



Universidad Nacional Autónoma de México

---

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de compuestos del tipo  $[LM(SR_F)_2]$  donde L=2,3-bis(2-piridil)-pirazina y 6,7-dimetil-2,3-di(piridin-2-il) quinoxalina como ligantes, M=Zn(II), Pd(II) y  $SR_F = SC_6F_5$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**QUÍMICO**

PRESENTA

EDGAR MARÍN CARRILLO



MÉXICO, D.F.

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.

PRESIDENTE :    Profesor:    José Manuel Méndez Stivalet  
VOCAL:            Profesor:    David Morales Morales  
SECRETARIO    Profesor    Marcos Flores Álamo  
1er. SUPLENTE    Profesor    Jorge Luis López Zepeda  
2º SUPLENTE    Profesor    Carmela Crisostomo Lucas

### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. David Morales Morales

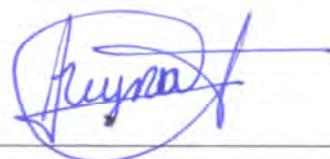
SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Reyna Reyes Martínez

SUSTENTANTE:

Edgar Marín Carrillo

---



---

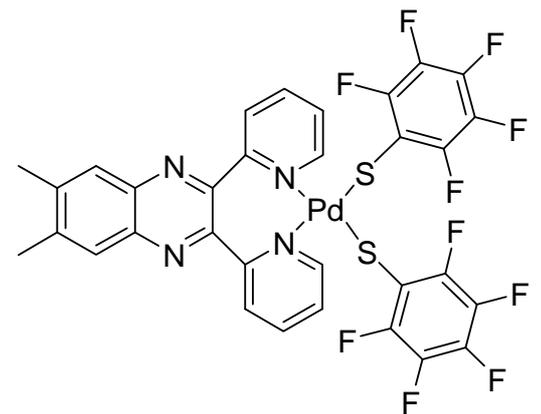
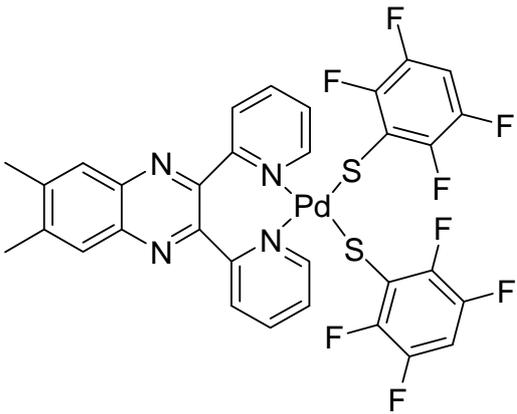
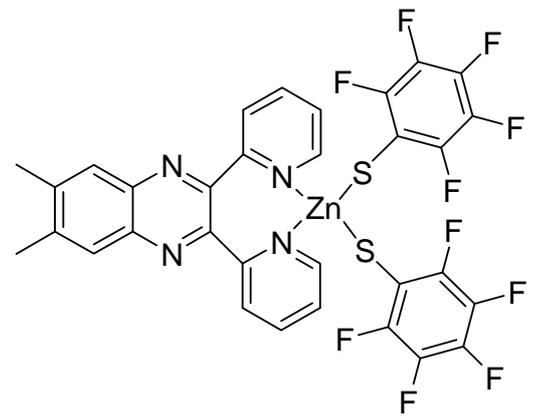
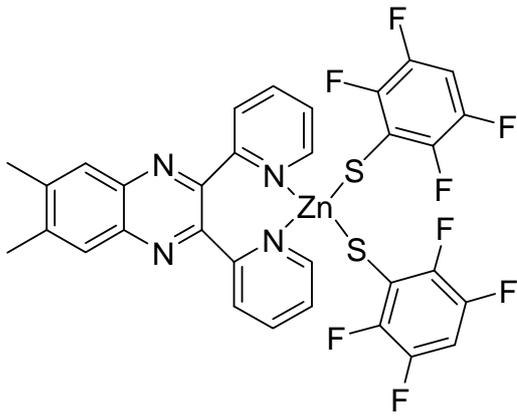
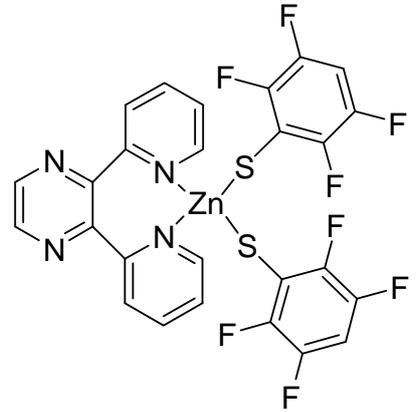
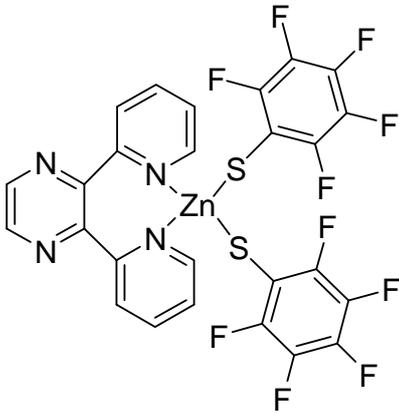
## Índice General

Índice General.....	III
Abreviaturas.....	2
Introducción.....	3
1. Antecedentes.....	4
1.1.1 Compuestos de Zinc.....	4
1.1.2 Compuestos de paladio.....	5
1.1.3 Química supramolecular.....	7
1.2 Interacciones no covalentes.....	9
1.2.1 Enlace de Hidrógeno.....	9
1.2.2 Interacciones $\pi$ - $\pi$ .....	11
1.2.3 Interacciones de van der Waals.....	13
1.3 Compuestos de Flúor.....	14
1.3.1 Ligantes bencentiolatos fluorados.....	17
1.4 Quelatos.....	18
1.4.1 Pirazina.....	19
1.4.2 Quinoxalinas.....	20
2. Objetivos.....	21
2.1 Objetivos particulares.....	21
2.2 Compuestos Sintetizados.....	22
3 Hipótesis.....	23
4. Resultados.....	24
4.1 Caracterización por RMN $^1\text{H}$ del compuesto [(Pirazin)Zn(Cl) $_2$ ].....	27

4.2	Caracterización por RMN $^1\text{H}$ del compuesto [(Quinoxalina) $\text{ZnCl}_2$ ] .....	28
4.3	Caracterización por RMN $^1\text{H}$ del compuesto [(Quinoxalina) $\text{PdCl}_2$ ] .....	29
4.4	Caracterización de [(Pirazin) $\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ ] .....	30
4.4.1	Espectrometría de masas .....	30
4.4.2	Espectroscopia IR.....	31
4.4.3	Espectroscopia de RMN .....	33
4.5	Caracterización de [(Pirazin) $\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$ ] .....	36
4.5.1	Espectrometría de masas .....	36
4.5.2	Espectroscopia IR.....	37
4.5.3	Espectroscopia de RMN .....	39
4.6	Caracterización de [(Quinoxalina) $\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ ] .....	42
4.6.1	Espectrometría de masas .....	42
4.6.2	Espectroscopia IR.....	43
4.6.3	Espectroscopia de RMN .....	45
4.7	Caracterización de [(Quinoxalina) $\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$ ] .....	48
4.7.1	Espectrometría de masas .....	48
4.7.2	Espectroscopia IR.....	49
4.7.3	Espectroscopia de RMN .....	51
4.8	Caracterización de [(Quinoxalina) $\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$ ] .....	54
4.8.1	Espectrometría de masas .....	54
4.8.2	Espectroscopia IR.....	55
4.8.3	Espectroscopia de RMN .....	57
4.9	Caracterización de [(Quinoxalina) $\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2$ ] .....	60
4.9.1	Espectroscopia IR.....	60
4.9.2	Espectroscopia de RMN .....	62
5.	Análisis cristalográfico de los compuestos .....	65

5.1 Compuest [(Pirazin)PdCl <sub>2</sub> ]•CHCl <sub>3</sub> .....	66
5.2 Compuesto [(Pirazin)Zn(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ].....	68
5.3 Compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	71
5.4 Compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -H-4) <sub>2</sub> ] .....	78
6. Conclusiones.....	83
7 Parte experimental .....	84
7.1 Reactivos, disolventes e instrumentación .....	84
7.2 Síntesis de los compuestos [Pb(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] y [Pb(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H)]. .....	84
7.3 Síntesis del compuesto [(Pirazin)ZnCl <sub>2</sub> ].....	84
7.4 Síntesis del compuesto [(Pirazin)Zn(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ].....	85
7.5 Síntesis del compuesto [(Pirazin)Zn(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ].....	85
7.6 Síntesis del compuesto [(Quinoxalina)ZnCl <sub>2</sub> ].....	85
7.7 Síntesis del compuesto [(Quinoxalina)Zn(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ].....	86
7.8 Síntesis del compuesto [(Quinoxalina)Zn(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ] .....	86
7.9 Síntesis del compuesto [(Quinoxalina)PdCl <sub>2</sub> ].....	86
7.10 Síntesis del compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ].....	86
7.11 Síntesis del compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -4-H) <sub>2</sub> ].....	87
8. Referencias.....	88

## Compuestos obtenidos



## Abreviaturas

Å	Angstroms
Acetona- <i>d</i> 6	Acetona deuterada
ADN	Acido desoxirribonucleico
g	Gramo
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
kJ	kilojoules
m/z	Relación masa-carga
mg	Miligramo
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
Pd(II)	Metal paladio en estado de oxidación II
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de <sup>19</sup> F	Resonancia Magnética Nuclear de Flúor 19
SR <sub>F</sub>	Benciolato fluorado
T.A.	Temperatura ambiente
Zn(II)	Zinc en estado de oxidación II
π····π	Interacción aromática
π····π <sub>F</sub>	Interacción aromática Anillo fluorado- Anillo bencénico
X-H···Y	Interacción Hidrógeno- Átomo aceptor
°C	Grados Centígrados
ν	Frecuencia
δ	Desplazamiento químico
σ	Unión sigma
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo con Átomos Rápidos
ESI	Ionización por electrospray

## Introducción

Los ligantes nitrogenados han jugado un papel preponderante en el desarrollo de la química de coordinación desde los tiempos de Werner con el uso de amoníaco como ligante y más recientemente con el creciente interés en la química supramolecular e ingeniería de cristales. El empleo de ligantes nitrogenados, particularmente aquellos potencialmente bidentados capaces de formar quelatos, han sido ampliamente utilizados como ligantes bloqueadores impidiendo con ello la formación de compuestos no deseados o estructuras poliméricas. Este tipo de ligantes también son útiles como bloques de construcción, ya que su estructura puede incluir grupos funcionales capaces de promover interacciones inter e intra moleculares. Por otro, lado los ligantes azufrados han llamado la atención de la sociedad química por muchos años debido a la gran diversidad de estructuras a las que pueden dar lugar cuando forman compuestos con metales, siendo esto particularmente cierto para el caso de los derivados de metales de transición. Los compuestos metálicos con tiolatos ( $\text{SR}$ ) también han sido ampliamente estudiados por sus posibles aplicaciones en biología y catálisis. En general estos tienden a formar polímeros cuando reaccionan con metales de transición, por lo que variando los sustituyentes sobre el azufre (efectos estéricos y electrónicos) es posible evitar en buena medida que esto suceda. En nuestro grupo de investigación se ha trabajado ampliamente con bencentiolatos fluorados, con el propósito de generar estructuras discretas con las características adecuadas para formar interacciones no-covalentes. Además de que la incorporación de átomos de flúor en la estructura del tiol puede conferir propiedades únicas a sus derivado, teniendo un impacto directo en posibles aplicaciones por ejemplo, medicina y sistemas catalíticos, incrementando la actividad antibacteriana o citotoxicidad y catalítica de un compuesto dado. Es así como en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de compuestos tipo  $[\text{LM}(\text{SR}_F)_2]$  ( $\text{M}=\text{Pd}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$ ) donde "L" representa los ligantes potencialmente quelato  $\text{N}\wedge\text{N}$  2,3-Bis(2-piridil)-pirazina y 6,7-dimetil-2,3-bi(piridin-2-il)quinoxalina.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  y espectroscopia en el infrarrojo, espectrometría de masas por impacto electrónico

o en su modalidad de bombardeo por iones rápidos positiva y cuando fue posible por técnicas de difracción de rayos-X de cristal único.

Es importante mencionar que a pesar que ambos metales Pd(II) y Zn(II) presentan un número de coordinación de cuatro, sus geometrías son diferentes, plano cuadrado y tetraédrica respectivamente, por lo que resulta interesante hacer un estudio de la repercusión que este cambio en geometrías tiene en las estructuras en estado sólido de los compuestos sintetizados.

Para comprender en forma clara el trabajo realizado en esta tesis, en la siguiente sección se presentan algunos conceptos que se consideran de importancia para dar paso a la discusión de los resultados.

## 1. Antecedentes

### 1.1.1 Compuestos de Zinc

En años recientes el empleo del Zinc en compuestos de coordinación ha sido de gran interés debido a su menor grado de toxicidad y su bajo costo comparados con elementos como Pd, Pt, Ir, Ru etc. siendo esto relevante cuando se trata de las potenciales aplicaciones de estos complejos en catálisis. La abundancia en la corteza terrestre de este metal (Zn) es de 0.0076%, además de que se ha descubierto que muchas moléculas biológicas, como son las enzimas, contienen zinc incorporado en su estructura, por lo que este elemento tiene gran relevancia desde el punto de vista biológico<sup>1</sup>, y se considera como elemento esencial para el crecimiento y desarrollo de plantas y animales<sup>2</sup>.

El zinc es un elemento de configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$ , y prácticamente el único estado de oxidación que presenta es  $2^+$ . Se encuentra en la familia de los metales de transición, aunque no se considera como tal debido a que su capa *d* se encuentra totalmente llena y por tanto estos orbitales no participan en la formación de complejos. Esto también provoca que no lleve a cabo reacciones de tipo oxido-reducción y lo hace muy estable en medios biológicos. Sin embargo, si puede aceptar electrones siendo un buen ácido de Lewis<sup>3</sup>.

El zinc se encuentra en la naturaleza usualmente como esfalerita ([ZnFe]S), también conocido como blenda de zinc. Forma usualmente compuestos con número de coordinación de 4, 5 y 6 siendo el más común el número 5 y por consiguiente las geometrías que podemos encontrar de este son tetraédrica distorsionada o bipirámide triangular (Figura 1). Esta distorsión de la geometría tetraédrica se debe a que sus orbitales *d* están llenos. Por lo tanto no, existe una energía de estabilización del campo cristalino asociada con geometrías exactas como es el caso de los metales de transición, y como consecuencia puede distorsionar su ambiente con respecto al tetraedro y adoptar ángulos de enlace necesarios para una función dada sin requerir una compensación de tipo energético<sup>4</sup>.



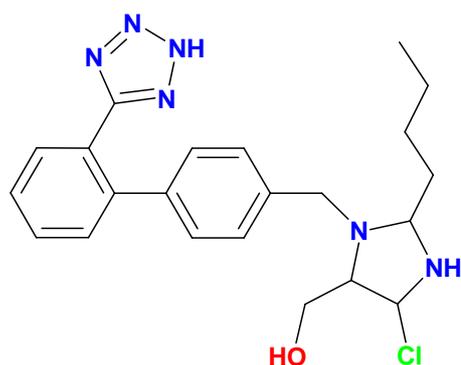
Figura 1. Conformaciones preferidas del ión  $Zn^{2+}$  en compuestos de coordinación

### 1.1.2 Compuestos de paladio<sup>5</sup>

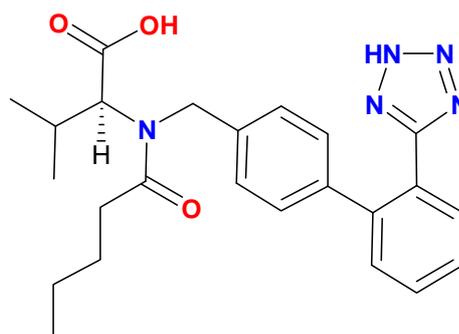
El paladio es un elemento de transición, perteneciente al grupo diez con orbitales *d* vacíos, su configuración electrónica es [Kr]4d<sup>10</sup>. El paladio (II) es un ion *d*<sub>8</sub>, y de manera general adopta una geometría de cuadrado plano en este estado de oxidación.

El paladio y sus derivados de coordinación y organometálicos son profusamente empleados como catalizadores en reacciones de acoplamiento carbono-carbono como las reacciones de tipo Suzuki-Miyaura, Heck-Mizoroki y Stille entre otras. Este tipo de acoplamientos han ganado una gran popularidad en síntesis orgánica por formar parte en pasos clave en los procesos de síntesis

de fármacos como el losartan y el vasartan, medicamentos ampliamente usados en el tratamiento de la hipertensión.



Losartán



Vasartán



Figura 2. Fármacos que presentan átomos de flúor en su estructura ) Fuoxetine b) Faslodex c) Efavirenz

Hoy en día se conocen muchos productos naturales que son eficaces en el tratamiento de diversas enfermedades, sobre todo aquellas de origen marino como las obtenidas de esponjas, por lo que muchos científicos consideran los océanos como una gran farmacia. Una de estas sustancias es la *Dragmacidina F*, que se ha aislado de una esponja que vive en las costas de Italia, y cuyas pruebas preliminares de laboratorio muestran que esta sustancia afecta tanto al virus del herpes como del VIH. También en este caso reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio han permitido la síntesis de esta

substancia, que por métodos tradicionales de síntesis orgánica sería muy difícil de obtener<sup>6</sup>.

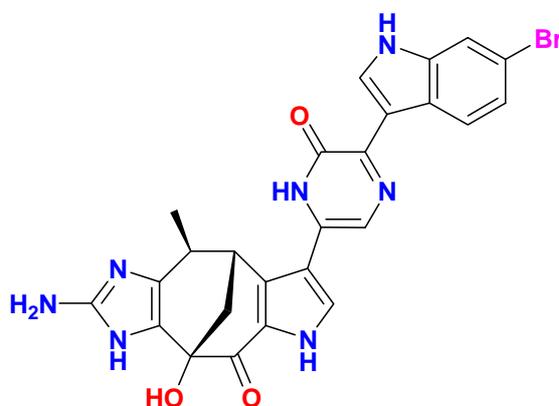


Figura 3. Dragmacidina F

### 1.1.3 Química supramolecular

La química supramolecular se ha definido como la química más allá de la molécula. El Dr. Jean-Marie Lehn creador de la palabra supramolécula, explica que una supramolécula es una entidad compleja y organizada, formada por la asociación de dos o más moléculas químicas que se mantienen juntas por fuerzas intermoleculares, estas interacciones pueden ser puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, interacciones hidrofóbicas y fuerzas de coordinación. La naturaleza de las fuerzas que las mantienen unidas define la arquitectura supramolecular y determinan sus propiedades.

Los enlaces de puente de hidrógeno son quizá las interacciones más destacadas en la química supramolecular. La energía que involucra la formación de un puente de hidrógeno es de entre 4 a 120 kJ/mol<sup>-1</sup> <sup>7</sup>.

Los valores de energía de las interacciones no covalentes son muy pequeñas comparados con los valores de energía de los enlaces covalentes que pueden formar entre sí por ejemplo dos átomos de carbono<sup>5</sup>. Cuando estas interacciones débiles son usadas de manera cooperativa pueden estabilizar un complejo supramolecular.

La naturaleza está llena de este tipo de compuestos supramoleculares, y uno de los ejemplos más importantes es la estructura de doble hélice del ADN (Figura 4), la cual se constituye de dos cadenas que se auto ensamblan

mediante interacciones de puentes de hidrógeno. Esta cadena también está estabilizada por interacciones  $\pi$  entre las nubes de bases vecinas<sup>8</sup>.

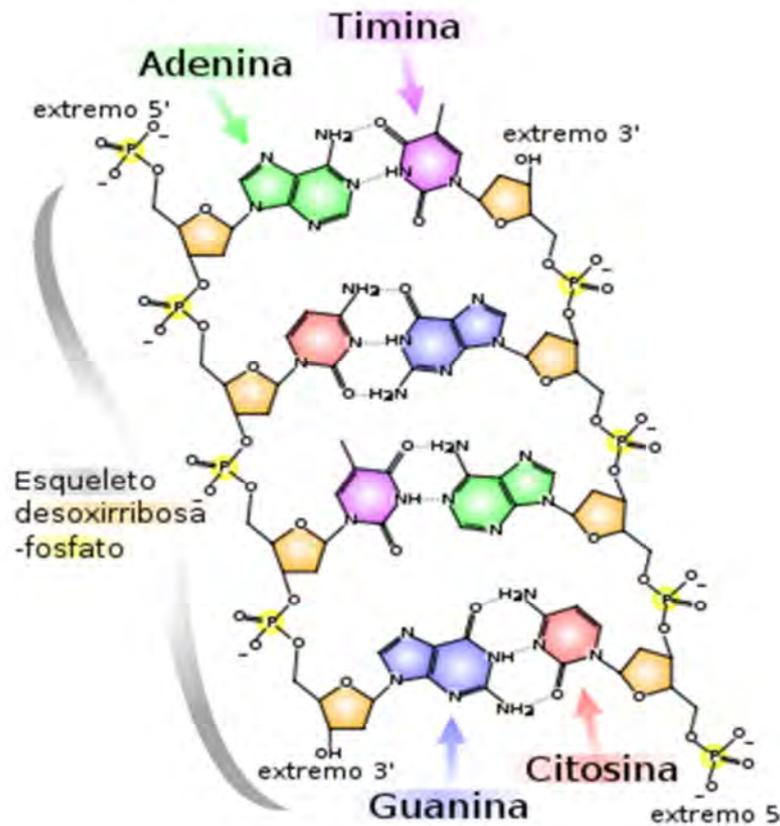


Figura 4. Representación del ADN y sus interacciones puente de hidrógeno.

