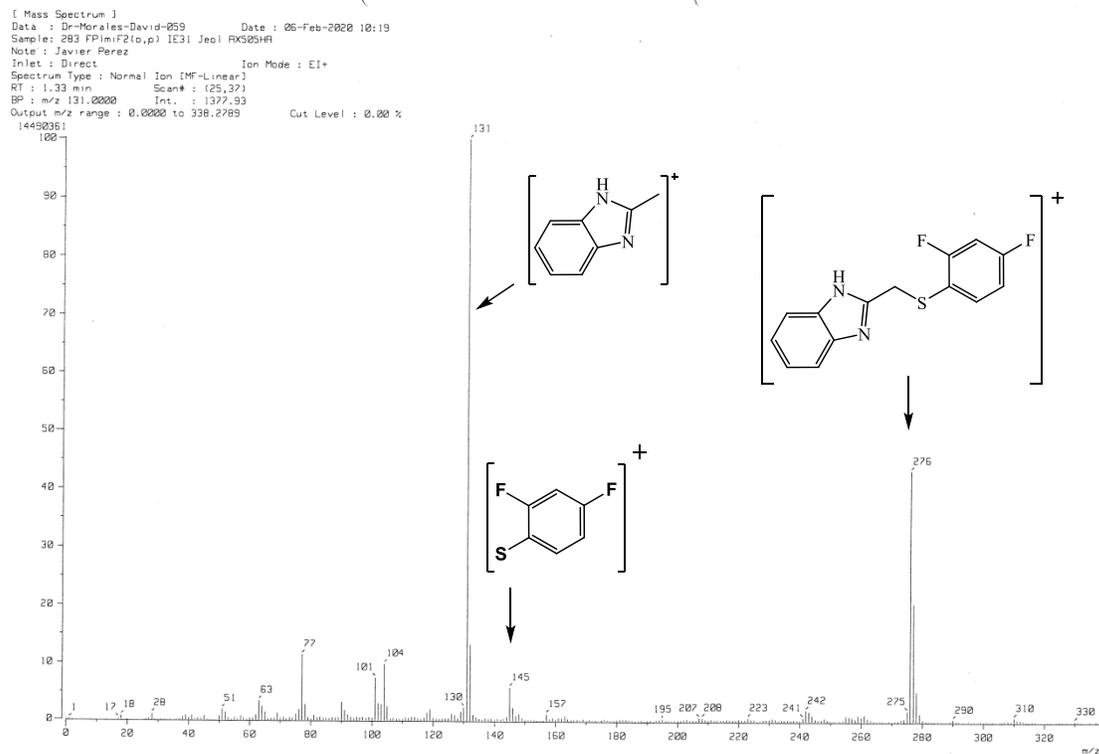
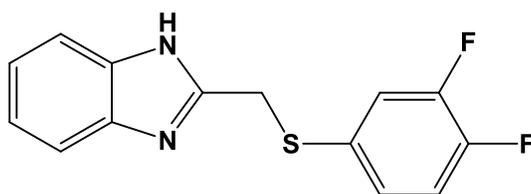


Figura 31. Espectro de masas de IE del *Compuesto 3*.

2.1.4 *Compuesto 4*



Compuesto 4

RMN ¹H

En el espectro se puede ver un grupo de señales en la región de aromáticos que corresponden a los protones provenientes de la molécula de bencimidazol en $\delta = 6.90$ (**H5** y **H6**) y en $\delta = 7.28$ (**H4** y **H7**). La multiplicidad que presenta producto del acoplamiento

entre los átomos de hidrógeno, como se explicó para el **Compuesto 5**. También se observa una señal en $\delta = 4.24$ que corresponde a los protones del grupo CH_2 (**H10** y **H10'**).

Las señales restantes se pueden asignar en base a su desplazamiento calculado y a la multiplicidad que presentan. De esta manera la señal en $\delta = 7.01$ corresponde al protón **H16**. El cuadruplete que se localiza en $\delta = 7.12$ corresponde al protón **H15** del anillo fluorado, la multiplicidad indica un acoplamiento con un protón a tres enlaces de distancia y con un flúor también a tres enlaces de distancia (${}^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ y ${}^3J_{\text{FH}} = 8.9 \text{ Hz}$)

La última señal, que aparecen en $\delta = 7.35$ corresponde al hidrógeno **H12** y se presenta como un multiplete. Esto es debido al acoplamiento con dos átomos de flúor a tres y cuatro enlaces de distancia (${}^3J_{\text{FH}} = 8.9 \text{ Hz}$ y ${}^4J_{\text{FH}} = 5.7 \text{ Hz}$) y a un protón a cuatro enlaces de distancia (${}^4J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$).

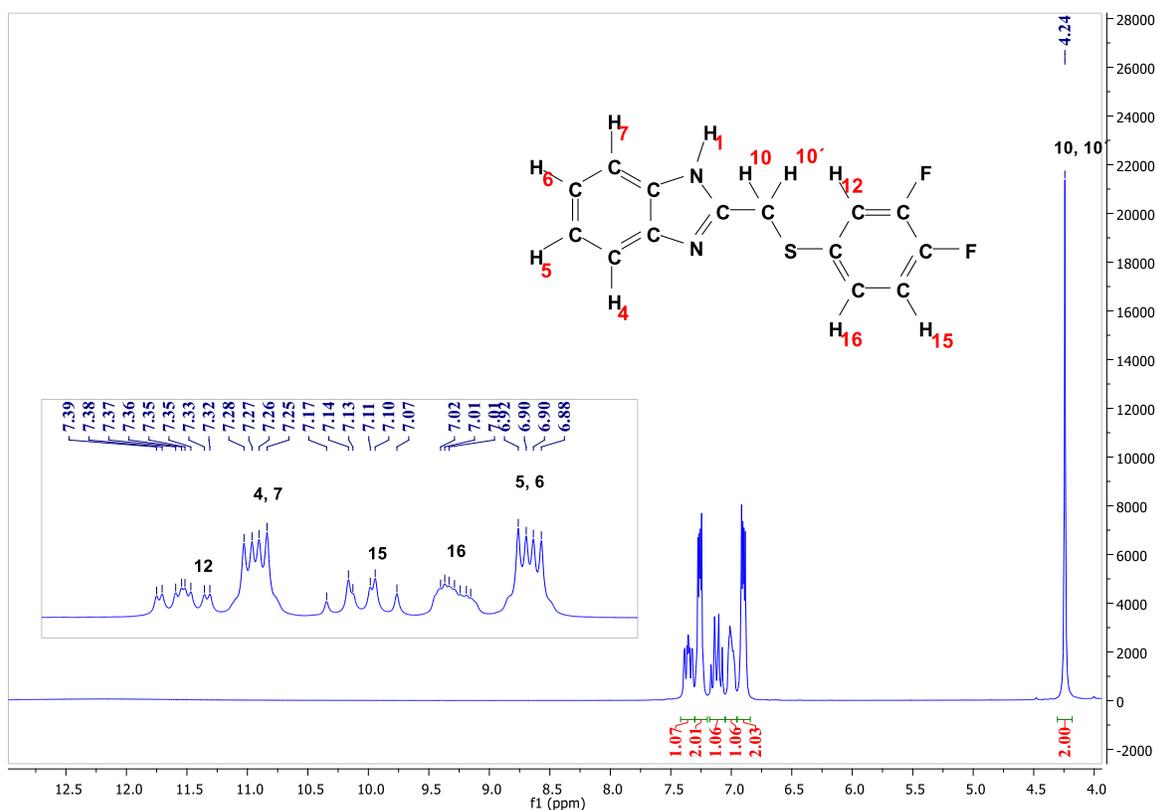


Figura 32. Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ del *Compuesto 4* (DMSO-d_6 , 300 MHz, 25°C).

RMN ^{19}F

En el espectro de flúor se aprecian dos señales en forma de dobletes, en $\delta = -137.27$ y $\delta = -141.44$ que corresponden a los átomos de flúor **F2** y **F3**, respectivamente. La multiplicidad que presentan se debe al acoplamiento F-F a tres enlaces de distancia (${}^3J_{\text{FF}} = 20.9$ Hz)

RMN ^{13}C [^1H]

En el espectro de carbono del **Compuesto 4** (**Figura 33**) se puede observar una señal en $\delta = 31.3$, que corresponde al carbono del grupo **CH₂** de la molécula. También se puede ver un conjunto de señales en la región de aromáticos que corresponden a los carbonos de bencimidazol y del anillo fluorado.

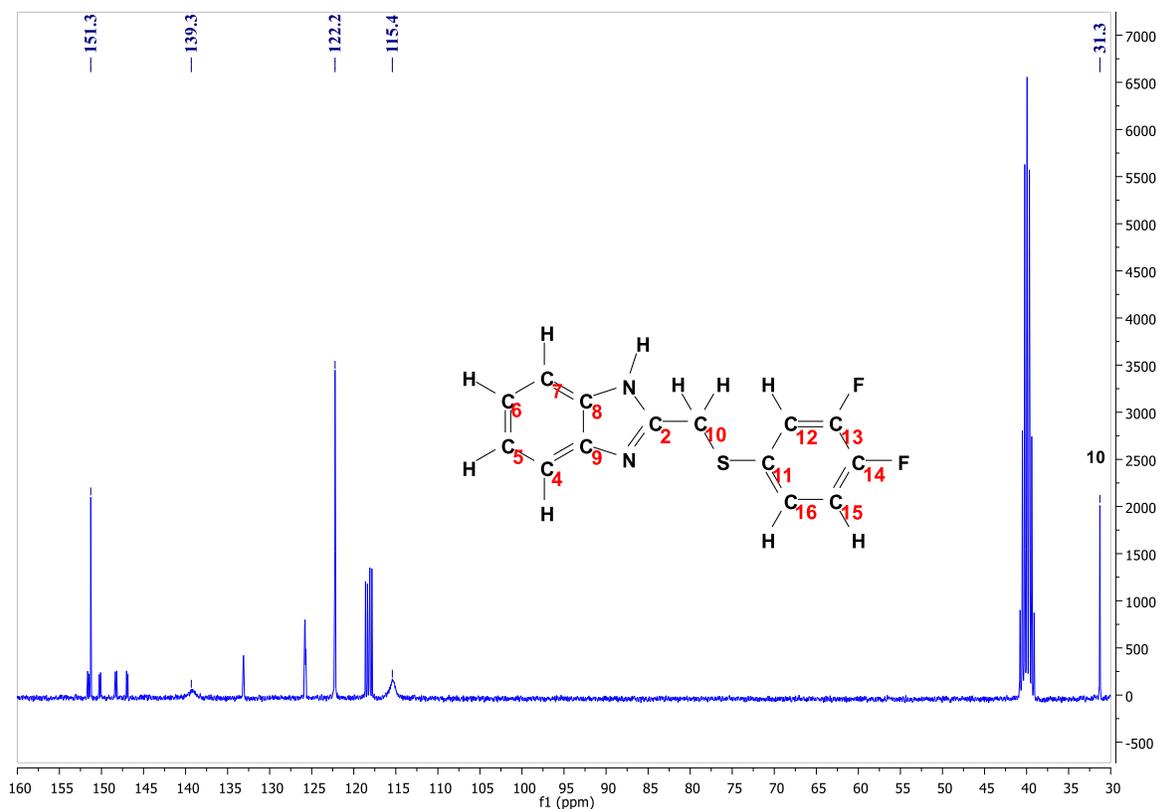


Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 4* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

Al hacer una ampliación a la zona de aromáticos (**Figura 34**) se puede ver con detalle la multiplicidad de las señales. Antes de asignar los carbonos del anillo fluorado se compararan las señales con las presentes en los compuestos anteriores, con el fin de identificar con mayor facilidad las que provienen del anillo de bencimidazol. En base a su desplazamiento químico se pudieron asignar a las señales que se encuentran en $\delta = 115.4$ (**C4** y **C7**). En $\delta = 122.2$ se puede una señal, la cual fue asignada **C5** y **C6**.

Las señales que aparecen entre $\delta = 117.8$ y 118.6 ppm se pueden percibir como dos dobletes, que en base a el tamaño de la señal y a las constantes de acoplamiento calculadas: $J = 22$. Hz ($\delta = 117.8$ ppm a $\delta = 118.1$ ppm), $J = 15$ Hz ($\delta = 118.4$ ppm a $\delta = 118.6$ ppm)se pudieron asignar a los carbonos **C15** ($\delta = 118.5$) y **C12** ($\delta = 117.9$). Las constantes de acoplamiento calculadas son similares a las que presentan los carbonos del **Compuesto 3**, que se encuentran a dos enlaces de distancia de un átomo de flúor (${}^2J_{FC} = 21$ Hz).

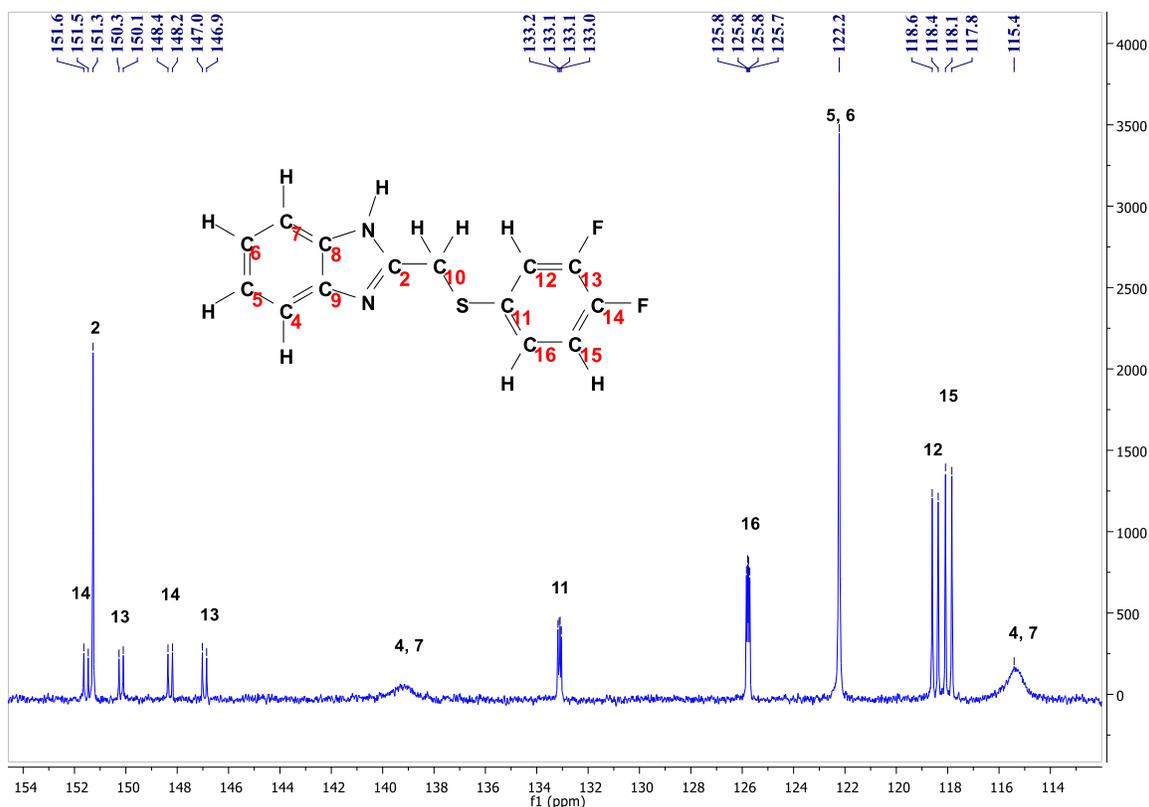


Figura 34. Ampliación del espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}$ [${}^1\text{H}$] del *Compuesto 4* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

Finalmente las señales que aparecen entre $\delta = 125.8$ y $\delta = 130.1$ corresponden a los carbonos **C16** y **C11**. Esta asignación se realizó con base en el desplazamiento calculado y a la multiplicidad que presentan; **C11** y **C16** presentan un acoplamiento con átomos de flúor a 3 y 4 enlaces de distancia (${}^3J_{FC} = 7.8$ Hz y ${}^4J_{FC} = 3.2$ Hz). Adicionalmente y con ayuda del experimento DEPTQ (**Figura 35**) se comprobó que la señal en $\delta = 130.1$ corresponde a un carbono cuaternario, mientras que la señal en 125.8 corresponde a un **CH**.

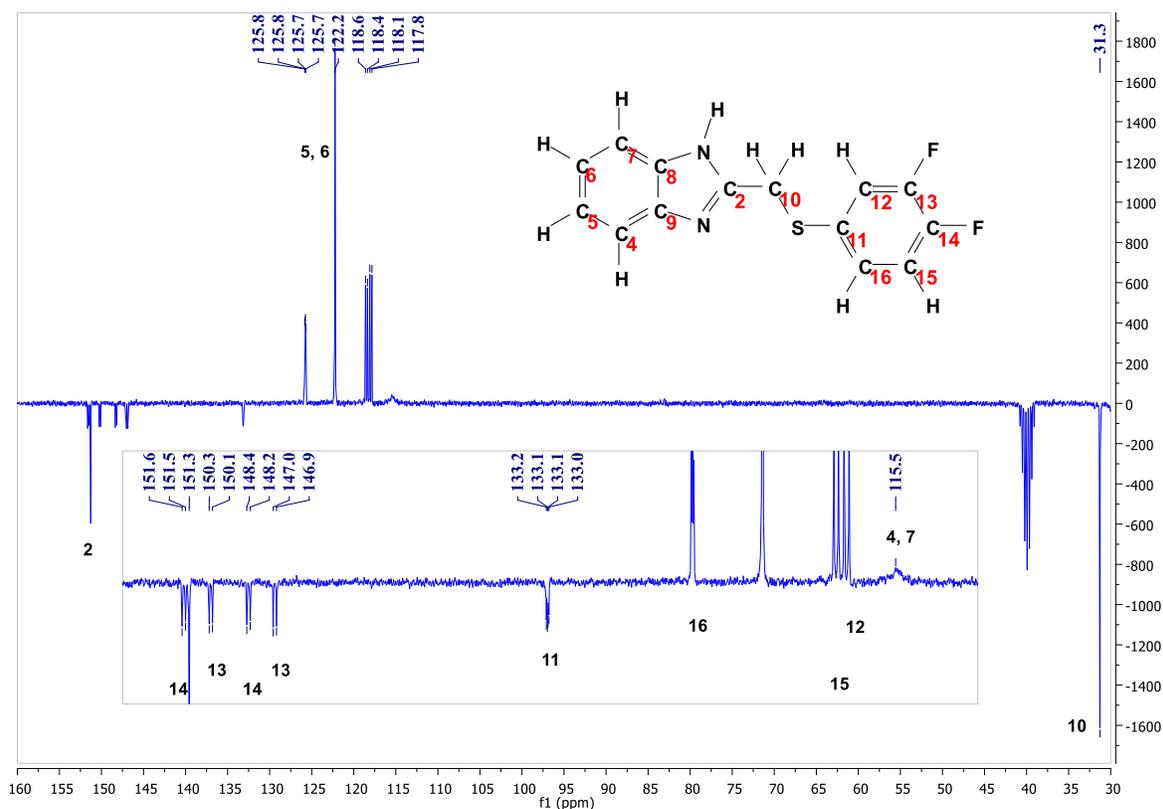


Figura 35. Espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}$ [${}^1\text{H}$] del *Compuesto 4* con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

Experimento HETCOR de correlación ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$

En este espectro (**Figura 33**) se pueden apreciar una señal en $\delta = 31.2$ (traza horizontal), $\delta = 4.48$ (traza vertical) que corresponde al grupo CH_2 presente en la molécula.

En la **Figura 34** puede ver una interacción entre las señales que aparecen entre $\delta = 122.2$ del espectro de ^{13}C y $\delta = 7.14$ del espectro de ^1H . Dicha señal se pudo asignar a los átomos en la posición cinco y seis de la molécula.

También se pueden apreciar la interacción entre las señales de $\delta = 188.5$ con $\delta = 7.36$ que corresponde a posición **16**, mientras que para los átomos en **12** la señal aparecen en $\delta = 117.9$ y $\delta = 7.60$.

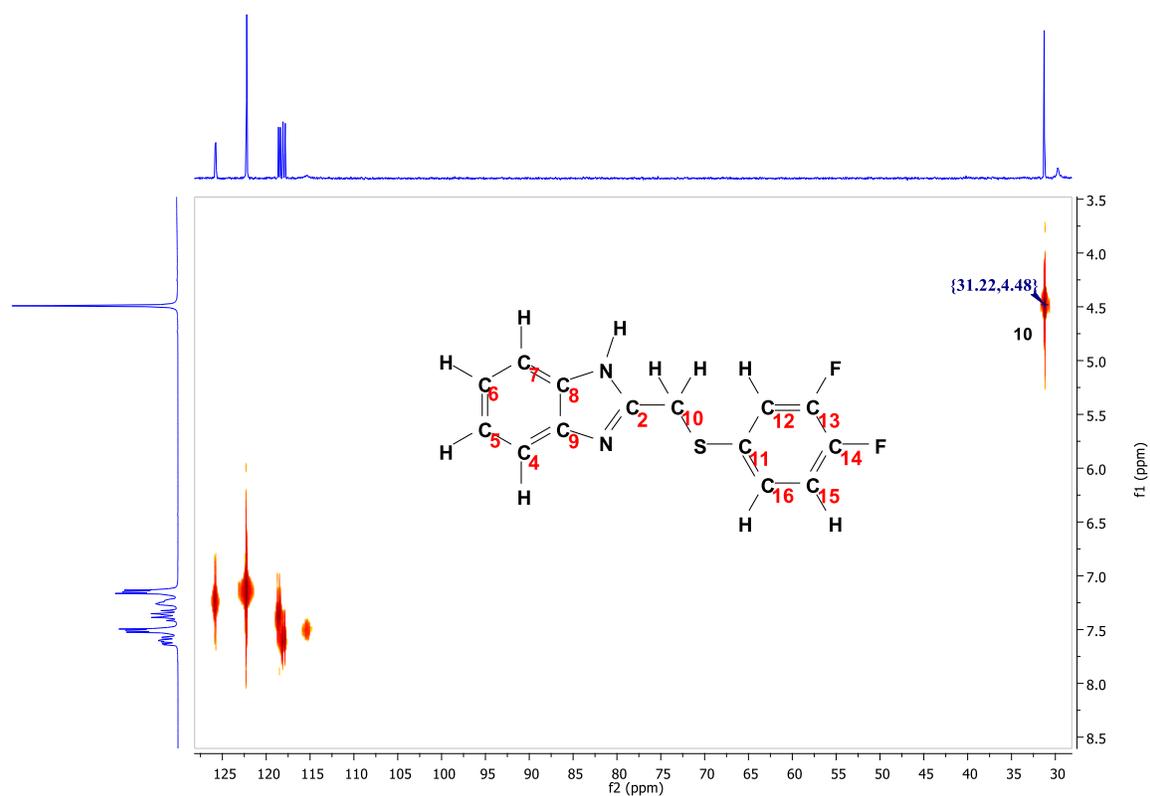


Figura 36 Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del *Compuesto 4*.

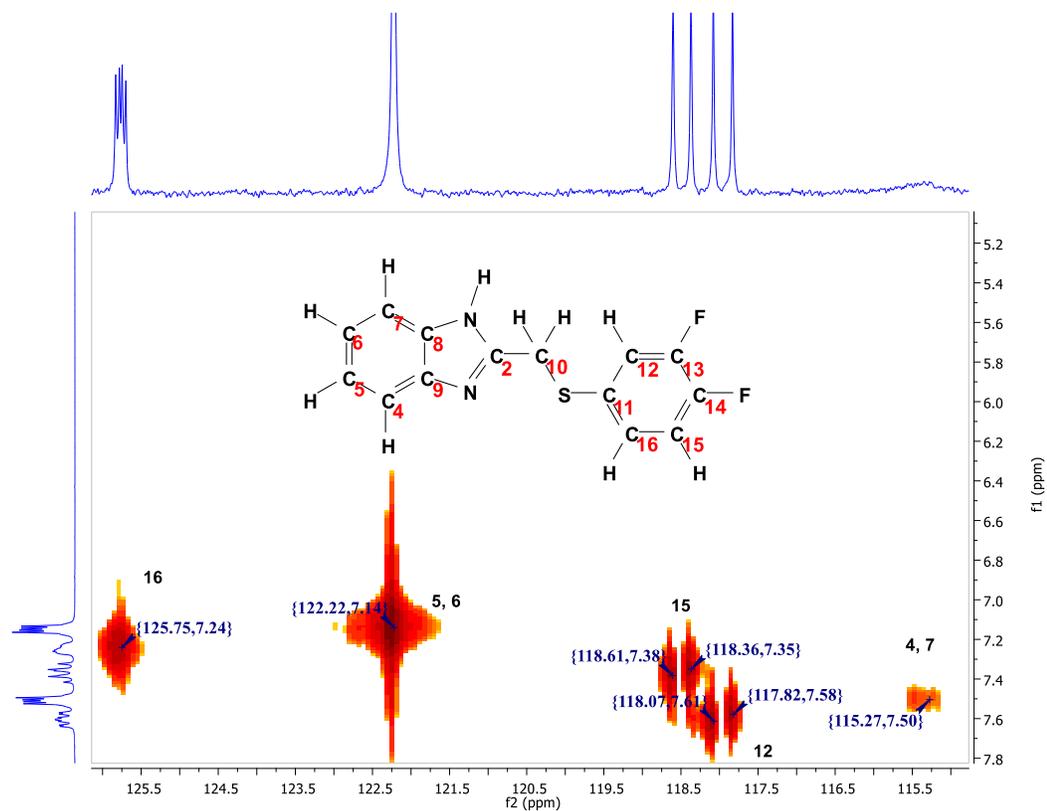


Figura 37. Ampliación del experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del *Compuesto 4*.

Espectrometría de masas

El espectro siguiente (**Figura 35**) muestra un pico en $m/z = 276$, esta señal concuerda con el peso esperado del producto. se puede ver un pico en $m/z = 131$, la cual proviene del fragmento *2-metilbencimidazol*, el cual está presente en todas los espectros de los compuesto anteriores, y en $m/z = 145$ hay una señal que corresponde al grupo $\text{S}_6\text{H}_3\text{F}_2$.

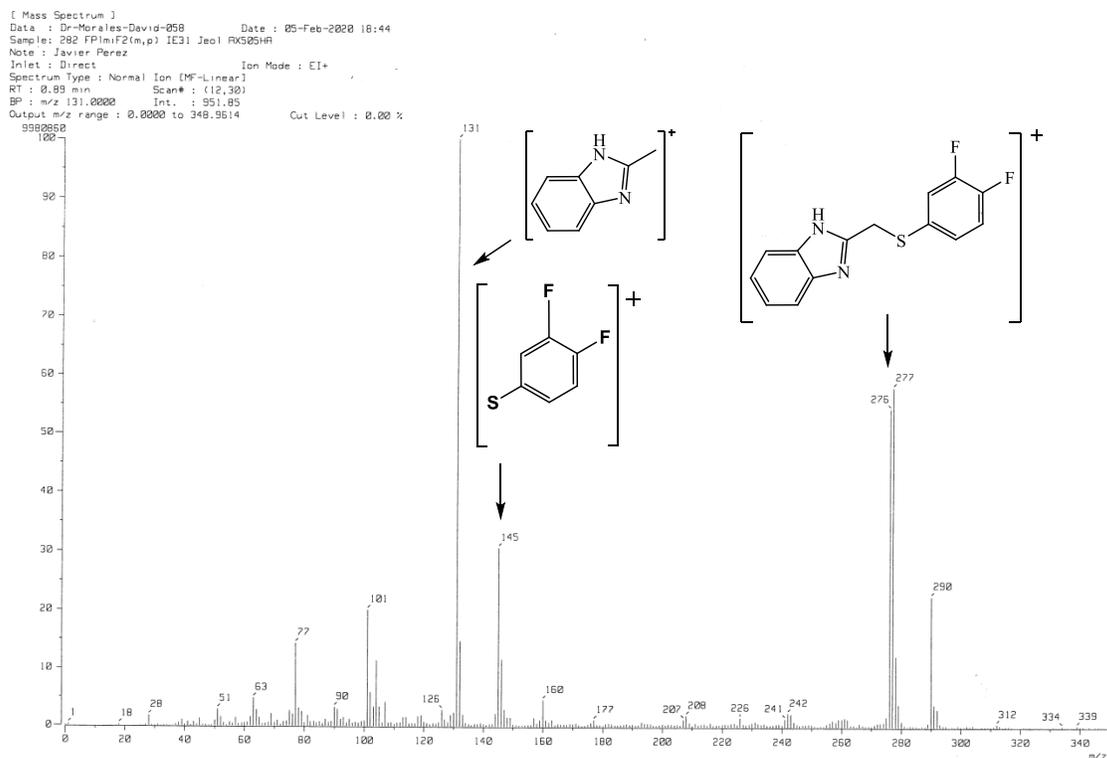
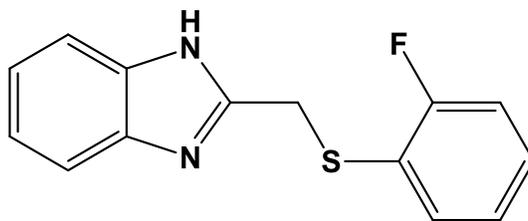


Figura 38. Espectro de masas de EI del *Compuesto 4*.

2.1.5 *Compuesto 5*



Compuesto 5

RMN ^1H

En este espectro (Figura 36) se puede apreciar tres señales que corresponden a los protones del anillo de bencimidazol y del grupo CH_2 , las señales aparecen en $\delta = 4.47$ (**H10**), $\delta = 7.15$ (**H4** y **H7**) y $\delta = 7.50$ (**H5** y **H6**) respectivamente

Hay cuatro señales que corresponden a los protones del anillo fluorado, una de ellas aparece en $\delta = 7.57$ y es generada por el átomo de hidrógeno **H16**, la multiplicidad se debe al acoplamiento con un protón a tres enlaces de distancia y con un flúor a 4 enlaces de distancia ($^3J_{\text{FH}} = 8.9$ Hz y $^4J_{\text{FH}} = 5.7$ Hz). Las tres señales aparecen entre $\delta = 7.22$ y $\delta = 7.29$ y corresponden a los tres protones restantes del anillo fluorado. Sin embargo debido a la cercanía de las mismas, las señales se traslapan y no se puede hacer una asignación adecuada, por lo tanto los números que indican la señales se colocan de manera aproximada.