La formación de una estructura supramolecular a través de interacciones intermoleculares requiere algo denominado **reconocimiento molecular**, lo que implica la presencia de una información incorporada que consiste en una doble complementariedad geométrico-energético entre las moléculas que están interactuando. La información necesaria para el reconocimiento intermolecular se almacena en los sitios de unión de las moléculas que interactúan. Estos sitios de unión se caracterizan por sus propiedades estéricas o geométricas (forma, tamaño, número de coordinación, etc.) y sus propiedades energéticas o electrónicas (carga, polaridad, polarizabilidad, presencia de pares de electrones o sitios vacantes). Una gran superficie de contacto entre las moléculas que interactúan y la presencia de múltiples sitios de interacción podrían resultar en una interacción fuerte<sup>9</sup>.

Los agregados supramoleculares solo existen en estado sólido, y la disolución puede conducir a la disociación parcial o total de sus componentes moleculares. El fundamento del reconocimiento molecular se puede ver en la siguiente figura.

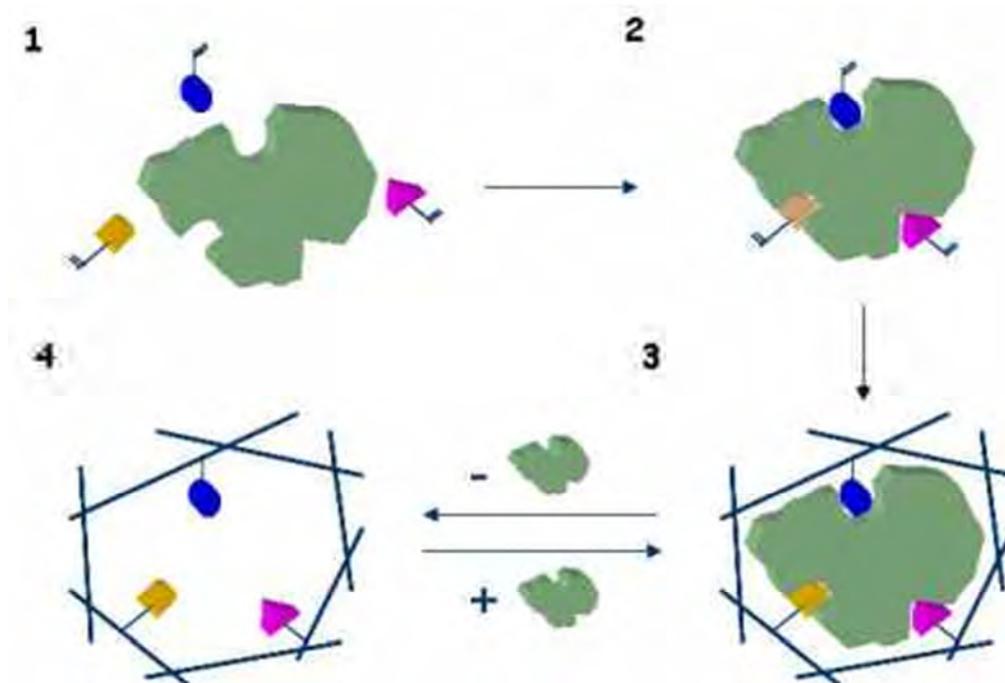


Figura 5. Esquematización del reconocimiento molecular

## 1.2 Interacciones no covalentes

### 1.2.1 Enlace de Hidrógeno

Como ya se mencionó, la energía involucrada en la formación de un puente de hidrógeno es de entre 4 a  $120 \text{ kJ/mol}^{-1}$ <sup>7</sup>. Los enlaces de hidrógeno son interacciones intermoleculares que ocurren en compuestos en donde el hidrógeno es enlazado a un elemento muy electronegativo tal como los son el flúor, oxígeno o nitrógeno. Estos enlaces son del tipo  $X-H \cdots Y$  donde X y Y pueden ser iguales o diferentes y son átomos electronegativos, el enlace X-H es un enlace covalente asociado con una interacción débil  $H \cdots Y$ <sup>10</sup>. Una característica importante de este tipo de interacciones es que presentan un alto índice de direccionalidad.

Este tipo de interacciones juegan un papel muy importante en sistemas biológicos en la estructura de doble hélice del ADN y la estructura secundaria de las proteínas<sup>11</sup>.

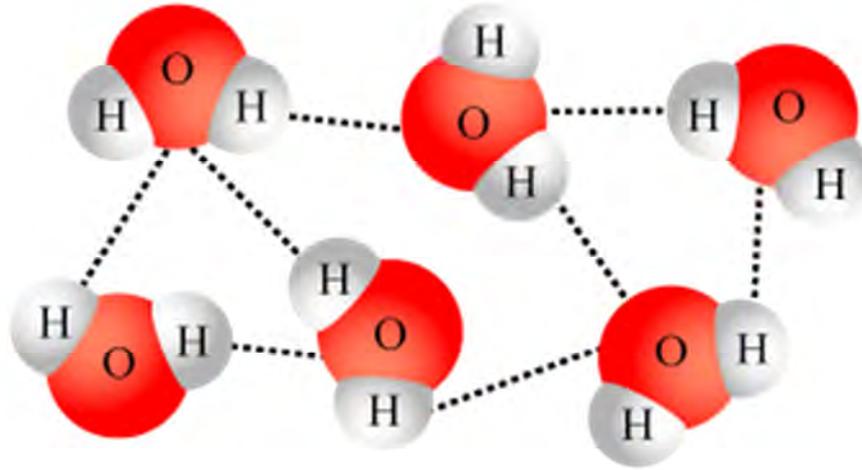


Figura 6. Representación esquemática de puentes de hidrógeno en moléculas de agua.

Existen dos tipos de geometrías que pueden adoptar los puentes de hidrógeno, primaria y secundaria. En las geometrías primarias la interacción entre el grupo donador y aceptor es directa, mientras que en las geometrías secundarias las interacciones se presentan entre los grupos vecinos. Las cargas parciales de los átomos vecinos pueden aumentar o disminuir la fuerza con que el átomo de hidrógenos está unido a los átomos electronegativos. La figura 2 muestra un esquema de las geometrías de tipo primario<sup>12</sup>.

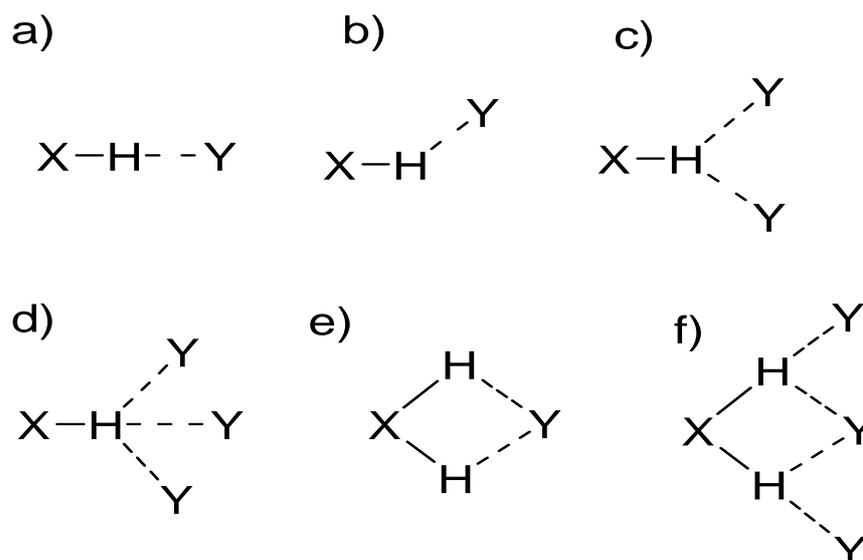


Figura 7. Tipos de geometrías de tipo primario que adoptan los enlaces de hidrógeno: a) lineal, b) doblado, c) donante bifurcada, d) aceptor bifurcada, e) trifurcada, f) bifurcada tres centros.

### 1.2.2 Interacciones $\pi$ - $\pi$

Este tipo de interacciones son de gran importancia en procesos de auto ensamblaje, así como en el reconocimiento molecular. Son de fuerza similar a las interacciones de puente de hidrógeno. Estas interacciones entre grupos aromáticos juegan un papel muy importante en la unión y conformación de las proteínas<sup>13</sup>. Cálculos teóricos han revelado que estas interacciones exhiben una energía promedio de 2 KJ/mol para una interacción de este tipo<sup>14</sup>.

Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se dan entre las nubes  $\pi$  de dos anillos aromáticos, las distancias entre los anillos varían entre 3.4 y 3.6 Å para las más fuertes. Las interacciones pueden ser cara a cara donde ambos anillos están totalmente en fase (Figura 8a) o cuando ambos anillos se encuentran desfasados denominado desfasamiento paralelo (Figura 8b).

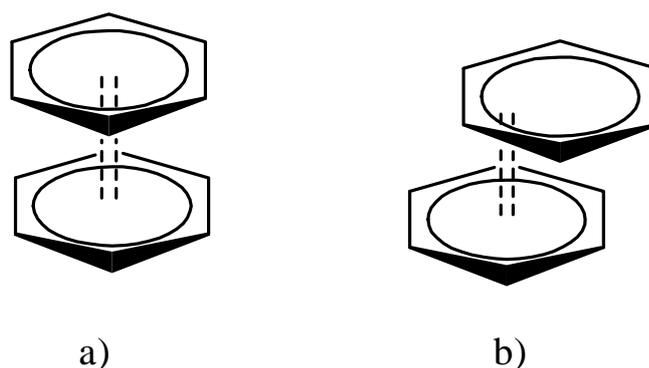


Figura 8. a) Arreglo en fase, b) desfasamiento paralelo

Se sabe que son pocos los compuestos donde las interacciones entre las nubes  $\pi$  son perfectos, es decir que no hay un desfasamiento, usualmente los arreglos son del tipo desfasado, con ángulos entre los centroides de  $20^\circ$  y con una distancia hasta de  $3.8 \text{ \AA}$ <sup>15</sup>.

Otro tipo de interacción  $\pi$  importante es la borde-cara, la cual se forma por la interacción de un átomo de hidrógeno de un anillo aromático con la nube  $\pi$  de otro anillo aromático (Figura 9).

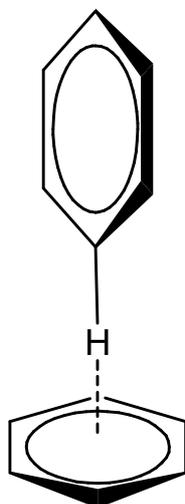


Figura 9. Arreglo borde-cara entre la nube  $\pi$  de un anillo aromático y el hidrógeno de otro anillo aromático

Este tipo de interacciones es muy común y es entálpicamente favorable, inclusive en el benceno la apilación en forma de T es más estable que la

apilación cara-cara, esto debido a la atracción electrostática que se da entre la carga positiva del átomo de hidrógeno y los electrones  $\pi$  del anillo aromático como lo muestra la Figura 10<sup>15</sup>.

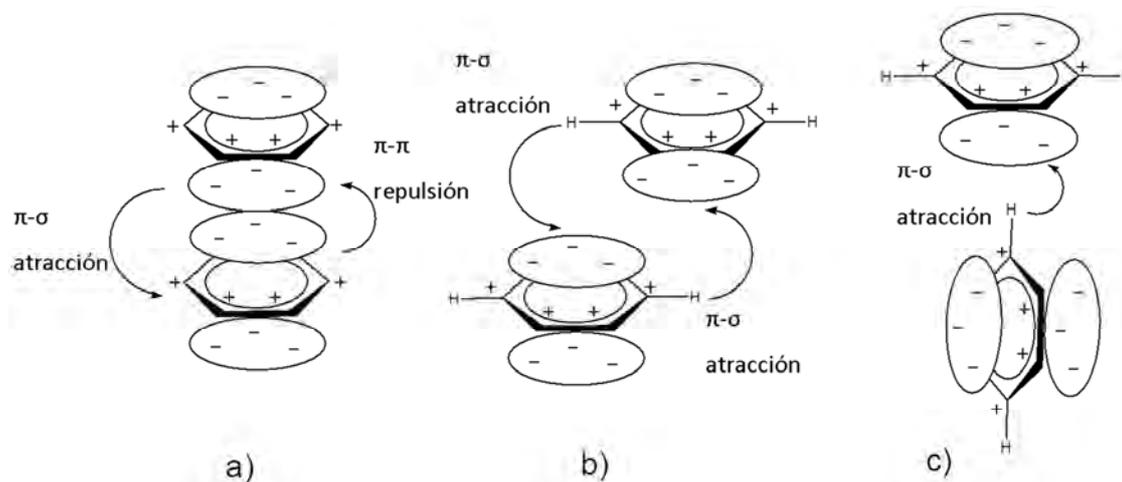


Figura 10. Ilustración esquemática de la interacción electrostática de atracción entre el sistema  $\sigma$  y la densidad de electrones  $\pi$  en un desplazamiento apilado  $\pi$ -y en una geometría en forma de T debido a la disminución de repulsión- $\pi$   $\pi$ .

Sin embargo a medida que el tamaño del areno aumenta, las interacciones apiladas son cada vez más favorables.

Las interacciones cara a cara se favorecen cuando ambos anillos aromáticos son deficientes en electrones, puesto que disminuye la repulsión  $\pi$ - $\pi$  dentro de los anillos mientras que sustituyentes donadores de densidad electrónica desfavorecen las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Experimentalmente se sabe que los heteroátomos o sustituyentes que retiran densidad electrónica conducen a interacciones  $\pi$  más fuertes, ejemplos de este tipo de sustituyentes son el flúor. Así mismo un metal que esté coordinado a un anillo a través de un heteroátomo como el nitrógeno aumenta la fuerza de las interacciones  $\pi$  puesto que “jala” densidad electrónica del anillo aromático a través de la carga positiva del metal.

### 1.2.3 Interacciones de van der Waals<sup>16</sup>

Este tipo de interacciones surgen de las fluctuaciones de las nubes electrónicas entre dos o más moléculas que se encuentran próximas entre sí. Las especies con una nube electrónica susceptible a moverse, es decir

compuestos blandos pueden formar dipolos. Esta deformación de la nube electrónica se puede inducir a través de un campo magnético externo, por un dipolo, un ión, o ser creado de manera momentánea. Al crearse estos dipolos se provoca un alineamiento entre las cargas parciales formadas, la carga parcial positiva se atrae con la carga parcial negativa, produciendo así un enlace de London.

La fuerza de la interacción dependerá de la polarizabilidad de la molécula, entre más polarizable (más blando), las fuerzas de atracción serán más fuertes, y como estas son atracciones electrostáticas, la fuerza serán proporcionales al inverso de la distancia que las separa, es decir, a más distancia entre los momentos dipolares, la interacción será más débil y viceversa.

La Figura 11 esquematiza las interacciones electrostáticas de tipo van de Waals, observándose que no se crean cargas netas, simplemente es una deformación en la nube electrónica entre moléculas cercanas o entre parte de las moléculas que son susceptibles de polarizarse. La fuerza de esta interacción es menor a 5 KJ/mol.

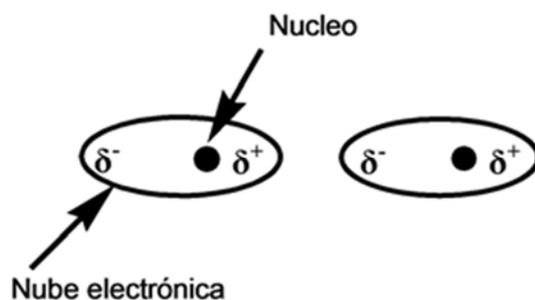


Figura 11. Interacciones de Van der Waals entre dos átomos.

### 1.3 Compuestos de Flúor <sup>17</sup>

En las últimas décadas, los compuestos de flúor han cobrado gran importancia en la vida cotidiana. Existen gran variedad de productos comerciales que contienen este elemento, ya sea en pastas dentales, para la generación de agua potable, fármacos etc.<sup>18</sup>. Se sabe que la sustitución de átomos de hidrógeno por los de flúor cambia las propiedades físicas y químicas de los compuesto, esto a causa de su gran electronegatividad y baja polarizabilidad, incluso la distribución de la densidad electrónica de un anillo aromático penta

fluorado es la inversa a sus análogos de hidrógeno, por lo tanto el flúor puede tener un gran influencia en las fuerzas inter e intra moleculares<sup>19</sup>.

La sustitución de átomos de hidrógeno por flúor en la industria electrónica, a permitido crear nuevos materiales para su aplicación en pantallas de cristal líquido, haciendo la temperatura a la cual las propiedades de la pantalla se mantienen sin cambios aumente en 30°C. Igualmente en la industria agroquímica, la sustitución por átomos de flúor mejora la penetración de herbicidas a través de la membrana celular de los parásitos, haciéndolos más eficientes<sup>19</sup>.

Para poder entender el comportamiento de los compuestos fluorados es necesario explicar el enlace R-F. El flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica, y forma un enlace sencillo C-F que es el de mayor energía que se presenta con este elemento. Tiene un 43% de carácter iónico, por lo que es relativamente polar. La distancia del enlace varía entre 1.3 Å y el radio de van der Waals del flúor se estima entre 1.35 y 1.5 Å, y el del Hidrógeno es de 1.2 Å, por lo que es posible sustituir los átomos de Hidrógeno por los de flúor sin causar distorsiones grandes a la geometría de una molécula dada<sup>20</sup>. A pesar que el intercambio de estos átomos no distorsiona la geometría, si le proporciona cualidades y características diferentes a la molécula, por ejemplo haciéndola más resistente al ataque químico, resistencia térmica, baja reactividad para coordinarse a centros metálicos, resistencia a la degradación metabólica, siendo esta última una de las razones principales por las que existen muchos fármacos donde los átomos de hidrógeno son reemplazados por átomos de flúor en sus estructuras, ejemplo de ellos son los fármacos fluoxetina llamado Prozac (antidepresivo), Faslodex (anticancerígeno) y efavirenz (antiviral) (Figura 12)<sup>21</sup>.

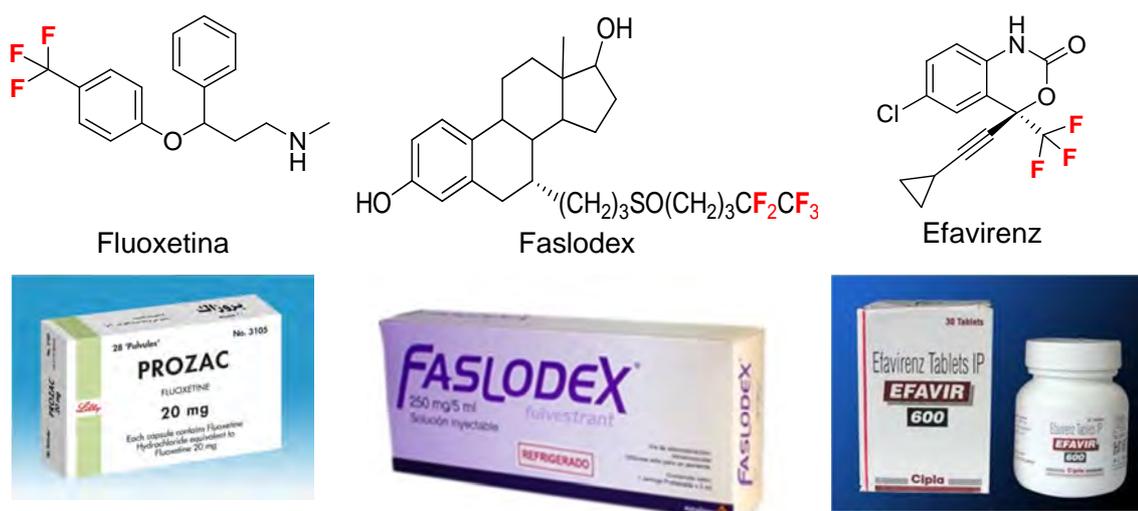


Figura 12. Farmacos que presentan átomos de flúor en su estructura a) Fluoxetina, b) Faslodex, c) efavirenz

En los compuestos aromáticos, como es el caso más sencillo del benceno, al sustituir los átomos de hidrógeno por átomos de flúor, existe un cambio importante en la distribución electrónica (Figura 13). Mientras que en el benceno se presenta una nube  $\pi$  típica, un sistema aromático perfluorado muestra una distribución de densidad en la que el centro del anillo aromático tiene una carga positiva.

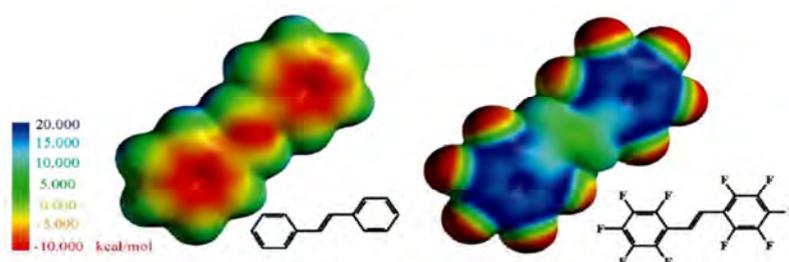


Figura 13. Distribución de la densidad electrónica del estilbena y del decafluorestilbena

La donación  $\sigma$  se da por la gran electronegatividad del átomo de flúor, el cual desplaza densidad electrónica proveniente del átomo de carbono. Este comportamiento del flúor provoca que las distancia entre átomos disminuyan provocando con esto que el enlace sea muy fuerte y por tanto estable.

### 1.3.1 Ligantes bencentiolatos fluorados <sup>18, 22, 23</sup>

En química de coordinación, los ligantes bencentiolatos fluorados han sido un área de interés sobre todo en catálisis, también son intermediarios activos en procesos de desulfuración, hidroformilación y reacciones de polimerización. Son ligantes que pueden estabilizar geometrías inusuales<sup>24</sup>.

Este tipo de ligantes han sido muy importantes y parte de su éxito radica en que modificando la cantidad de los flúors en el anillo se puede modificar las propiedades estéricas y electrónicas del compuesto. Se ha demostrado que, en función de la basicidad de Ar, los bencentiolatos fluorados estabilizan monómeros, dímeros, así como compuestos poliméricos<sup>25</sup>, es por esto que es muy relevante su empleo para la obtención de compuesto como modelos de centros activos de metaloenzimas como la nitrogenasa<sup>26</sup>.

Los bencentiolatos fluorados son ligantes que tienen una afinidad especial para unirse a iones metálicos, esto debido a que el azufre presenta un par de electrones libres, haciendo a estos compuestos buenos donadores. Un plus a estos compuestos es el hecho que el centro de azufre puede someterse a reacciones químicas de tipo redox y de protonación-desprotonación<sup>25</sup>.

Los complejos de metales de transición coordinados con grupos  $\text{SR}^-$  se caracterizan por su tendencia a formar unidades oligoméricas y poliméricas, fenómeno fuertemente dependiente del centro metálico y por los efectos estéricos y electrónicos dependientes del ligante tiolato en cuestión. Sus características suelen depender también de la electronegatividad del grupo R, que altera las características donadoras del átomo de azufre. Una estrategia para evitar la formación de unidades poliméricas en estos complejos es incluir sustituyentes parcial o totalmente fluorados o altamente voluminosos<sup>22</sup>.

En general y por todas las características ya mencionadas, las interacciones presentes entre compuestos fluorados ha sido estudiadas ampliamente y han sido una herramienta de gran importancia en ingeniería de cristales<sup>24</sup>.

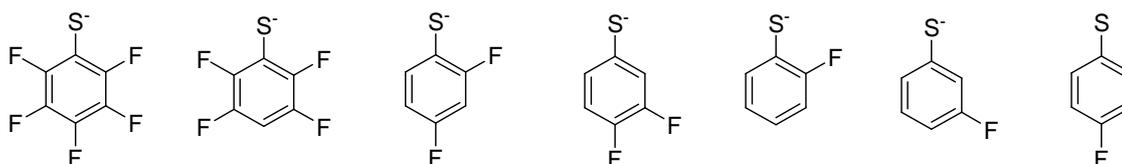


Figura 14. Bencentiolatos fluorados comercialmente disponibles.

## 1.4 Quelatos <sup>27 28</sup>

El término Quelato se refiere a la formación de anillos que incluyen al centro metálico en compuestos de coordinación. La formación de este tipo de compuestos se da cuando un ligante con más de un "diente" se coordina a un mismo centro metálico.

Se sabe que la geometría óptima para una mayor estabilidad es cuando este anillo es de cinco o seis miembros tales como los formados con ligantes como: 2,2-bipiridina, la 1,10-fenantrolina, la 2,3-Bis(2-piridil)-pirazina y la 6,7-dimetil-2,3-bi(piridin-2-il)quinoxalina (Figura 15).

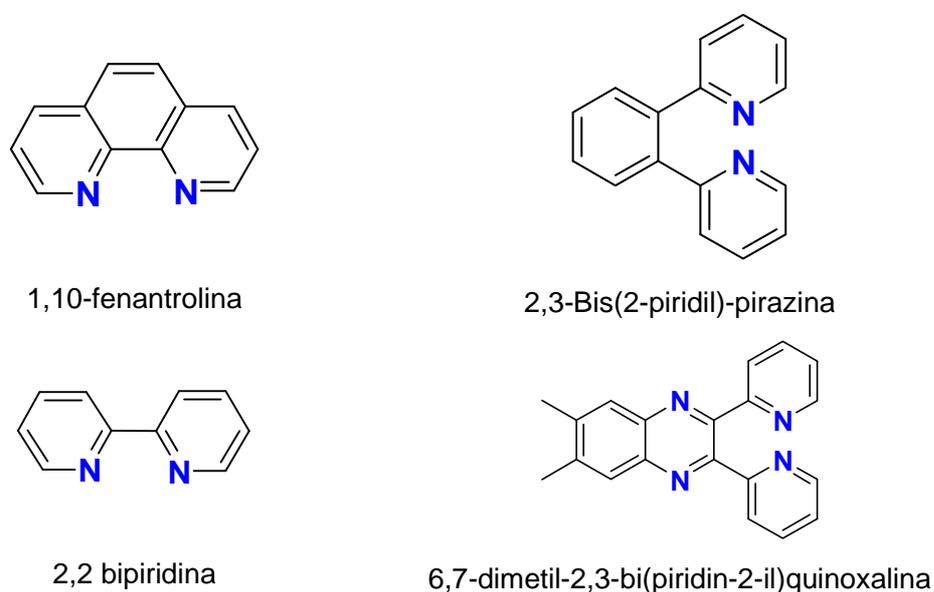


Figura 15. Estructuras de algunos ligantes importantes que forman quelatos, a) 1,10-fenantrolina, b) 2,3-Bis(2-piridil)-pirazina c) 2,2 bipiridina, d) 6,7-dimetil-2,3-bi(piridin-2-il)quinoxalina.

Los ligantes del tipo quelato con nitrógeno son utilizados en química de coordinación debido al gran potencial de estabilidad que le confiere a los complejos metálicos que forman, cobrando importancia en el área de química supramolecular<sup>29</sup>.

### 1.4.1 Pirazina

La pirazina es un compuesto orgánico aromático heterocíclico. Es un compuesto que se encuentra en muchos alimentos y bebidas como el vino. También es encontrado en el pimienta verde. Debido a su viabilidad en el organismo, se han sintetizado algunos compuestos con base en la pirazina para el desarrollo de fármacos, tal como lo es el Praziquantel (Figura 16), el cual es un antiparasitario de amplio espectro.

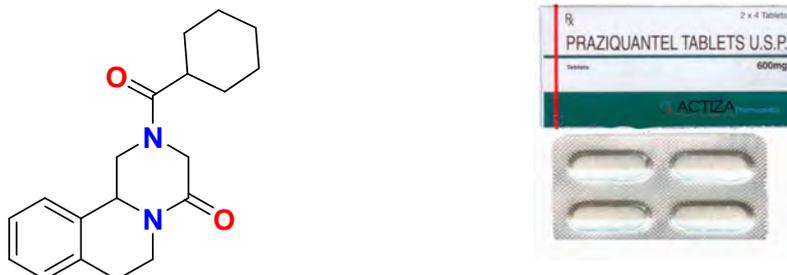


Figura 16. Praziquantel

Se han reportado complejos derivados del ligante 2,3-Bis(2-piridil)-pirazina con metales de transición. Por ejemplo con Pd(II) se han reportado dos modos de coordinación de la 2,3-Bis(2-piridil)-pirazina, formando estructuras planas ligeramente distorsionadas<sup>30</sup>.

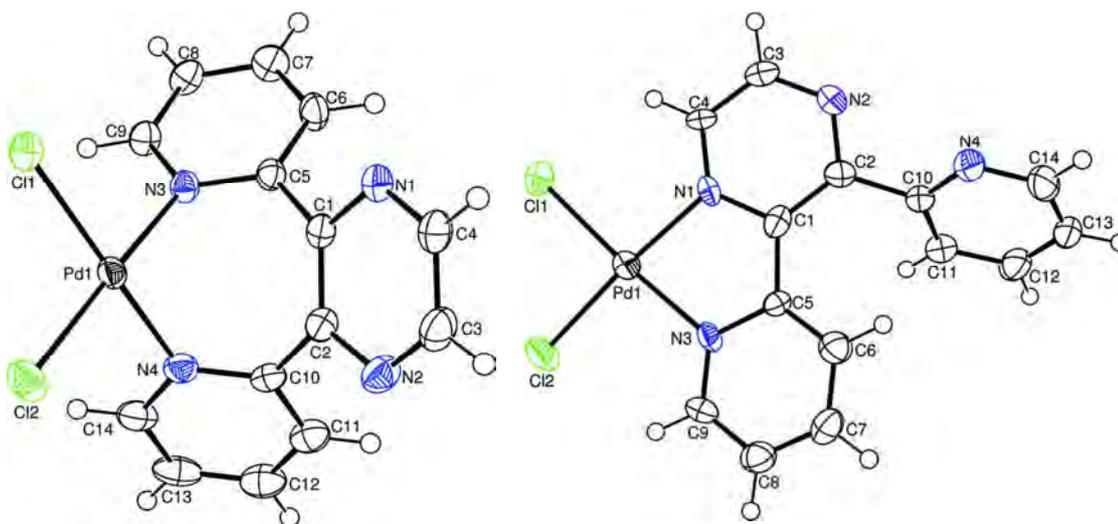


Figura 17. Diferentes modos de coordinación del ligante 2,3-Bis(2-piridil)-pirazina con Pd(II).

## 1.4.2 Quinoxalinas

La Quinoxalina y sus derivados son compuestos heterocíclicos nitrogenados que debido a sus interesantes propiedades biológicas han encontrado muchas y muy importantes aplicaciones farmacéuticas. Las Quinoxalinas sustituidas son una clase importante de compuestos benzoheterocíclicos que constituyen los componentes básicos de una amplia gama de compuestos farmacológicamente activos como antibacteriales, fungicidas, antiinflamatorios, anticancerígenos etc.

La quinoxalina se describe como un bioisoster de quinolina, naftaleno, benzotiofeno y otros anillos aromáticos tales como piridina y pirazina. Algunos análogos de la quinoxalina, tales como la 2,3-bis(2-piridil)-quinoxalina se han complejado de manera exitosa con metales de transición, que actualmente son de interés en vista de su potencial unión al ADN.

La unión de péptidos biológicamente activos con derivados de la quinoxalina puede conducir a nuevos agentes terapéuticos con mejores propiedades para el tratamiento contra el cáncer<sup>31</sup>.

Por otro lado, el ligante 6,7-dimetil-2,3-bi(piridin-2-il)quinoxalina ha sido empleado para formar complejos de coordinación con metales de transición tales como como Au, Pt, Pd, Sn, Zn etc.<sup>32</sup> En la Figura 18 se muestra la estructura de

Rayos X del compuesto [Pt(ddpq)Cl<sub>2</sub>] (ddpq= 6,7-dimethyl-2,3-di(2-pyridyl)quinoxaline), formando una estructura cuadrada plana ligeramente distorsionada donde dos de las posiciones están ocupadas por los átomos de nitrógeno de ligante y los otros dos sitios de coordinación por átomos de cloro.

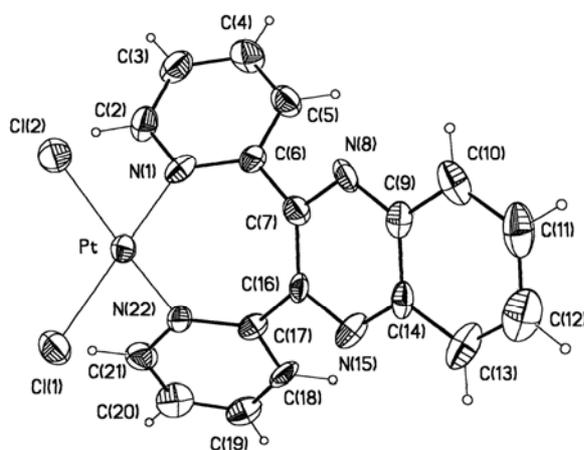


Figura 18. Complejo de Pt(II) con 6,7-dimetil-2,3-bi(piridin-2-il)quinoxalina.

## 2. Objetivos

Tomando en cuenta los antecedentes mencionados, se plantea el siguiente objetivo general para este proyecto:

Sintetizar y caracterizar compuestos tetracoordinados de Pd(II) y Zn(II) del tipo  $[(N^{\wedge}N)M(SR_F)_2]$  donde  $SR_F = SC_6F_5$  y  $SC_6F_4-4-H$ ,  $N^{\wedge}N =$  2,3-Bis(2-piridil)-pirazina y 6,7-dimethyl-2,3-di(pyridin-2-yl)quinoxalina. Y analizar las consecuencias de la geometría adoptada por el centro metálico en los arreglos supramoleculares en estado sólido.

### 2.1 Objetivos particulares

Para lograr el objetivo general, se plantea realizar las actividades enumeradas en los siguientes objetivos particulares:

- 1) Sintetizar y caracterizar las materias primas  $[(N^{\wedge}N)MCl_2]$ .
- 2) Realizar reacciones de metátesis con los compuestos  $[(N^{\wedge}N)MCl_2]$  y las sales de plomo  $[Pb(SR_F)_2]$  de los tiolatos fluorados correspondientes para obtener así los compuestos deseados del tipo  $[(N^{\wedge}N)M(SR_F)_2]$ .
- 3) Caracterizar compuestos  $[(N^{\wedge}N)M(SR_F)_2]$  por técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1H$  y  $^{19}F\{^1H\}$ , Espectroscopia en el Infrarrojo (IR) y Espectrometría de Masas.
- 4) Encontrar las condiciones apropiadas para la obtención de cristales de estas especies con las características adecuadas para su análisis por difracción de rayos-X de cristal único.
- 5) Realizar el análisis de los arreglos supramoleculares en estado sólido de los compuestos caracterizados por técnicas de difracción de rayos-x de monocristal.

## 2.2 Compuestos Sintetizados

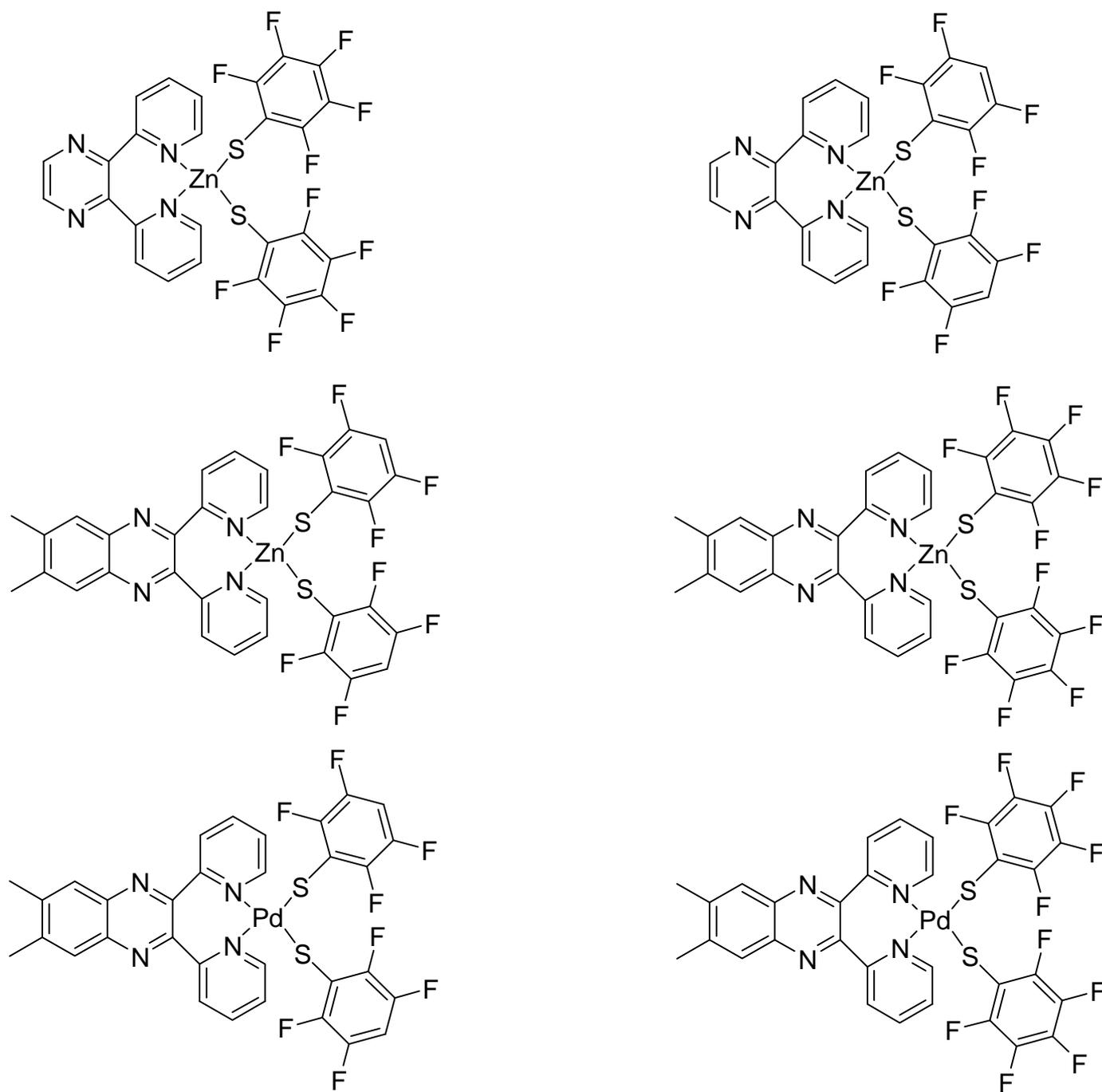


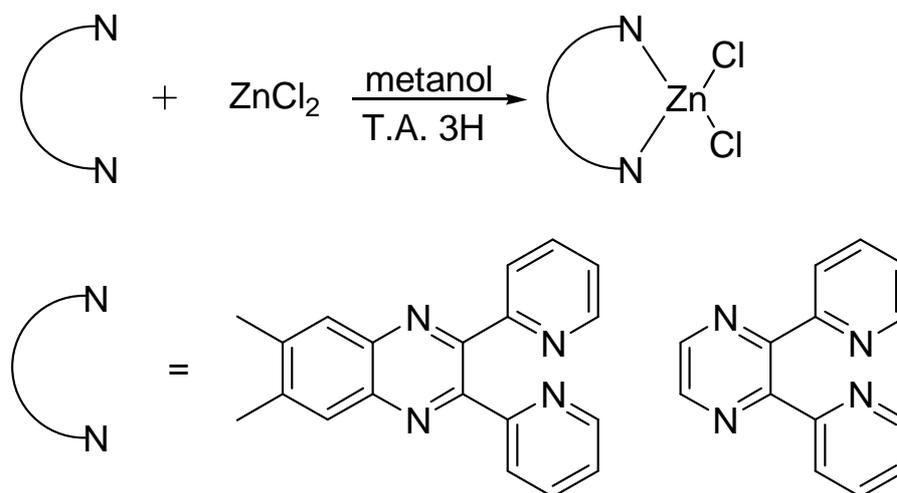
Figura 19. Estructuras de los complejos obtenidos

### 3 Hipótesis

La formación de los compuestos tipo  $[(N\curvearrowright N)M(SR_F)_2]$  será viable debido a que en la reacción de metátesis para su obtención se forma como subproducto el  $PbCl_2$ , el cual precipita del sistema de reacción y la dirige hacia los productos. Debido a que los compuestos bencenotiolatos fluorados son sistemas aromáticos, es de esperar que en estado sólido los arreglos supramoleculares estén presentes interacciones del tipo  $\pi_F \cdots \pi_F$ ,  $F \cdots F$ , estos arreglos serán complementados por interacciones del tipo  $\pi \cdots \pi$ ,  $\pi \cdots \pi_F$  y de enlace de hidrógeno  $C-H \cdots F$  y  $C-H \cdots \pi$ . Los centros metálicos empleados presentan de manera común un número de coordinación de cuatro, por lo que en el caso del  $Pd(II)$  se tendrán geometrías de cuadrado plano mientras que para los derivados de  $Zn(II)$  de tetraedro. Por lo que es de suponer que los arreglos y las interacciones presentes sean fuertemente dependientes de la geometría del centro metálico.

## 4. Resultados

La preparación de las materias primas  $[(N\text{-}N)ZnCl_2]$  de Zn(II) se realizó bajo condiciones ambientales utilizando como disolvente Metanol (MeOH) de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



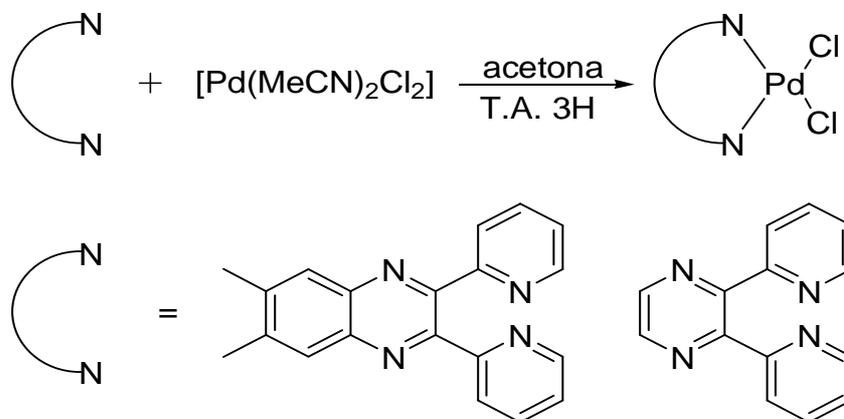
Esquema 1. Síntesis de los compuestos  $[(N\text{-}N)ZnCl_2]$ .

En donde llamaremos Quinoxalina y Pirazin respectivamente a los ligantes quelato en este trabajo.

Los productos  $[(Pirazin)ZnCl_2]$  y  $[(Quinoxalina)ZnCl_2]$  fueron obtenidos como polvos microcristalino blancos con rendimientos de 80%.