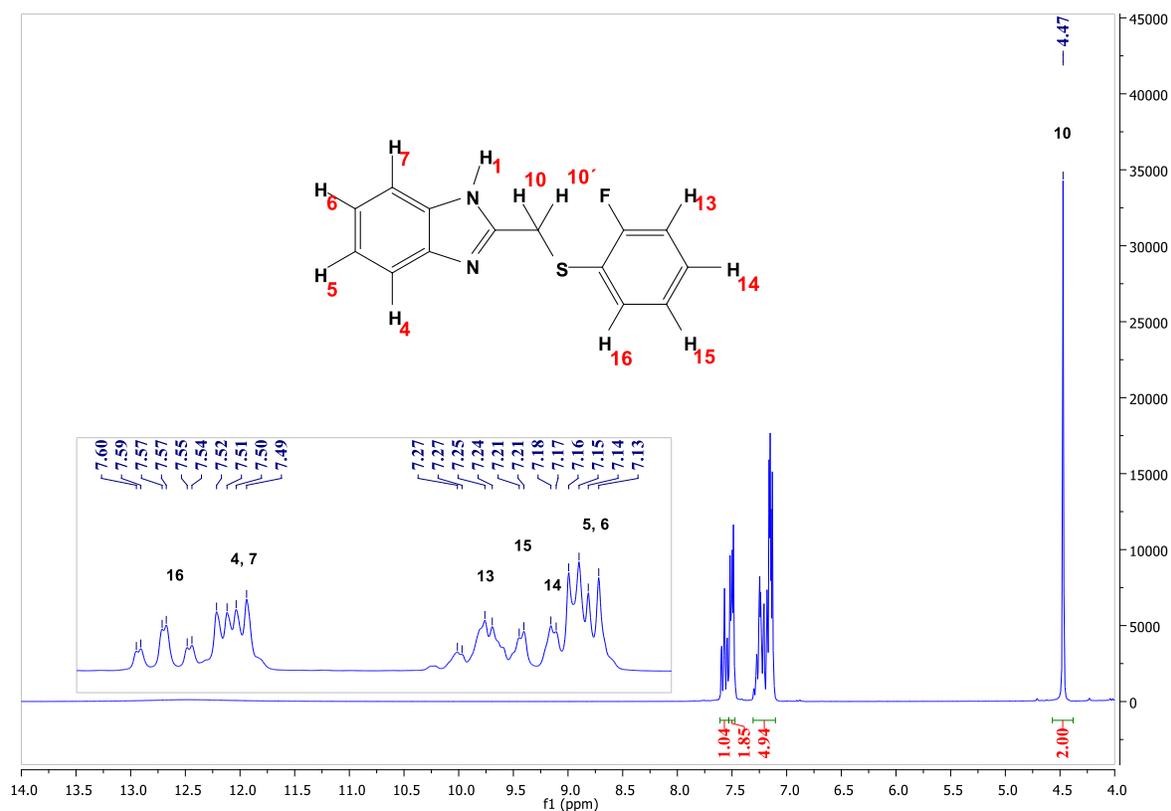


Figura 39. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 5* (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).

RMN ^{19}F

Al existir solo un átomo de flúor en la molécula, solo se espera una señal de flúor. Esta señal aparece en $\delta = -109.04$ ppm.

RMN ^{13}C [^1H]

En el espectro (**Figura 40**), en $\delta = 30.1$ se observa una señal correspondiente al carbono **C10**. Las señales en el área de aromáticos fueron ampliadas para un mejor análisis de las mismas.

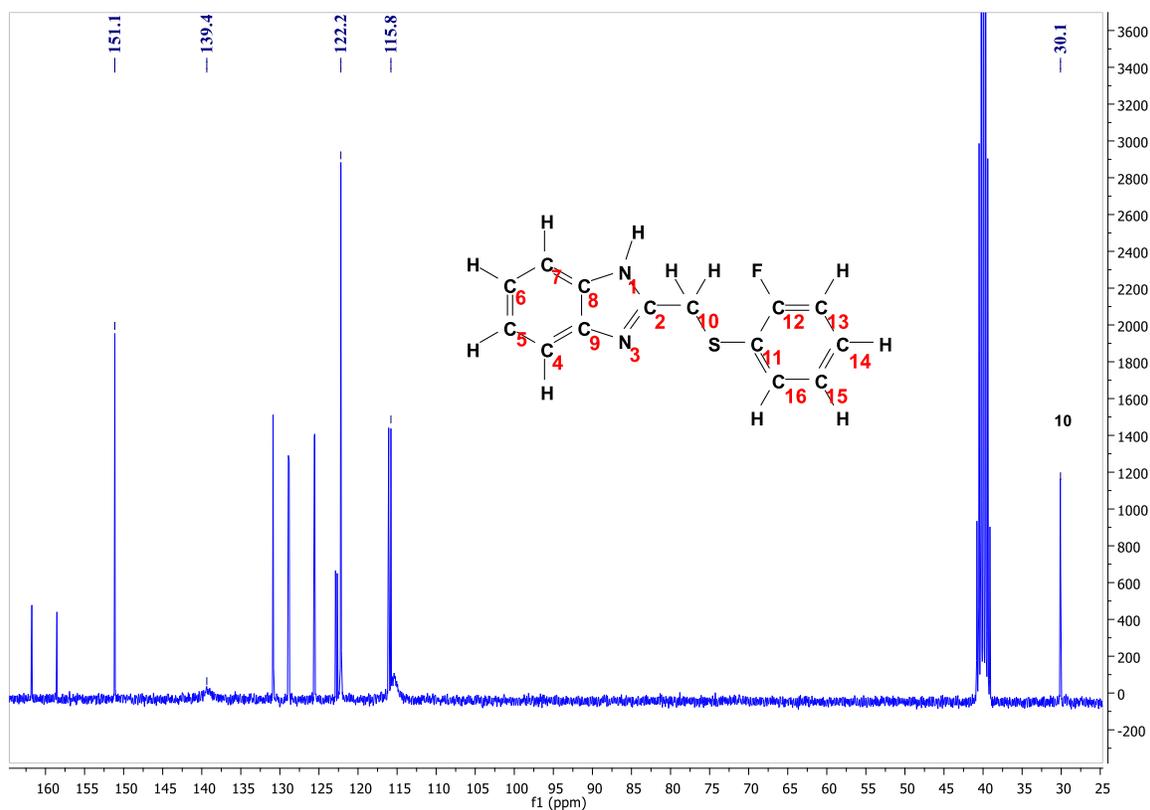


Figura 40. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 5* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

En la ampliación del espectro (**Figura 41**) en el área aromática se pueden apreciar dos de las señales que aparecen en $\delta = 122.2$ y $\delta = 151.1$, las cuales corresponden a los carbonos **C5** y **C6**, y al carbono **C2** respectivamente.

El carbono unido al átomo de flúor (**C12**) se presenta como un doblete con una $J = 240.8$ Hz en $\delta = 160.1$. Esta señal sirvió de referencia para identificar los grupos de señales que aparecían sobre $\delta = 155$ en el espectro de ^{13}C [^1H] del **Compuesto 3**.

En una comparación de este espectro con el experimento de correlación ^1H - ^{13}C , se puede ver que no existe señal doble cerca de los valores de $\delta = 122.26$ ppm. Lo que nos indicaría que este carbono está unido a un átomo diferente a protón; por lo que el átomo de carbono **C11** es el que genera esta señal. Además de que el experimento DEPTQ (**Figura 42**) indica que esta señal proviene de un carbono cuaternario, lo que indica que la asignación es adecuada.

En $\delta = 139.4$ se puede ver una señal ancha y de baja intensidad que corresponde a los carbonos **C4** y **C7**, esta asignación se hizo basándonos en los espectros anteriores.

Las señales restantes fueron asignadas con ayuda del experimento de correlación HETCOR y los desplazamientos calculados.

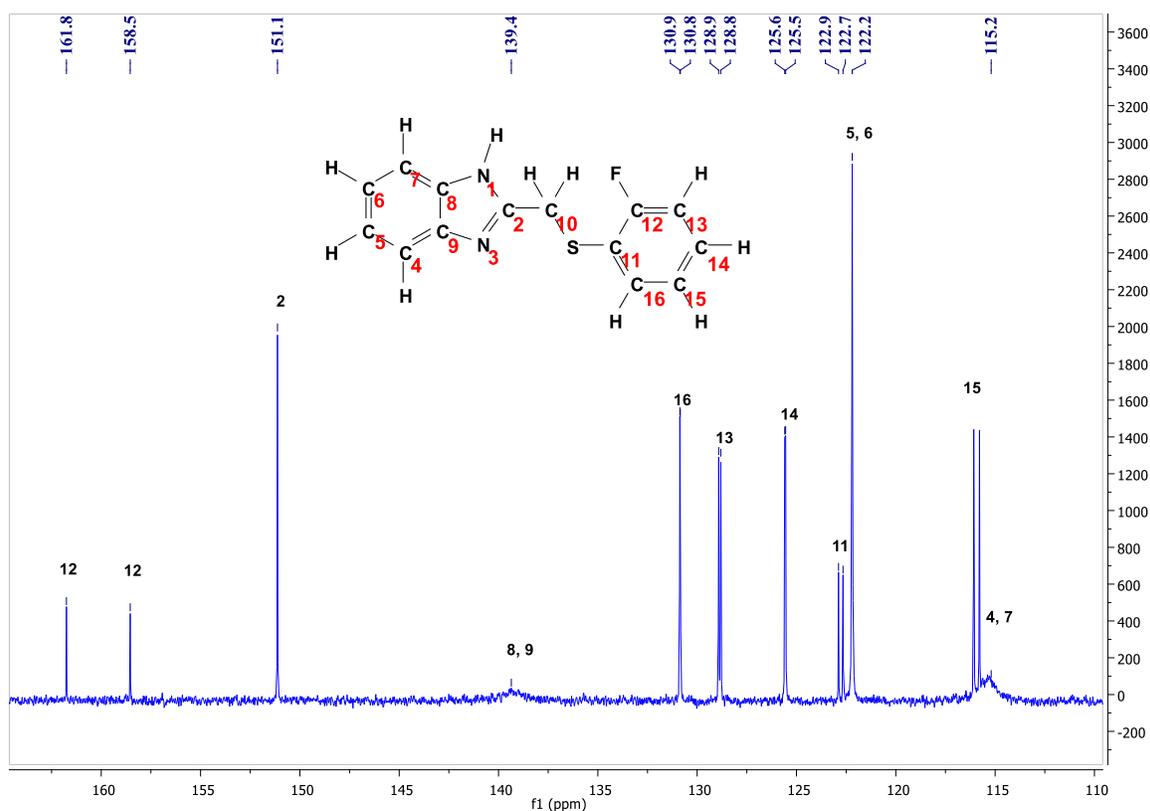


Figura 41. Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 5* (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C).

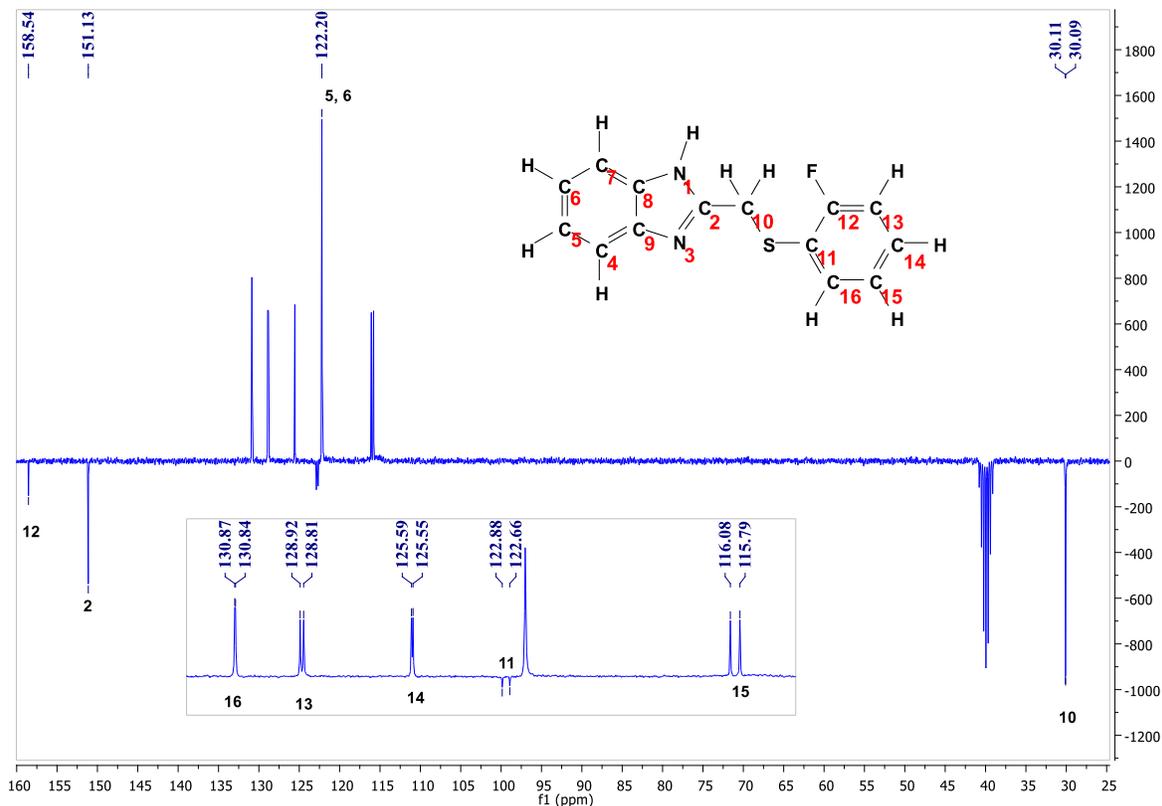


Figura 42. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 5* con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C

En la **Figura 40** este espectro nuevamente se ve una señal que relaciona la señal de $\delta = 30.0$ de la traza horizontal con la señal que aparecen en $\delta = 4.46$ de la traza horizontal. Esta es la señal generada por el carbono **C10** del grupo CH_2 dentro de la molécula.

El triplete en $\delta = 7.56$ del espectro de ^1H está relacionada con la señal de $\delta = 130.8$ del espectro de ^{13}C ; esta señal corresponde a los átomos en la posición 16 de la molécula, lo que indica que la asignación que se realizó en el espectro de carbono fue la adecuada.

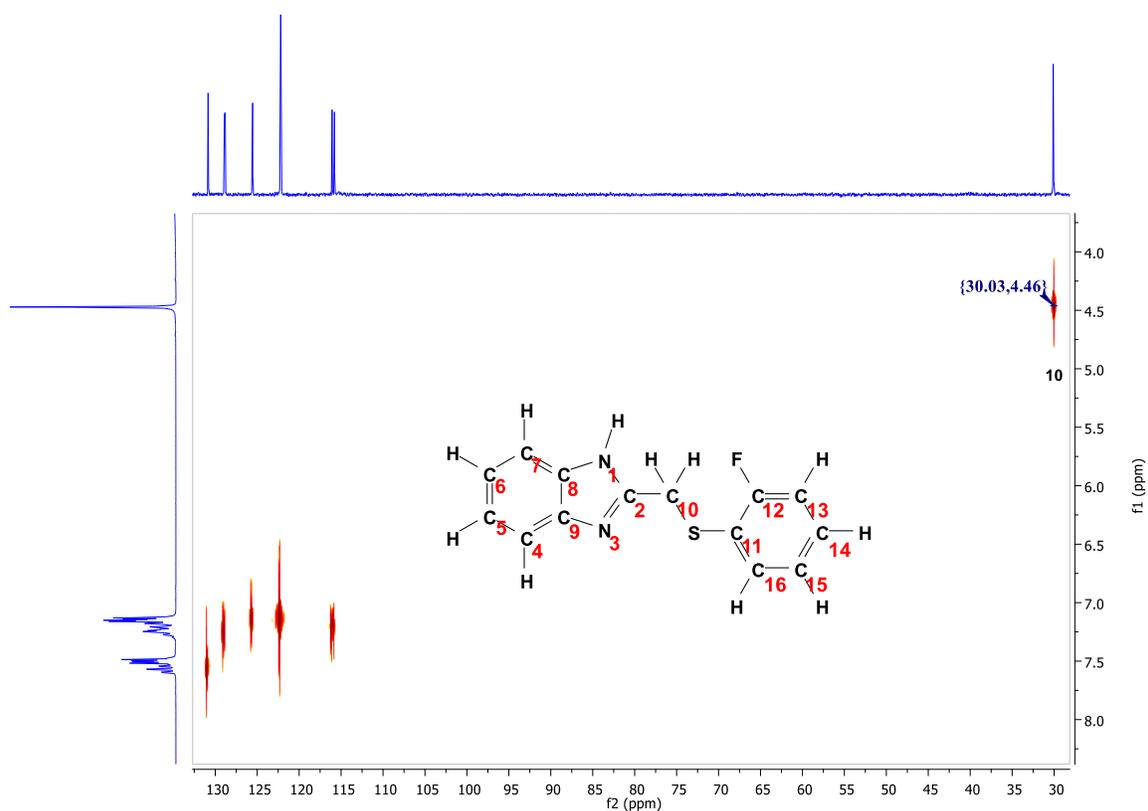


Figura 43. Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del *Compuesto 5*.

Las señales restantes se asignaron en base al conocimiento de que las señales en el espectro de RMN de ^1H solo muestran la interacción con el carbono al que están unidos. En base a esto se pudieron asignar las señales correspondientes a los átomos en las posiciones 13, 14 y 15 de la molécula.

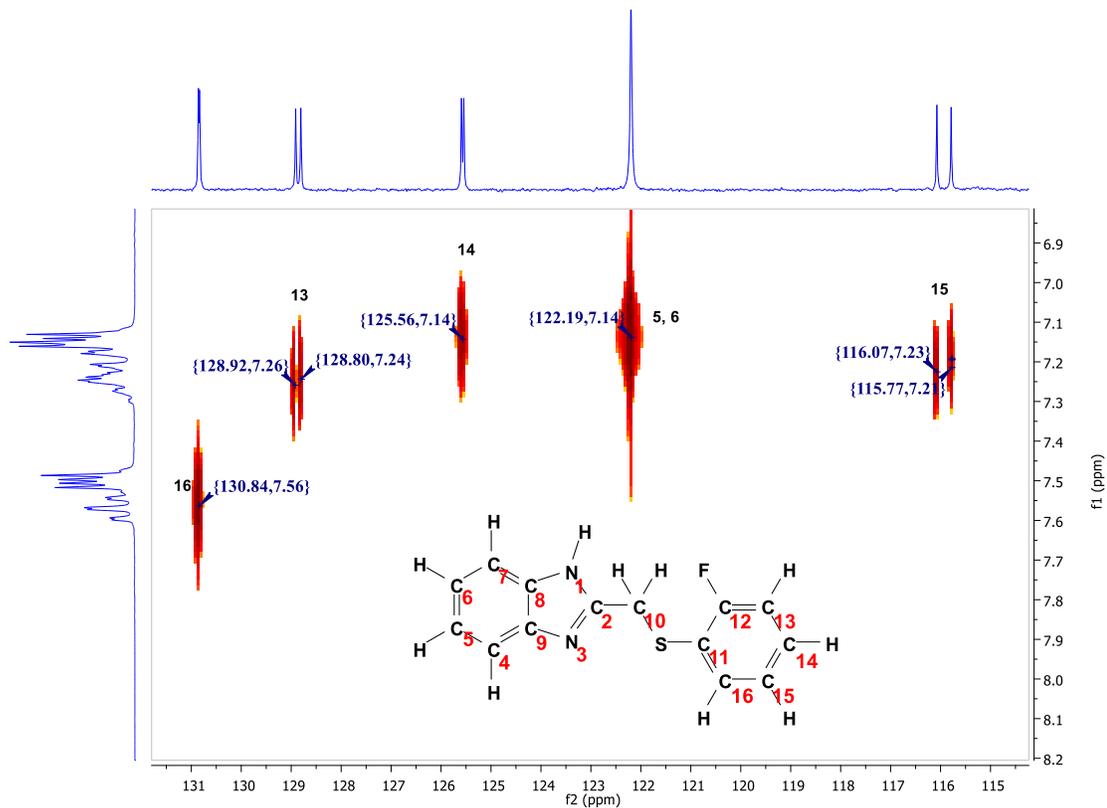


Figura 44. Ampliación del experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del *Compuesto 5*.

Espectrometría de masas

En $m/z = 258$ se aprecia una señal que por su peso, puede ser asignada al ion de nuestro producto. En el espectro se puede observar la señal en $m/z = 131$ que corresponde al fragmento *2-metilbencimidazol*. En $m/z = 127$ se aprecia el pico del fragmento SC_6FH_2 .

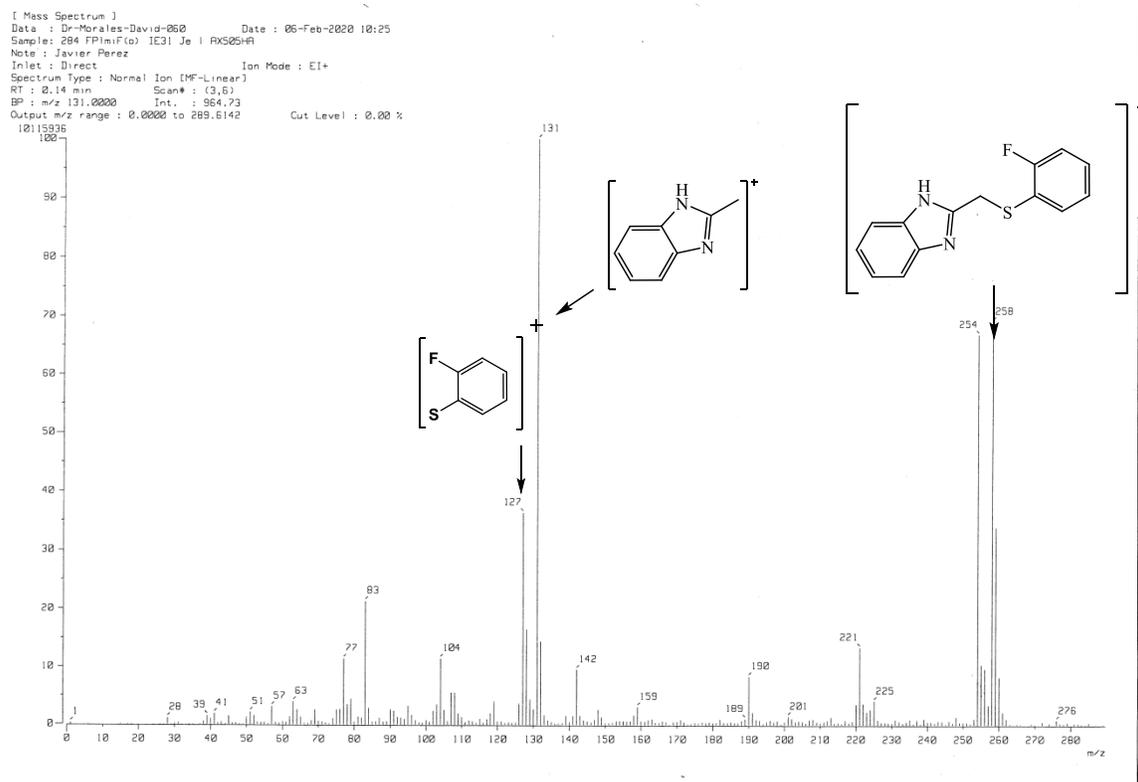
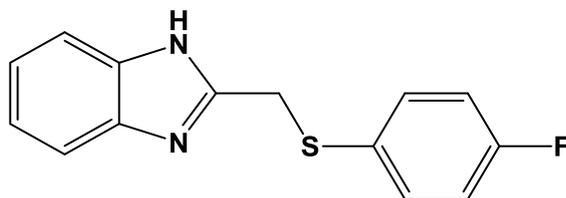


Figura 45. Espectro de masas de IE del *Compuesto 5*.

2.1.6 *Compuesto 6*.



Compuesto 6

RMN ¹H

El espectro (**Figura 46**) muestra una señal en $\delta = 4.47$, la cual corresponde a los protones **H10** y **H10'** de la molécula. En el área aromática se pueden observar dos grupos de señales,

las cuales corresponden a los protones del anillo bencimidazolico y del grupo bencentiolato fluorado, pero la cercanía de estas hace que se traslapen y dificulta su asignación. Si bien no es posible determinar la multiplicidad total de cada señal a causa de dicho traslape, si se pueden ver señales en $\delta = 7.15$ y $\delta = 7.50$, que corresponden los protones **H5**, **H6** y **H4,H7** respectivamente.

Las señales de los protones del anillo fluorado, aparecen traslapadas por lo que se usó el desplazamiento químico calculado para asignar las señales entre $\delta = 7.45$ y $\delta 7.52$, las cuales corresponden a los protones en las posiciones **H12** y **H16**; y que aquellas entre $\delta = 7.14$ y $\delta = 7.20$ corresponden a los protones **H13** y **H15**.

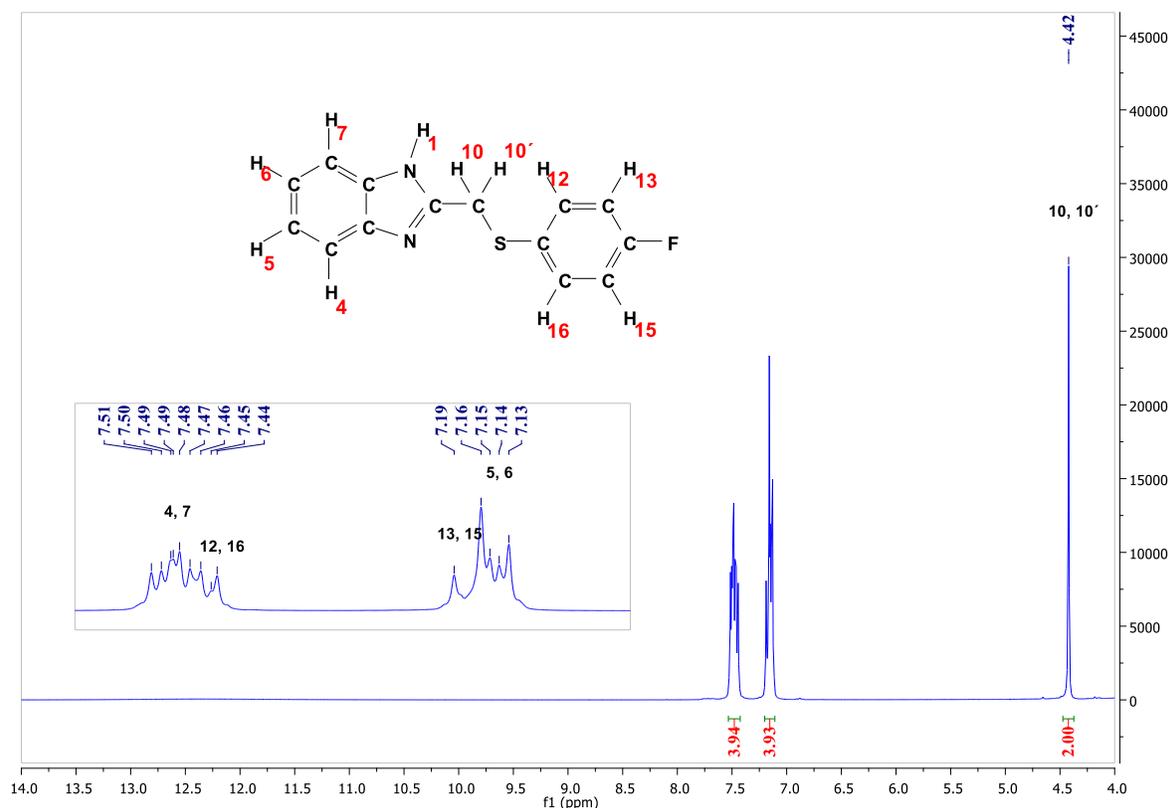


Figura 46. Espectro de RMN de ¹H del *Compuesto 6* (DMSO-d₆, 300 MHz, 25°C).

RMN ¹⁹F

Así como para el **Compuesto 5**, para este compuesto se espera solo una señal de flúor. Dicha señal aparece en $\delta = -115.73$.

RMN ^{13}C [^1H]

En la **Figura 47** se puede observar el espectro de ^{13}C del Compuesto 6 en el cual se puede apreciar una señal en $\delta = 31.9$, la cual corresponde al carbono **C10**, también se pueden apreciar señales en $\delta = 114.3$ y $\delta = 122.1$ que en base a los espectros anteriores pueden ser asignados a los átomos **C5** y **C6**, y **C4** y **C7** respectivamente

Las señales restantes fueron asignadas mediante el cálculo del desplazamiento químico que presentarían, así como también con la ayuda del espectro en dos dimensiones y el experimento DEPTQ (**Figura 48**). La señal en $\delta = 116.59$ corresponde a los carbonos **C13** y **C15**. Y la señal en $\delta = 139.2$ corresponde a los carbonos **C12** y **C16**.