Para la obtención de los compuesto de Pd(II)  $[(Pirazin)PdCl_2]$  y  $[(Quinoxalina)PdCl_2]$ , se utilizó en primera instancia el compuesto  $[Pd(COD)Cl_2]$  como fuente de Pd(II). Sin embargo, las reacciones no procedieron con éxito. Es por ello que se utilizó el compuesto  $[Pd(MeCN)_2Cl_2]$ , como reactivo de Pd(II) en acetona a temperatura ambiente. La reacción para el compuesto  $[(Pirazin)PdCl_2]$  dio como resultado una mezcla de productos que para el final de esta tesis aún se encontraba en proceso de análisis, probablemente una mezcla de compuestos (ver sección de antecedentes página 21) uno de los productos cristalizó en el medio de reacción y su estructura es discutida más

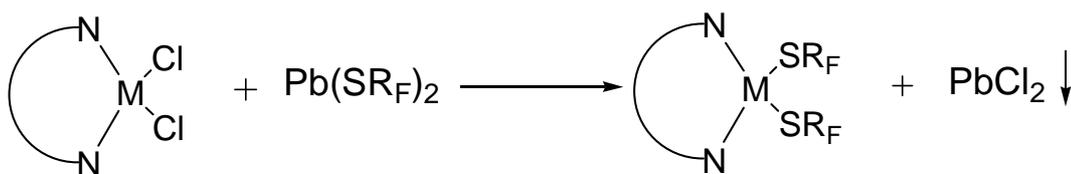
adelante. El compuesto **[(Quinoxalina)PdCl<sub>2</sub>]** fue obtenido como un sólido amarillo con rendimiento del 80%.



Esquema 2. Síntesis de los compuestos de Pd(II) **[(N-N)PdCl<sub>2</sub>]**.

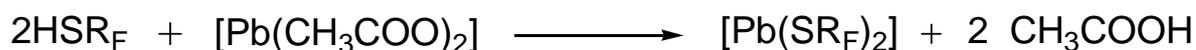
Una vez obtenidos los compuestos **[(N-N)MCl<sub>2</sub>]**, estos se hicieron reaccionar con las sales de plomo **[Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]** y **[Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]** en una relación estequiométrica 1:1, obteniendo como subproducto PbCl<sub>2</sub>, el cual precipita como un sólido blanco en el seno de la reacción. El PbCl<sub>2</sub> es eliminado por filtración a través de una columna de Celita.

La reacción general se muestra en el siguiente esquema:



Esquema 3. Reacción General de la síntesis de los compuestos **[(N-N)M(SRF)<sub>2</sub>]**

Las sales de plomo usadas fueron sintetizadas como se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 4. Síntesis de las sales de plomo **[Pb(SRF)<sub>2</sub>]**.

Los compuestos **[(N^N)MCl<sub>2</sub>]** y **[(N^N)M(SR<sub>F</sub>)<sub>2</sub>]** obtenidos fueron caracterizados por Espectrometría de Masas en sus modalidades de FAB<sup>+</sup> y ESI, Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} y para los compuestos, **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**, **[(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]** y **[(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-H-4)<sub>2</sub>]** de manera inequívoca por técnica de difracción de Rayos X de cristal único. A continuación se presenta de manera detallada la caracterización de cada uno de los compuestos.

#### 4.1 Caracterización por RMN $^1\text{H}$ del compuesto $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{Cl})_2]$

En la Figura 20 se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , de  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{Cl})_2]$  en el cual se pueden observar las señales correspondientes al ligante pirazina en la región correspondiente a sistemas aromáticos. Se observa un singulete en  $\delta$  8.83 ppm correspondiente a los protones marcados como H1, en  $\delta$  8.31 ppm se encuentra un doblete correspondiente a los protones H2 con una constante de acoplamiento  $J_{\text{H-H}} = 6$  Hz, en  $\delta$  7.93 ppm se encuentra un triplete correspondiente a los protones H3 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.67$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.49$  Hz), pegado a esta señal ( $\delta$  7.85 ppm) se observa un doblete que corresponde a los protones marcados como H4 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.58$  Hz) y finalmente en  $\delta$  7.37 ppm se encuentra un triplete correspondiente a los protones marcados como H5. ( $^3J_{\text{H-H}} = 5.65$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$  Hz).

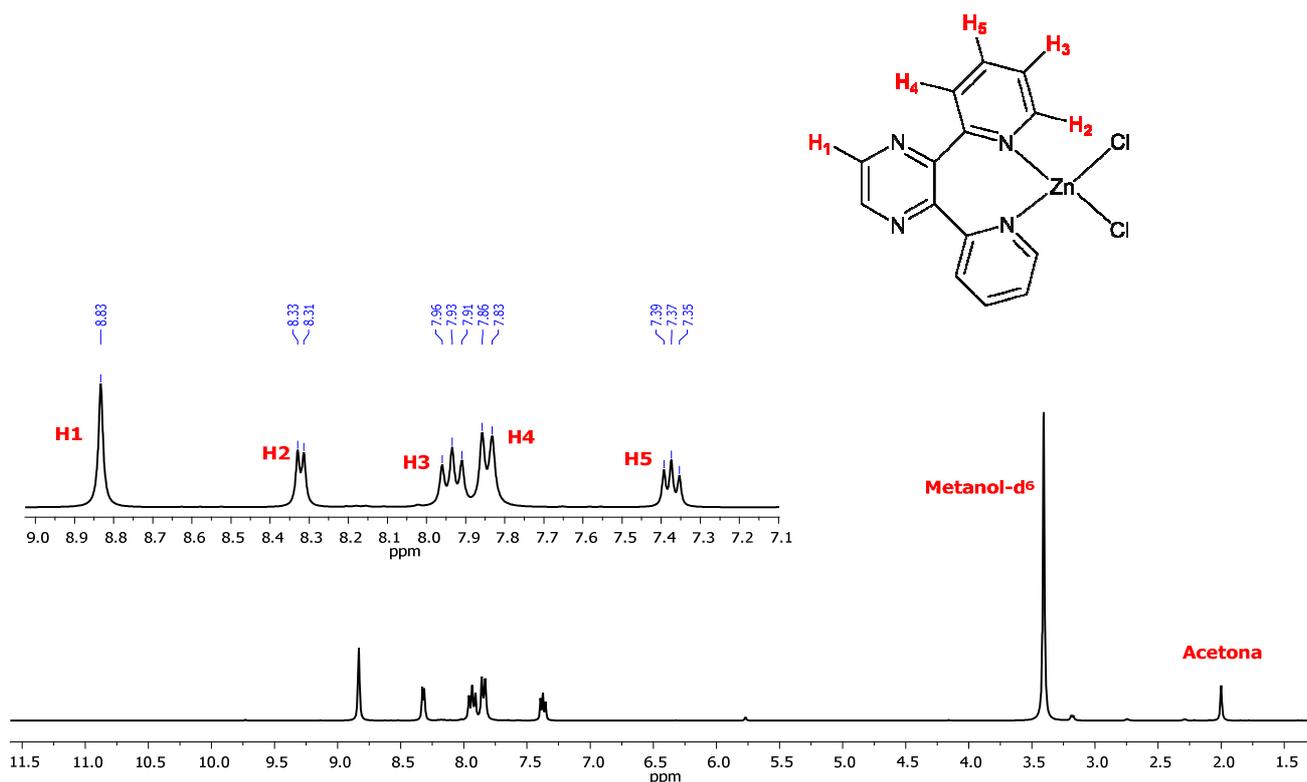


Figura 20. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{Cl})_2]$  en metanol- $d_4$  a 300 MHz y T.A

## 4.2 Caracterización por RMN $^1\text{H}$ del compuesto $[(\text{Quinoxalina})\text{ZnCl}_2]$

En la Figura 21 se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , en el cual se observan las señales correspondientes al ligante quinoxalina en la región correspondiente a sistemas aromáticos. Así, se observa un doblete en  $\delta$  8.26 ppm correspondiente a los protones H1 ( $^3J_{\text{H-H}} = 4.6$  Hz), en  $\delta$  7.97 ppm se encuentran señales sobrepuestas correspondientes a los protones marcados como H2, H3 y H4. En  $\delta$  7.35 ppm se encuentra un multiplete correspondiente a los protones H5, y finalmente en  $\delta$  2.52 ppm un singulete ancho correspondiente a los protones marcados como H6 de los metilos del ligante de quinoxalina.

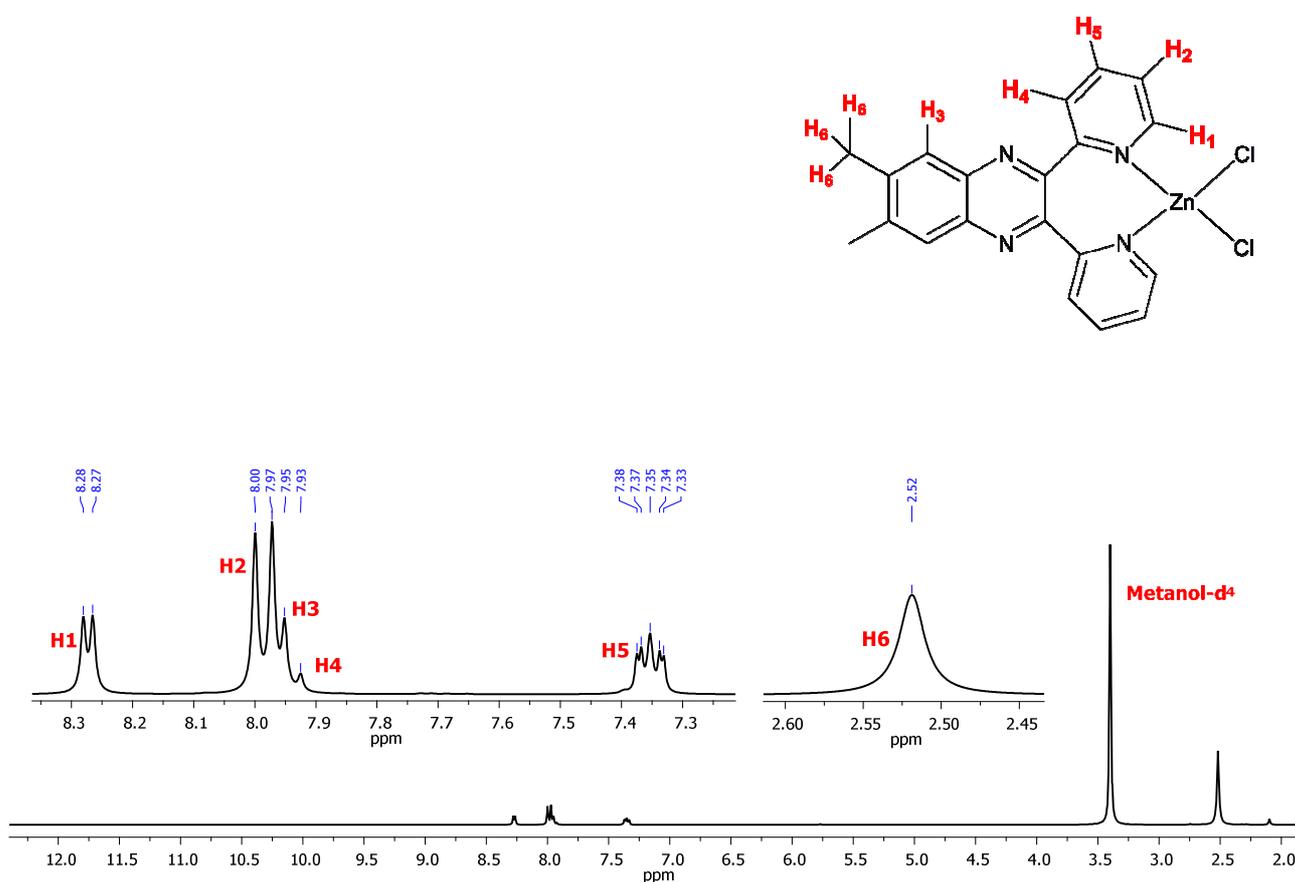


Figura 21. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{ZnCl}_2]$  en metanol-d<sub>4</sub> a 300 MHz y T.A

### 4.3 Caracterización por RMN $^1\text{H}$ del compuesto [(Quinoxalina) $\text{PdCl}_2$ ]

En la Figura 22 se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , en el cual se observan las señales correspondientes al ligante quinoxalina en la región correspondiente a sistemas aromáticos. A diferencia de su análogo con zinc, en este espectro se observa que las señales se separan y que el doblete que se encuentra a campo más bajo se desplaza a campo alto. Se observa un doblete en  $\delta$  9.05 ppm correspondiente a los protones marcados como H1 ( $^3J_{\text{H-H}} = 5.44$  Hz), en  $\delta$  8.22 ppm se encuentran las señales correspondientes a los protones H2 y H3 los cuales se sobreponen. En  $\delta$  7.95 ppm se encuentra un doblete correspondiente a los protones H4 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.46$  Hz), en  $\delta$  7.78 se encuentra un triplete correspondiente a los protones H5 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.04$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.26$  Hz) y finalmente en  $\delta$  2.64 se observa un singulete correspondiente a los protones H6 pertenecientes a los grupo metilo.

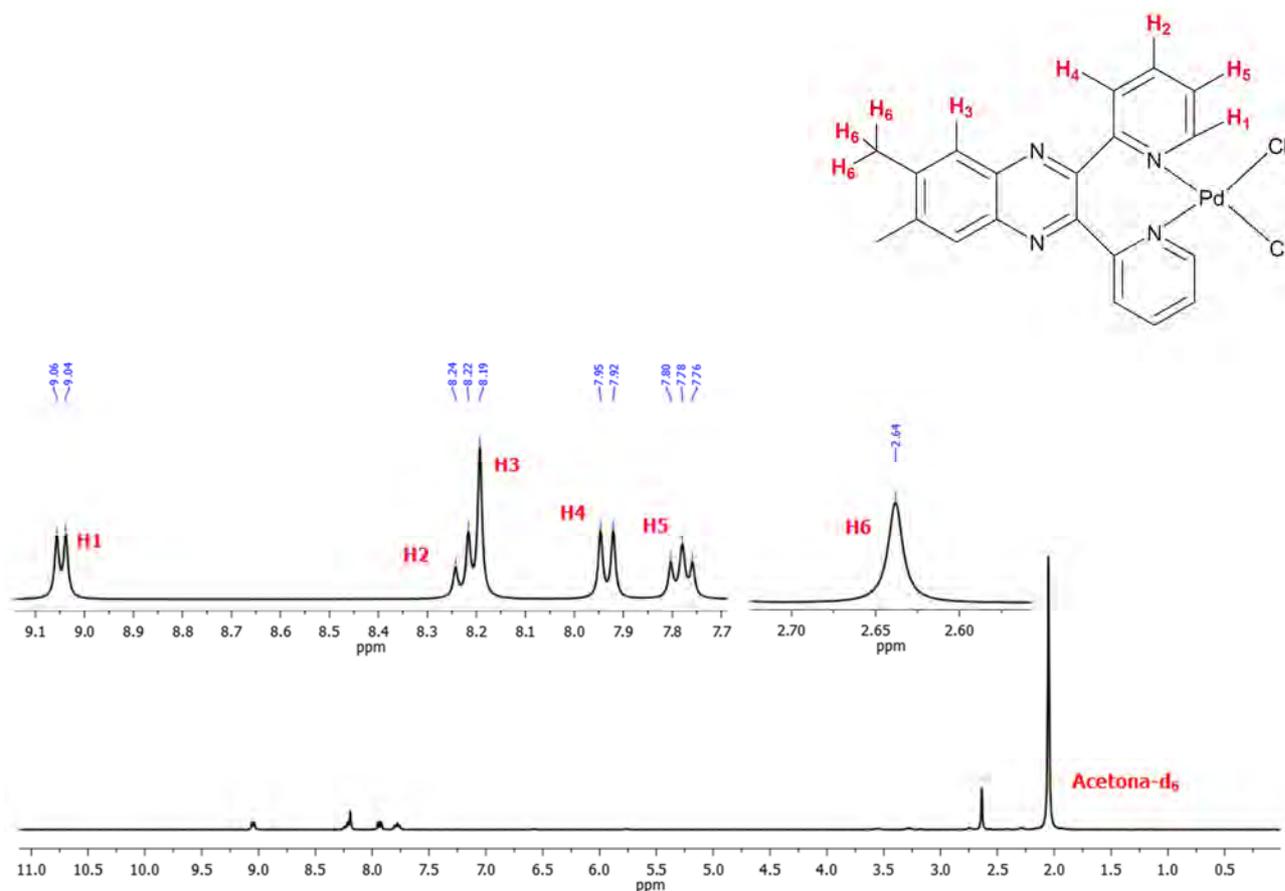


Figura 22. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto [(Quinoxalina) $\text{PdCl}_2$ ] en acetona- $\text{d}_6$  a 300 MHz y T.A.

## 4.4 Caracterización de [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

### 4.4.1 Espectrometría de masas

Mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad de ESI se logra observar un pico en  $[M-SC_6F_5]^+ = 497$  m/z con abundancia relativa del 6%, correspondiente al fragmento debido a la pérdida de un ligante bencilolato fluorado (Figura 23).

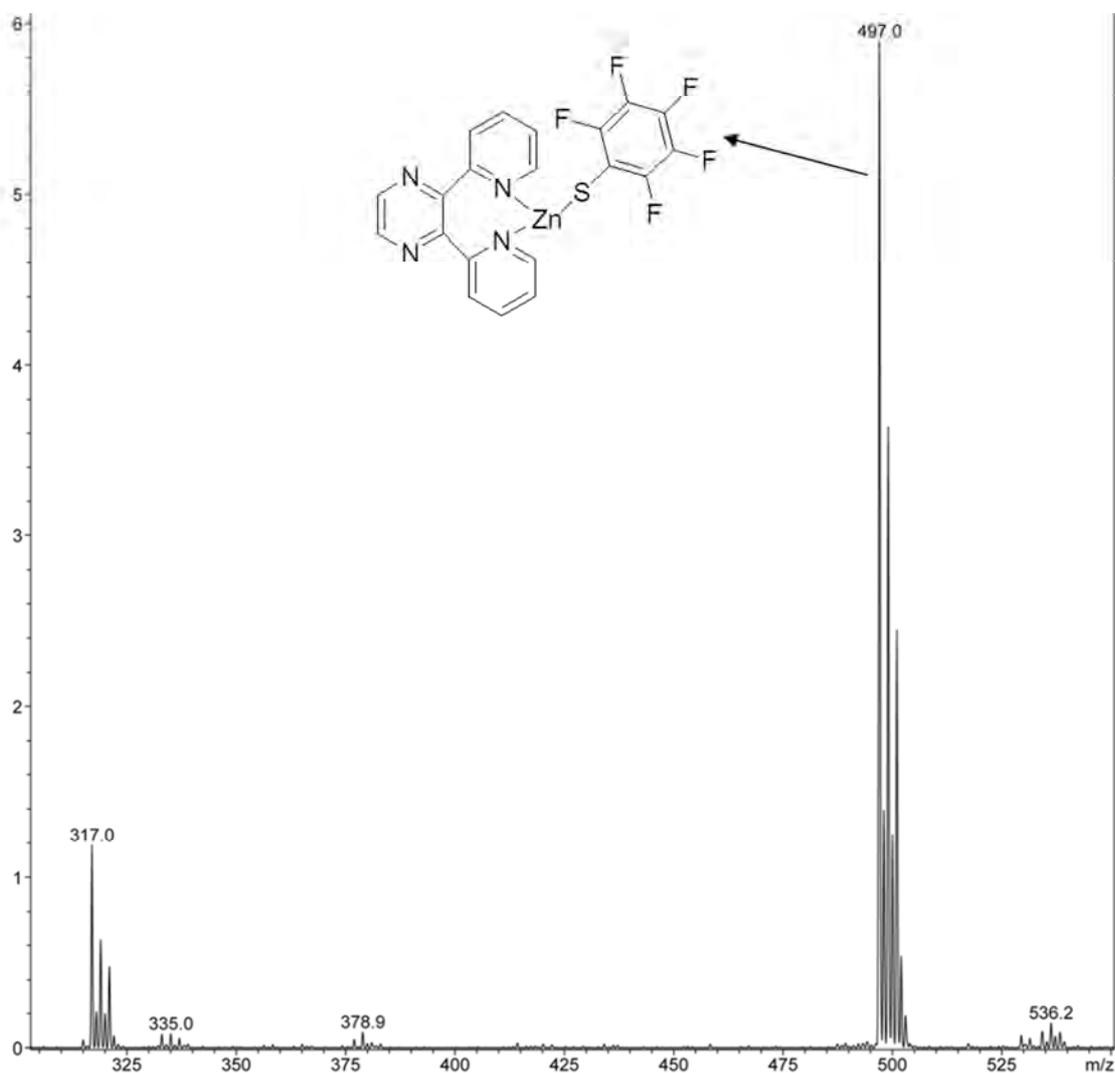


Figura 23. Espectro de masas (ESI) del compuesto [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

#### 4.4.2 Espectroscopia IR

En el espectro de infrarrojo (Figura 24) se observan las vibraciones de los grupos funcionales presentes en el compuestos **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]** para los enlaces C-H, C=C, C-F, C-N y C-F y dichas bandas se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Bandas Características para el complejo [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> ) ν
C-H Aromático	3030-3100 Estiramiento
C-C Aromático	1580-1650 Torsión
C-F	1476 Estiramiento
C-N Aromático	1396 Estiramiento
C-S	859 Estiramiento

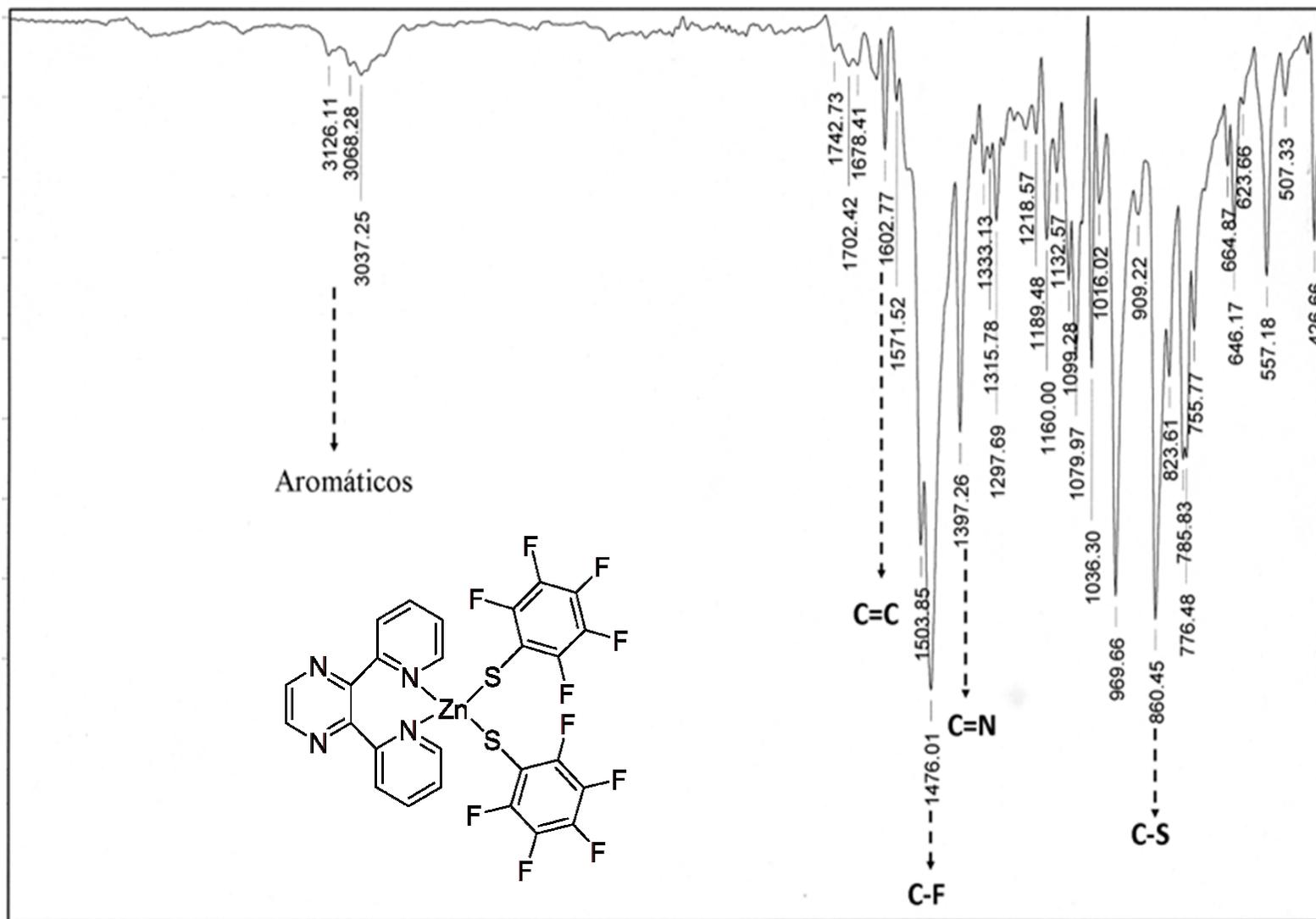
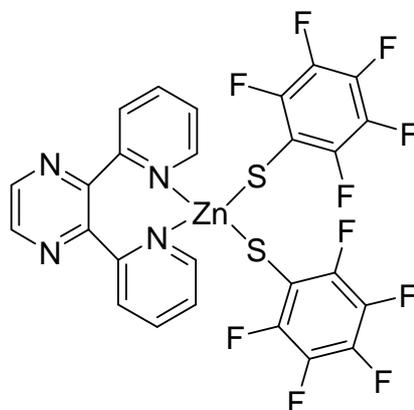


Figura 24. Espectro de IR del compuesto [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] en pastilla de KBr

### 4.4.3 Espectroscopia de RMN

En la Figura 25 se observa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , en el cual se observan las señales correspondientes al ligante Pirazin en la región correspondiente a sistemas aromáticos. Se aprecia que las señales sufren un desplazamiento a campo bajo con respecto a las señales de la materia prima [(Pirazin)ZnCl<sub>2</sub>], esto debido al efecto que los bencentiolatos fluorados ejercen sobre los protones del ligante. Se aprecian señales traslapadas en  $\delta$  9.05 ppm correspondientes a los protones H1 y H2. En  $\delta$  8.31 ppm se observa un triplete correspondiente al protón marcado como H3 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.88$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.70$  Hz). Centrado en  $\delta$  7.93 ppm se observan señales traslapadas correspondientes a los protones marcados como H4 y H5 los cuales corresponderían a un doblete y a un triplete respectivamente. Sin embargo por la cercanía de las señales se observa como una señal múltiple.

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  (Figura 26), se logran ver tres señales, correspondientes a los átomos de flúor en las posiciones *orto*, *para* y *meta* en el anillo bencénico con respecto al átomo de azufre. Se observa una señal en  $\delta$  -134.09 ppm correspondiente a los átomos de flúor marcados como F1 el cual se encuentra en posición *orto* ( $^3J_{\text{F-F}} = 24.90$  Hz,  $^4J_{\text{F-F}} = 5.60$  Hz). Un triplete en  $\delta$  -165.57 ppm correspondiente al flúor marcado como F2 que se encuentra en posición *para* ( $^3J_{\text{F-F}} = 20.09$  Hz,  $^3J_{\text{F-F}} = 20.03$  Hz), y por último un sextuplete en  $\delta$  -166.67 ppm correspondiente al flúor marcado como F3 en posición *meta* ( $^3J_{\text{F-F}} = 22.97$  Hz,  $^4J_{\text{F-F}} = 6.79$  Hz).



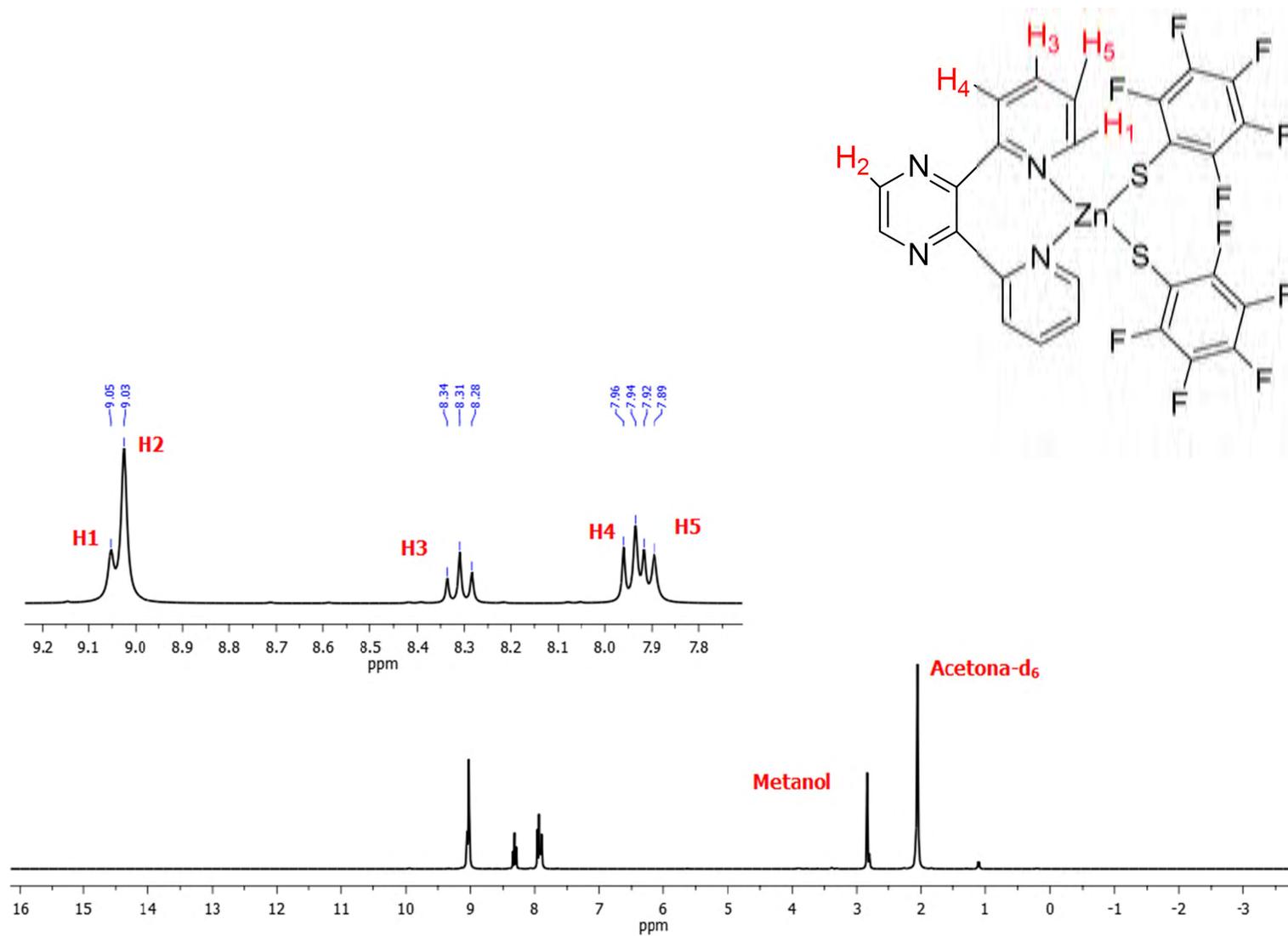


Figura 25. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  en  $\text{Acetona-d}_6$  a 300 MHz y T.A

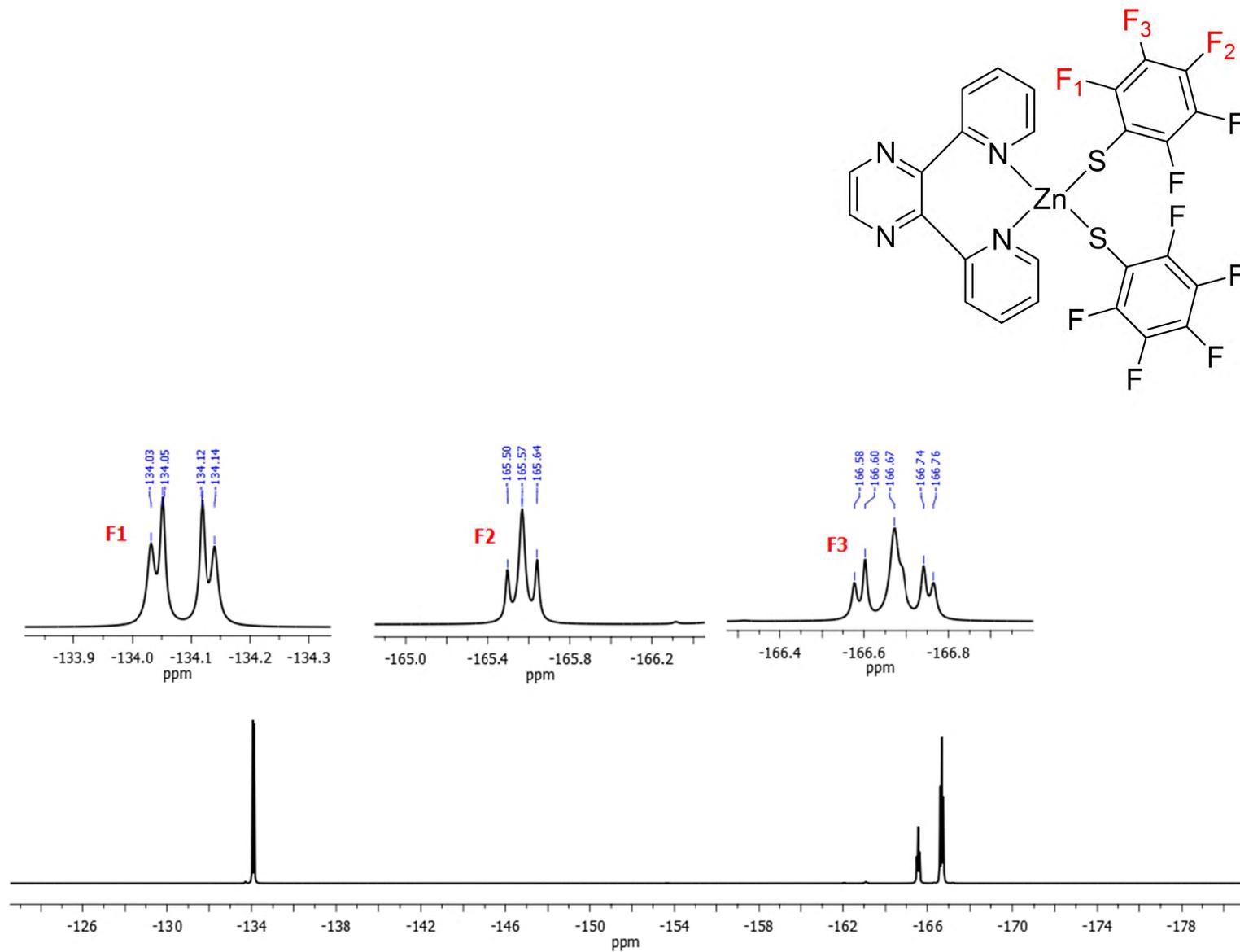


Figura 26. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  en acetona  $-\text{d}_6$  a 282 MHz y T.A

## 4.5 Caracterización de [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]

### 4.5.1 Espectrometría de masas

En el espectro obtenido mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup> fue identificado el pico padre correspondiente al ión del compuesto deseado con la pérdida de un fragmento bencenotiolato fluorado (SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H) (Figura 27).  $[M-SC_6F_4-4-H]^+ = 479$  m/z con una abundancia del 98%.

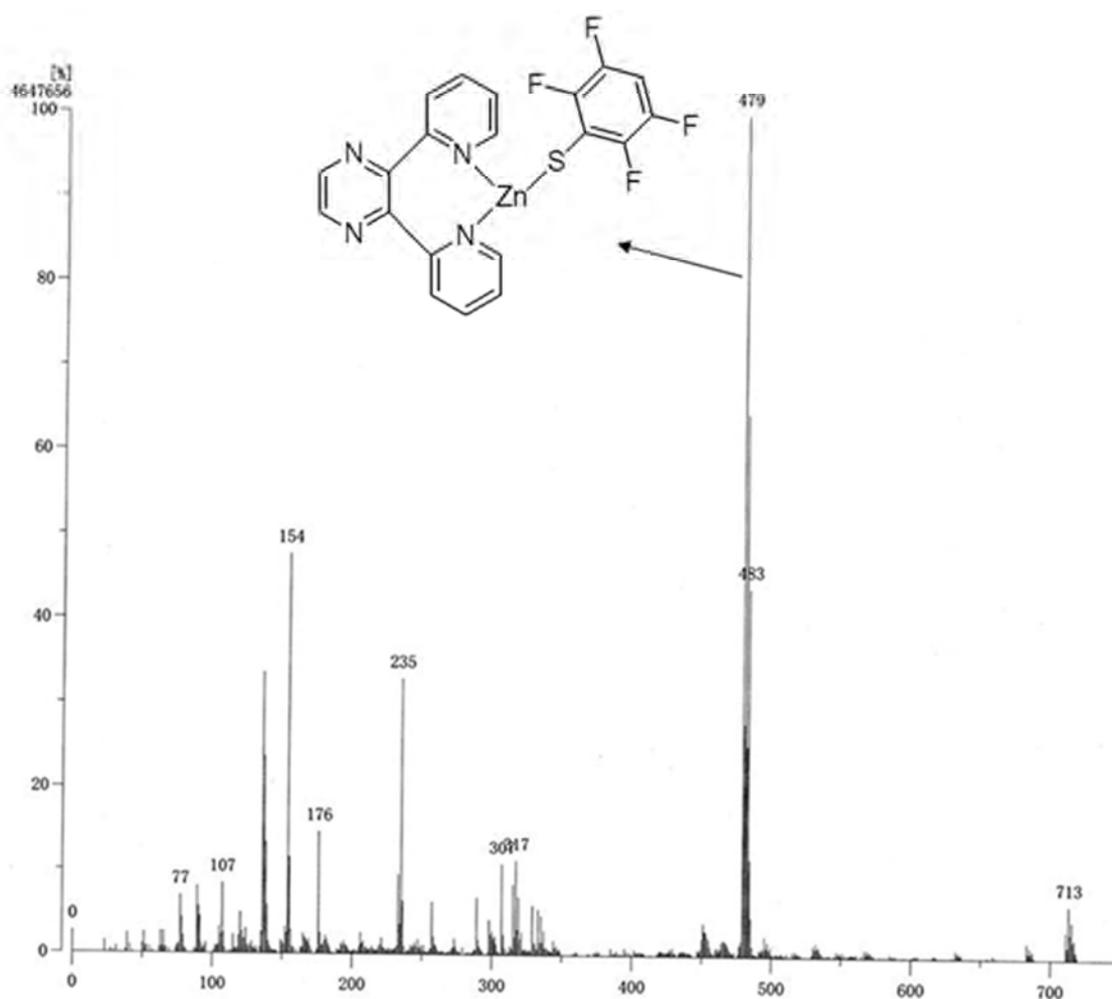


Figura 27. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]

#### 4.5.2 Espectroscopia IR

Al igual que en el caso de su análogo **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**, en el compuesto **[Zn(Pirazin)(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]** se pueden observar las señales producto de las vibraciones de los enlaces C-H, C=C, C-F, C-N y C-F, estas señales se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Bandas características para el complejo [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>].

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )	
	ν	
C-H Aromático	3030-3100	Estiramiento
C-C Aromático	1600-1630	Torsión
C-F	1481	Estiramiento
C-N Aromático	1396	Estiramiento
C-S	891	Estiramiento

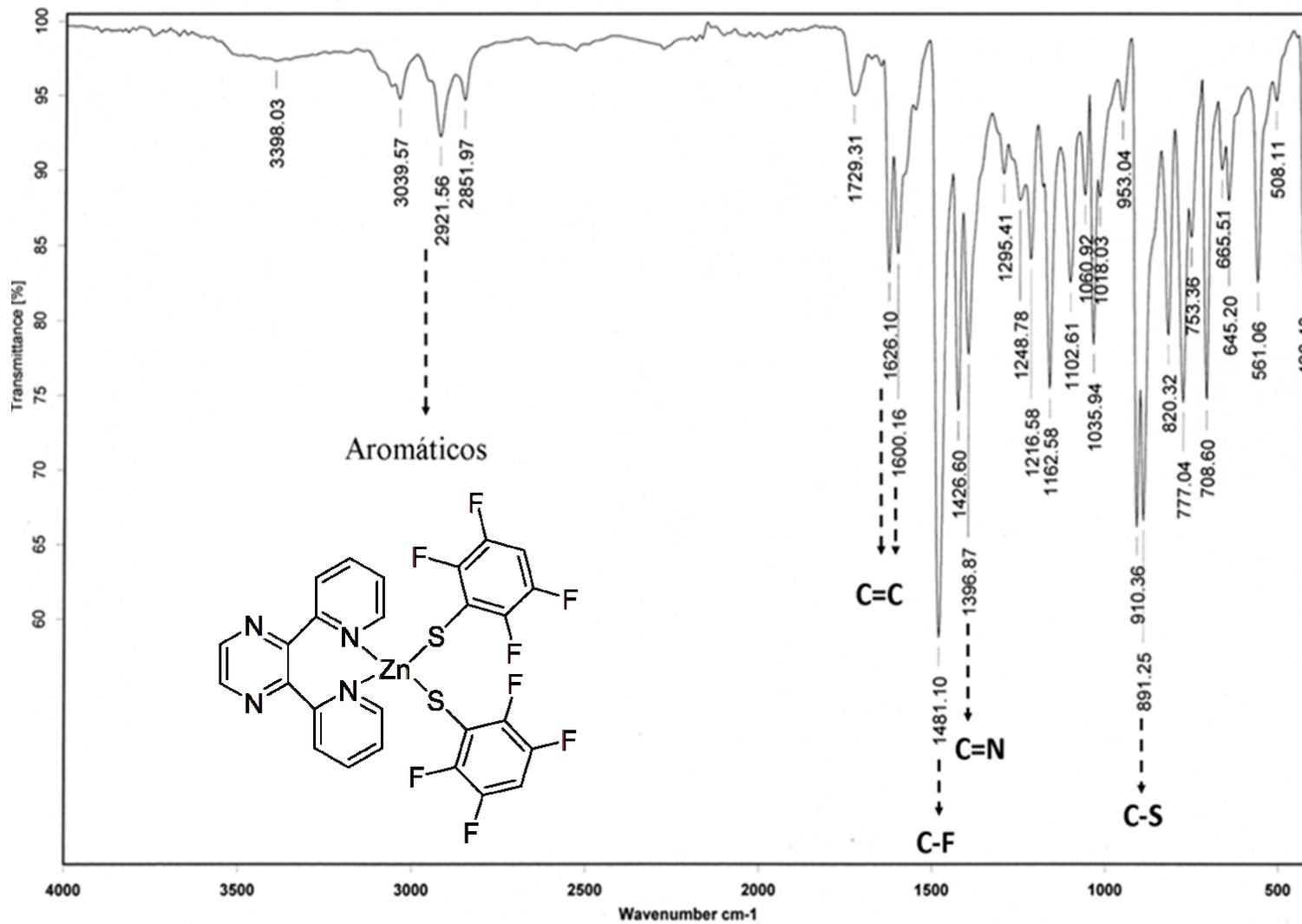
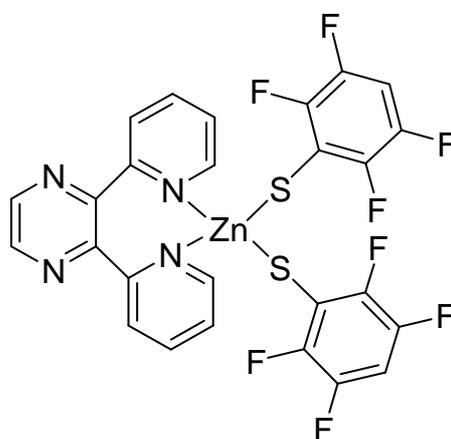


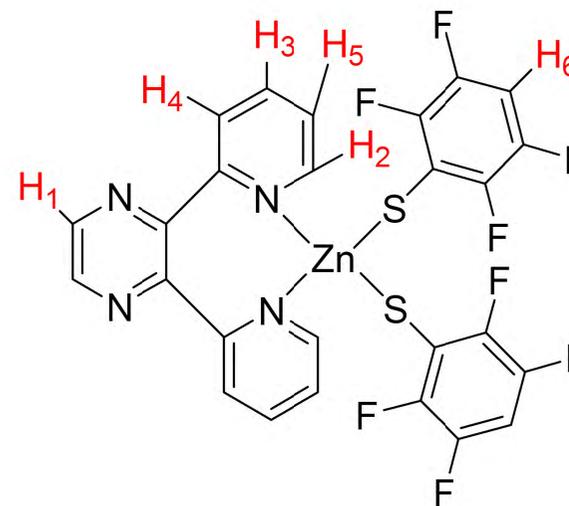
Figura 28. Espectro de IR del compuesto  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  en pastilla de KBr

### 4.5.3 Espectroscopia de RMN

En la figura 29 se observa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . Al igual que en el espectro del complejo  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ , en el compuesto  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4H})_2]$  se observan las mismas señales en la zona de aromáticos salvo por la aparición de un multiplete en  $\delta$  6.88 ppm correspondiente a los protones H6, del ligante bencentiolato fluorado  $\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4H}$ . Se observan también las señales del ligante pirazina, un singulete correspondiente a los protones H1 en  $\delta$  8.98 ppm, en  $\delta$  9.05 ppm se encuentra un doblete correspondiente al protón marcado como H2 ( $^3J_{\text{H-H}} = 5.43$  Hz). En  $\delta$  8.30 ppm se observa un triplete correspondiente a los protones H3 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.15$  Hz). En  $\delta$  7.91 ppm se observan de nuevo señales traslapadas correspondientes a los protones H4 y H5 a cuales corresponderían a un doblete y a un triplete respectivamente.