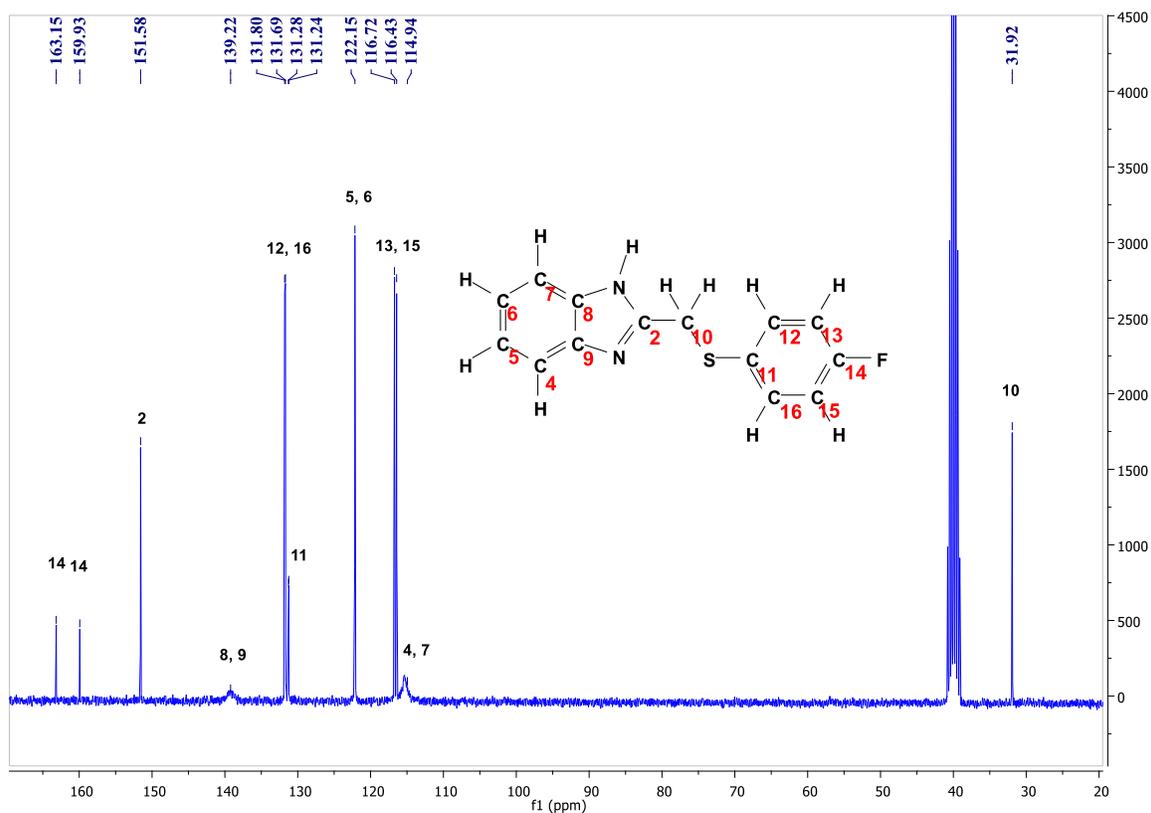


Figura 47. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 6* (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

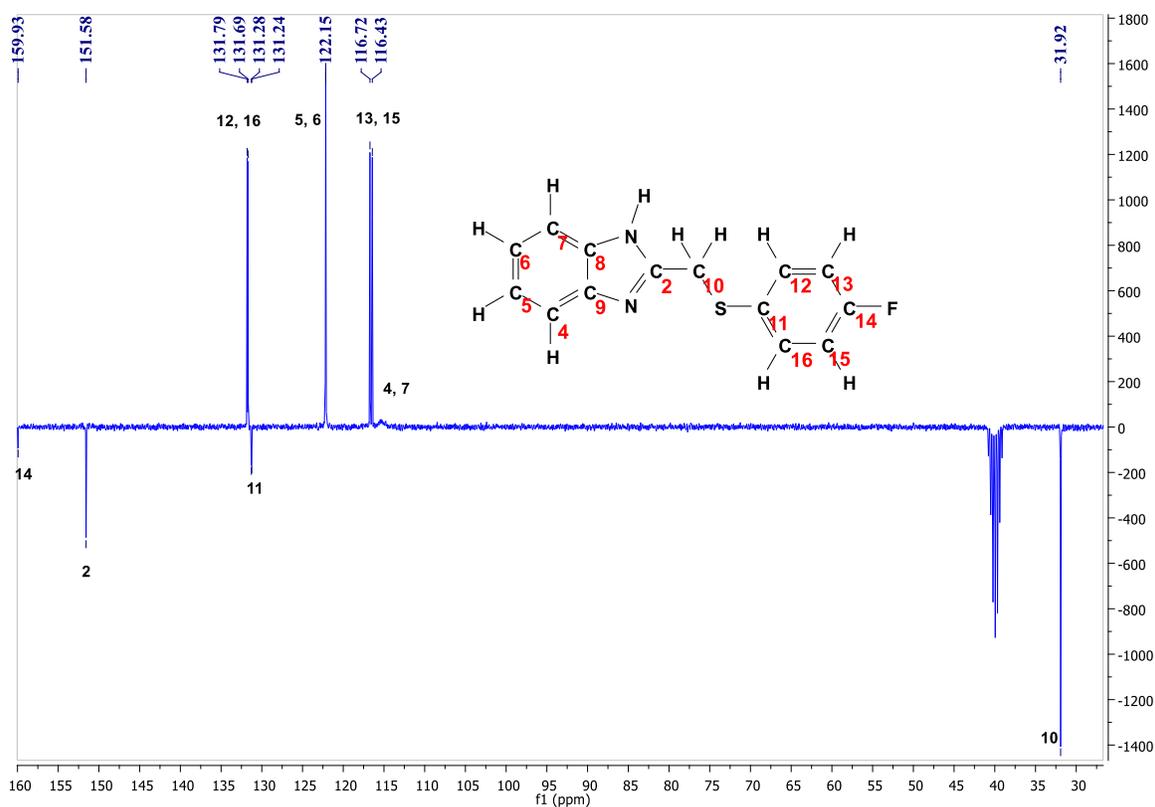


Figura 48. Espectro de RMN de ^{13}C [^1H] del *Compuesto 6* con secuencia de pulsos DEPTQ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C).

Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C

En el primer espectro (**Figura 49**) se puede ver, en la región de aromáticos, la existencia de una señal que corresponde a los átomos en posición 10 de la molécula.

También se muestra que los conjuntos de señales que aparecen en la traza vertical están relacionados con dos señales en la traza horizontal. Esto indica que en el espectro de RMN de ^1H (traza vertical) existe un traslape de las señales. En base al desplazamiento calculado para las señales en el espectro de protón, se pudo asignar las señales de carbono, ver que señales tenían relación la una con la otra en el espectro de correlación.

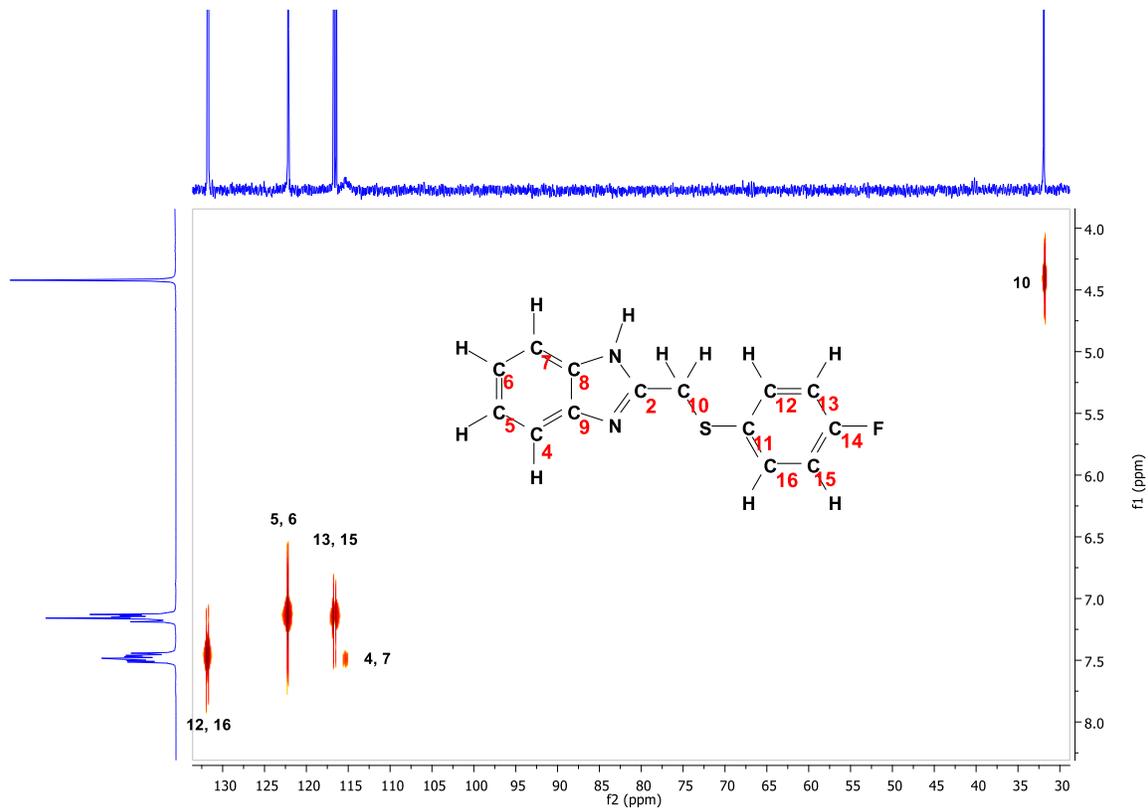


Figura 49. Experimento HETCOR de correlación ^1H - ^{13}C del *Compuesto 6*.

Espectrometría de masas

En el espectro se puede distinguir un pico en $m/z = 258$, la cual corresponde al peso molecular de nuestro compuesto; también se puede apreciar al pico base en $m/z = 131$, el cual indica la existencia del fragmento *2-metilbencimidazol* y el pico correspondiente al SC_6FH_4 en $m/z = 127$.

Se pueden ver señales sobre $m/z = 258$, las cuales no corresponden al producto, o a alguna impureza generada durante su obtención.

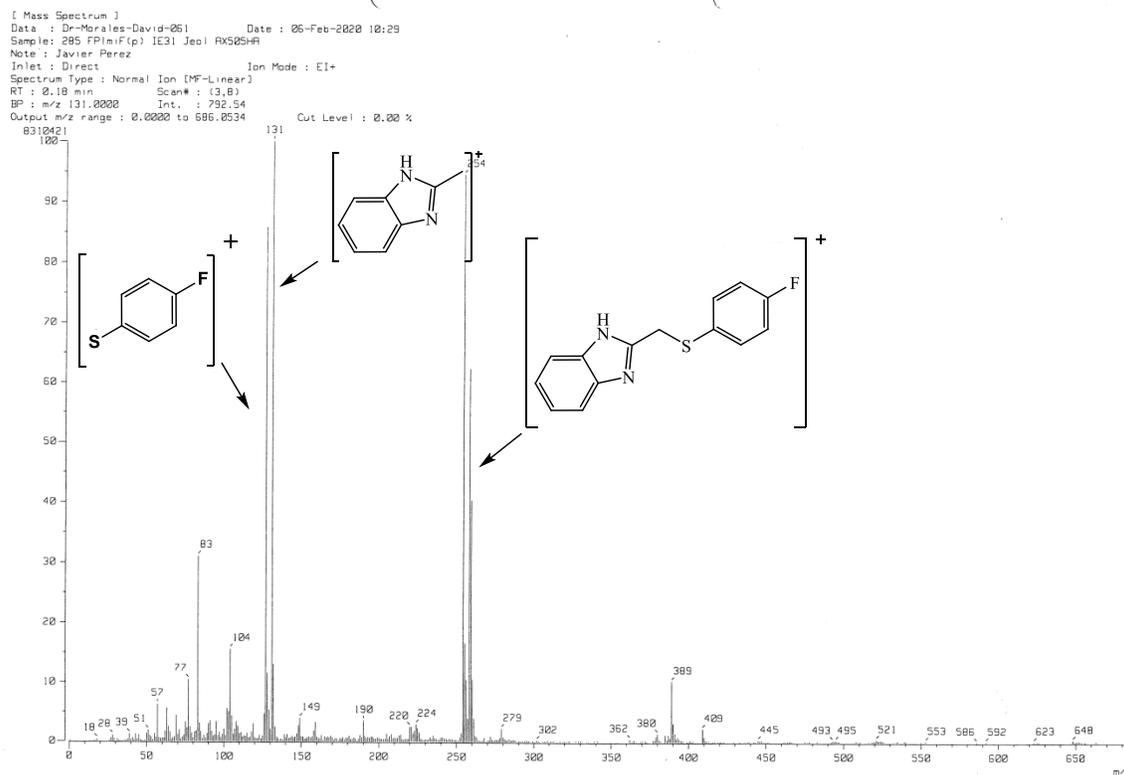


Figura 50. Espectro de masas de IE del *Compuesto 6*.

2.2 Compuestos de coordinación

Los compuestos de coordinación fueron preparados en base a lo que se reporta en la sección experimental de este documento. Fue posible preparar cinco compuestos de coordinación derivados de Zn y dos derivados de Pd. Los compuestos de coordinación con Pt no pudieron ser aislados y además presentaron una solubilidad extremadamente baja, por lo mismo no fue posible realizar análisis que nos permitieran su identificación de estos compuestos, sin embargo, experimentos de RMN a los productos de la reacción de coordinación nos indican la presencia de los compuestos de coordinación.

A continuación se presenta una tabla con algunas propiedades de los compuestos de coordinación preparados.

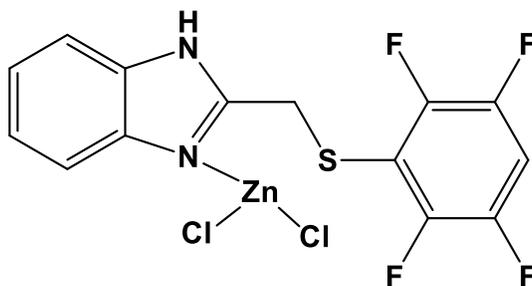
Tabla 5: Resumen de los compuestos de coordinación obtenidos

Compuesto	P.M. (g/mol)	P.F. (°C)	Solubilidad	Rendimiento
7	448.57	146-148	Acetona, Metanol	82%
8	412.58	142-144	Acetona, Metanol	71%
9	412.58	128-138	Acetona, Metanol	78%
10	394.59	152-154	Acetona, Metanol	63%
11	394.59	132-136	Acetona, Metanol	74%
12	507.60	244-246	Acetona, Metanol	85%
13	489.61	228-230	Acetona, Metanol	78%

2.2.1 Complejos de Zn

Los complejos de cinc se prepararon siguiendo el procedimiento que se describe más adelante, en estado sólido son de color blanco y no presentan coloración en solución. El compuesto de coordinación derivado del ligante pentafluorado no pudo ser purificado usando la metodología de trabajo descrita en esta tesis, por lo cual no fue posible realizar una caracterización adecuada del mismo.

2.2.1.1 Compuesto 7



RMN ¹H

En el espectro (**Figura 44**) se puede observar una señal en $\delta = 4.94$ que corresponde a los protones **H10** y **H10'**, en la materia prima estos protones generan una señal en $\delta = 4.36$. el cambio en el desplazamiento indica un cambio en el ambiente electrónico.

Otro hecho que se puede notar es que las señales de los protones del anillo de bencimidazol han cambiado a causa del efecto de coordinación del átomo metálico, las señales de hidrógenos **H5** y **H6** que en el **Compuesto 2** aparecían en $\delta = 7.15$ ahora apare en $\delta = 7.34$. Por su parte la señal que se localizaba en $\delta = 7.50$ (**H4** y **H7**) se ha dividido, esto se nota en el cambio del número de protones de integración de la señal que corresponde al protón **H14** (la cual integra para dos átomos de hidrógeno, siendo que debería integrar solo para uno) y en la aparición de una señal en $\delta = 8.18$ que integra para un átomo y corresponde al átomo **H4**.

La señal que aparece se traslapa con el multiplete de **H14** ($\delta = 7.60$), es la que corresponde al hidrógeno **H7** de la molécula, por lo que el átomo de hidrógeno **H4** genera la señal que aparece en $\delta = 8.18$. Un echo interesante es que en el compuesto de coordinación se puede ver la señal del hidrógeno **H1** en $\delta = 12.50$.

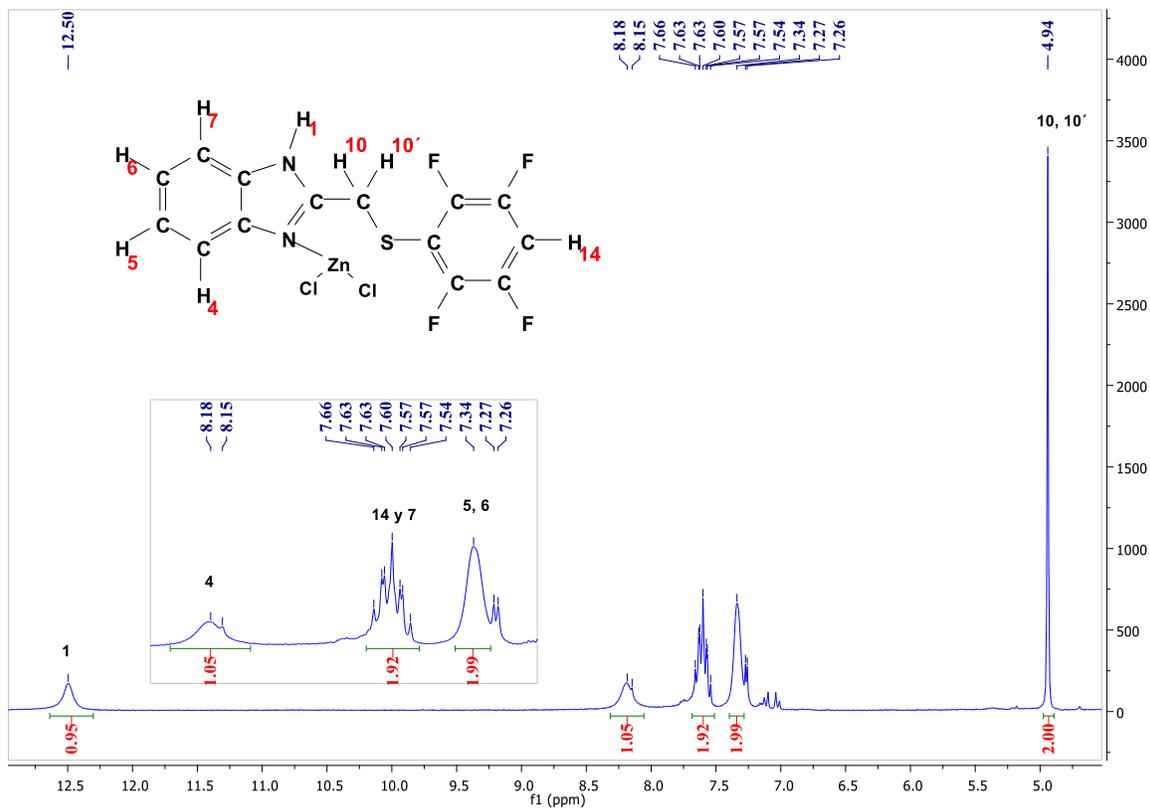


Figura 51. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 7* (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).

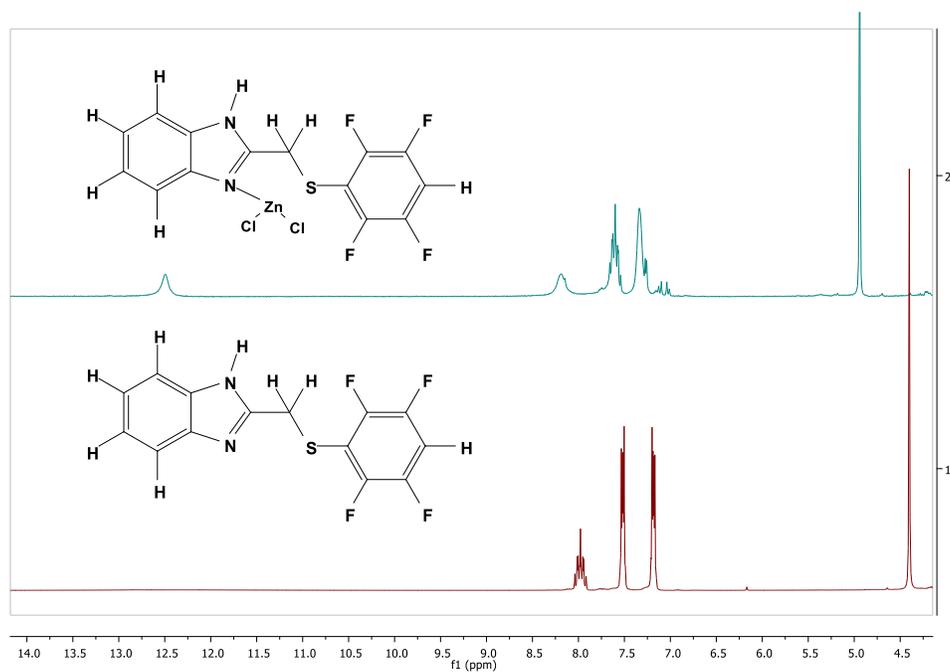


Figura 52. Comparación de los espectros de ^1H del *Compuesto 2* y el *Compuesto 7*.

RMN ^{19}F

El espectro de flúor que se presenta en la **Figura 46** se muestra que las señales de los átomos de flúor del compuesto metalado presentan variaciones en el desplazamiento químico con respecto al ligante libre. Las señales para el **Compuesto 7** aparecen en $\delta = -133.97$ (**F1** y **F5**) y en $\delta = -139.38$ (**F2** y **F4**), mientras que en el **Compuesto 2** aparecen en $\delta = -133.69$ y $\delta = -139.60$ respectivamente. La variación es muy pequeña para cada señal, pero es posible observarla con mejor detalle en la **Figura 53**. La multiplicidad no se ve afectada por la coordinación del metal.

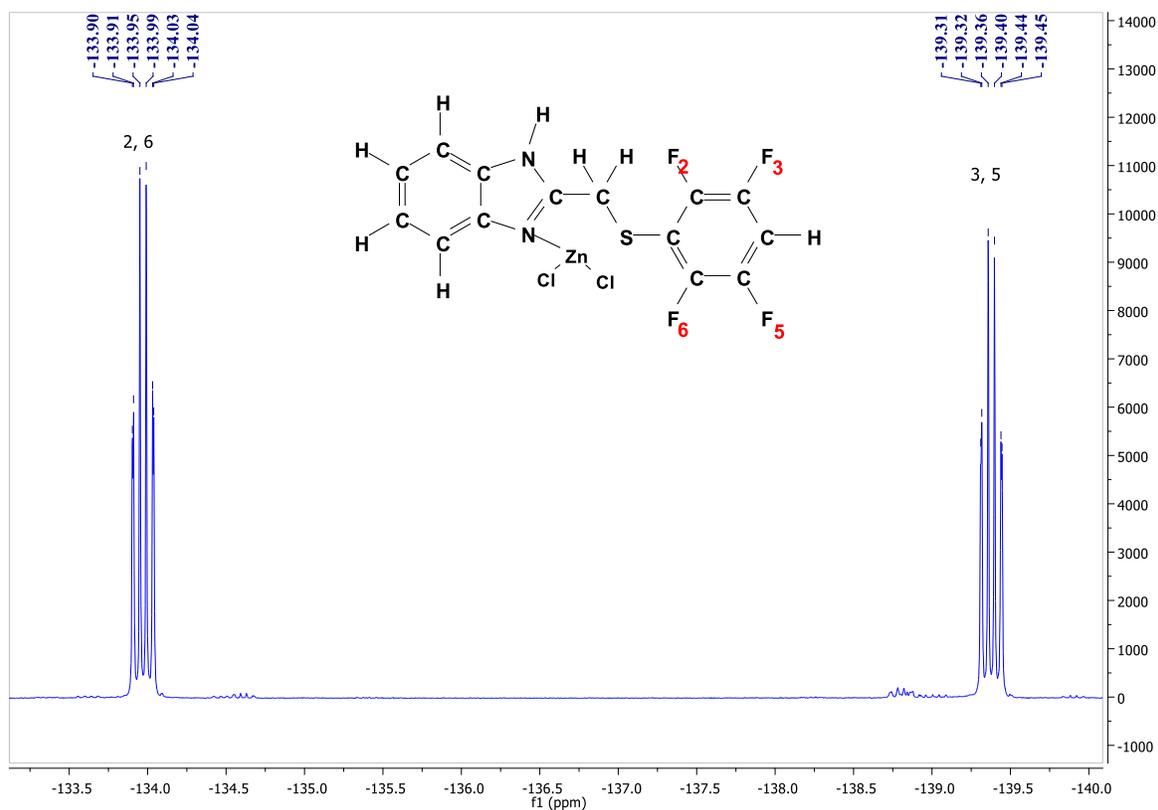


Figura 53. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 7* (Acetona- d_6 , 282 MHz, 25°C).

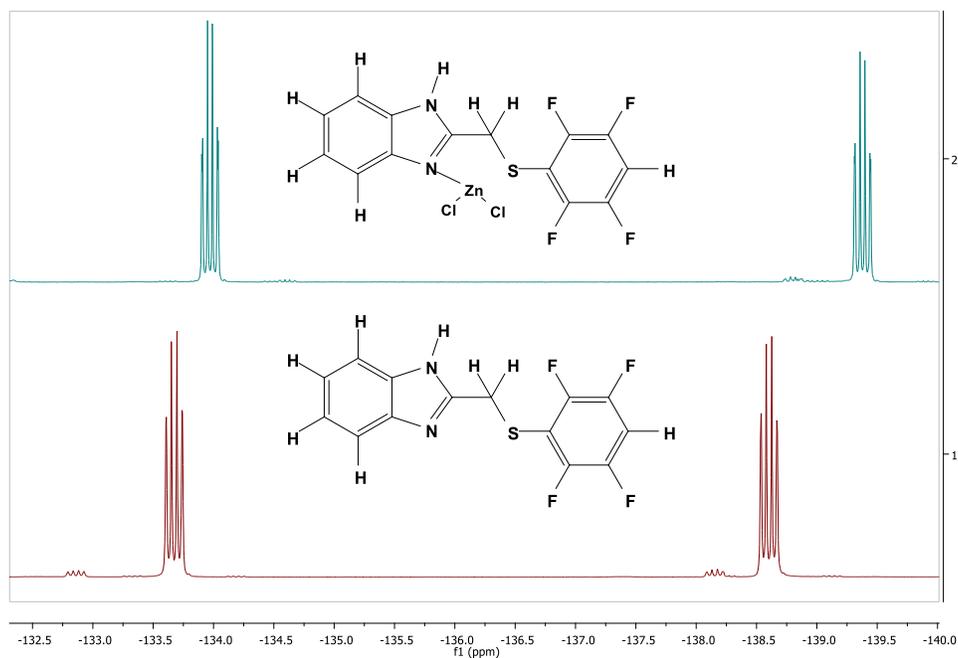


Figura 54. Comparación de los espectros de ^{19}F del *Compuesto 2* y el *Compuesto 7*.

Espectrometría de masas

En el espectro de masas del *Compuesto 7*, se observa que no existe el pico que corresponde al peso molecular de nuestro compuesto ($m/z = 445$). Sin embargo se ve la presencia de un pico en $m/z = 410$, el cual corresponde a la pérdida de un cloro por parte de la molécula metalada.

Además se puede observar un pico muy alto en $m/z = 722.6$ que corresponde al peso de dos moléculas de ligante, un átomo de cinc y un átomo de cloro. Lo que indicaría la formación de una especie en la que un cloro ha sido sustituido por una molécula de ligante.

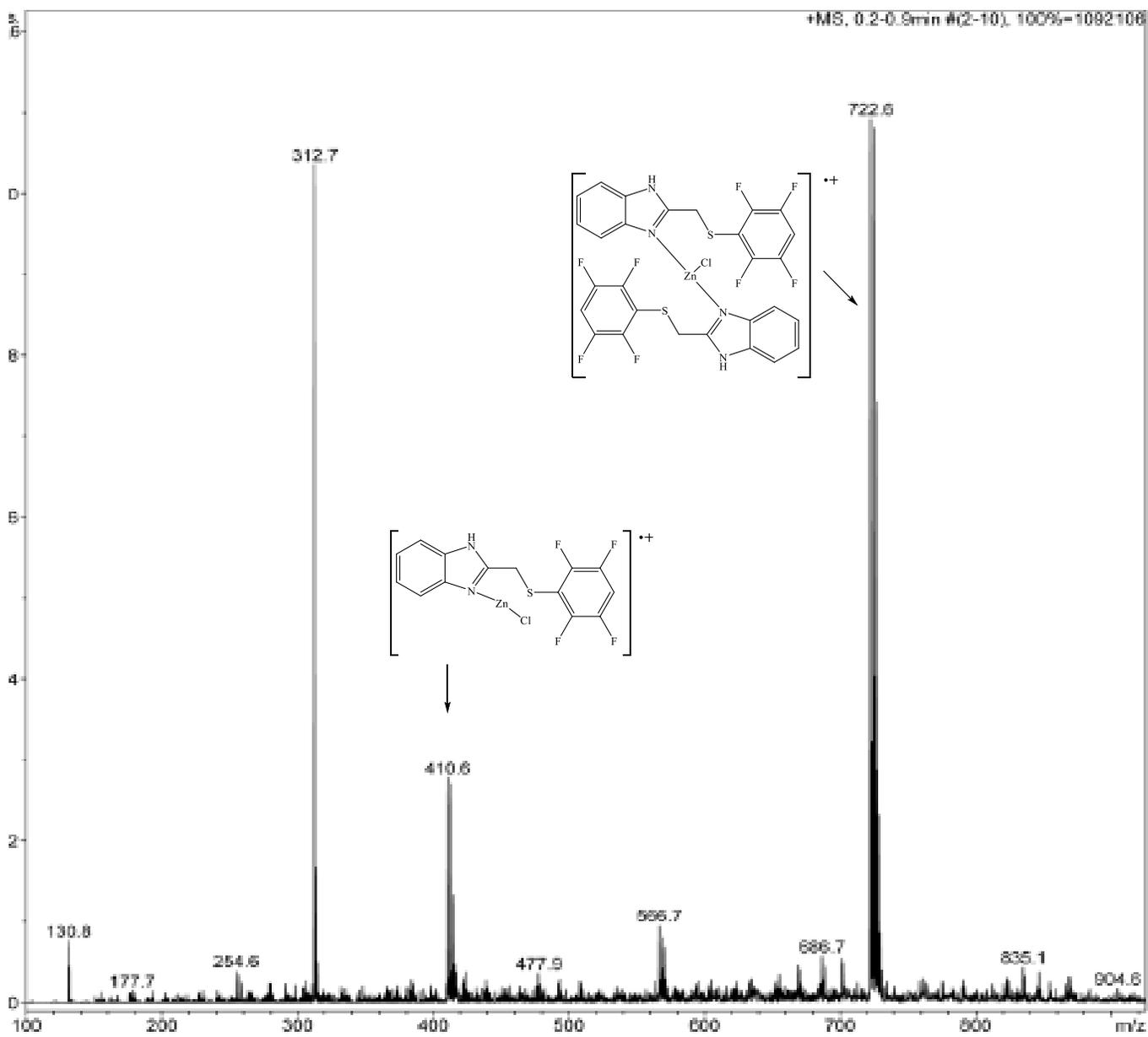
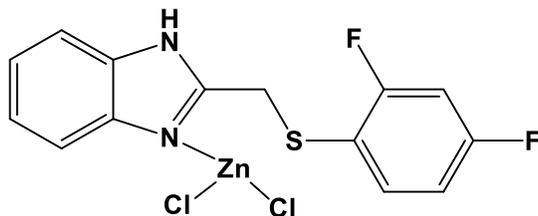


Figura 55. Espectro de masas de ESI del *Compuesto 7*.

2.2.1.2 Compuesto 8



RMN ^1H

En el espectro que se muestra en la **Figura 55** se puede ver la señal que corresponde a los protones **H10** y **H10'** en $\delta = 4.90$. De la misma manera que en el **Compuesto 7**, se puede notar un cambio en la forma y el desplazamiento de las señales de los protones **H4**, **H5**, **H6** y **H7**, las cuales se han desplazado a campo bajo. Los protones **H5** y **H6** se han desplazado a $\delta = 7.33$ (en el ligante libre aparecen en $\delta = 7.15$); la señal de $\delta = 8.25$ corresponde al protón **H4**, mientras que el protón **H7** tiene su señal traslapada con el multiplete de $\delta = 7.52$ (eso se asume a causa de la integración de la señal y de la zona de aparición de este mismo protón en la molécula del **Compuesto 7** ($\delta = 7.66$)).

Las señales de los protones del anillo fluorado aparecen en el mismo orden y con la misma multiplicidad que en la materia prima, aunque con un desplazamiento químico diferente, los desplazamientos son **H13** ($\delta = 7.32$), **H15** ($\delta = 7.11$), y **H16** ($\delta = 7.59$).

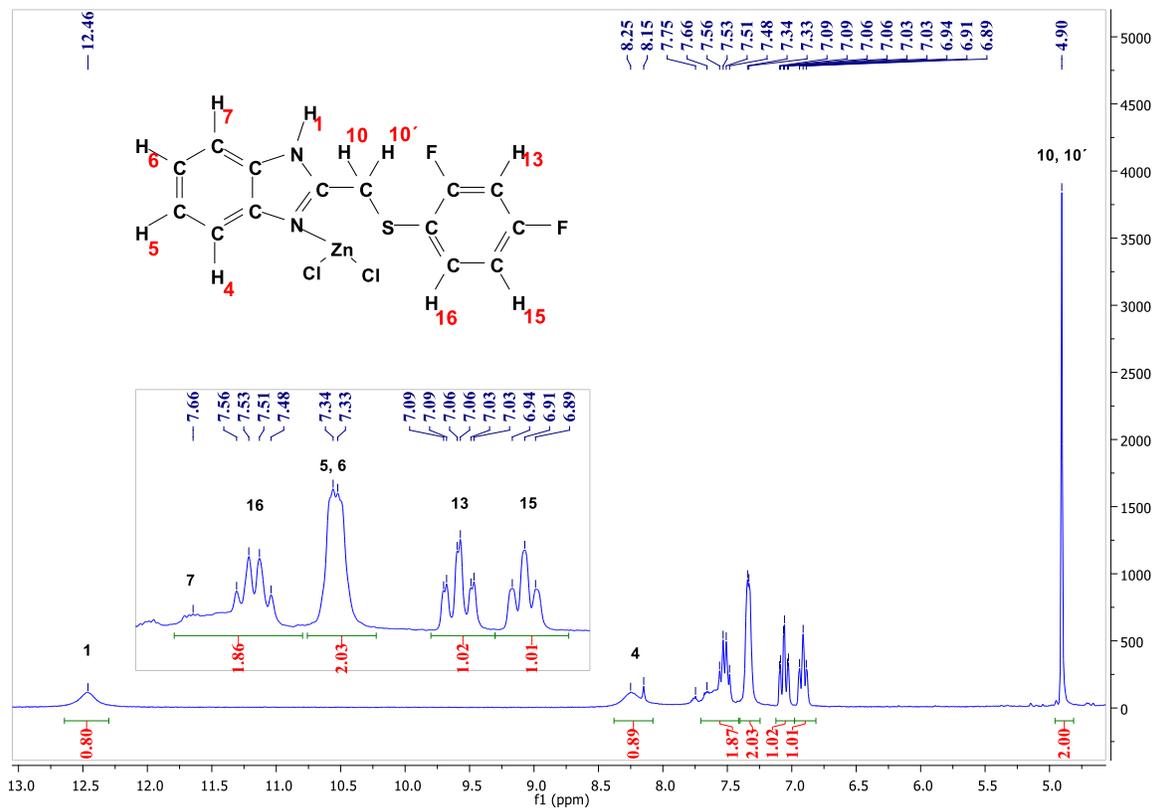


Figura 56. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 8* (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).

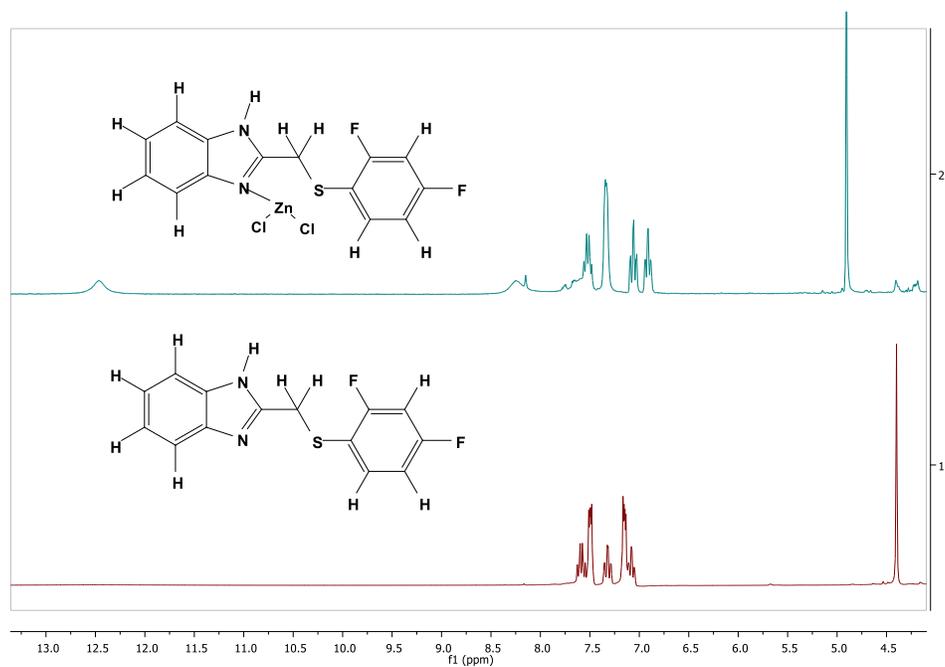


Figura 57. Comparación de los espectros de ^1H del *Compuesto 3* y *Compuesto 8*.

RMN ¹⁹F

En el espectro de la **Figura 58** se pueden ver las señales de corresponden a los átomos de en las posiciones dos y cuatro del anillo fluorado en **F1** ($\delta = -104.53$) y **F3** ($\delta = -110.14$) respectivamente.

Algo que se puede notar es que las señales se ensanchan haciendo que se junten en la base, este hecho se puede ver claramente en la comparación de los espectros (**Figura 59**) de la materia prima y el complejo metalado, en donde se muestra que las señales de los átomos de flúor se han ensanchado y desplazado a campo bajo por el efecto de la coordinación del metal.

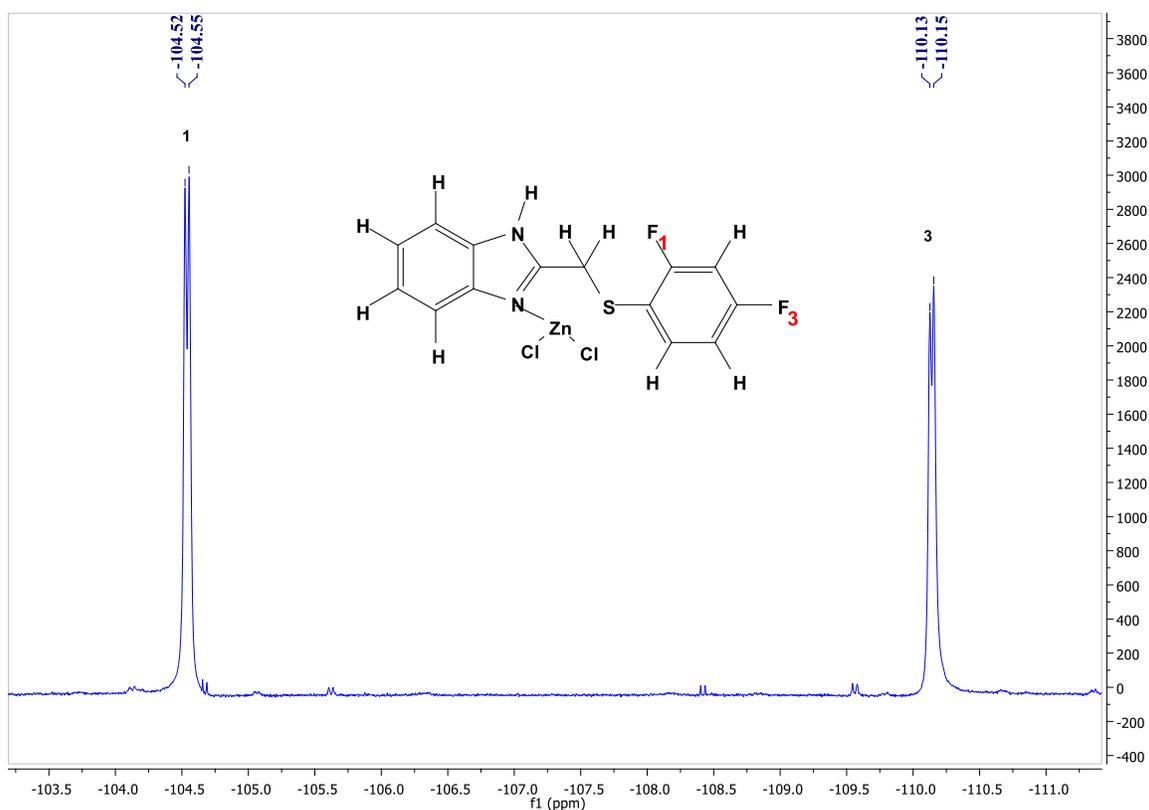


Figura 58. Espectro de RMN de ¹⁹F del *Compuesto 8* (Acetona-d₆, 282 MHz, 25°C).

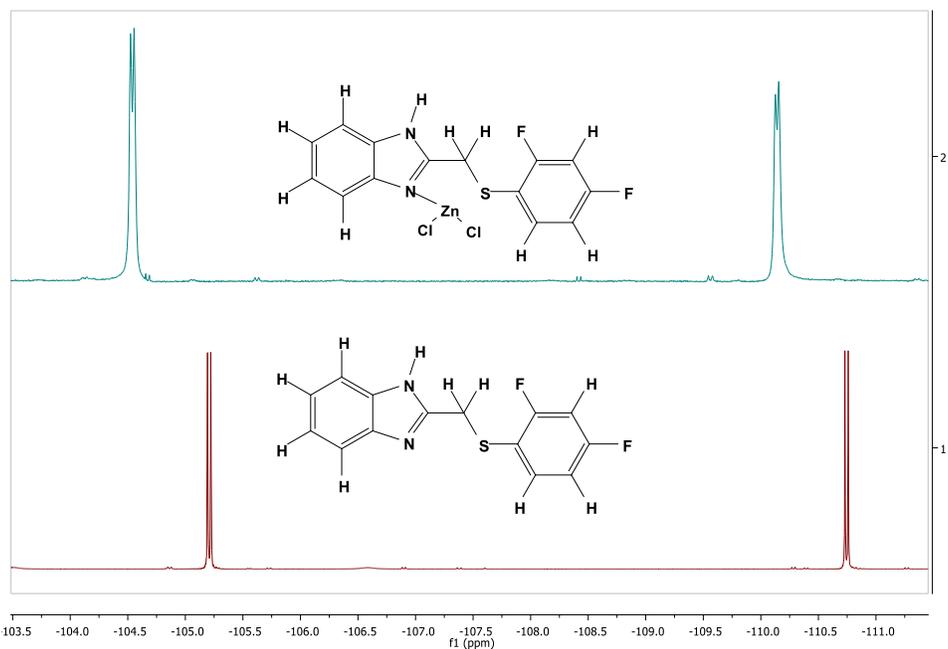


Figura 59. Comparación de los espectros de ^{19}F del *Compuesto 3* y el *Compuesto 8*.

Espectrometría de masas

En el espectro se puede observar una señal en $m/z = 410$, esta señal corresponde al peso molecular del producto esperado. En $m/z = 546$ se puede apreciar un pico que corresponde a una molécula del compuesto de coordinación junto con una molécula de ZnCl_2 .

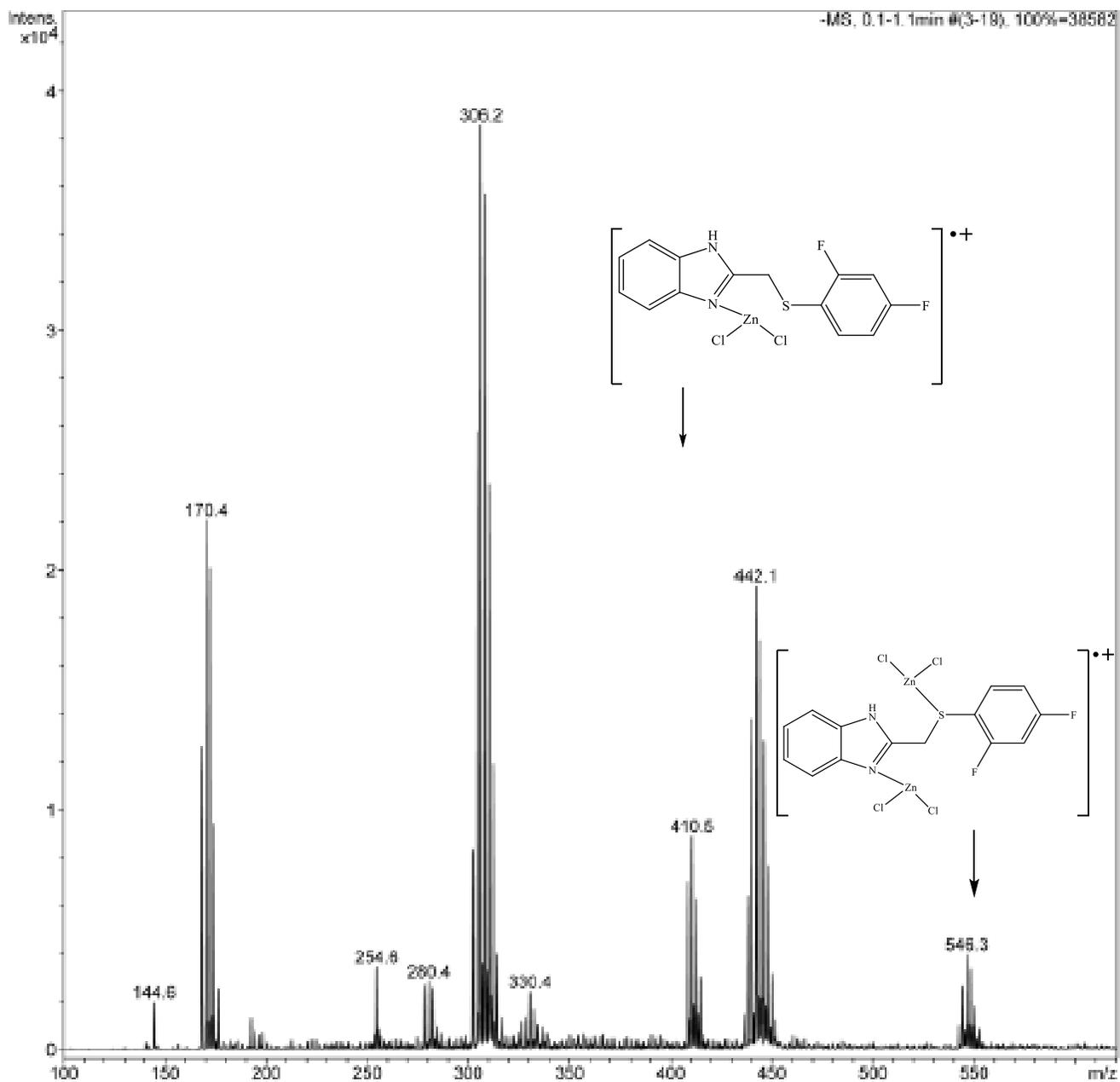
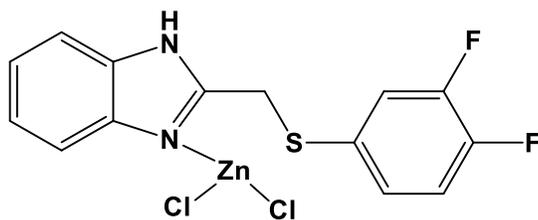


Figura 60. Espectro de masas de ESI del *Compuesto 8*.

2.3.1.3 Compuesto 9



Compuesto 9

RMN ¹H

El espectro (**Figura 54**) se muestra una señal en $\delta = 5.01$ ppm que corresponde a los protones del grupo CH₂ (**H10** y **H10'**), nuevamente y por efecto de la coordinación del metal las señal se ha desplazado a campo bajo.

Se puede ver que las señales que corresponden a los protones bencimidazolicos se desplazan a $\delta = 7.34$ (**H5** y **H6**), $\delta = 7.58$ (**H7**) y a $\delta = 8.25$ (**H4**); las últimas señales dos integran para un protón cada uno.

Las señales del anillo fluorado se presentan en el mismo orden que las señales del ligante libre (**Compuesto 4**), el triplete en $\delta = 7.47$ corresponde al protón **H12**, mientras que las señales de los protones **H15** y **H16** aparecen entre $\delta = 7.17$ y $\delta = 7.26$.

La comparación de los espectros muestra como el metal afecta las señales del ligante de manera considerable, en particular a aquella que provienen de los protones del anillo de bencimidazol.

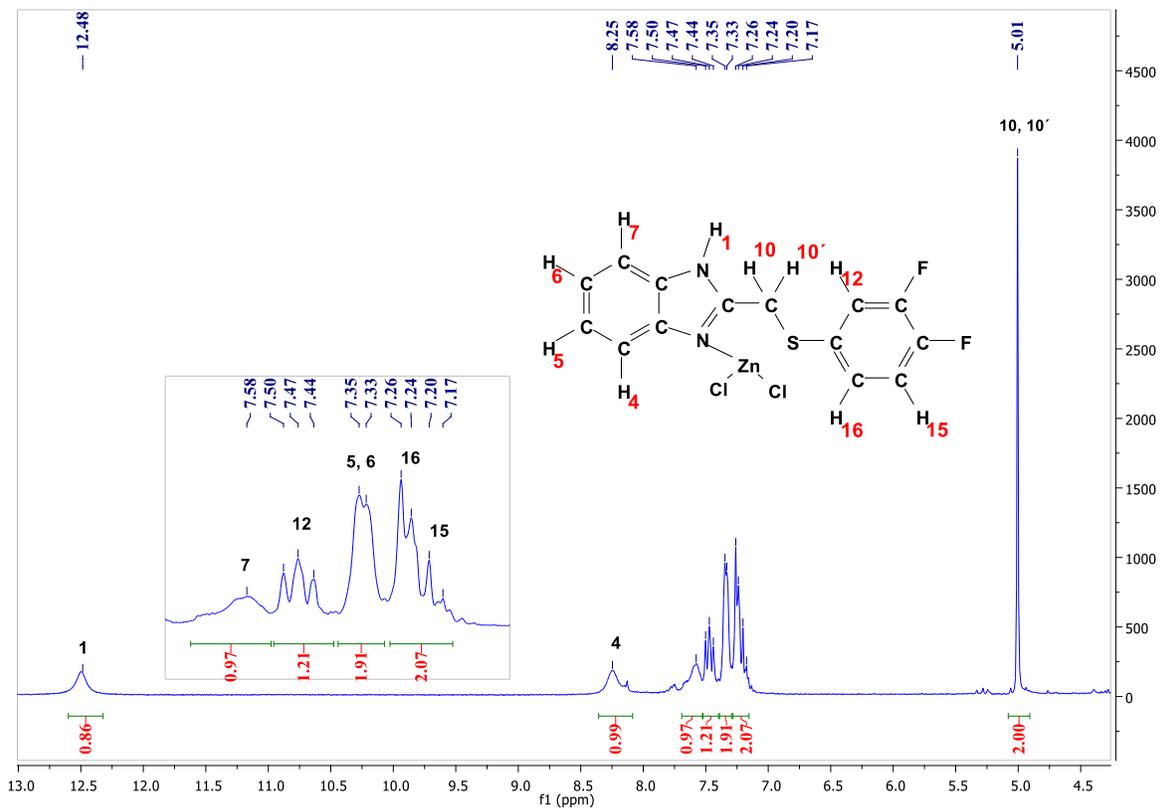


Figura 61. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 9* (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).

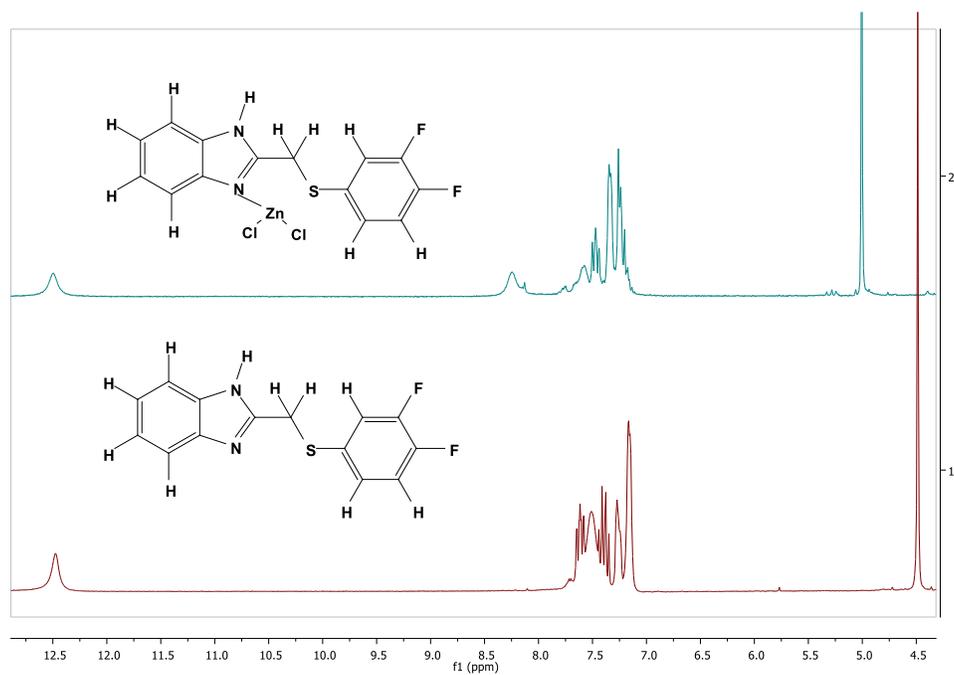


Figura 62. Comparación de los espectros de ^1H del *Compuesto 4* y el *Compuesto 9*.

RMN ^{19}F

Las señal del átomo de flúor **F2** aparece en $\delta = -137.95$ ppm; mientras que la señal en $\delta = -140.61$ corresponde al átomo de flúor **F3**. En el ligante libre (**Compuesto 4**) dichas señales aparecen en $\delta = -137.27$ y $\delta = -141.44$, respectivamente.

En la comparación con el espectro de flúor de la materia prima, se ve el efecto de la coordinación con el metal, ya que las señales se desplazan de forma notoria.

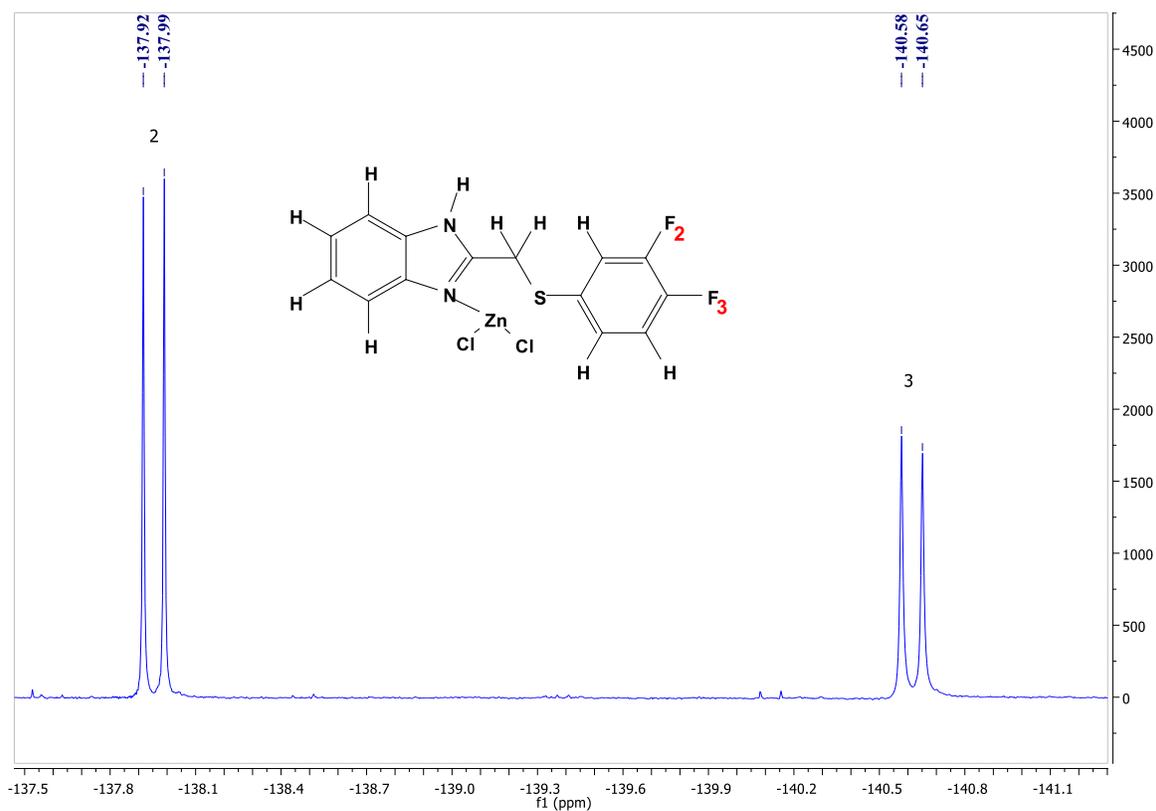


Figura 63. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 9* (Acetona- d_6 , 282 MHz, 25°C).

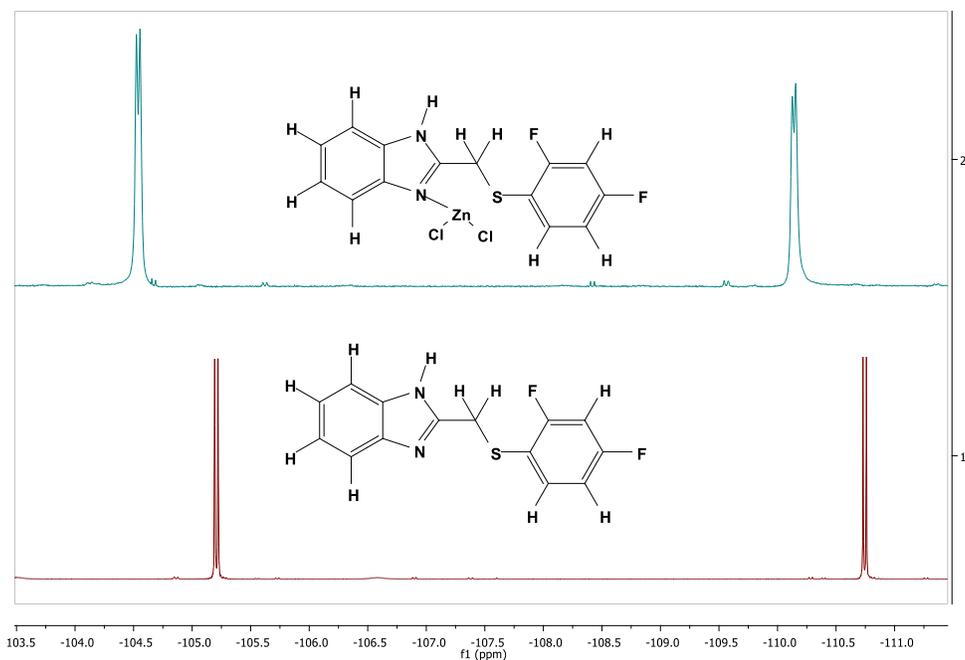


Figura 64. Comparación de los espectros de ^{19}F del *Compuesto 4* y el *Compuesto 9*.

Espectrometría de masas

En el espectro se puede observar una señal en $m/z = 410$, esta señal corresponde al peso molecular esperado del compuesto de coordinación. De manera parecida al **Compuesto 8** se puede apreciar una señal en $m/z = 548$ ($m/z = 546$ para el **Compuesto 8**) la cual correspondería a una molécula del compuesto de coordinación y una molécula de cloruro de cinc. Si bien el valor de ambas señales es parecido, no es igual y esto podría deberse a la distribución isotópica de cada molécula.