El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  ( $^1\text{H}$ ) (figura 30) solo muestra dos señales consistentes con la presencia en la molécula de solo dos tipo diferentes de núcleos de flúor. Así, se observa una señal en  $\delta$  -134.60 ppm correspondiente a los átomos de flúor marcados como F1 ( $^3J_{\text{F-F}} = 16.98$  Hz,  $^4J_{\text{F-F}} = 8.49$  Hz) que se encuentran en posición *orto* y un sextuplete en  $\delta$  -143.5 ppm correspondientes a los átomos de flúor marcados como F2 en posición *meta* ( $^3J_{\text{F-F}} = 15.68$  Hz,  $^4J_{\text{F-F}} = 10.49$  Hz).





40

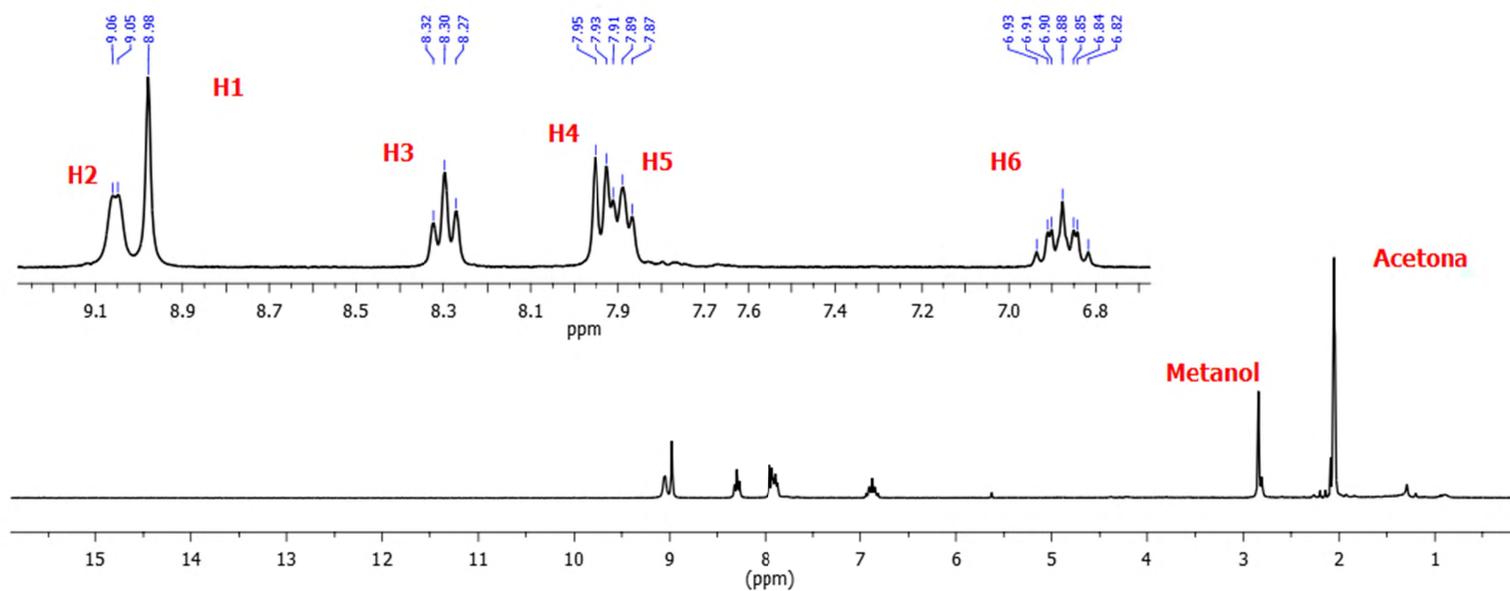


Figura 29. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  en acetona- $d_6$  a 300 MHz y T.A

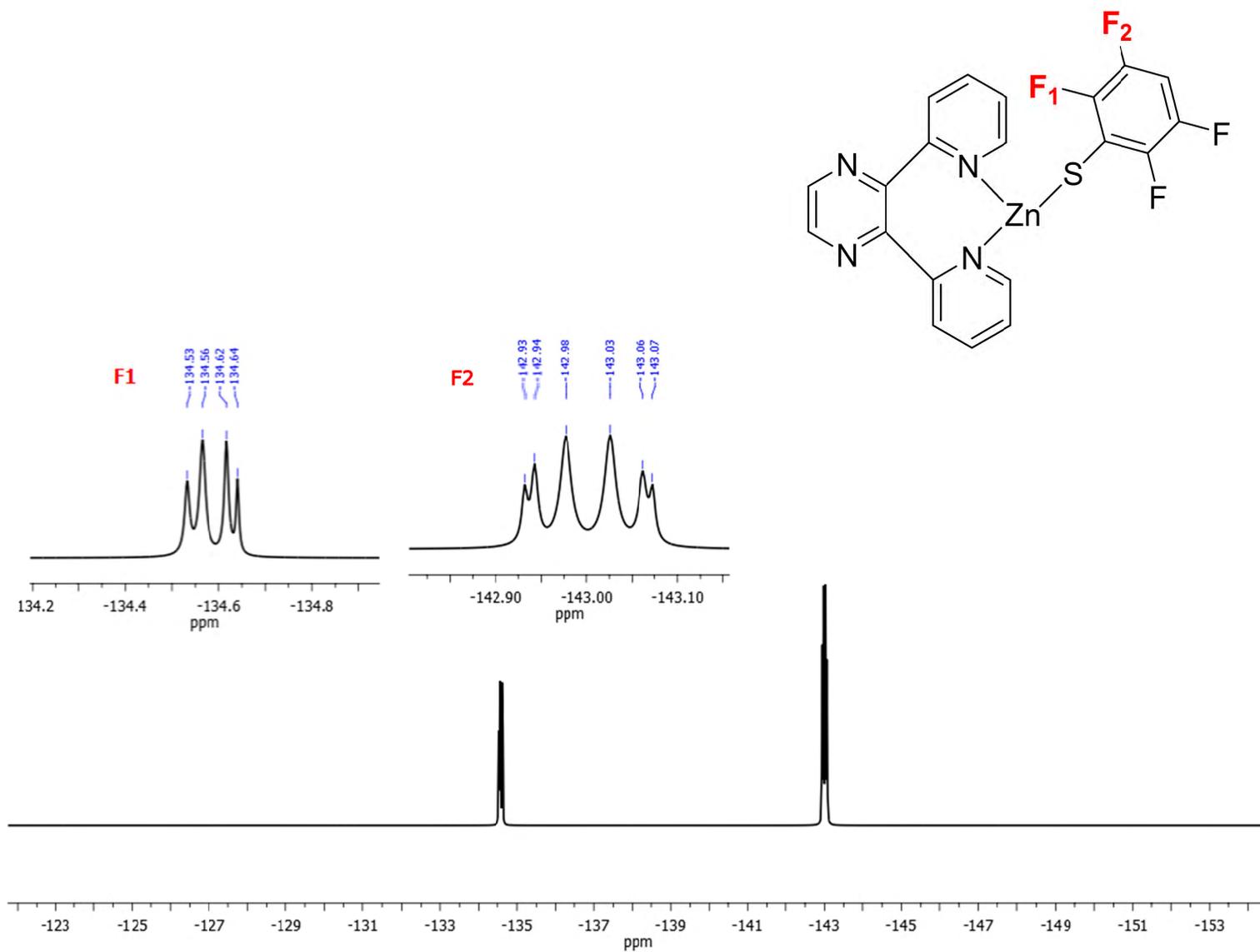


Figura 30. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{Pirazin})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  en acetona –  $\text{d}_6$  a 282 MHz y T.A

## 4.6 Caracterización de [(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

### 4.6.1 Espectrometría de masas

Mediante la técnica de espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup> se logra ver (Figura 31) el pico correspondiente al ion [M-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup> en 575 m/z correspondiente a la pérdida de un fragmento bencenotiolato fluorado con abundancia relativa del 99 %.

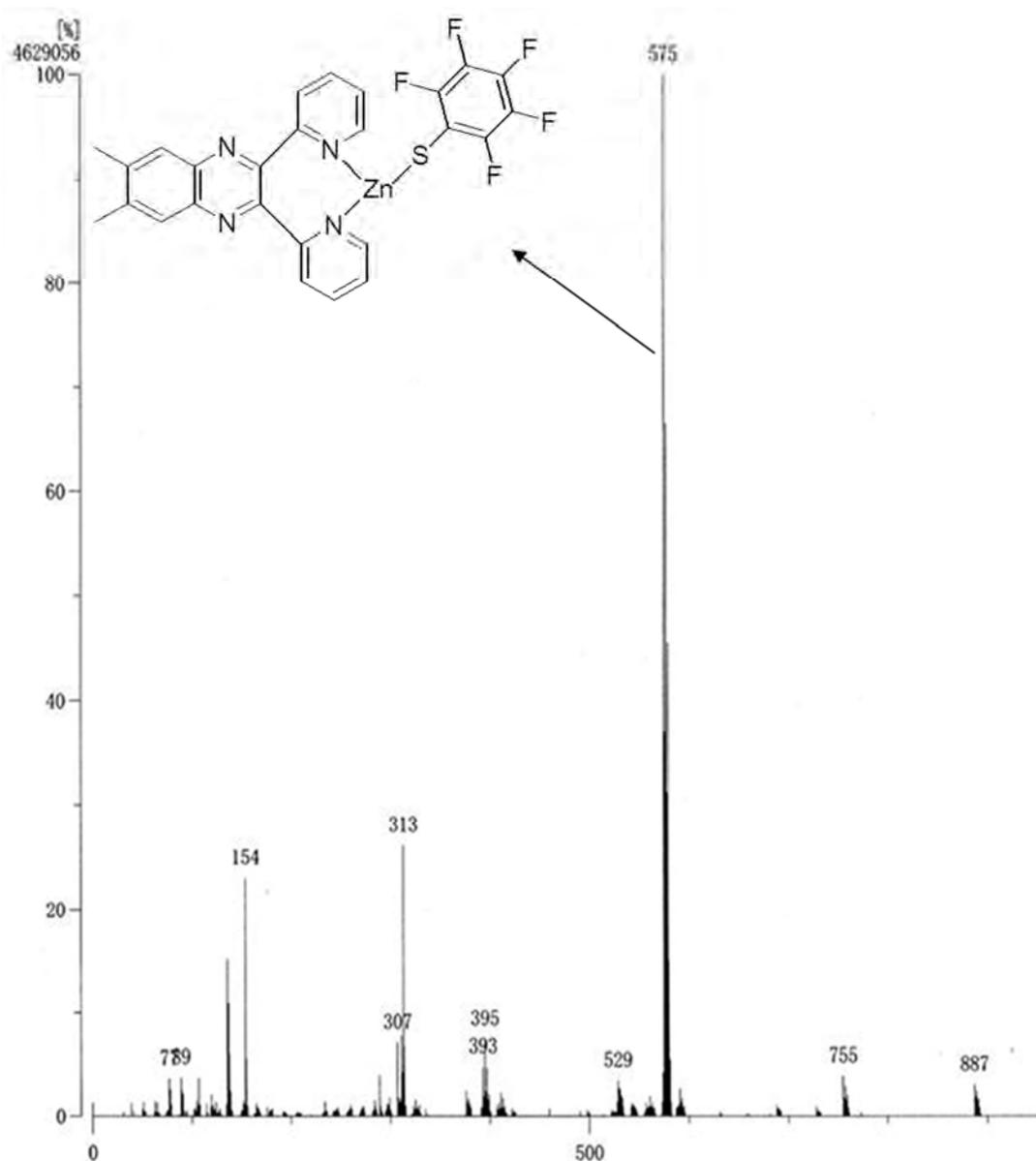


Figura 31. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto [(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>].

#### 4.6.2 Espectroscopia IR

En el espectro de infrarrojo se pueden observar los mismos grupos funcionales C-H, C=C, C-F, C-N y C-F y dichas señales se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Bandas características para el complejo [(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )	
	$\nu$	
C-H Aromático	3066	Estiramiento
C-C Aromático	1580-1650	Torsión
C-F	1473	Estiramiento
C-N Aromático	1355	Estiramiento
C-S	859	Estiramiento

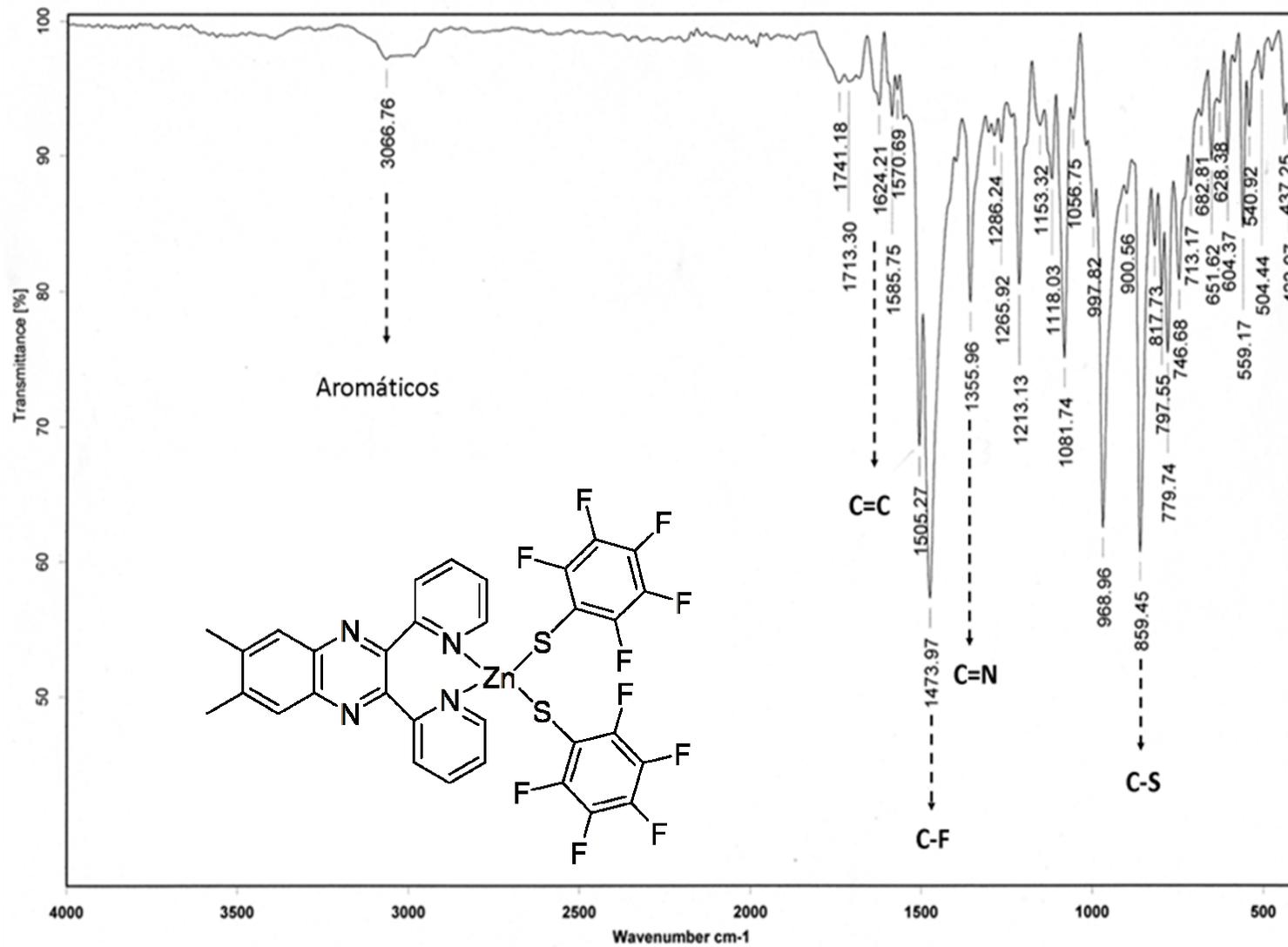
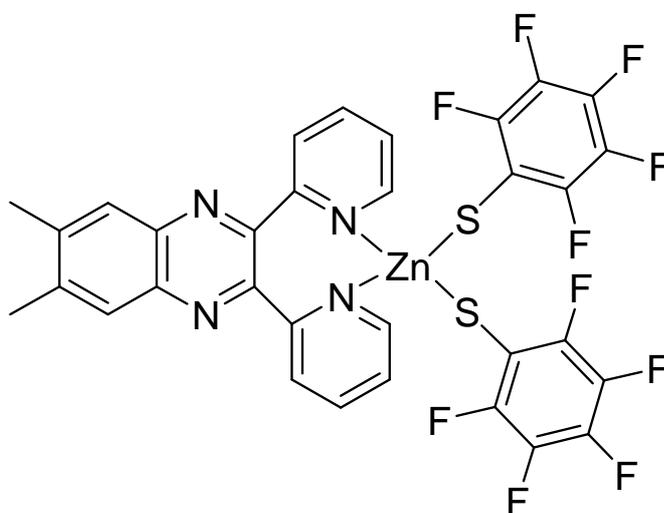


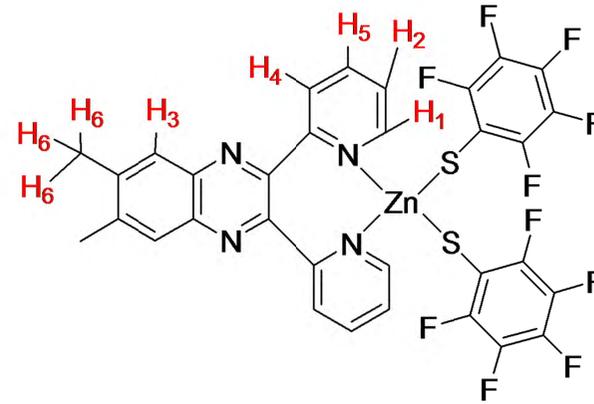
Figura 32. Espectro de IR del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  en pastilla de KBr

### 4.6.3 Espectroscopia de RMN

En la figura 33 se observa el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , que a diferencia de los compuestos con pirazina, en este espectro se observan la aparición de dos singuletes correspondientes al ligante quinoxalina debido a los protones marcados como H3 y H6 ( $\text{CH}_3$ ) en  $\delta$  8.09 ppm y  $\delta$  2.63 ppm respectivamente. En  $\delta$  9.02 ppm se observa un doblete correspondiente a los protones H1 ( $^3J_{\text{H-H}} = 4.51$  Hz), en  $\delta$  8.28 ppm se observa un triplete correspondiente a los protones marcados como H2 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.28$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.49$  Hz), en  $\delta$  8.09 ppm se observa un singulete correspondiente a los protones marcados como H3, en  $\delta$  7.95 y 7.89 ppm se observan señales correspondientes a los protones H4 (doblete) y H5 (triplete).

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  (Figura 34), se logran ver tres señales, correspondientes a los núcleos de flúor en los anillos bencénicos de los ligantes  $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ . Se observa una señal en  $\delta$  -134.30 ppm correspondientes a los flúors F1 en posición *orto* ( $^3J_{\text{F-F}} = 20.29$  Hz,  $^4J_{\text{F-F}} = 9.11$ ), un triplete en  $\delta$  -166.49 ppm correspondiente a los núcleos de flúor F2 en posición *para*, y por último un multiplete en  $\delta$  -163.13 ppm correspondiente a los flúors *para* marcados como F3.