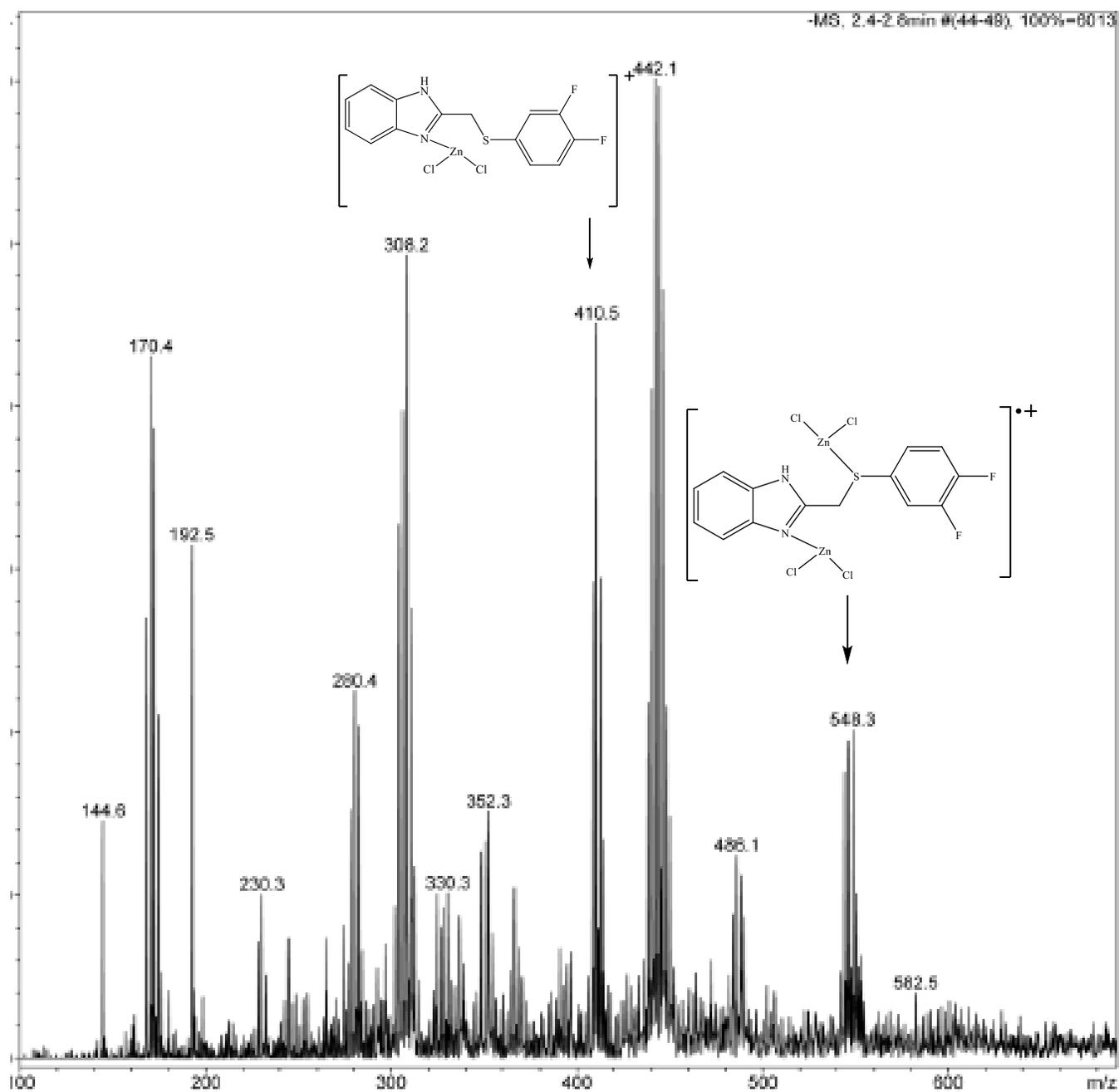
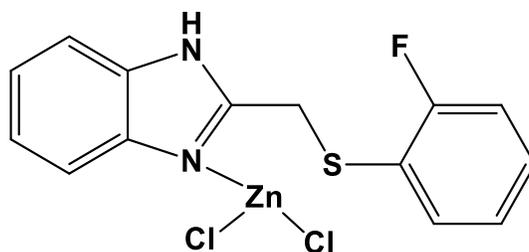


Figura 65. Espectro de masas de ESI del *Compuesto 9*.

2.3.1.4 *Compuesto 10*



Compuesto 10

RMN ^1H

En el espectro se puede apreciar una señal en $\delta = 4.99$ que corresponde a los hidrógenos **H10** y **H10'**. La señal que aparecen en $\delta = 7.33$ corresponde a **H5** y **H6**; esta misma señal se presenta en los espectros de RMN ^1H de los compuesto de coordinación tetrafluorados y difluorados que se analizaron anteriormente. Los protones **H7** y **H4** aparecen en $\delta = 7.57$ ppm y $\delta = 8.30$ ppm, respectivamente.

Para la señal que aparece como un triplete en $\delta = 7.48$ corresponde al protón **H16** y la señal en $\delta = 7.27$ (que está parcialmente traslapada con la señal de $\delta = 7.34$) corresponde al protón **H13**. En el ligante libre (**Compuesto 5**) a causa del traslape las señales de los protones **H14** y **H15** se asignaron en base al desplazamiento químico calculado, mientras que en el espectro del **Compuesto 10** se pueden notar claramente las señales correspondientes a dichos atomos.

En este compuesto y al igual que en el **Compuesto 8**, se puede ver que la coordinación del metal genera la aparición del protón **H1**, cuando en los ligantes libres (**Compuesto 4** y **Compuesto 5**) esta señal no se puede ver.

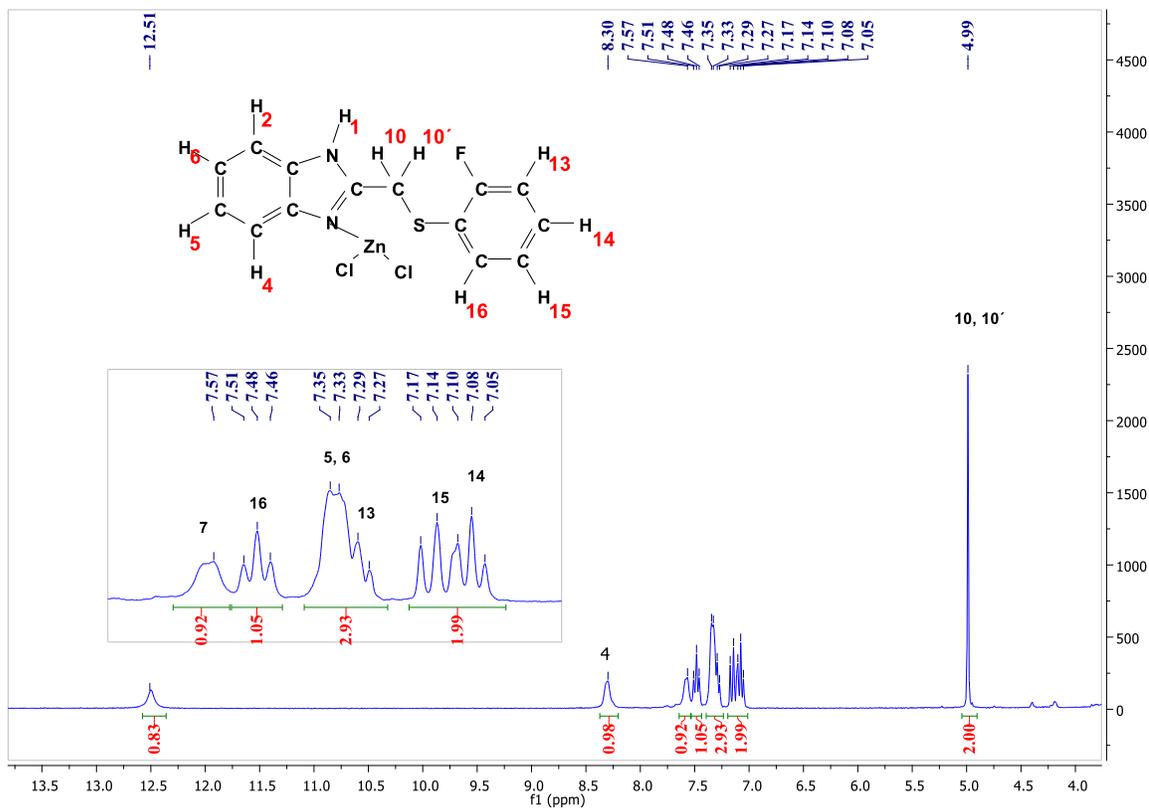


Figura 66. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 10* (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).

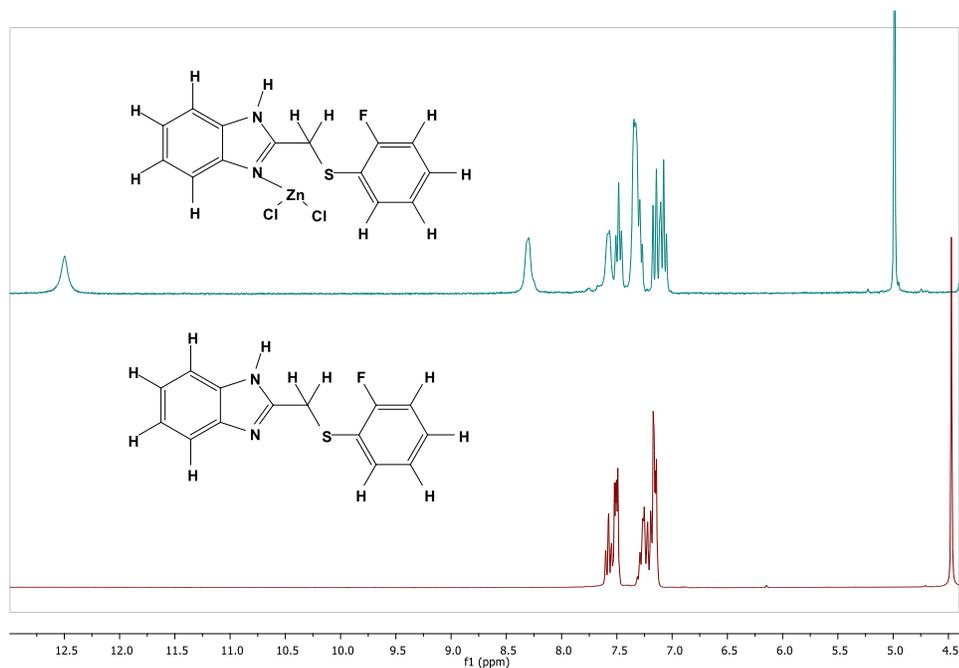


Figura 67. Comparación de los espectros de ^1H del *Compuesto 5* y el *Compuesto 10*.

RMN ¹⁹F

El espectro de flúor nos muestra una sola señal, lo cual es consistente con el número de átomos de flúor que hay en la molécula. La señal del átomo **F1** aparece en $\delta = -110.84$, mientras que en el ligante libre aparecen en $\delta = -109.04$.

Espectrometría de masas

En el espectro se aprecia una señal en $m/z = 392$, la cual coincide con el valor del peso molecular del compuesto metalado, esta señal nos indica que si hubo coordinación del ligante con el $ZnCl_2$. Adicionalmente se puede ver una señal en $m/z = 530$, la cual corresponde al peso de una molécula del compuesto esperado, más el peso de una molécula de $ZnCl_2$. Lo que podría indicar la coordinación de otro átomo de cinc al ligante.

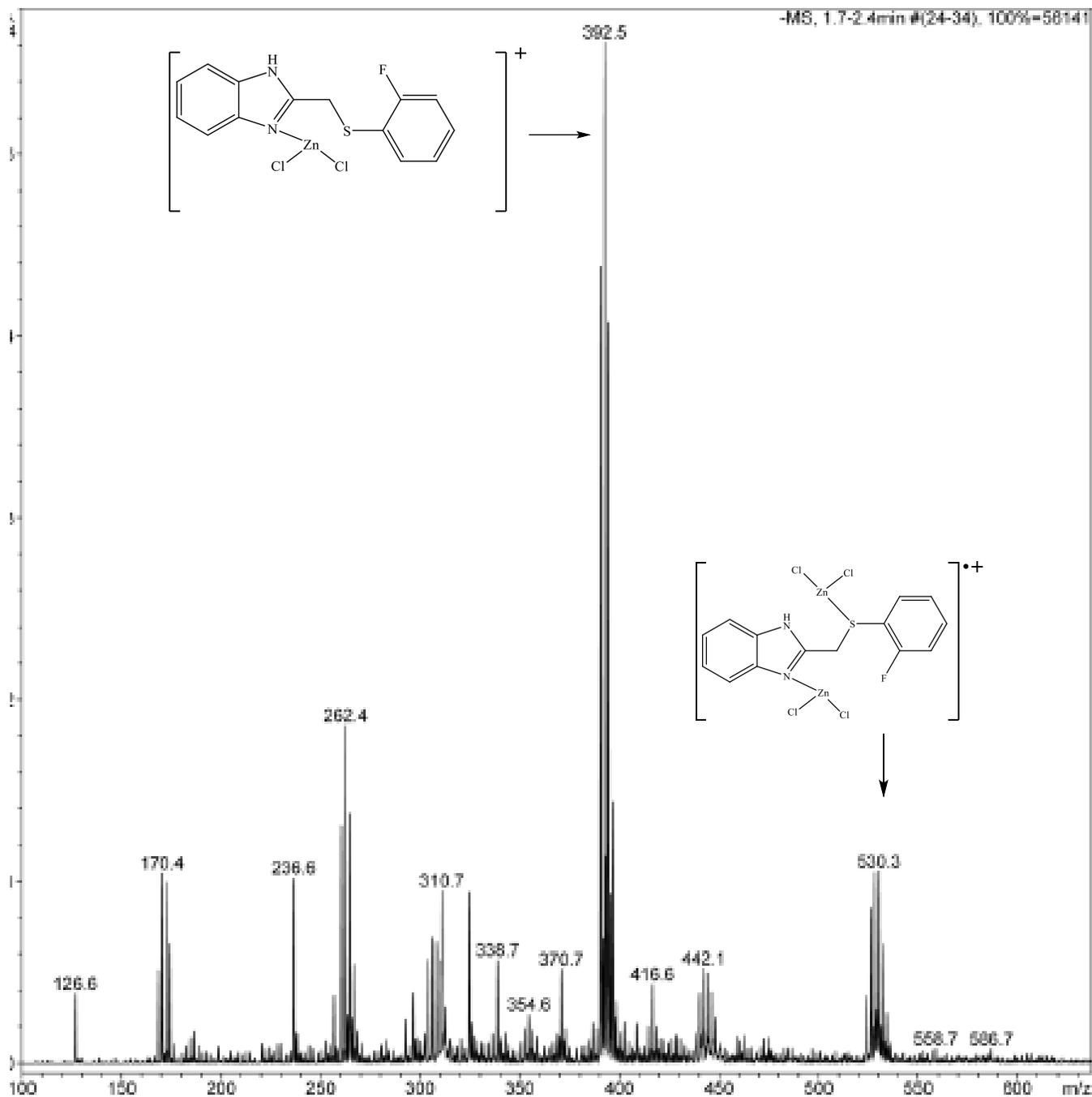
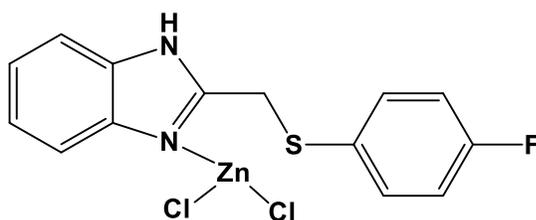


Figura 68. Espectro de masas de ESI del *Compuesto 10*.

2.2.1.5 Compuesto 11



Compuesto 11

RMN ¹H

Al igual que en los espectros anteriores de compuestos de coordinación, en este espectro (**Figura 69**) se pueden ver las señales correspondientes a los protones **H10** y **H10'** en $\delta = 4.94$, los protones **H5** y **H6** en $\delta = 7.33$, y los protones **H7** y **H4** en $\delta = 7.57$ y $\delta = 8.24$ respectivamente.

Los protones del grupo fluorado se ven en $\delta = 7.03$ (**H13** y **H15**) y $\delta = 7.46$ (**H12** y **H16**). A diferencia del ligante libre, en este compuesto si se pueden observar con claridad las señales de los protones del grupo bencimidazol fluorado, esto es porque la coordinación con el metal desplaza las señales de los protones del bencimidazol a campo bajo, y esto evita el traslape de las señales.

En la comparación de los espectros del ligante libre y el compuesto de coordinación (**Figura 70**) se puede ver una señal que en el compuesto de coordinación aparece una señal en $\delta = 12.41$ que corresponde al protón **1H**, la cual no aparece en el espectro del ligante libre.

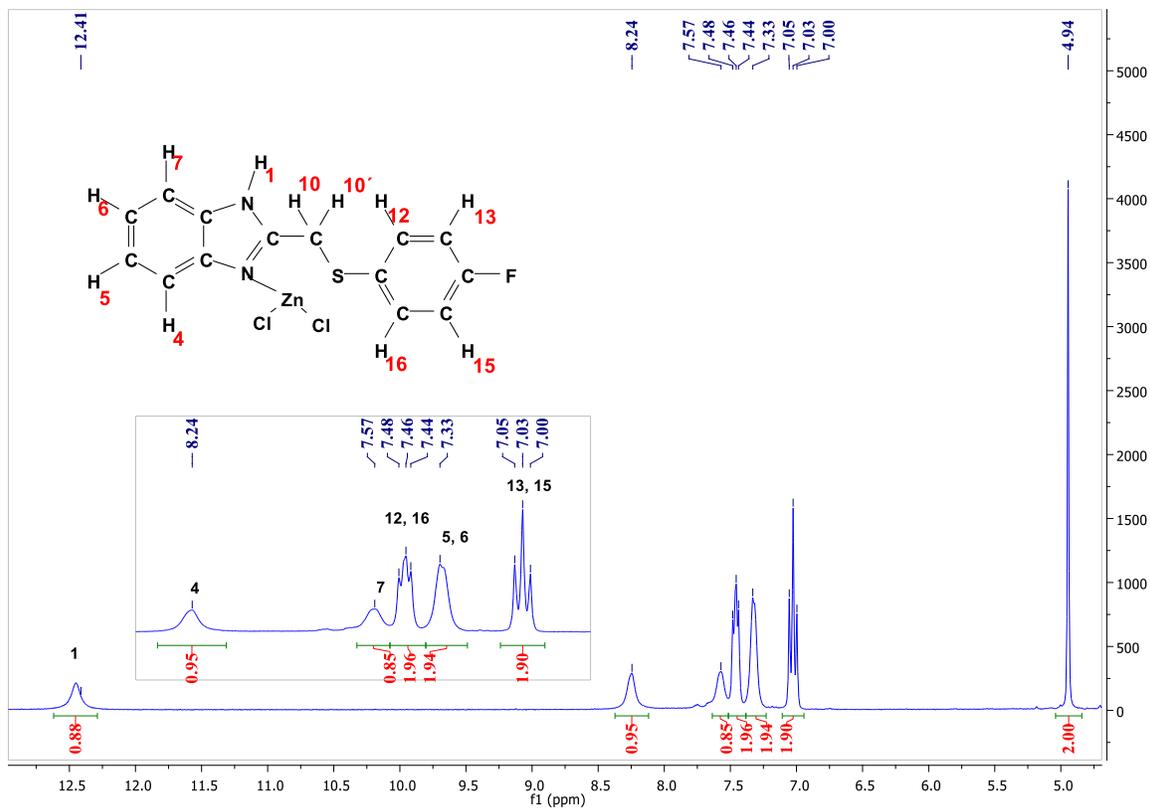


Figura 69. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 11* (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C).

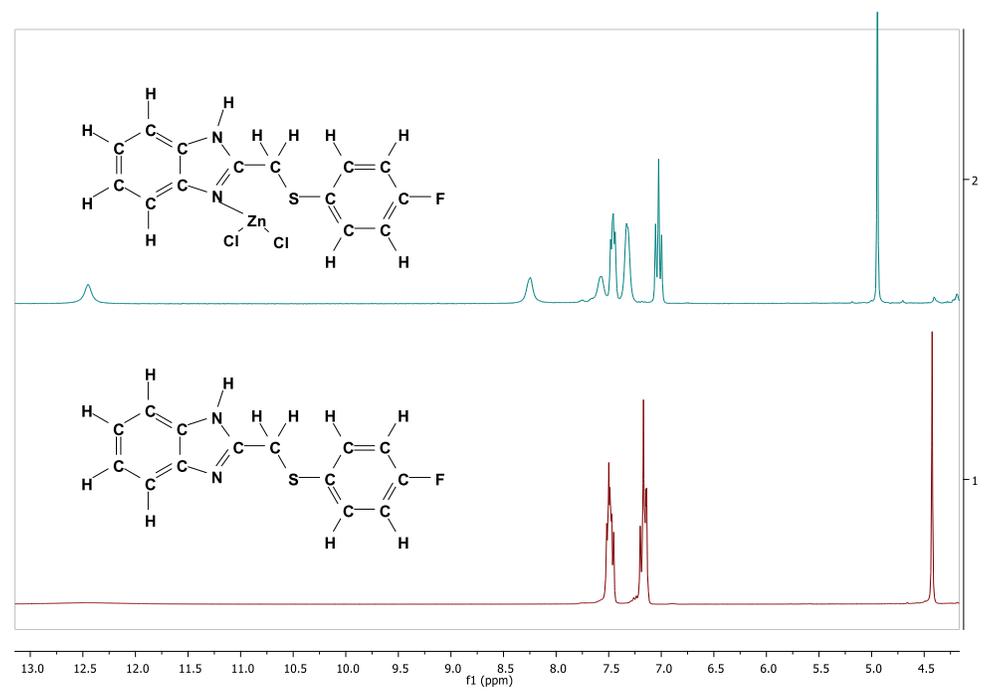


Figura 70. Comparación de los espectros de ^1H del *Compuesto 6* y el *Compuesto 11*.

RMN ^{19}F

En este espectro se puede apreciar una señal que corresponde al único flúor que hay dentro de la molécula, dicha señal aparecen en $\delta = -115.50$ ppm

La comparación con el espectro de ^{19}F del ligante libre muestra que la coordinación con el metal desplaza la señal a valores más altos de ppm.

Espectrometría de masas

Al igual que para el *Compuesto 10*, en el espectro del *Compuesto 11* se puede apreciar la señal en $m/z = 392$ que corresponde ion molecular y que indica la formación del complejo metalado.

De igual manera al compuesto anterior, se puede ver un pico en $m/z = 530$ el cual corresponde al peso del ligante con dos moléculas de cloruro de cinc. Una propuesta es la coordinación de un átomo metálico al N imínico y otro átomo al S del tioéter.

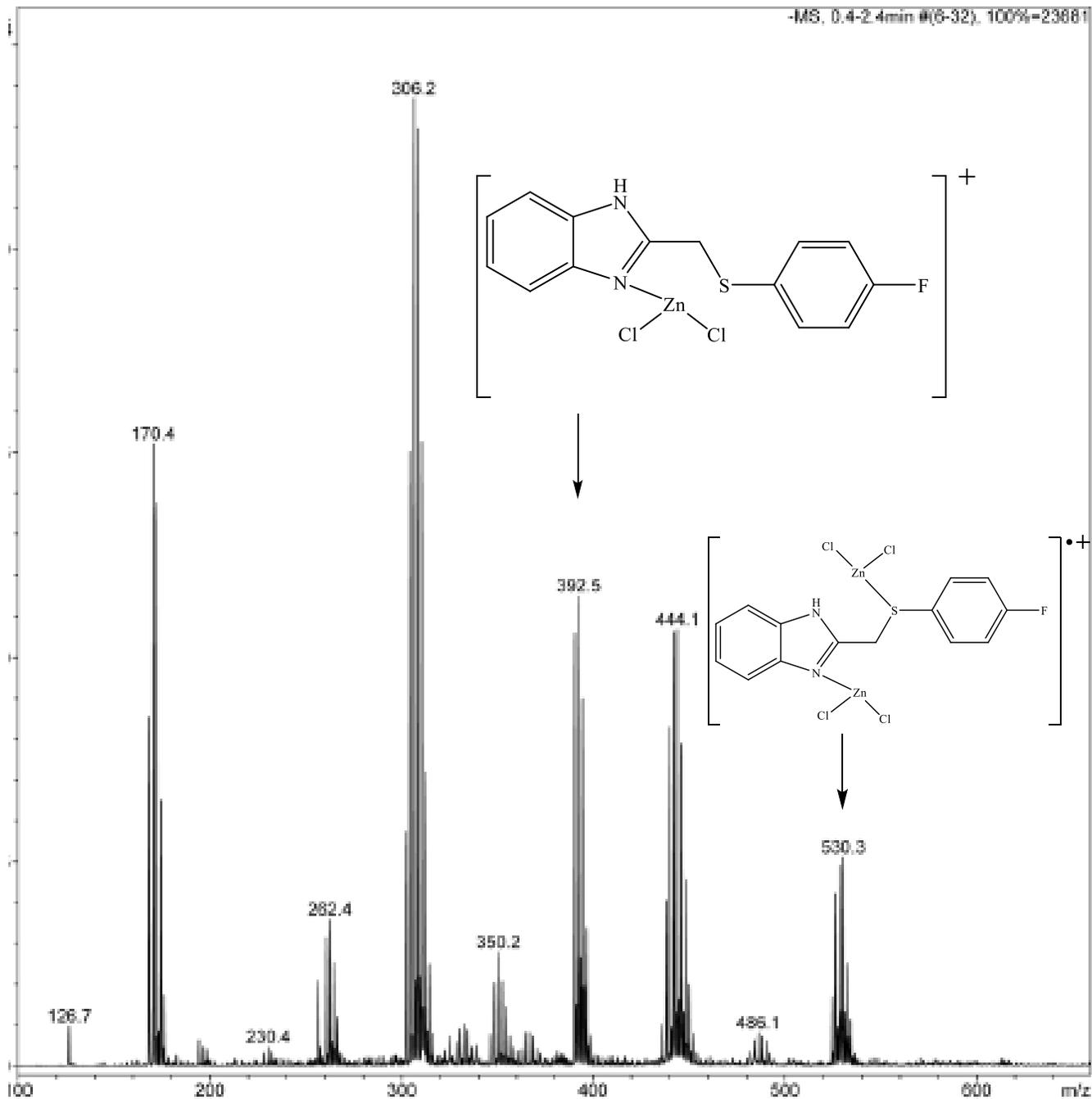


Figura 71. . Espectro de masas de ESI del *Compuesto 11*.

Análisis de la señal de los protones H10, H10' y H4

Algo que se puede comentar de los compuesto de coordinación de cinc, es la señal que proviene de los protones H10 y H10', estos protones generan una señal de singulete en todos los espectros de RMN de ^1H en la región cercana a $\delta = 5$. Si bien un efecto de la coordinación del metal hace que las señales se desplacen a campo bajo, también debería hacer que la señal de los protones situados en la posición 10, se volviera una señal múltiple a causa de la diferenciación de estos protones.

Eso se debe a que los protones de la posición 10 son enantiotopicos, sin embargo en los ligantes libres no se pueden diferenciar a causa del libre giro que tiene la molécula. Sin embargo, se esperaría que en los compuestos de coordinación, al formarse un metalociclo de cinco miembros, la libre rotación desaparecería y los protones se diferenciarían el uno del otro, como es el caso de lo compuestos de paladio que se discutirán más adelante.

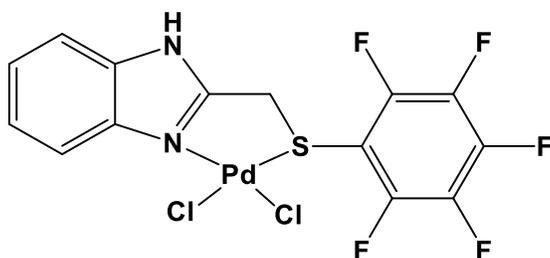
Sin embargo esto no se aprecia en los espectros de RMN de ^1H , por lo que se podría pensar que la coordinación del átomo de cinc solo se lleva a cabo con el N imínico de la posición tres de la molécula.

Por otro lado, el protón **H4** se desplazó a mayores ppm, esto puede ser ocasionado por una interacción que se presentaría entre el protón **H4** y el uno de los átomos de cloro que están unidos al átomo metálico, o por la cercanía del átomo metálico (4 enlaces) a dicho protón. Esta interacción se presenta en los compuestos de paladio y platino que serán discutidos posteriormente.

2.2.2 Complejos de Pd

Los complejos de paladio se obtuvieron como sólidos de color rojo intenso, de los cuales solo los derivados de los Compuesto 1 y 2 fueron lo suficientemente solubles como para realizar experimentos de resonancia. Los demás compuestos preparados fueron pobremente solubles en solventes como acetona o alcoholes, y prácticamente insolubles en compuestos como cloroformo o diclorometano.

2.2.2.1 Compuesto 12



Compuesto 12

RMN ^1H

En el espectro **Figura 72** se puede observar una señal en $\delta = 7.39$ que corresponde a los protones **H5** y **H6**. La señal de $\delta = 9.18$ corresponde al protón **H4** que se localiza a cuatro enlaces de distancia del átomo de paladio, y la señal que se localiza en $\delta = 7.62$ corresponde al protón **H7**.

El efecto que se ve en el espectro (y que no se pudo percibir en los espectros de RMN de ^1H de los compuestos de cinc), es la que la señal que aparecía en $\delta = 4.23$ en el ligante libre, se convierte en una señal multiplete en valores superiores a 5 ppm, las cuales integran para dos átomos. Esta multiplicidad se debe a que el paladio forma un metalociclo de cinco miembros, lo que haría que el grupo CH_2 formara parte de un ciclo rígido, direfenciando a los protones enantiopicos (**H10** y **H10'**). La J calculada para estas señales es de 15Hz, la cual coincide con el valor de acoplamiento de protones gemínales $^2J_{\text{HCH}} = 8 - 18$ Hz.

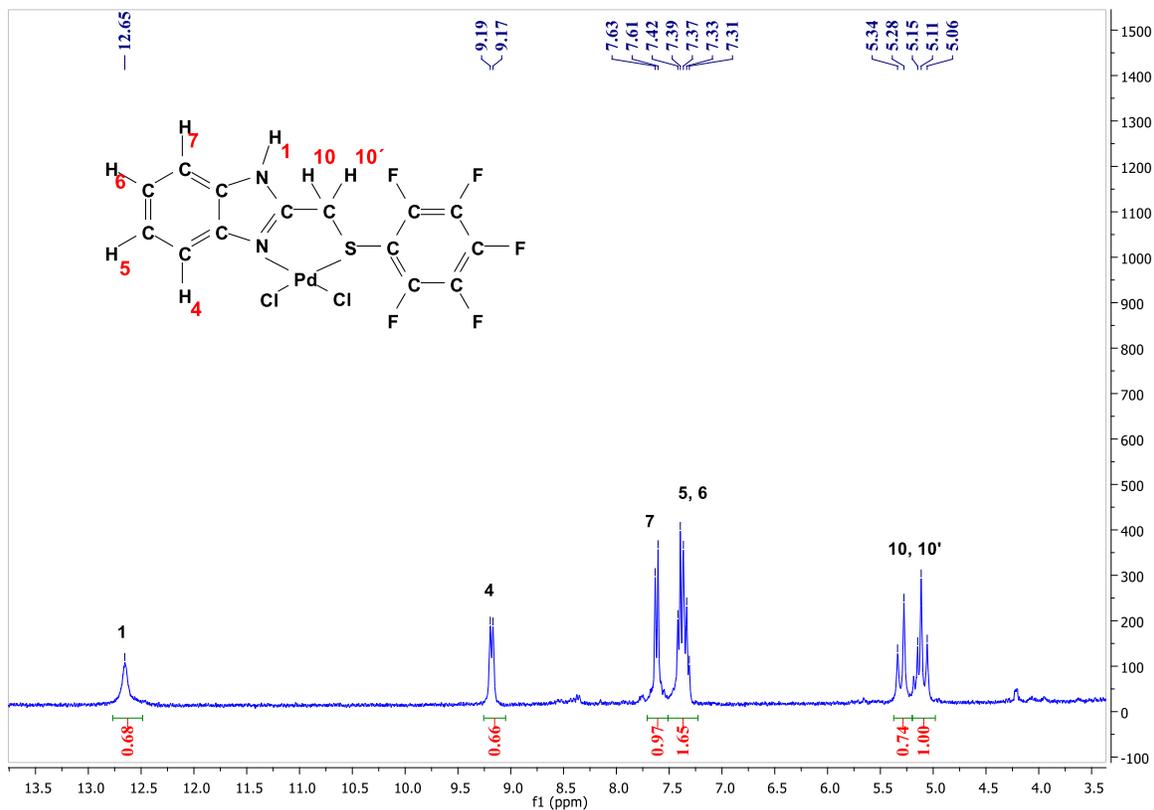


Figura 72. Espectro de RMN de ^1H de del *Compuesto 12* (Acetona- d_6 , 300 MHz, 25°C)

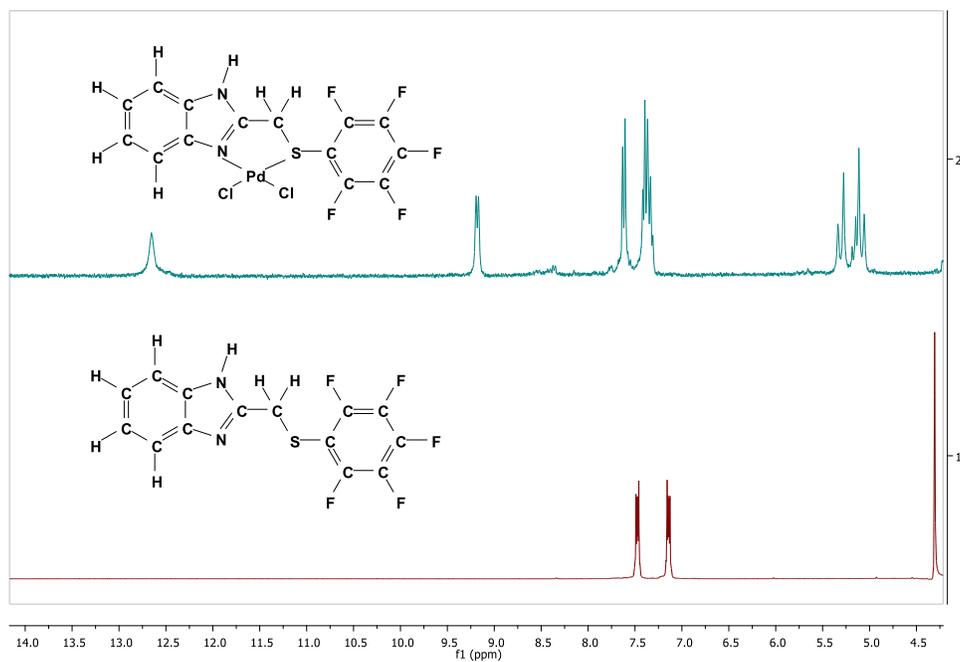


Figura 73. Comparación de los espectros de ^{19}F del *Compuesto 1* y el *Compuesto 12*.

RMN ^{19}F

Este espectro nos muestra las señales de los átomos de flúor dentro de la molécula, los átomos de flúor **F1** y **F5**, aparecen en $\delta = -130.91$, en $\delta = -140.00$ aparecen la señal del flúor **F3**, y finalmente en $\delta = -161-53$ ppm se ven los átomos de flúor **F2** y **F4**. En el espectro se puede notar que hay pequeñas impurezas debidas a la presencia de ligante libre.

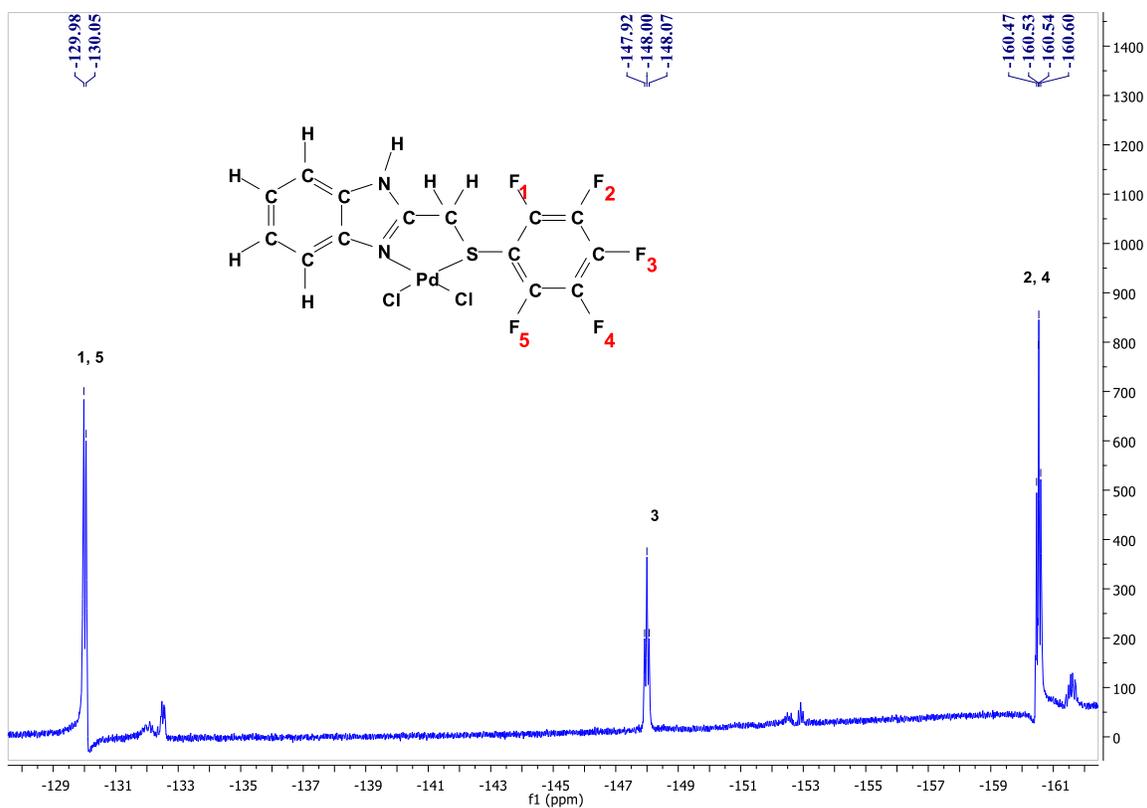
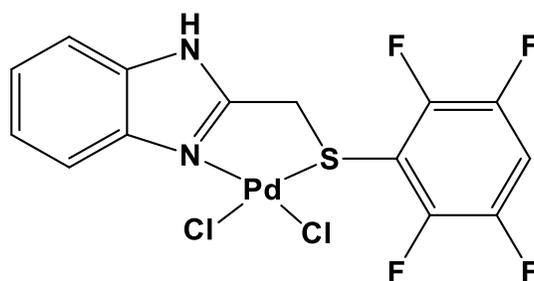


Figura 74. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 12* (Acetona- d_6 , 282 MHz, 25°C)

2.2.2.2 Compuesto 13



Compuesto 13

RMN ¹H

De manera similar al compuesto anterior en el espectro de RMN (**Figura 83**) de ¹H del **Compuesto 13** se puede observar señales que corresponden a los protones **H5** y **H6** ($\delta = 7.35$), **H7** ($\delta = 7.62$) y **H4** ($\delta = 9.21$). Nuevamente se observa que el protón bencimidazolico más cercano al átomo metálico presenta un desplazamiento químico a mayores partes por millón. En $\delta = 7.92$ se observa una señal que corresponde al protón **H14** del anillo fluorado.

También se ve un grupo de señales en valores que van de $\delta = 5.08$ ppm a $\delta = 5.31$ ppm, las cuales son similares las que se presentan en el espectro del **Compuesto 12** y que pertenecen a los protones **H10** y **H10'** de la molécula. El acoplamiento de las señales que se ven es de 15 Hz, el cual es similar al teórico ($^2J_{\text{HCH}} = 8 - 18$ Hz).

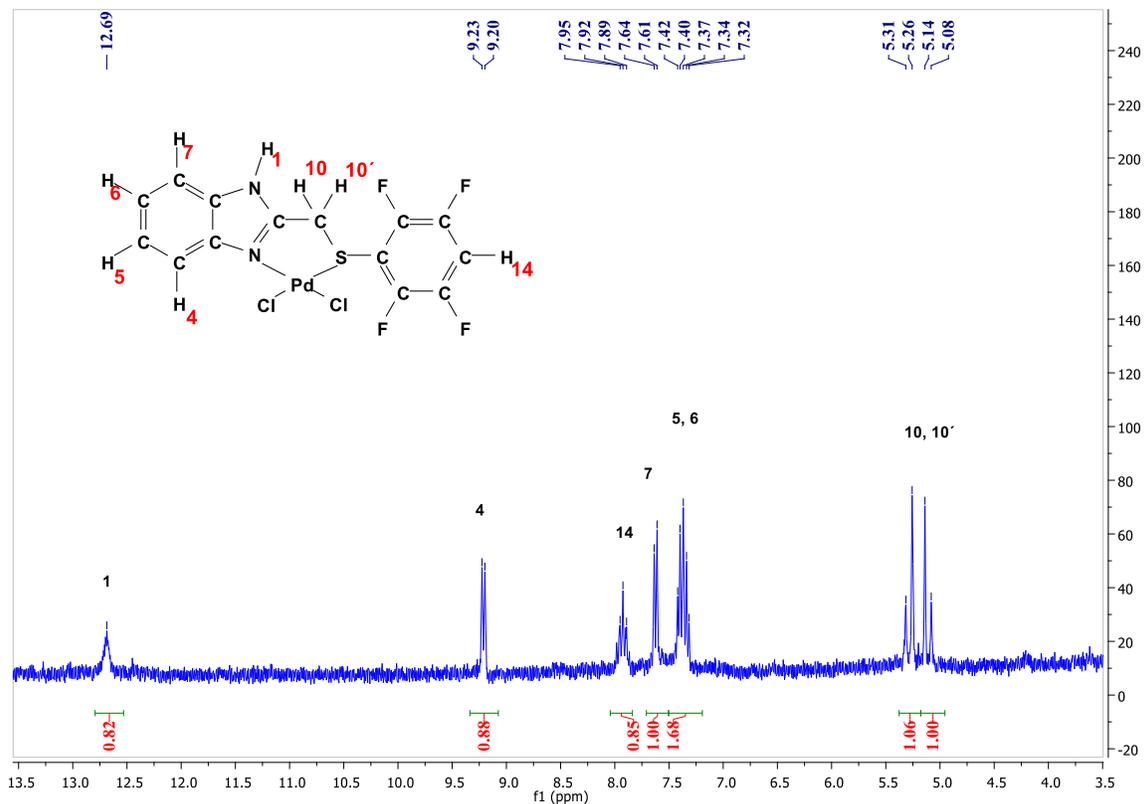


Figura 75. Espectro de RMN de ^1H del *Compuesto 13* ($\text{Acetona-}d_6$, 300 MHz, 25°C).

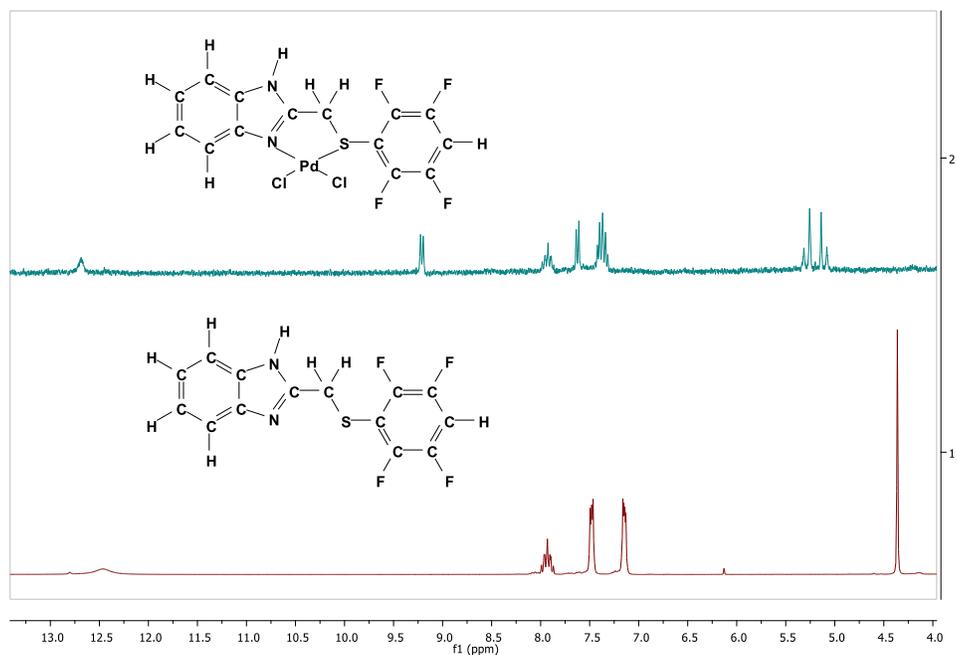


Figura 76. Comparación de los espectros de ^1H del *Compuesto 2* y el *Compuesto 13*.

RMN ^{19}F

El espectro muestra dos señales correspondientes a los cuatro átomos de flúor presentes en la molécula, la señal que aparece en $\delta = -131.88$ corresponde a los átomos **F1** y **F5**, mientras que los átomos de flúor **F2** y **F4** presentan una señal en $\delta = -138.30$ ppm.

Un hecho que se puede notar es un cambio en la multiplicidad de las señales, pues en la materia prima son señales de tipo cuarteto, mientras que en el compuesto metalado se aprecia la aparición de dos picos adicionales para cada grupo de señales. Esto puede deberse a la coordinación del metal y a las interacciones que los átomos de flúor pueden tener con él.

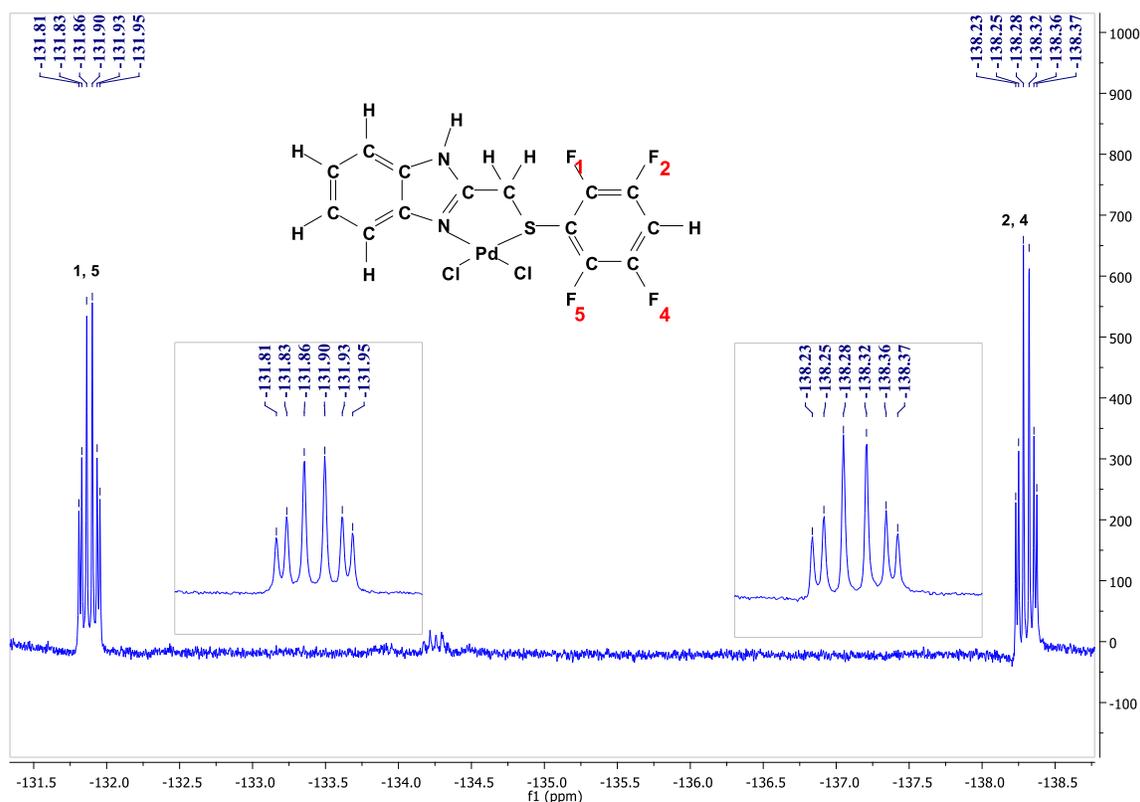


Figura 77. Espectro de RMN de ^{19}F del *Compuesto 13* (Acetona- d_6 , 282 MHz, 25°C).

2.2.2.3 Derivados mono y difluorados

Los compuestos de Pd derivados de los **Compuestos 3, 4 y 6** no pudieron ser purificados lo suficiente como para realizar una identificación adecuada por medio de RMN de ^1H , cabe mencionar que el compuesto derivado de **Compuesto 5** no fue lo suficientemente soluble como para realizar una RMN de ^1H .

Los espectros de los compuestos solubles muestran impurezas que interfieren con la identificación de cada señal. Sin embargo en dichos espectros se pueden observar ciertas señales que indican la formación del producto.

En la comparación de espectros (**Figura 87**), se aprecia que en todos los productos aparece una señal en valores cercanos a $\delta = 9$ (producidas por el protón **H4**, cuando los ligantes se coordinan al Pd) y dos de señales cercanas a $\delta = 5$, las cuales provienen de la diferenciación de los protones **H10** y **H10'**.

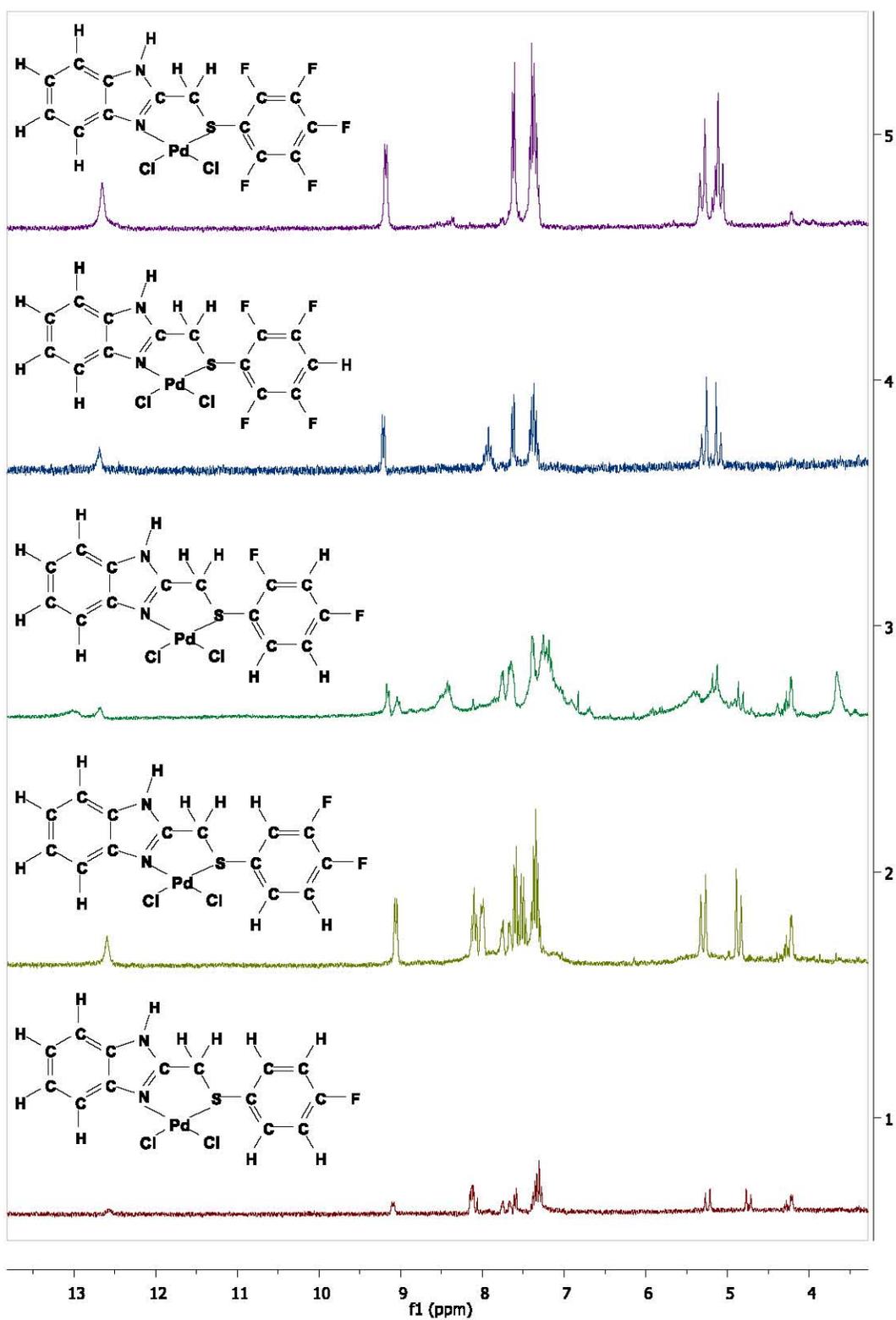


Figura 78. Comparación de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos metalados de Pd.

2.2.3 Complejos de Pt

Los complejos de Pt presentaron un problema similar a los complejos de Pd derivados de ligantes mono y difluorados.

En este caso solo los compuestos derivados de los **Compuestos 2, 4, 5 y 6** no tuvieron la solubilidad ni la pureza necesaria para caracterizarlos por RMN de ^1H , los derivados de los demás ligantes (**Compuestos 1 y 3**) no fueron solubles. Los espectros obtenidos muestran que los compuestos esta impuros, pero muestran señales que indican la existencia de los complejos metalados que esperábamos.

En la zona cercana a $\delta = 9$ se ven señales similares a las que presentan los espectros derivados de Zn y Pd, y en el área cercana a $\delta = 5$ ppm se ven patrones de señales similares a lo que se ven en los **Compuestos 12 y 13** correspondientes a los protones de metileno de cada molécula.

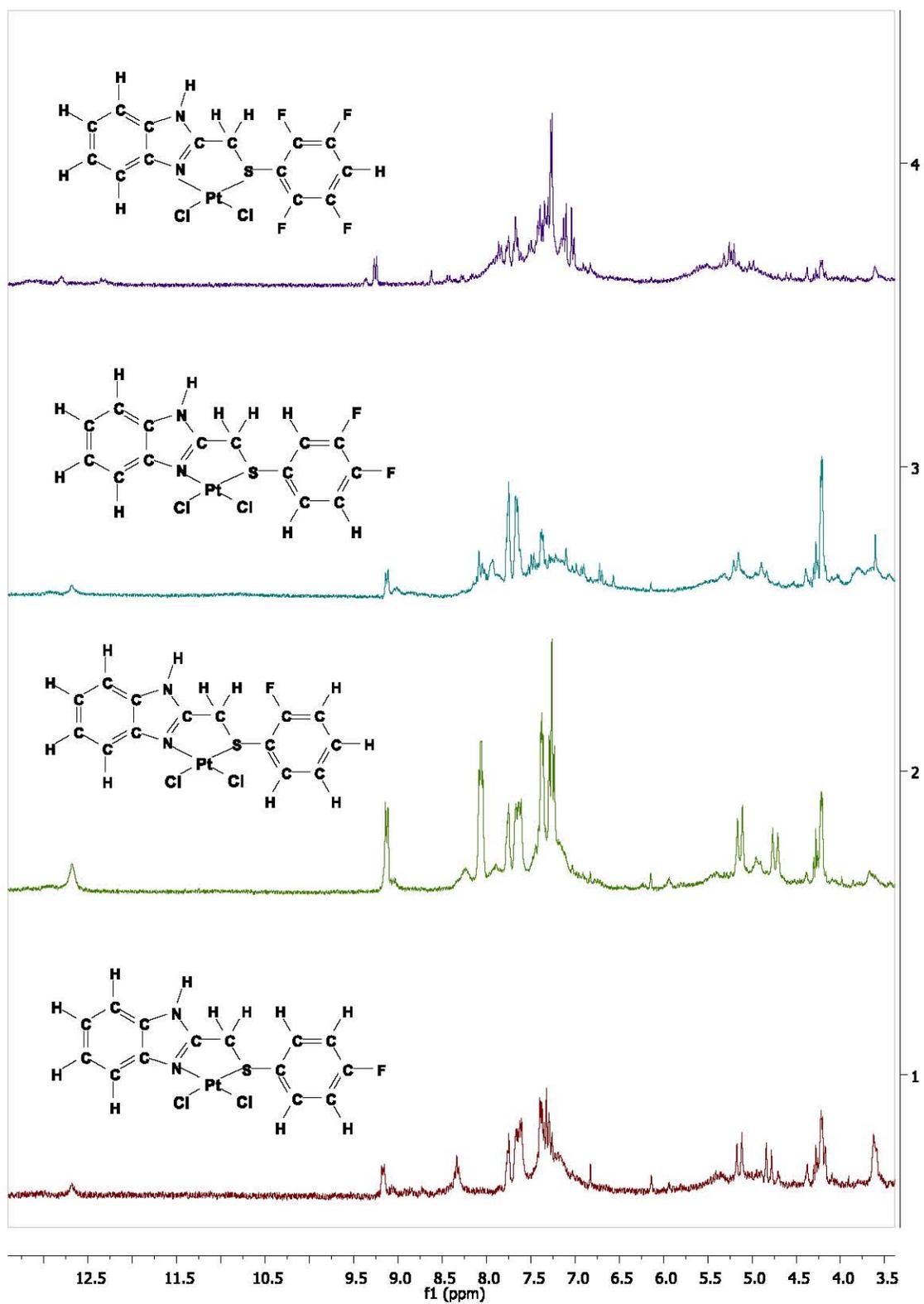


Figura 79. Comparación de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos metalados de Pt.

2.3 Análisis cristalográfico

Para los **Compuestos 1, 2, 3 y 6** fue posible obtener cristales adecuados que permitieron su análisis mediante la técnica de difracción de rayos X de monocristal. Los parámetros y datos obtenidos de las estructuras cristalinas se resumen en la **Tabla 3**.

Tabla 6: Datos cristalográficos de los Compuesto 1, 2, 3 y 6.

	FPImiF5	FPImiF4	FPImiF2(o,p)	FPImiF(p)
Formula	C ₁₄ H ₇ F ₅ N ₂ S	C ₁₄ H ₈ F ₄ N ₂ S	C ₁₄ H ₁₀ F ₂ N ₂ S	C ₁₄ H ₁₁ FN ₂ S
P.M.	330.29	312.28	276.30	258.32
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	I41/a	P43	P21/c	P21/c
Datos de celda				
a (Å)	17.8117(8)	9.0459(8)	6.8333(3)	6.5129(7)
b (Å)	17.8117(8)	9.0459(8)	19.0912(10)	19.228(2)
c (Å)	17.2864(15)	16.750(3)	9.9994(5)	9.9408(9)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	92.611(1)	94.213(10)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	5484.2(6)	1370.6(3)	1303.13(11)	1241.5(2)
Z	16	4	4	4
δ calc (g/cm ³)	1.600	1.513	1.408	1.382
R(%)	4.94	4.40	5.08	4.86

En el **Compuesto 1 (Figura 80)** cristalizó con 16 moléculas en la celda unitaria. El anillo de bencimidazol (C1-C6,N1,C7,N2) y el anillo arilfluorado (C9-C14) se encuentran en planos diferentes que forman un ángulo de 32.47(9)°. Los átomos C9, S1, C8 y C7 presentan un ángulo de torsión de -168.4(2)° usando como referencia la línea formada por los átomos S1-C8.