46

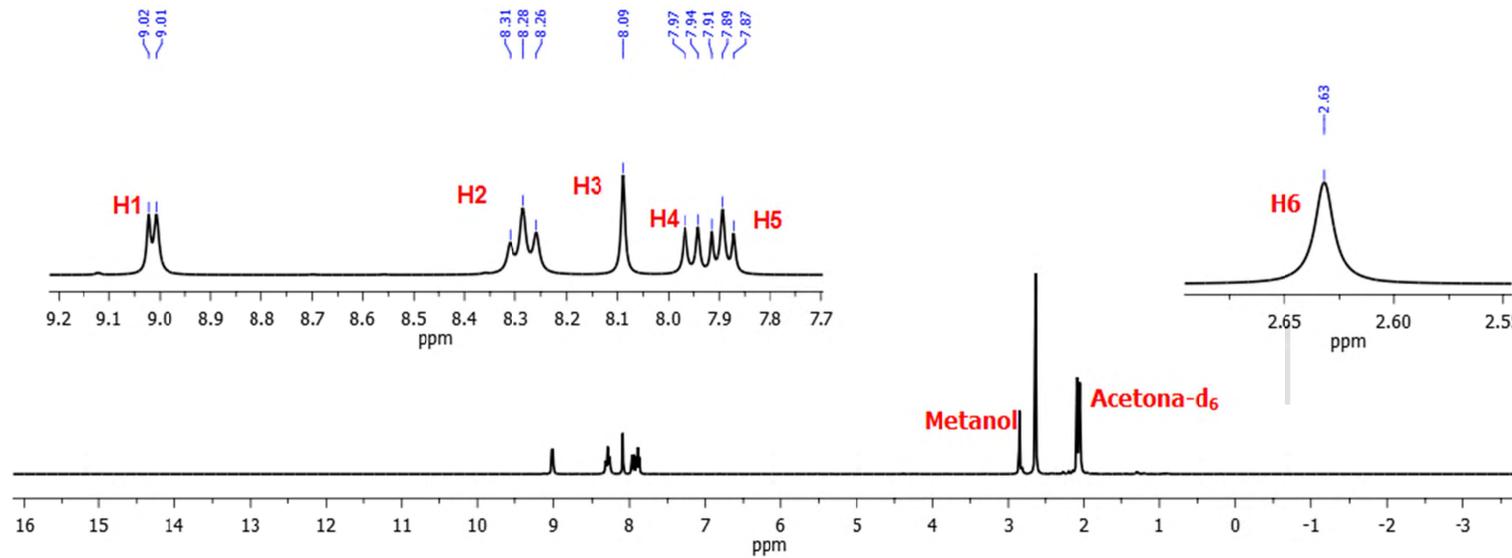


Figura 33. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  en acetona- $d_6$  a 300 MHz y T.A

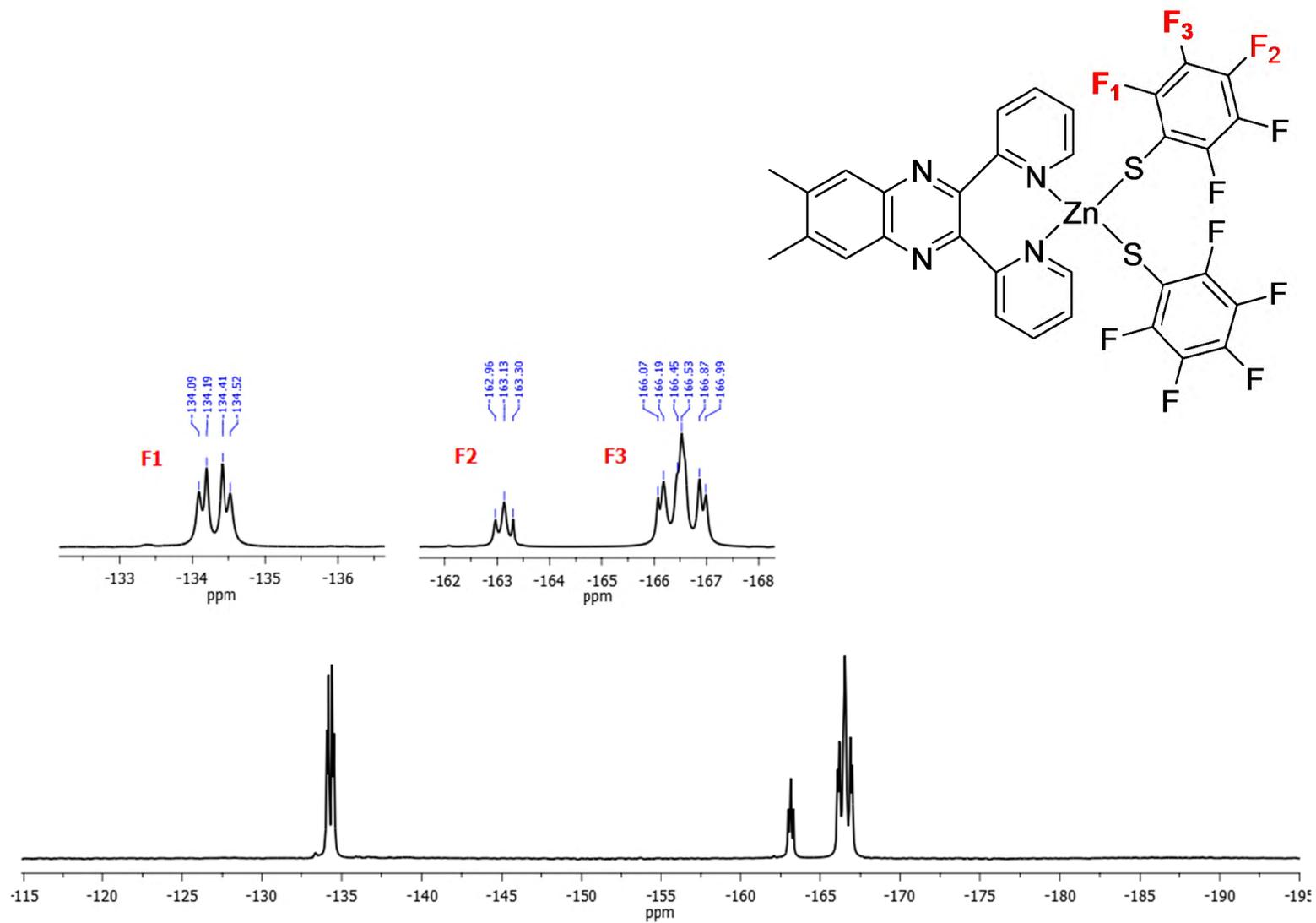


Figura 34. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  en acetona- $\text{d}_6$  a 282 MHz y T.A

## 4.7 Caracterización de [(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]

### 4.7.1 Espectrometría de masas

Al igual que en casos anteriores, este compuesto fue analizado por espectrometría de masas en su modalidad FAB<sup>+</sup>. El espectro obtenido (Figura 35) muestra varios picos siendo relevante el observado en 556.8 m/z correspondiente a la pérdida de un ligante <sup>-</sup>SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H con abundancia relativa del 2%.

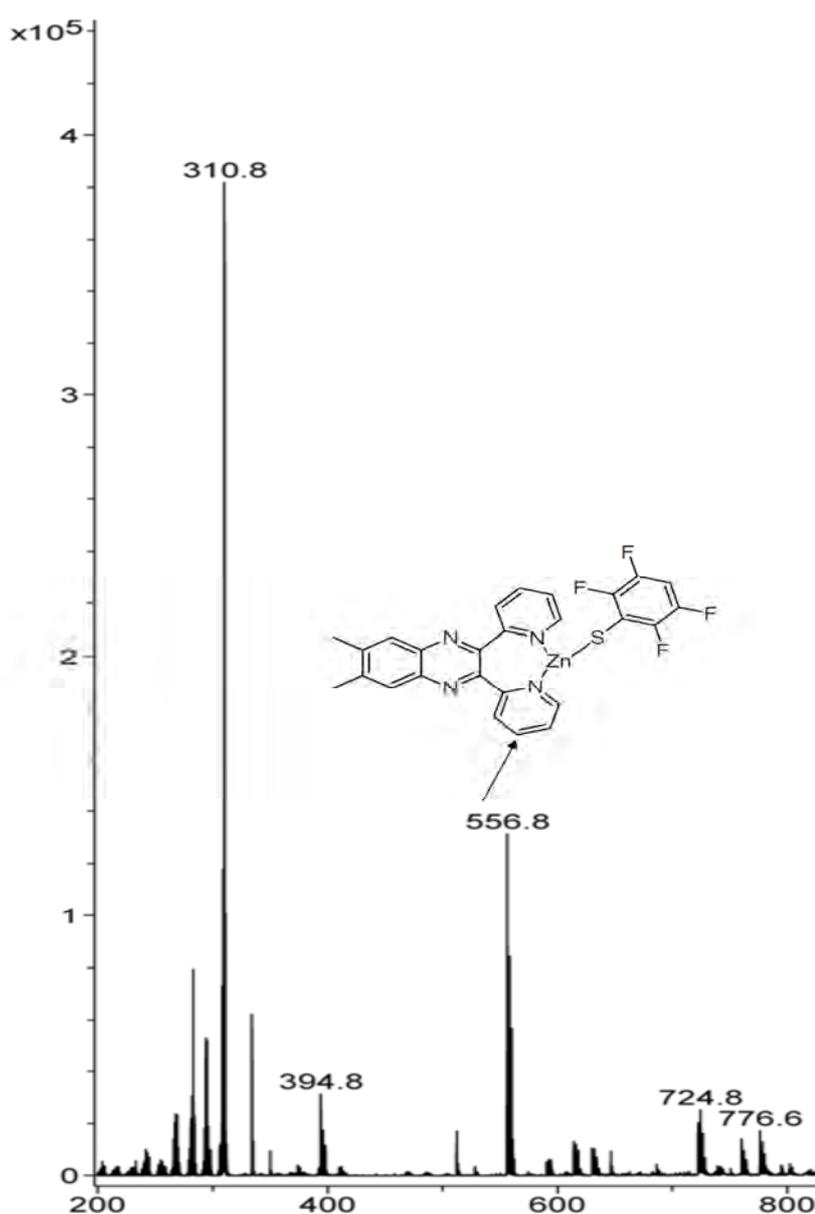


Figura 35. Espectro de masas (ESI) del compuesto [(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]

#### 4.7.2 Espectroscopia IR

En el espectro de infrarrojo se pueden observar señales correspondientes los grupos funcionales presentes en el compuestos como los enlaces C-H, C=C, C-F, C-N y C-S y dichas señales se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4: Bandas características para el complejo [(Quinoxalina)Zn (SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> ) ν	
C-H Aromático	3081	Estiramiento
C-C Aromático	1580-1630	Torsión
C-F	1477	Estiramiento
C-N Aromático	1357	Estiramiento
C-S	863	Estiramiento

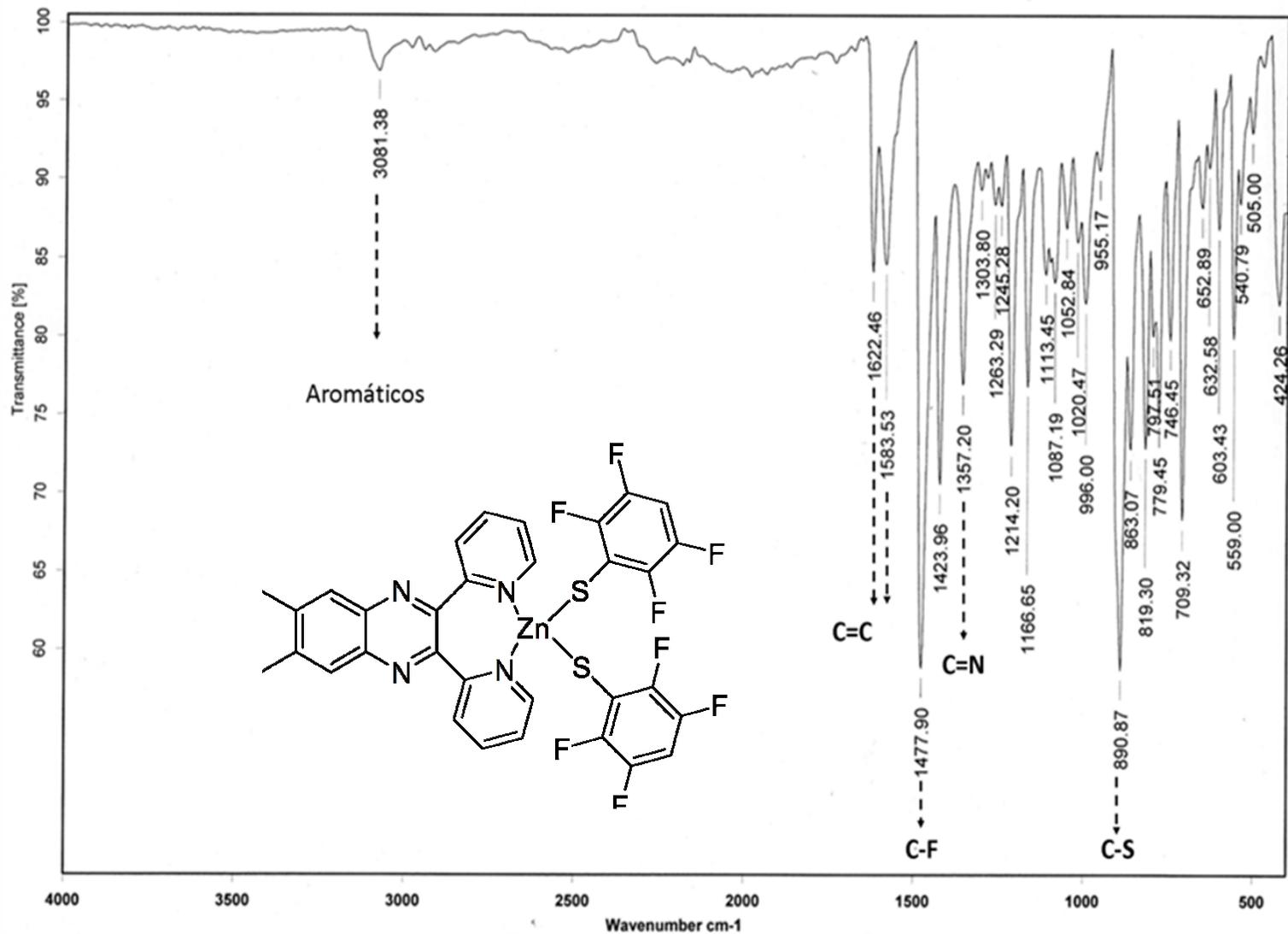
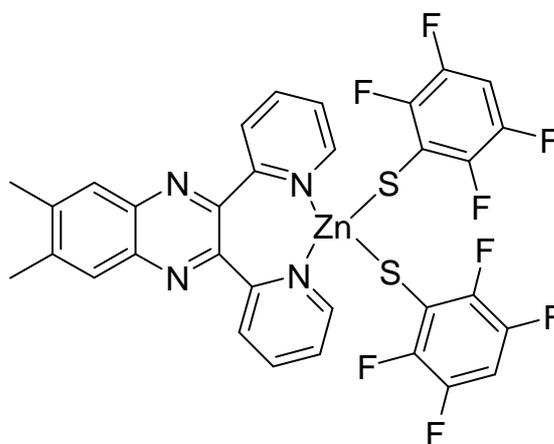


Figura 36. Espectro de IR del compuesto [(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>] en pastilla de KBr

### 4.7.3 Espectroscopia de RMN

En la Figura 37 se presenta el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Donde se observan señales correspondientes al ligante quinoxalina en la zona de aromáticos. En  $\delta$  9.04 ppm aparece un doblete correspondiente a los protones H1 ( $^3J_{\text{H-H}} = 5.7 \text{ Hz}$ ), en  $\delta$  8.27 ppm se observa un triplete correspondiente a los protones H2 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.46 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.61 \text{ Hz}$ ), en  $\delta$  8.09 ppm se observa un singulete correspondiente a los protones H3, en  $\delta$  7.95 ppm se observa un doblete correspondiente a los protones H4 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.4648 \text{ Hz}$ ), en  $\delta$  7.88 ppm se observa un triplete correspondiente a los protones H5 ( $^3J_{\text{H-H}} = 5.68 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.98 \text{ Hz}$ ), en  $\delta$  2.62 ppm se observa un singulete ancho correspondiente a los protones H7 de los grupos metilo, además de un multiplete en  $\delta$  6.82 ppm correspondiente a los protones H6 del ligante bencentiolato fluorado  $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ .

De acuerdo con la estructura propuesta, en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  (Figura 38), de este compuesto **[(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**, solo se observan dos señales en  $\delta$  -134.5 ppm correspondiente a los átomos de flúor F1 en posición *orto* ( $^3J_{\text{F-F}} = 14.17 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{F-F}} = 9.18 \text{ Hz}$ ), y otro multiplete en  $\delta$  -142.8 ppm correspondiente a los átomos de flúor F2 en posición *para*. Ambas señales aparecen como multipletes debido al acoplamiento a 3 y 4 enlaces de distancia con otro átomo de flúor ( $^3J_{\text{F-F}} = 14.26 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{F-F}} = 7.75 \text{ Hz}$ ).



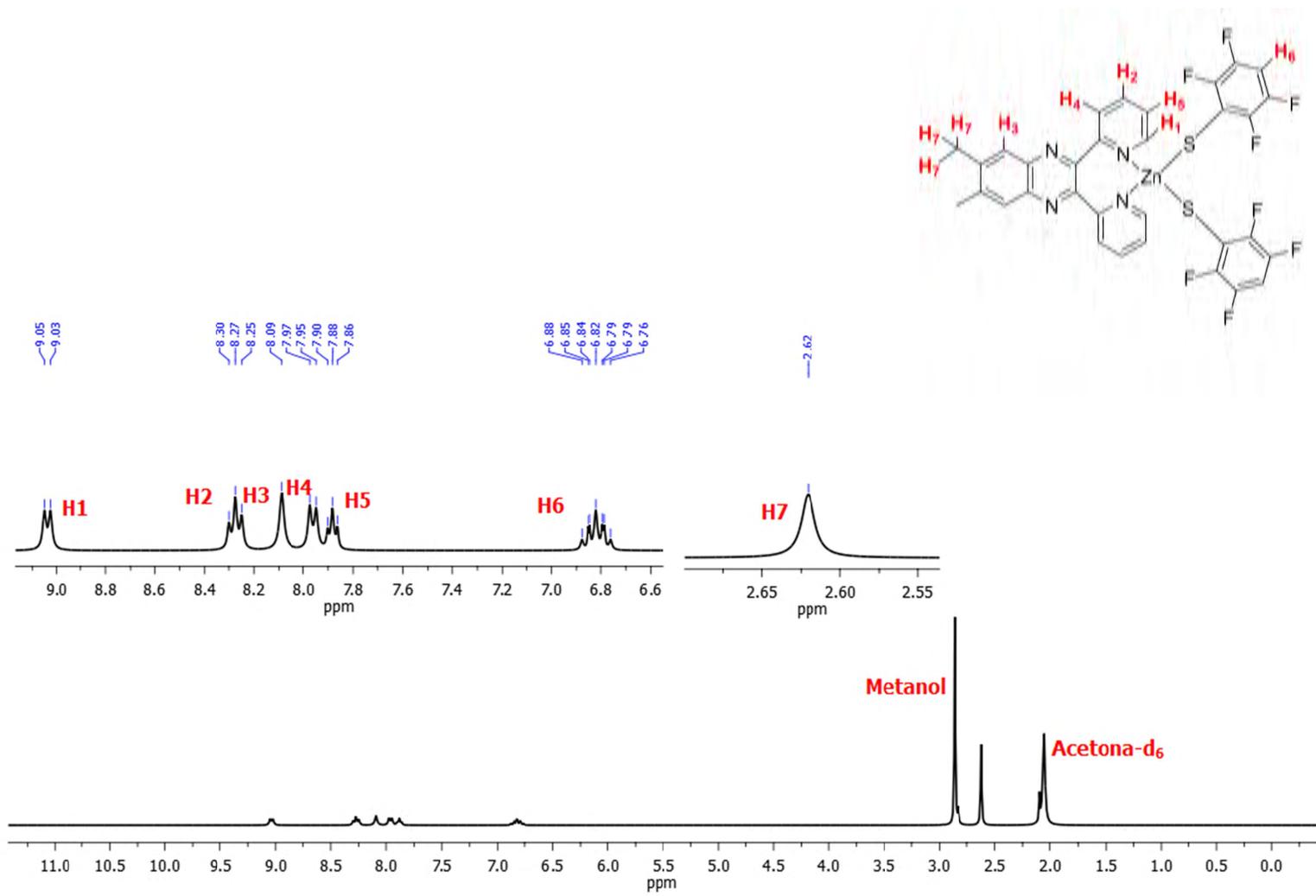


Figura 37. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  en acetona- $\text{d}_6$  a 300 MHz y T.A

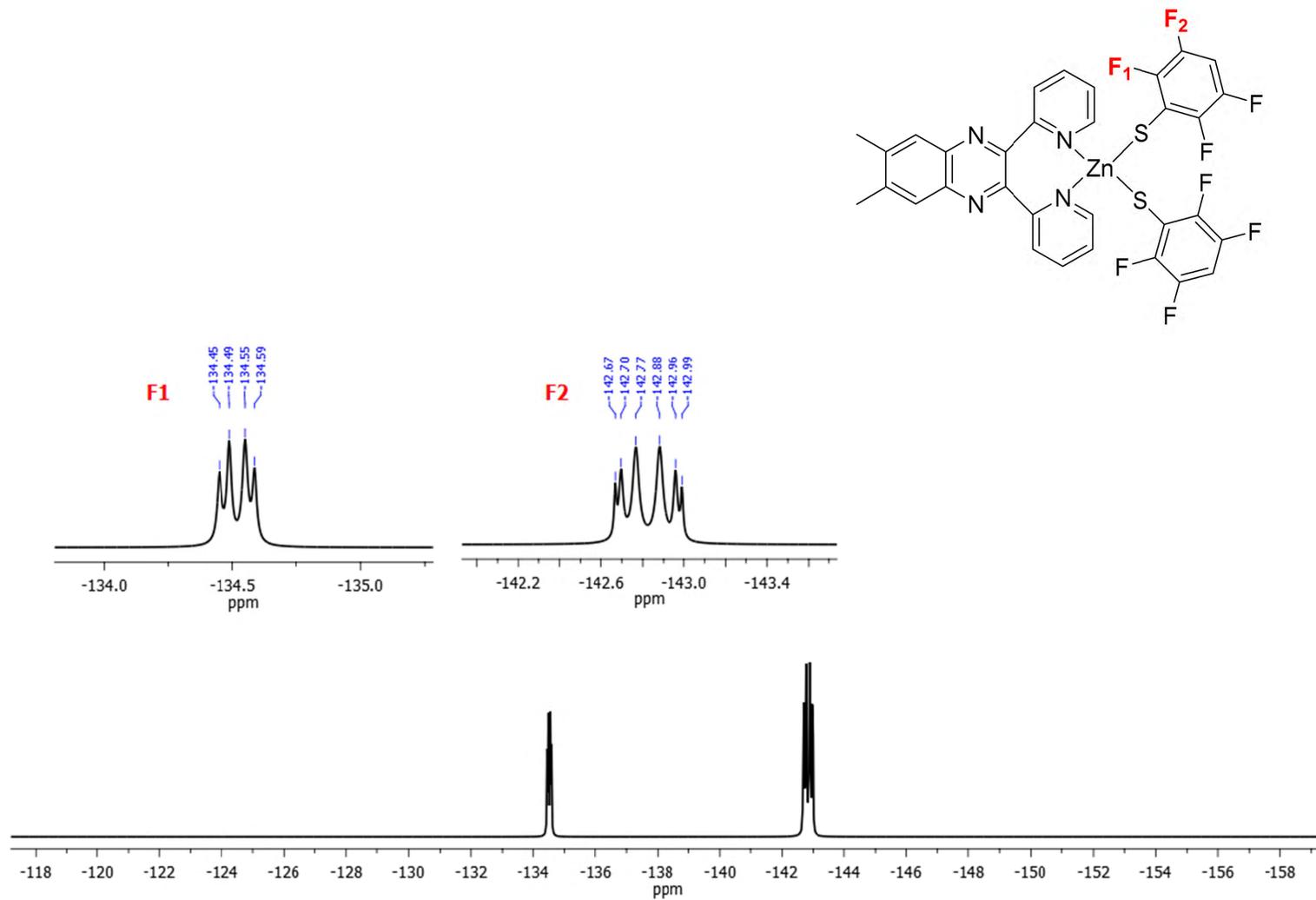


Figura 38. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  en acetona- $\text{d}_6$  a 282 MHz y T.A

## 4.8 Caracterización de [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

### 4.8.1 Espectrometría de masas

El análisis por medio de espectrometría de masas de este compuesto en su modalidad de ESI muestra un espectro donde se logra ver (Figura 39) el pico correspondiente al ión molecular en 838.6 m/z, llama la atención que esta vez la molécula se mantiene intacta y no se observa la pérdida del fragmento <sup>-</sup>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>.