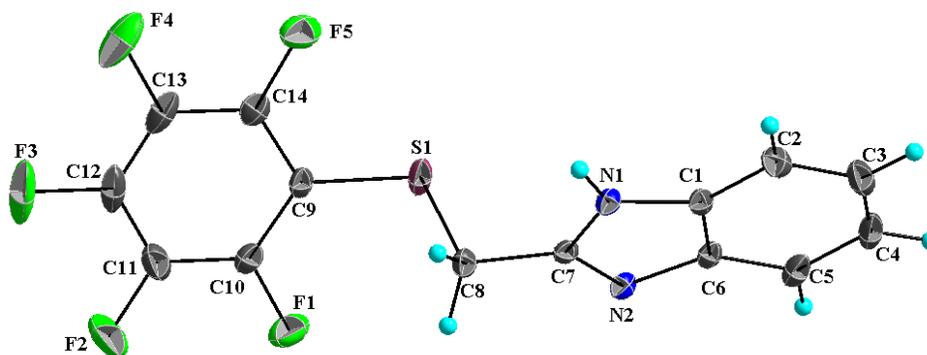


Figura 80. Representación ORTEP al 30% del *Compuesto 1*

El **Compuesto I** presenta interacciones π - π entre el anillo arilfluorado (C9-C14) y el anillo de seis miembros del bencimidazol (C1-C6), las distancias de estas interacciones son de 3.4923(17) Å tomando como referencia los centroides de cada sistema (Cg-Cg). Estas interacciones forman arreglos en una dimensión a lo largo de los ejes *a* y *b* (**Figura 81**).

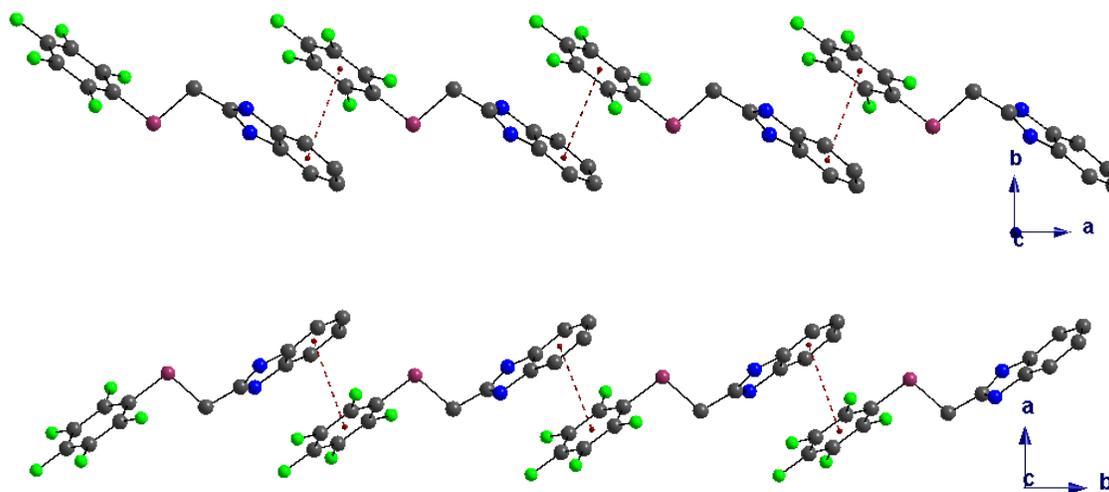


Figura 81. Arreglo en una dimensión a lo largo de los ejes *a* y *b* formada por interacciones de tipo π - π . Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

Los anillos de bencimidazol presentan interacciones de tipo puente de hidrógeno con los átomos N1-H1F...N2 con una distancia de 1.94(2) Å, esta interacción junto con una generada por los átomos C8-H8B...F5 (2.626 Å) estabilizan la formación del arreglo cristalino representado en la **Figura 82**, la cual en combinación con la interacción de tipo

π - π presentada en la figura anterior estabilizan el crecimiento cristalino en tres dimensiones.

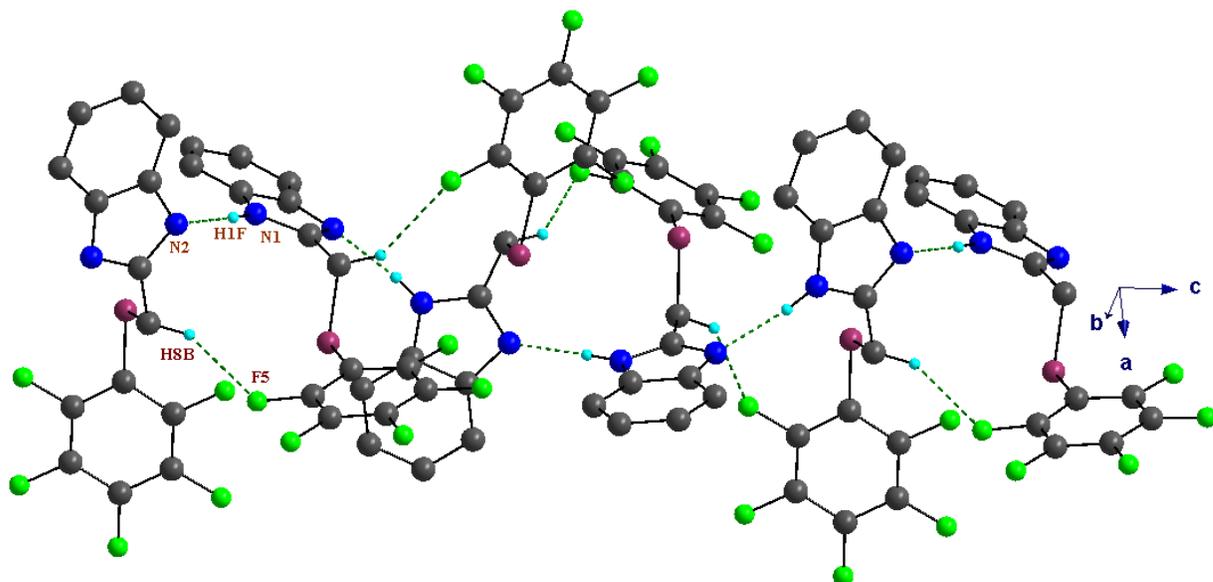


Figura 82. Representación del arreglo generado por las interacciones N1-H1F...N2 y C8-H8B...F5. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten por claridad.

El **Compuesto 2** presenta cuatro moléculas en su celda unitaria. El ángulo formado por los planos del anillo arilfluorado (C11-C16) y el bencimidazol (C4-C9,N1,C2,N3) es de $4.3(1)^\circ$, y el ángulo de torsión de $-178.7(2)^\circ$ de los átomos C11-S1-C10-C2 con respecto al enlace S1-C10.

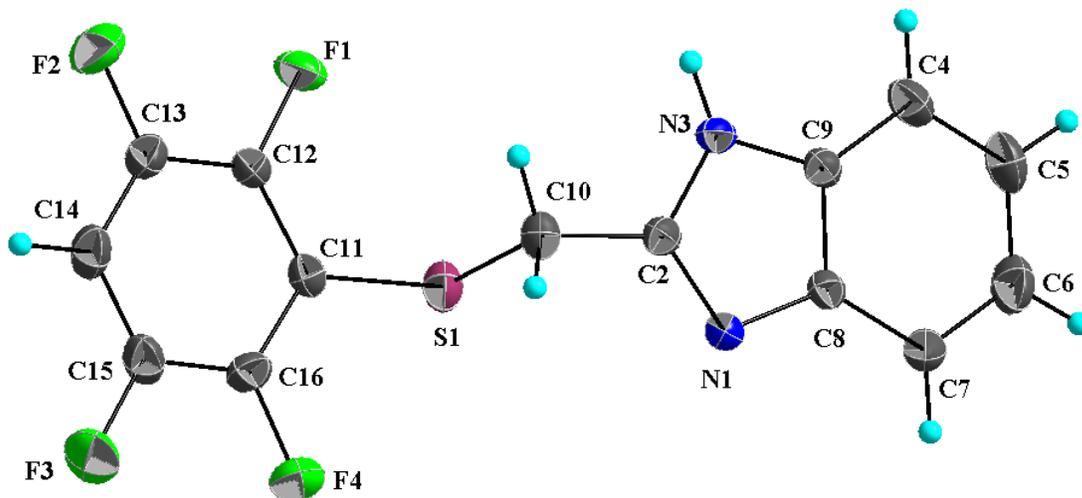


Figura 83. Representación ORTEP al 30% del *Compuesto 2*.

Al igual que el **Compuesto 1**, el **Compuesto 2** presenta interacciones π - π entre los anillos arilfluorados y de benceno del grupo bencimidazol, las interacciones se extienden a lo largo del eje *b* como del eje *a* (**Figura 84**). La distancia medida de dicha interacción es de 3.563(2) Å medida de centriode a centriode.

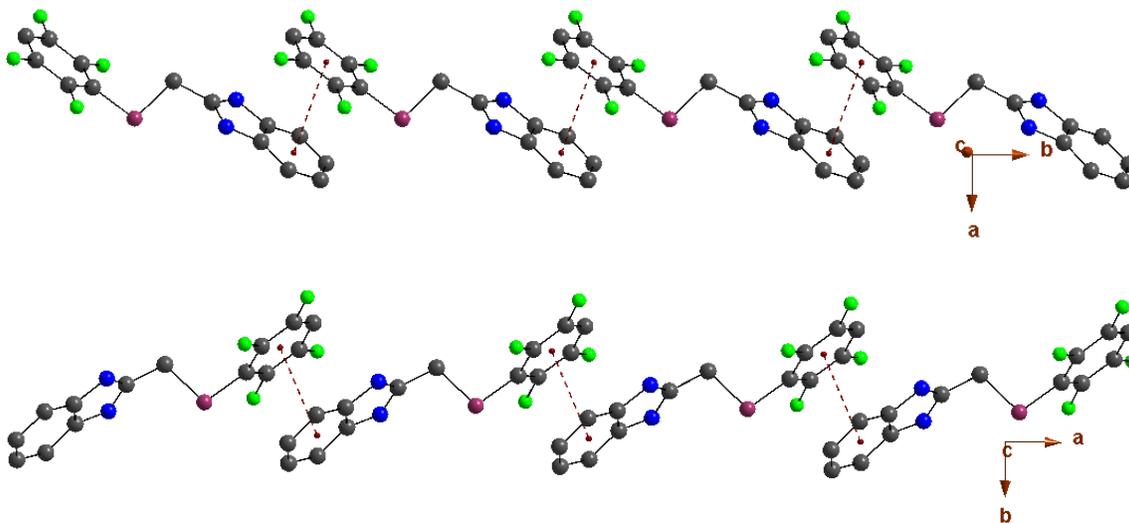


Figura 84. Arreglo generado por las interacciones π - π . Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

De igual manera que el **Compuesto 1**, el **Compuesto 2** presenta las interacciones de tipo puente de hidrógeno N3-H3 \cdots N1 y C10-H10B \cdots F1 a lo largo del eje *c* con una distancia de 2.05(3) Å y 2.54 Å.

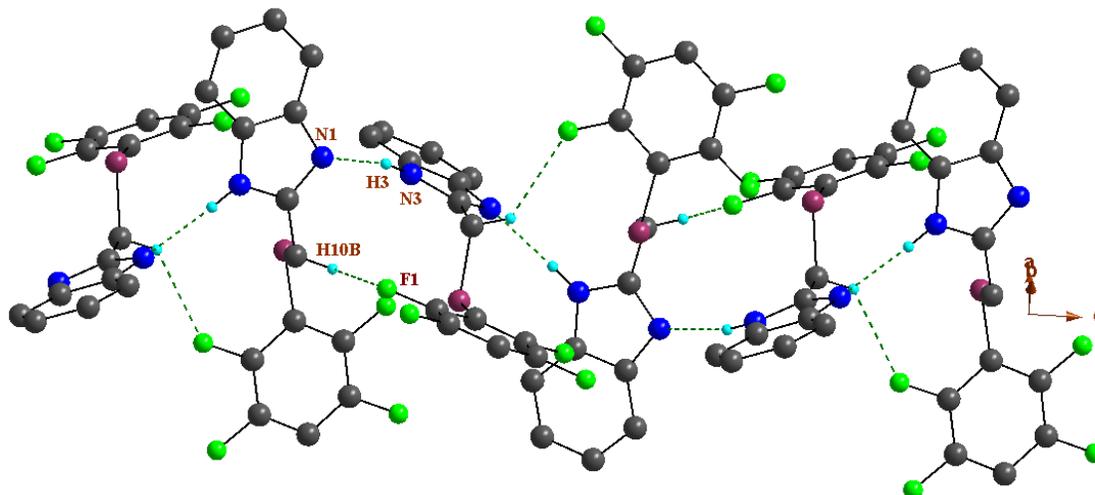


Figura 85. Arreglo generado por las interacciones N-H \cdots N y C-H \cdots F. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en las interacciones se omiten por claridad.

El **Compuesto 3** cristalizó con cuatro moléculas en la celda. La molécula presenta una conformación *gauche* con un ángulo de torsión de $-61.3(3)^\circ$ de los átomos C2-C10-S1-C11 con respecto al enlace S1-C10 (**Figura 86**). El ángulo de los planos formados por el anillo difluorado (C11-C16) y el bencimidazol (C4-C9, N1, C2, N3) es de $46.39(9)^\circ$.

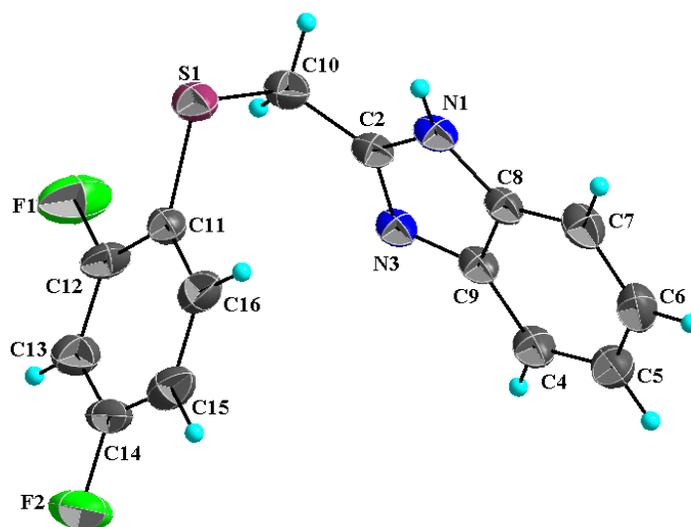


Figura 86. Representación ORTEP al 30% del *Compuesto 3*.

A diferencia de los **Compuestos 1 y 2**, el **Compuesto 3** no presenta interacciones del tipo π - π , sin embargo presenta interacciones de tipo puente de hidrógeno en los átomos N1-H1 \cdots N3, lo que forma un arreglo que crece a lo largo del eje *c*. La interacción presenta una distancia de 2.027(17) Å.

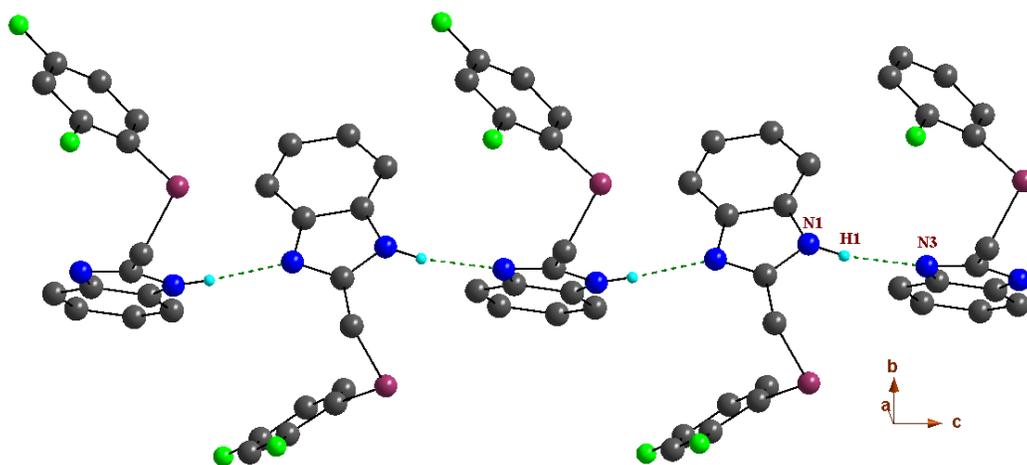


Figura 87. Arreglo generado por las interacciones N-H \cdots N.

Este compuesto presenta interacciones de tipo C-H \cdots F y C-H \cdots Cg (**Figura 88**), las cuales generan un arreglo a lo largo del eje *a*. La interacción C15-H15 \cdots F1 presenta una distancia de 2.52 Å mientras que la interacción C10-H10B \cdots Cg(C4-C9) tiene una distancia de 2.93 Å.

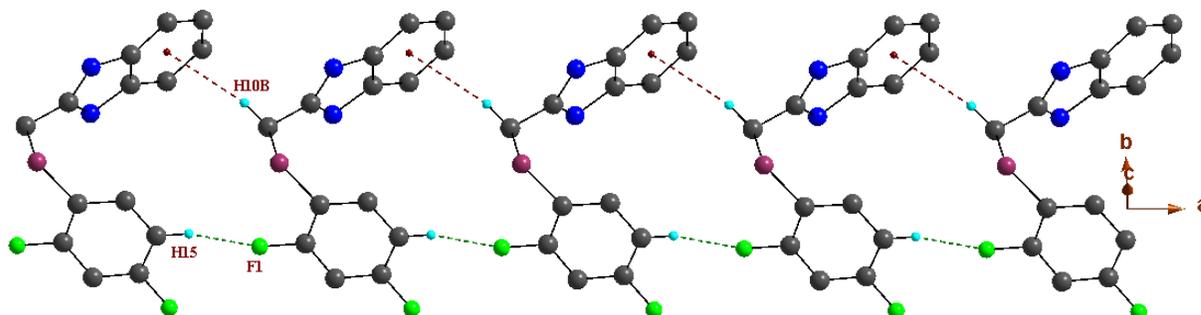


Figura 88. Representación del arreglo generado por las interacciones C15-H15 \cdots F1 y C10-H10B \cdots Cg.

El **Compuesto 6** presenta datos cristalográficos similares al **Compuesto 3** (**Tabla 6**), y además presenta arreglos similares. El compuesto presenta una conformación *gauche* con un ángulo de torsión de $-63.5(2)^\circ$ de los átomos C7-C8-S1-C9 con respecto al enlace C8-S1 (**Figura 89**). Los planos del anillo fluorado (C9-C14) y el bencimidazol (C1-C6,N1,C7,N2) forman un ángulo $45.12(6)^\circ$.

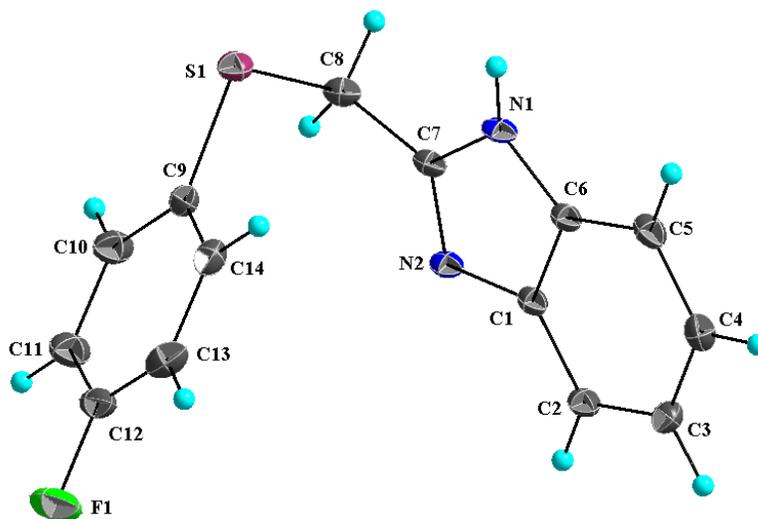


Figura 89. Representación ORTEP al 30% del *Compuesto 6*.

Un arreglo similar al del **Compuesto 3** (**Figura 88**) también se encuentra en el **Compuesto 6** (**Figura 90**). El arreglo se extiende a lo largo del eje *a* y es generado por las interacciones C13-H13 \cdots S1 y C8-H8B \cdots Cg(C1-C6), con distancias de 2.959 Å y 2.72 Å respectivamente. El arreglo cristalino en el *Compuesto 6* también es estabilizado por la interacción C3-H3 \cdots F1 cuya distancia de enlace es de 2.57 Å, esta interacción genera el crecimiento estructural sobre el eje *b*.

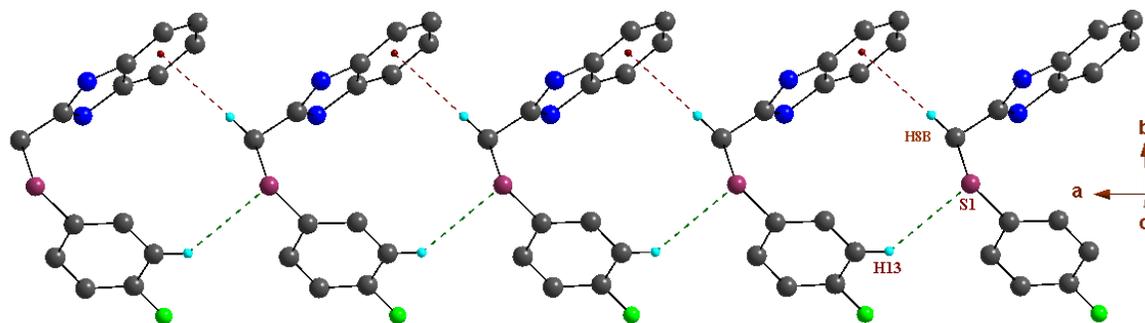


Figura 90. Arreglo generado por las interacciones C-H...S y C-H...Cg. Solo son representados los átomos de hidrógeno que intervienen en las interacciones.

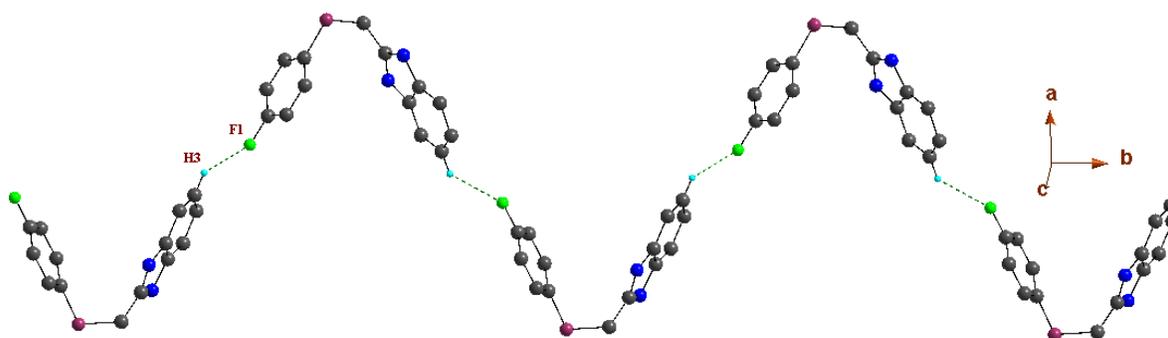


Figura 91. Arreglo en una dimensión a lo largo del eje *b* formado por la interacción C3-H3...F1.

Se pudo observar que las interacciones que estabilizan el estado sólido de los ligantes es influenciada por el número de átomos de flúor en el anillo arilfluorado. Las interacciones π - π sólo son encontradas en los compuestos penta o tetrafluoradas, mientras que en los mono y difluorados las interacciones de enlace de hidrógeno son las interacciones que estabilizan la estructura cristalina.

Análisis cristalográfico del *Compuesto 13*

El **Compuesto 13** se cristalizó con una molécula de acetona, y presenta ocho unidades en la celda unitaria. La estructura molecular del complejo se muestra en la **Figura 92**, en ella se observa al átomo de paladio con una geometría cuadrada plana. El ligante forma un quelato con el átomo de Pd(II) formando un anillo de cinco miembros con distancias Pd-N de 2.041 Å y Pd-S de 2.2667(9) y 2.2629(9) Å. Las distancias Pd-Cl son de 2.2864(11) y 2.3088(8) Å para una de las moléculas, mientras que la segunda presenta valores de distancias Pd-Cl de 2.3071(9) y 2.2804(11) Å (**Tabla 5**).

La molécula B presenta una interacción C-H...O=C con la molécula de acetona (**Figura 93**) con una distancia de interacción de 2.29 Å y un ángulo de 163°. Las moléculas A y B presentan una interacción entre sí a través de los átomos N3-H3...Cl3 con una distancia de 2.36 Å.

Tabla 7. Datos cristalográficos del *Compuesto 13*

	109mmd13
Formula	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ F ₄ N ₂ PdS, C ₃ H ₆ O
Peso Molecular	547.66
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P21/c
Datos de celda	
a (Å)	11.4258(3)
b (Å)	12.5784(3)
c (Å)	27.6890(7)
α (°)	90
β (°)	93.086(1)
γ (°)	90
V (Å³)	3973.65(17)
Z	8
δ calc (g/cm³)	1.831
R(%)	3.25

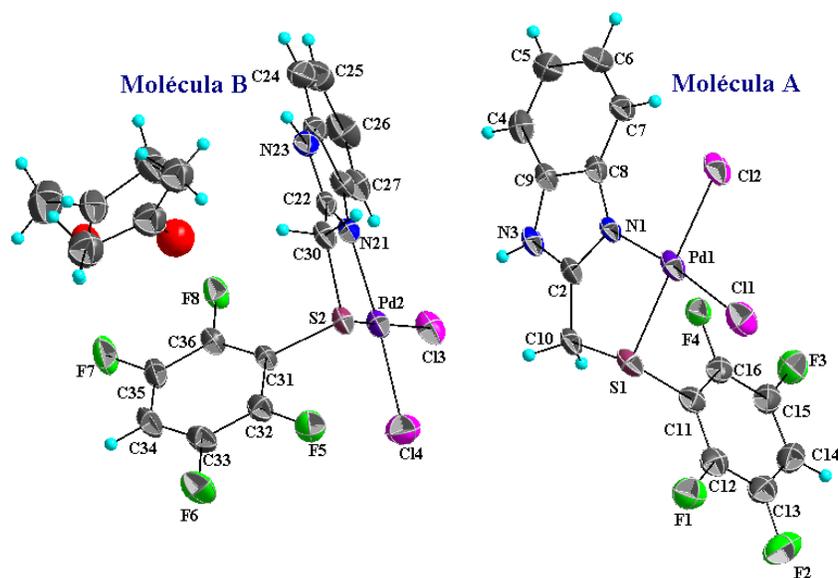


Figura 92. Representación ORTEP 30% del *Compuesto 13*.

Tabla 8. Distancias y ángulos de la esfera de coordinación del átomo Pd(II) del *Compuesto 13*.

	A	B
Pd-Cl (Å)	2.2864(11)	2.3071(9)
	2.3088(8)	2.2804(11)
Pd-S (Å)	2.2667(9)	2.2629(9)
Pd-N (Å)	2.041(3)	2.041(2)
∠NPdS (°)	85.56(8)	86.34(7)
∠ClPdS (°)	87.21(4)	87.29(4)
∠ClPdCl (°)	89.94(4)	90.09(4)
∠ClPdN (°)	97.42(8)	96.54(7)

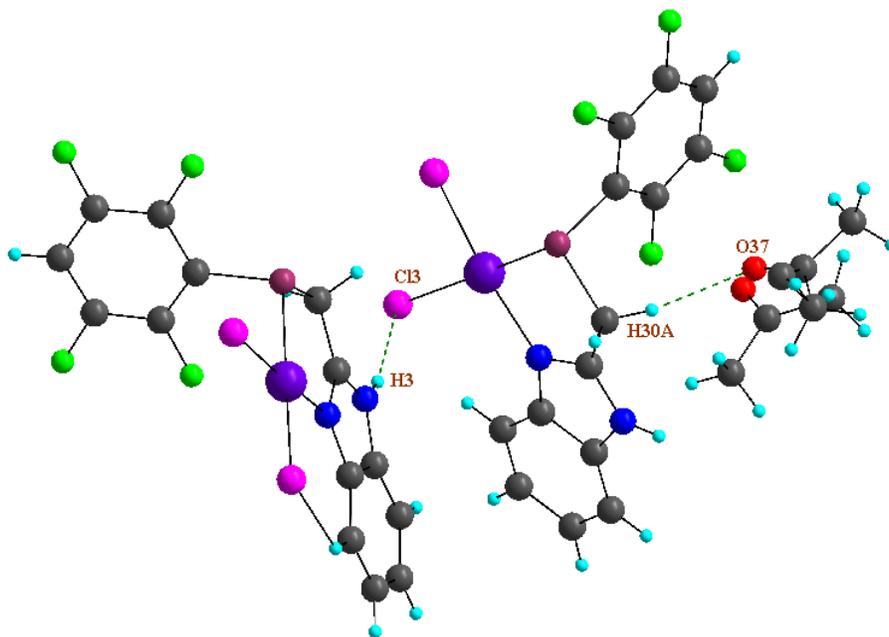


Figura 93. Representación de las interacciones de la molécula B.

En el arreglo cristalino se observan interacciones tipo puente de hidrógeno C-H...Cl lo que lleva a la formación de arreglos en dos dimensiones. La interacción C10-H10A...Cl con distancia de 2.86 Å une a las moléculas A y B (**Figura 94**). Estos arreglos junto con la interacción C30-H30B...Cl1 forman un arreglo en el plano *bc*.

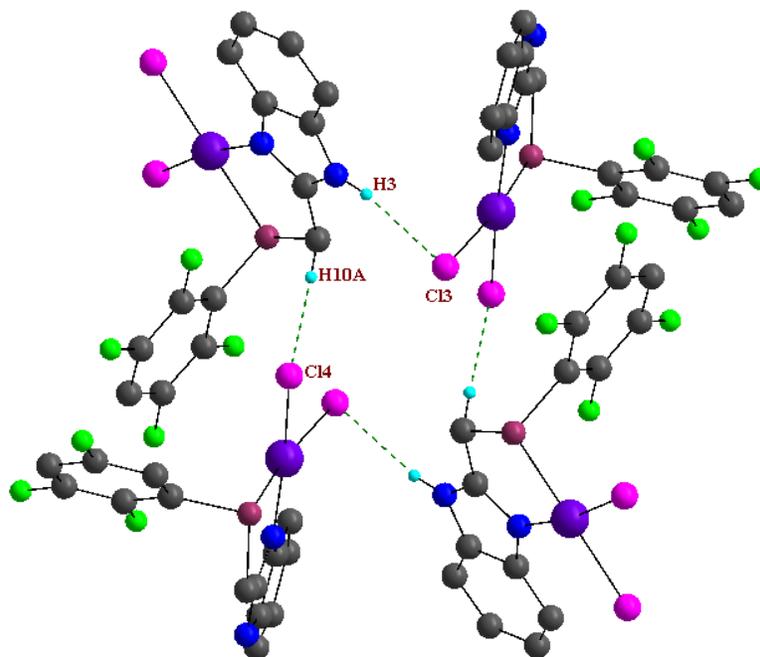


Figura 94. Representación de la interacción C10-H10A \cdots Cl y N3-H3 \cdots Cl3.

Los valores de las interacciones en esta discusión fueron considerados de acuerdo a lo reportados en la literatura²⁶.

Para el análisis de las interacciones encontradas fueron utilizados los programas *Mercury*²⁷ y *Platon*²⁸, mientras que para la elaboración de las figuras se utilizó el programa *Diamon 3.1c*²⁹.

Conclusiones

Con base en la metodología propuesta se pudieron sintetizar seis compuestos derivados de 2-(clorometil)bencimidazol y bencenolatos fluorados, que sirvieron como ligantes mono y bidentados para la formación de compuestos de coordinación con Zn, Pd y Pt.

Los compuestos derivados de Zn no presentan multiplicidad en la señal que corresponde a los hidrógenos del grupo CH₂ presente en la molécula, lo que no indica que no se formó el compuesto de coordinación didentado, y que la coordinación del átomo de cinc al ligante fue vía pares electrónicos de N imínico de la molécula. Prueba de esto es que en las pruebas de espectrometría de masas, aparece una señal que corresponde al peso de una molécula de ligante y dos moléculas de cloruro de cinc.

Los compuestos derivados de Pd y los ligantes penta y tetrafluorados formaron quelatos, lo cual se puede corroborar en RMN de ¹H al ver dos señales en la región de alifáticos que corresponden a los protones del grupo CH₂ presente en la molécula.

Usando la metodología propuesta en esta tesis no fue posible caracterizar los compuestos de coordinación de Pd con ligantes mono y difluorados, debido a que forman compuestos con muy baja solubilidad. Los derivados de Pt con los ligantes preparados no pudieron ser caracterizados pues formaban compuestos de baja solubilidad.

Los compuestos de Zn no presentaron actividad catalítica importante en la reacción domino de Knoevenagel-Michael, mientras que los compuestos derivados de Pd no presentaron actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado de tipo Suzuki-Miyaura, y son térmicamente inestables en solución.

Se pudieron obtener cristales que nos permitieron evaluar las interacciones que los ligantes preparados presentan en estado sólido, dependen directamente de la cantidad de átomos de flúor que contengan los anillos fluorados.

CAPITULO 3

METODOLOGIA

Instrumentación

Los solvente usados para las reacciones, así como para la preparación y purificación de los productos, fueron comprados a la compañía Sigma-Aldrich. Se usaron solventes de grado RA para cada una de las reacciones

Se utilizó un equipo JEOL JMS-SX 102A, usando como matriz alcohol p-nitrobencilico, con el cual se obtuvieron los espectros de masas en la modalidad IE⁺.

El equipo de resonancia magnética nuclear utilizado para los análisis de RMN fue un Bruker-Avance de 300 MHz, con TMS (tetrametilsilano) y señal residual como estándar interno. Los disolventes usados para la obtención de los espectros fueron Acetona (compuestos metalados) y DMSO (ligantes y materia prima) deuterados (Acetona-*d*₆ y DMSO-*d*₆), obtenidos comercialmente con la empresa Sigma-Aldrich. Los parámetros usados para la obtención de los espectro fueron los siguientes: RMN ¹H, 300 MHz, 25°C; RMN ¹⁹F, 282 MHz, 25°C; RMN ¹³C, 75 MHz, 25°C.

Para el análisis de los espectros de RMN se usó el programa MestReNova v7.0.2-8623 con valores predeterminados para los cálculos de transformada de Fourier, pico y área bajo la curva.

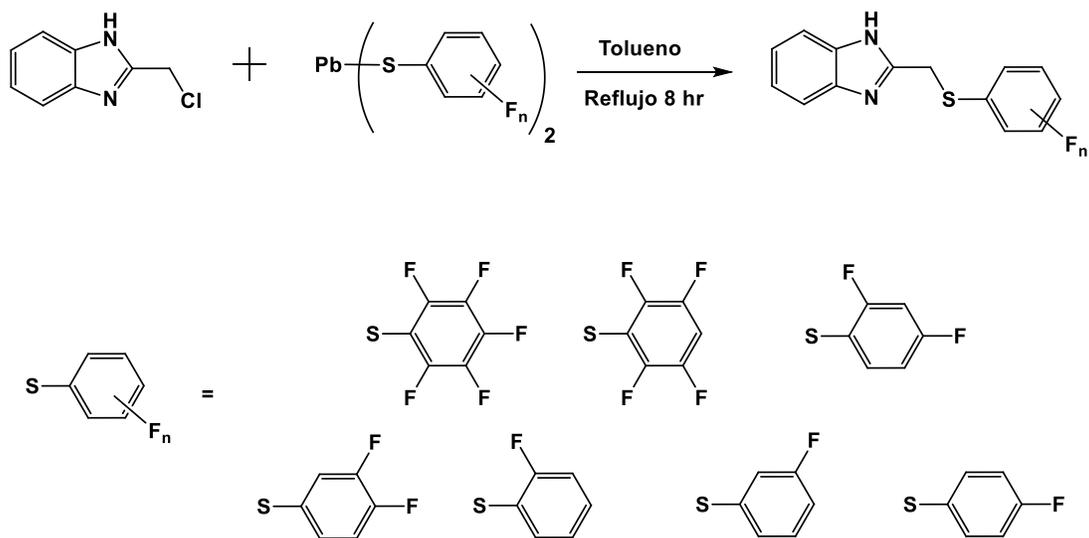
La difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker SMART APEX. Se utilizaron los programas, Mercury 2.3²⁹, PLATON³⁰ y Diamond³¹ para el análisis y visualización de las estructuras de rayos X.

Síntesis de 2-(clorometil)bencimidazol

Se calentaron a reflujo una mezcla de 7.00gr (0.74 mol) de ácido cloroacético disueltos en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado por 20 min, después de dicho tiempo se agregaron a la mezcla 5.00 gr (.045mol) de o-fenilendiamina, y de dejo reaccionar a reflujo por 2 horas. Terminado el tiempo de reacción la mezcla de reacción se enfrió y se adicono una concentrada de carbonato de sodio. El precipitado se filtró y se lavó con agua hasta pH neutro. Se obtuvo un sólido color verde tostado con un peso de 5.39g (Rendimiento 72%)

Ligantes

Los ligantes derivados de 2-(clorometil)bencimidazol fueron sintetizados siguiendo el siguiente esquema de reacción:



Esquema 2. Esquema de las reacciones de preparación de los ligantes.

Las condiciones presentadas en el esquema fueron determinadas experimentalmente.

Síntesis del *Compuesto 1*

330 mg (1.98 mmol) de 2-(clorometil)bencimidazol fueron puestos en solución en tolueno, a esta solución se les agrego 608 mg (1.03 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ en suspensión de tolueno. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo por 8 horas, tiempo después del cual la reacción se enfrió y se filtró para separar el cloruro de plomo formado. La solución resultante se llevó a sequedad con ayuda de un rotavapor y el producto fue aislado con ayuda de una columna cromatográfica usando una mezcla 60/40 hexano acetato. Después de la purificación se obtuvo sólido amarillo claro con un peso de 296.5 mg.

(45.3% de rendimiento) ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C), δ = 12.34 (s, H1), 7.40 (m, H4, H7), 7.06 (m, H5, H6), 4.95 (s, H10, H10'). ^{19}F (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C), δ = -132.59 (m, F1, F5), -154.43 (m, F3), -161.79 (m, F2, F4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C), δ = 122.4 (s, C5, C6), 115.4 (s, C4, C7) 32.2 (s, C10). *Anal. Elem.* Calculado: C, 50.91; H, 2.14; N, 8.48. Encontrado: C, 51.05; H, 2.50; N, 8.11. EM-IE: m/z = 330 $[\text{M}]^+$.

Síntesis del *Compuesto 2*

330 mg (1.98 mmol) de 2-(clorometil)bencimidazol en solución con tolueno se mezcló con una suspensión de 571 mg (1.02 mmol) de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{HF}_4)_2$ en tolueno. La mezcla de reacción se colocó a reflujo por 8 horas y el crudo de la reacción se purificó de manera similar al **Compuesto 1** obteniendo un sólido blanco con un peso de 438.1 mg.

(70.1% de rendimiento) ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C), δ = 12.47 (s, H1), 7.48 (m, H4, H7), 7.15 (m, H5, H6), 7.93 (m, H14), 4.23 (s, H10, H10'). ^{19}F (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C), δ = -133.67 (c, F1, F5), -138.60 (c, F2, F4). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C), δ = 122.2 (s, C5, C6), 108.4 (t, C14), 32.0 (s, C10) *Anal. Elem.* Calculado: C, 53.85; H, 2.58; N, 8.97. Encontrado: C, 53.88; H, 2.89; N, 8.57. EM-IE: m/z = 312 $[\text{M}]^+$. RMN ^1H :

Síntesis del *Compuesto 3*

Este compuesto se sintetizó de manera análoga a FPI_{mi}F5, usando 330 mg (1.99 mmol) de 2-(clorometil)bencimidazol en 100 ml de tolueno y una suspensión de 500 mg de Pb(SC₆H₃F₂)₂-(2,4) (1.01 mmol) en tolueno. La mezcla se dejó reaccionar a reflujo por 8 horas y se filtró para separar el cloruro de plomo formando. La solución se llevó a sequedad y el producto se aisló por columna cromatográfica. Se obtuvo un sólido amarillo con peso de 343.4 mg

(62.1 % de rendimiento) ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz, 25°C), δ = 7.59 (c, H16), 7.49 (m, H4, H7), 7.32 (m, H13), 7.15 (m, H5,H6), 7.08 (t, H15), 4.40 (s, H10, H10'). ¹⁹F (DMSO-d₆, 282 MHz, 25°C), δ = -105.18 (d, F1), -110.70 (d, F3). ¹³C{¹H} (DMSO-d₆, 75 MHz, 25°C) δ = 150.6 (s, C2), 121.7 (s, C4,C7), 114.8 (s, C5, C6), 104.5 (t, C13), 112.3 (d, C15), 117.5 (d, C11), 133.49 (d, C16), 158.9 y 162.1 (d, C12), 160.0 y 163.3 (d, C14), 30.7 (s, C10).

Anal. Elem. Calculado: C₁₄H₁₀F₂N₂S: C, 60.86; H, 3.65; N, 10.14. Encontrado: C, 63.85; H, 4.92; N, 8.89. EM-IE: *m/z* = 276 [M]⁺.

Síntesis del *Compuesto 4*

Para la preparación de este compuesto se siguió la misma metodología que en los compuestos anteriores. Una suspensión de 501 mg de Pb(SC₆H₃F₂)₂-(3,4) (1.01 mmol) en 50 ml de tolueno se adicionó a una solución de 300 mg de 2-(clorometil)bencimidazol (1.99 mmol) en 100 ml de tolueno. La mezcla se puso a reaccionar en reflujo por 8 horas; al finalizar el tiempo se siguió la metodología de aislamiento descrita en los compuestos anteriores. Se obtuvieron 316.3 mg.

(57.2% de rendimiento). ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz, 25°C), δ = 12.47 (s, H1), 7.15 (m, H5, H6), 7.51 (m, H4, H7), 4.49 (s, H10, H10'), 7.25 (m, H16), 7.39 (c, H15), 7.62 (m, H12). ¹⁹F (DMSO-d₆, 282 MHz, 25°C), δ = -137.27 (d, F2), -141.44 (d, F3). ¹³C{¹H} (DMSO-d₆, 75 MHz, 25°C) δ = 31.4 (s,C10), 111.6 (s, C4, C7), 121.7 y 112.5 (m, C5, C6), 117.9 (d, C15), 118.5 (d, C12), 125.7 (d, C16) 125.9 (d, C11). *Anal. Elem.* Calculado: C, 60.86; H, 3.65; N, 10.14. Encontrado: C, 61.49; H, 4.50; N, 8.67. EM-IE: *m/z* = 276 [M]⁺.

Síntesis del *Compuesto 5*

En un matraz de bola se preparó una solución de 330 mg de 2-(clorometil)bencimidazol (1.99 mmol) en 100 mL de tolueno y se adiciono una suspensión de 465 mg de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{-}(4)$ (1.01 mmol) en 50 ml de tolueno. La mezcla de reacción se colocó a reflujo por 8 horas, después de dicho tiempo se filtró la mezcla y a la solución resultante se le evaporo el disolvente. El producto fue aislado por columna cromatográfica obteniendo un sólido color crema con peso de 367.9 mg.

(71.5% de rendimiento). ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C), $\delta = 4.47$ (s, H10, H10'), 7.15 (m, H4, H7), 7.50 (m, H5, H6), 7.57 (t, H16). ^{19}F (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C), $\delta = -109.04$ (s, F1). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C) $\delta = 30.1$ (s, C10), 121.7 (s, C4, C7), 150.6 (s, C2), 130.4 (d, C16), 125.1 (d, C14), 128.4 (d, C13), 122.2 (d, C11), 161.3 y 158.1 (s, C12). *Anal. Elem.* Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{S}$: C, 65.10; H, 4.29; N, 10.84. Encontrado: C, 66.16; H, 5.00; N, 10.00. EM-IE: $m/z = 258$ [M] $^+$).

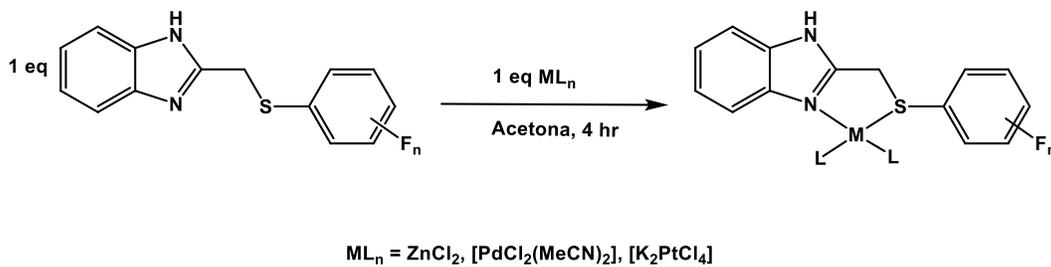
Síntesis del *Compuesto 6*

Este compuesto se preparó al colocar a reflujo una mezcla de una solución de 330 mg de 2-(clorometil)bencimidazol (1.99 mmol) en 100 mL de tolueno con una suspensión de $\text{Pb}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{F})_2\text{-}(4)$ (465 mg, 1.01 mmol) en 50 ml de tolueno. La mezcla se colocó a reflujo por 8 horas, al finalizar el tiempo de reacción se siguió un proceso de separación similar a los compuestos anteriores para separar el producto. Se obtuvieron 351.9 mg

(68.4% de rendimiento) ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C), $\delta = 4.42$ (s, H10, H10'), 7.15 (m, H5, H6), 7.50 (H4, H7), 7.48 (m, H12, H16), 7.17 (m, H13, H14). ^{19}F (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C), $\delta = -115.74$ (s, F3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, 25°C) $\delta = 31.9$ (s, C10), 115.3 (s, C5,C6), 122.2 (s, C4, C7), 131.8 (d, C12, C16), 116.6 (d, C13, C15). *Anal. Elem.* Calculado: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{FN}_2\text{S}$: C, 65.10; H, 4.29; N, 10.84. Encontrado: C, 74.27; H, 5.39; N, 11.46. EM-IE: $m/z = 258$ [M] $^+$).

Compuestos de Coordinación

Los compuestos de coordinación se prepararon en base el esquema que se presenta a continuación.



Esquema 3. Esquema general de reacción para la preparación de los derivados de metales de transición.

Síntesis del *Compuesto 7*

A una solución de 31.3 mg (1.0 mmol) del **Compuesto 2** en acetona, se le adiciono una solución de 15.0 mg (1.1 mmol) de $ZnCl_2$ en agua. La solución fue puesta en agitación y se dejó reaccionar por 4 horas, tiempo después del cual, fue llevada a sequedad. Se lavó con agua para retirar el exceso de cinc y el producto se secó al vacío. Se obtuvieron 37.0 mg de compuesto.

(82.6 % rendimiento). 1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C), $\delta = 4.94$ (s, H10, H10'), 7.34 (s, H5, H6), 8.18 (s, H4), 7.60 (m, H14, H7), 12.50 (s, H1). ^{19}F (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C), $\delta = -133.97$ (c, F1, F5), -139.38 (c, F2, F4). ESI $m/z = 722$

Síntesis del *Compuesto 8*

Una solución de 27.7 mg del **Compuesto 3** (1.0 mmol) se mezclaron con una solución acuosa de 15.1 mg de $ZnCl_2$ (1.1 mmol). La mezcla de reacción se dejó reaccionar por 4

horas, después del cual se trató de manera similar al **Compuesto 8** para eliminar el exceso de cinc. Se obtuvieron 29.4 mg de compuesto.

(71.3% de rendimiento). ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C), δ = 4.90 (s, H10, H10'), 7.33 (m, H5, H6), 8.25 (s, H4), 12.46 (s, H1), 7.59 (c, H16), 7.32 (m, H13), 7.11 (m, H14), 7.52 (s, H7). ^{19}F (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C), δ = -104.53 (d, F1), -110.14 (d, F3). ESI m/z = 410

Síntesis del Compuesto 9

Se mezcló una solución de 27.6 mg del **Compuesto 4** (1.0 mmol), con una solución acuosa de 14.9 mg de ZnCl_2 (1.1 mmol). Se dejó en agitación por 4 horas y se trató de la misma manera que los compuestos anteriores para retirar el exceso de cinc. Se obtuvieron 32.3 mg de producto

(78.5% de rendimiento) ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C), δ = 5.01 (s, H10, H10'), 12.48 (s, H1), 8.25 (s, H4), 7.58 (s, H7), 7.34 (m, H5, H6), 7.47 (m, H12), 7.17 (m, H15), 7.26 (m, H16). ^{19}F (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C), δ = -137.95 (d, F2), -140.61 (d, F3). ESI m/z = 410

Síntesis del Compuesto 10

Este producto se preparó de manera análoga a los compuestos anteriores, usando una solución de 26.0 mg del **Compuesto 5** con una solución acuosa de 15.0 mg de ZnCl_2 (1.1 mmol). El producto seco obtenido pesó 24.9 mg.

(7.4.9% de rendimiento) ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25°C), δ = 4.09 (s, H10, H10'), 7.33 (m, H5, H6), 7.57 (s, H7), 8.30 (s, H4), 7.27 (t, H13), 7.48 (t, H16), 7.14 (t, H15), 7.08 (t, H14), 12.51 (s, H1). ^{19}F (DMSO- d_6 , 282 MHz, 25°C), δ = -110.84 (s, F1). ESI m/z = 392

Síntesis del Compuesto 11

Este compuesto se preparó al hacer reaccionar una solución de 25.9 mg del **Compuesto 6**, con una solución de 14.9 mg de ZnCl₂ (1.1 mmol) en agua, la mezcla de reacción se trató como los compuesto anteriores y se obtuvo un sólido con peso de 29.6 mg.

(74.9% de rendimiento). ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz, 25°C), δ = 4.94 (s, H10, H10'), 7.33 (m, H5, H6), 8.24 (s, H4), 7.57 (s, H7), 7.46 (m, H12, H16), 7.03 (t, H13, H15), 12.41 (s; H1). ¹⁹F (DMSO-d₆, 282 MHz, 25°C), δ -115.50 (s, F4). ESI m/z = 392

Síntesis del Compuesto 12

33.0 mg de **Compuesto 1** (1.0 mmol) en solución, se hicieron reaccionar con una solución de 26.0 mg PdCl₂(MeCN)₂ (1.0 mmol) en acetona. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 4 horas y al finalizar dicho tiempo se llevó a sequedad. Se obtuvieron 43,5 mg de compuesto solido.

(85.8% de rendimiento). ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz, 25°C), δ = 7.39 (m, H5, H6), 9.18 (d, H4), 7.62 (d, H7), 5.31 y 5.09 (d, H10, H10') 12.65 (s, H1). ¹⁹F (DMSO-d₆, 282 MHz, 25°C), δ = -130.91 (m, F1, F5), -140.00 (m, F3), -161.53 (m, F2, F4)

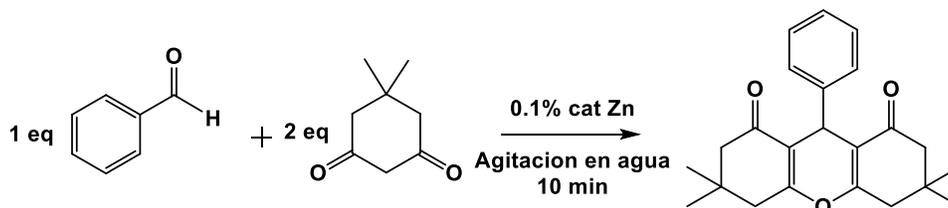
Síntesis del Compuesto 13

Una solución de 31.3 mg de **Compuesto 2** (1.0 mmol) en solución se hicieron reaccionar con 26,0 mg de PdCl₂(MeCN)₂ (1.0 mmol) disueltos en acetona. Se llevó a sequedad despues de 4 horas de reacción y se obtuvo un sólido con un peso de 38.2mg.

(78.1% de rendimiento). ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz, 25°C), δ = 9.21 (d, H4), 7..62 (d, H7), 7.35 (m, H5, H6), 7.92 (m, H14), 5.07 y 5.26 (d, H10, H10'), 12.69 (s, H1). ¹⁹F (DMSO-d₆, 282 MHz, 25°C), δ = -131.88 (d, F1, F5), - 138.30 (d, F2,F4)

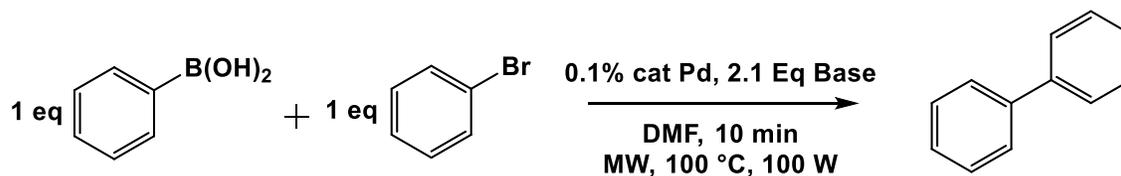
Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas de la reacción domino tipo Knoevenagel-Michael se realizó a temperatura ambiente en base al siguiente esquema de reacción.



Esquema 4. Esquema general de la reacción de Knoevenagel-Michael catalizada por Zn(II).

En las pruebas de catálisis de las reacciones de acoplamiento cruzado C-C de tipo Suzuki-Miyaura, se usó un equipo de microondas CEM Discover acoplado a un sistema robótico CEM Explorer. Las pruebas se realizaron en base al Esquema 4.



Esquema 5. Esquema general de la reacción de Suzuki-Miyaura con los complejos de Pd(II)

El porcentaje de conversión de las pruebas de catálisis fue seguido mediante el análisis de cromatografía gases en un Agilen Technologies 6890N GC System con columna capilar DB-1MS de 30 metros acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] H. A. Barker, R. D. Smyth, H. Weissbach, J. I. Toohey, J. N. Ladd. *J. of Bio. Chem.* **235** (2):480
- [2] S. Lingala, R. Nerella, R. S. Sambasiva, *Schol. Res. Lib. Der Pharm. Chem.* **2011**, 3 (4) 344
- [3] H.-L. Wu, R.-R. Yun, K.-T. Wang, K. Li, X.-C. Huang, T. Sun, Y.-Y. Wang. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 243
- [4] N. Sireci, H. Küçükbay, M. Akkurt, H. Ott. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 3218
- [5] Z. Baktirs, U. Yilmaz, M. Akkurt, H. Ott. *J. Coord. Chem.* **2011**, 64, 1894
- [6] R. Jackstell, A. Frisch, M. Beller, D. Rottger, M. Malaun and B. Bildstein. *J. of mol. Cat. A: Chem.* **2002**, 185 (1-2): 105.
- [7] O. Rodionov, I. Presolski, S. Gardinier, Y-H Lim. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12696
- [8] L. Thomas. A. Gupta, V Gupta. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *122*, 307.
- [9] O. Weiswer. S. Landa. *J. Chem. Comm.* **1985**, 1175..
- [10] W. Orme-Jhonson. L. Travis. *Iron-Sulphure Proteins. Vol 3, Capitulo 2.* Lovenger. W. Academic Press. N.Y **1977**
- [11] R. Holmes, J. Ibers. *Iron-Sulphure Proteins. Vol 3, Capitulo 5.* Lovenger. W. Academic Press. N.Y **1977**
- [12] J. Fierro-Arias, D. Morales-Morales. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2005**, *233*, 17

- [13] I. Bertini.; H. Gray.; S. Lippard.; *Bioinorganic Chemistry, Capitulo 7*, University Science Books, USA, **1994**
- [14] J. C. Bayon, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, *Coord. Chem. Rev.* **73**, **1999**, 193; (b) J. R. Dilworth, D. Moralesm Y. Zheng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **200**, 3007; D. E. Bergbreiter, P. L. Osburn, Y.-S. Liu. . *Am. Chem. Soc.* **121** **1999** 9351.
- [15] a) Conelly Espinosa, Tesis: *Estudio de la reactividad de ligantes tioéter fluorados del tipo [C6H4-1-(CH=CH2)-4-(CH2SR)] frente a derivados de metals del grupo de platinos y su aplicación en reacciones de acoplamiento cruzado*. UNAM **2011**.
- [16] N. Elinson, S. Dorofeev, F. Nasybullin *Synthesis* 2008(12): 1933
- [17] Y. Mori, K. Kakumoto, K. Manabe, *Tetrahedron Letters* **2000** Vol 41, 17, 22, 3107
- [18] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. John Wiley & Sons **2007**.
- [19] K. Ariga, T. Kunitake. *Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications*. Springer **2006**,
- [20] C. Janiak. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885.
- [21] E. A. Meyer; R. K.Castellano; F. Diederich. *Angew. Chem. Ed* **2003**, **42**, 1210.
- [22] D. Copra, N. Guru Row, *Cryst. Eng. Comm.* DOI 10.1039/c0ce005388
- [23] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds Tables of Spectral Data*. Springer-Verlag **2009**
- [24] K. F. Ansari, C. Lal, D. L. Parmar *Synth. Comm*, **2012** **43**, 3553

[25] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*. **1987**, S1-S19

[26] Hydrogen Bonding in Organic Synthesis. Petri M. Pihko. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009.

[27] Mercury, Crystal Structure Visualisation Version Mercury 2.3
(<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>)

[28] PLATON is designed as a Multipurpose Crystallographic Tool. (C) 1980-2011 Utrecht University, Padualaan 8, 3584 CH Utrecht, The Netherlands. A.L.Spek, Acta Cryst. 2009, D65, 148-155.

[29] *DIAMOND*, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany 2006

ANEXOS

ANEXO 1: PRUEBAS CATALITICAS

Catálisis de Knoevenagel-Michael

Los compuestos de coordinación derivados de cinc fueron probados como catalizadores en la reacción domino de Knoevenagel-Michael, usando como compuesto de comparación al cloruro de cinc. Las pruebas de catálisis se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental de esta tesis.

Los resultados de las pruebas catalíticas se presentan en la siguiente tabla

.

Tabla 8: Resumen de las pruebas catalíticas de la reacción domino de Knoevenagel-Michael

Compuesto	% Conversión		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
ZnCl ₂	52%	56%	50%
Compuesto 7	15%	16%	14%
Compuesto 8	12%	13%	11%
Compuesto 9	14%	16%	12%
Compuesto 10	11%	13%	10%
Compuesto 11	13%	15%	12%

Los resultados arrojaron que los compuestos no son buenos catalizadores para la reacción domino de Knoevenagel-Michael, siendo que fue el ZnCl₂ el compuesto que más catalizo la reacción bajo las condiciones usadas.

Esto puede deberse a que los productos presentan una muy baja solubilidad en agua, por lo que no se encuentran totalmente en solución cuando se inicia la reacción.

Catálisis de Suzuki-Miyaura

Los dos compuestos de coordinación derivados de paladio que se pudieron caracterizar, fueron evaluados catalíticamente en la reacción de acoplamiento de tipo Suzuki-Miyaura. Las condiciones de reacción así como el procedimiento se describen más adelante. Los resultados de las pruebas catalíticas y sus repeticiones se presentan a continuación

Tabla 9: Resumen de las pruebas catalíticas de la reacción domino de Suzuki-Miyaura

Compuesto	% Conversión	
	Repetición 1	Repetición 2
12	El catalizador se descompone	El catalizador se descompone
13	El catalizador se descompone	El catalizador se descompone

Los **Compuestos 12** y **13** mostraron ser térmicamente inestables en solución conduciendo a la descomposición de los compuestos de coordinación y la formación de un sólido negro insoluble en DMF.