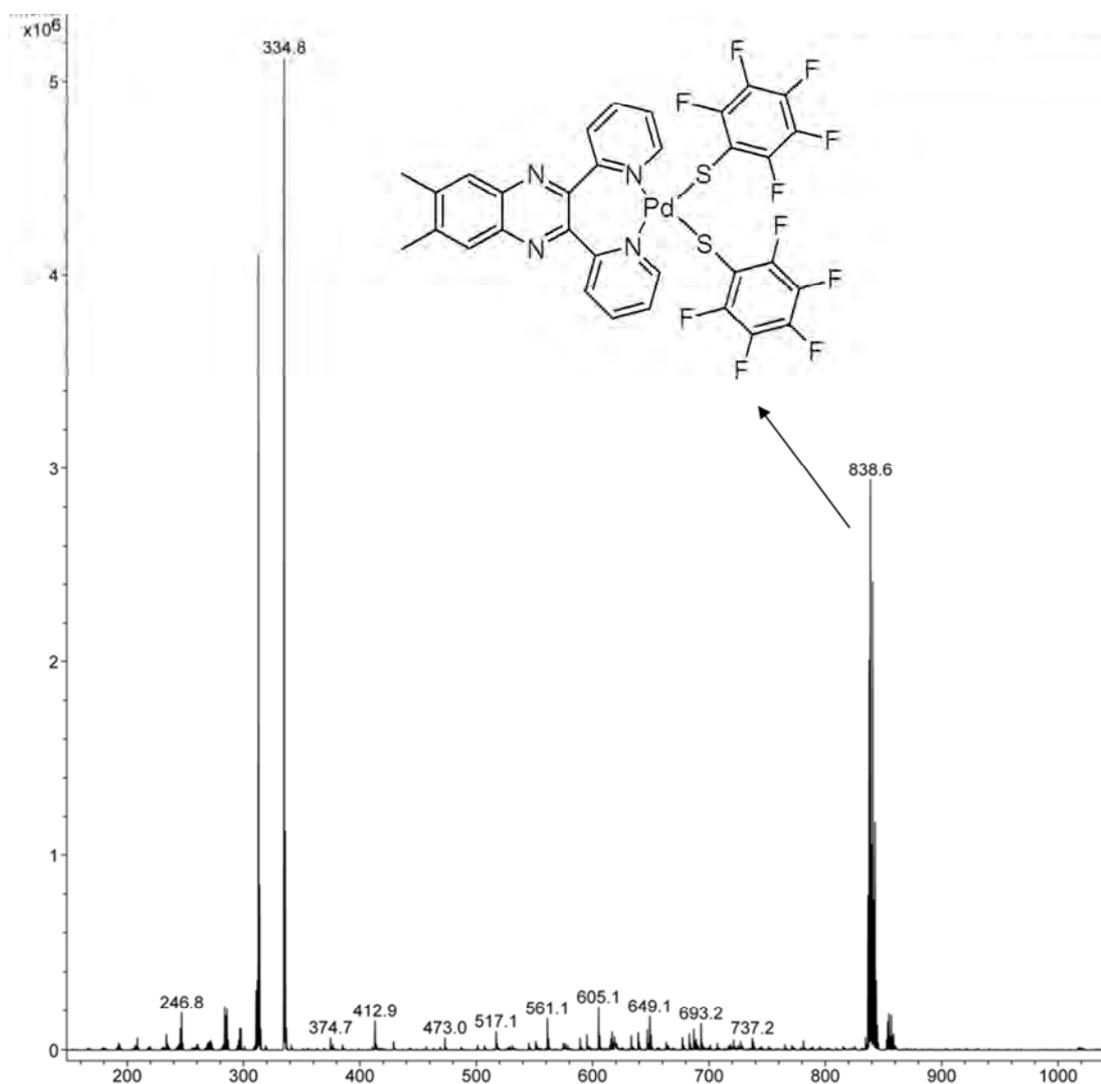


Figura 39. Espectro de masas (ESI) del compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

#### 4.8.2 Espectroscopia IR

En el espectro obtenido las bandas características para la presencia de enlaces C-H, C=C, C-F, C-N y C-F (Tabla 5).

Tabla 5: Bandas características para el complejo [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> ) ν	
C-H Aromático	3081	Estiramiento
C-C Aromático	1580-1630	Torsión
C-F	1477	Estiramiento
C-N Aromático	1357	Estiramiento
C-S	863	Estiramiento

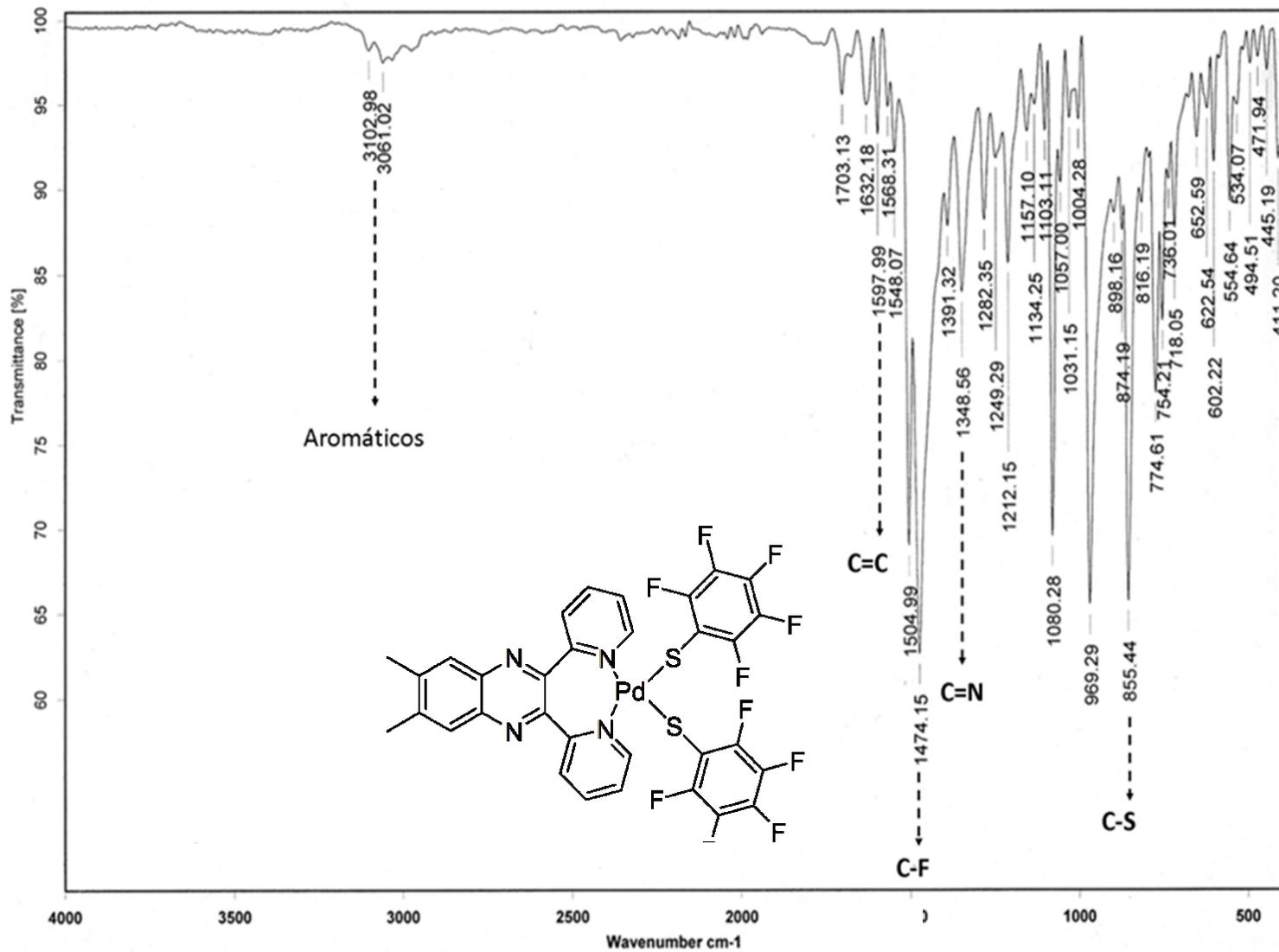
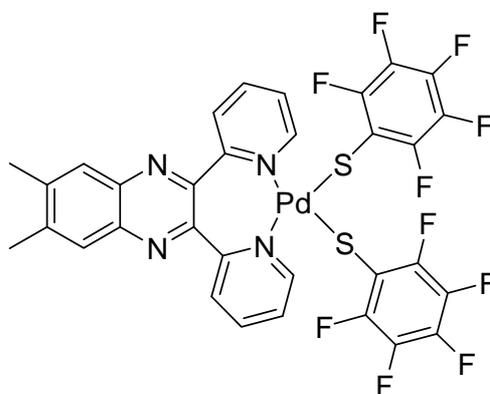


Figura 40. Espectro de IR del compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] en pastilla de KBr

### 4.8.3 Espectroscopia de RMN

En la figura 41 se presenta el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , en él se observan las mismas señales que en el compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Zn}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  pero a diferencia de este, las señales salen a campo más alto, esto debido al cambio de ambiente químico por el cambio de metal. En  $\delta$  8.96 ppm se observa un doblete correspondiente a los protones H1 ( $^3J_{\text{H-H}} = 5.37$  Hz). En  $\delta$  8.10 ppm un cúmulo de señales correspondientes a los protones marcados como H2 y H3. A pesar de que las señales se encuentran traslapadas, se pueden notar claramente el singulete en  $\delta$  8.08 ppm correspondiente a los protones H3 y el triplete centrado en  $\delta$  8.12 ppm debido a los protones H2. Además en  $\delta$  7.77 ppm se observa una doblete correspondiente a los protones H4 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.88$  Hz) mientras que un triplete centrado en  $\delta$  7.70 ppm se pueden asignar a los protones H5 ( $^3J_{\text{H-H}} = 7.82$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.17$  Hz) del ligante quinoxalina. Finalmente en  $\delta$  2.68 ppm se observa un singulete ancho correspondiente a los protones de los grupos metilo marcados como H6.

En el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  (Figura 42), se logran ver tres señales. Una señal en  $\delta$  -130.7 ppm correspondiente a los átomos de flúor F1 en posición *orto* ( $^3J_{\text{H-H}} = 13.68$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 7.9806$  Hz), un triplete en  $\delta$  -162.77 ppm correspondiente a los núcleos de flúor F2 que se encuentra en posición *para* ( $^3J_{\text{H-H}} = 20.63$  Hz,  $^3J_{\text{H-H}} = 20.63$  Hz) y por último un multiplete en  $\delta$  -166.12 ppm correspondiente a los átomos de flúor F3 en posición *meta*.



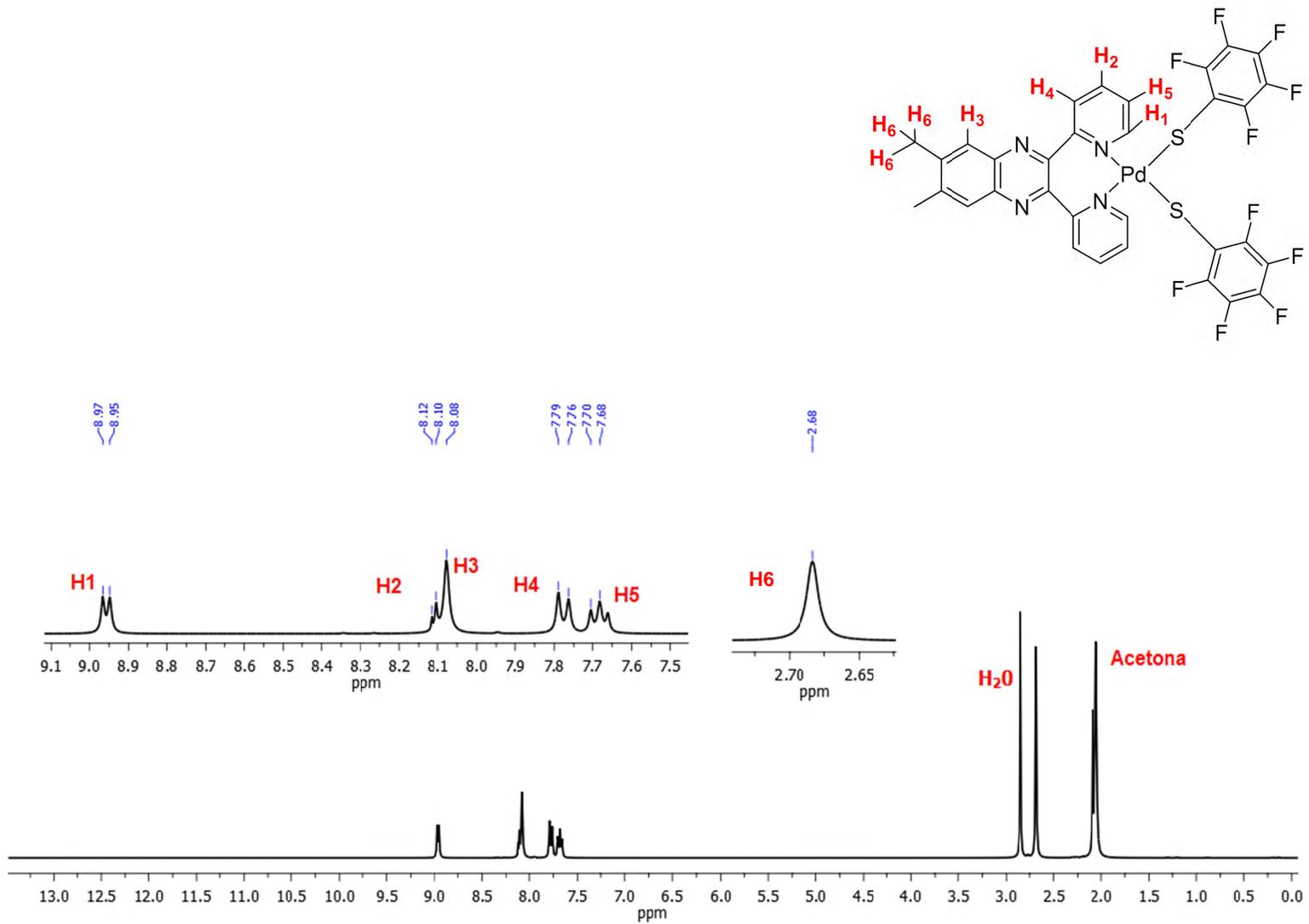


Figura 41. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  en acetona  $-\text{d}_6$  a 300 MHz y T.A

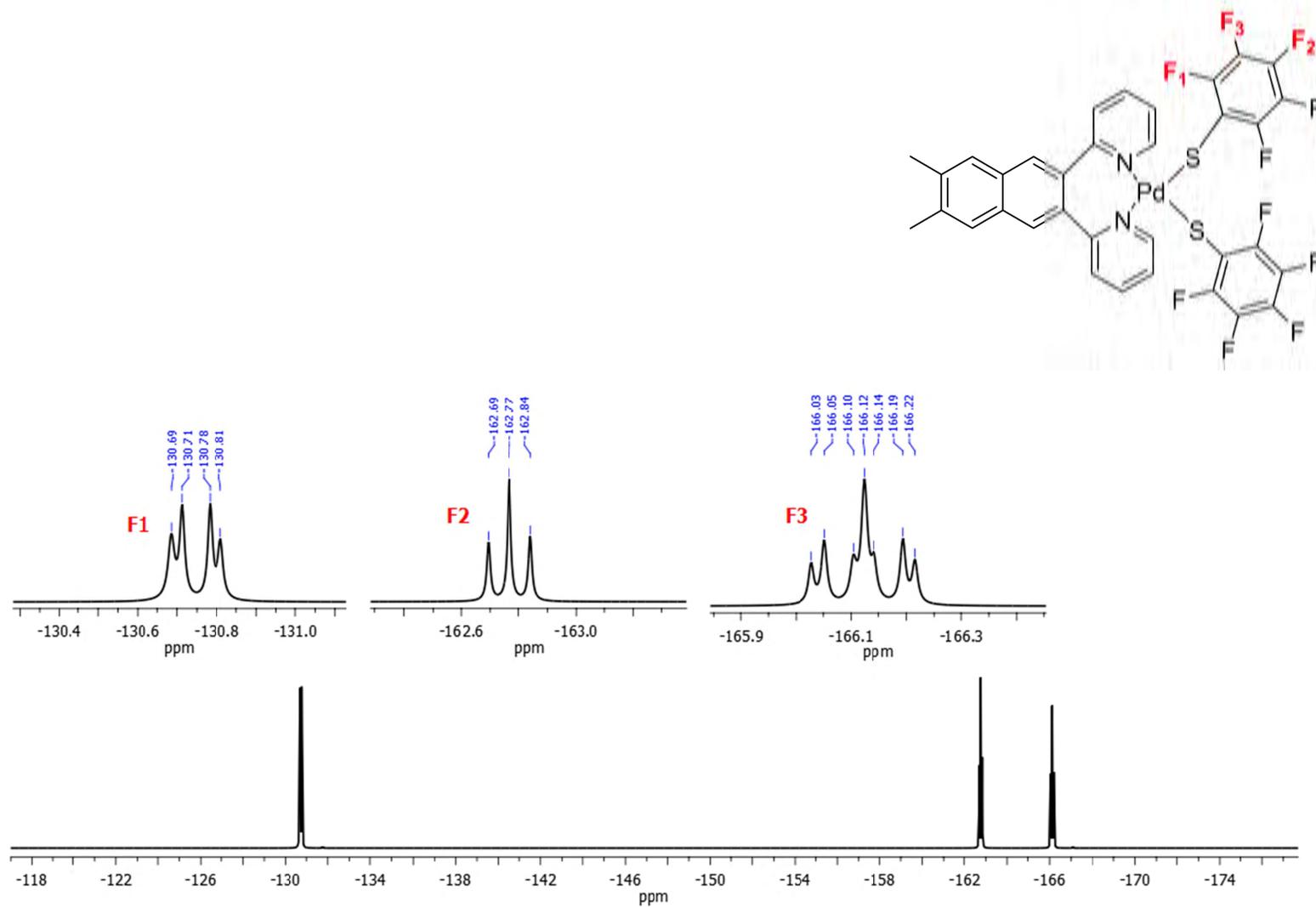


Figura 42. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  en acetona- $\text{d}_6$  a 282 MHz y T.A

## 4.9 Caracterización de [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]

### 4.9.1 Espectroscopia IR

En este espectro se observan las mismas bandas que en los compuestos anteriores correspondientes a los grupos funcionales tales como C-H, C=C, C-F, C-N y C-F y dichas señales se resumen en la tabla 6.

Tabla 6: Bandas en el infrarrojo características para el complejo [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]

Enlace	Señal (cm <sup>-1</sup> )	
	ν	
C-H Aromático	3081	Estiramiento
C-C Aromático	1580-1630	Torsión
C-F	1477	Estiramiento
C-N Aromático	1357	Estiramiento

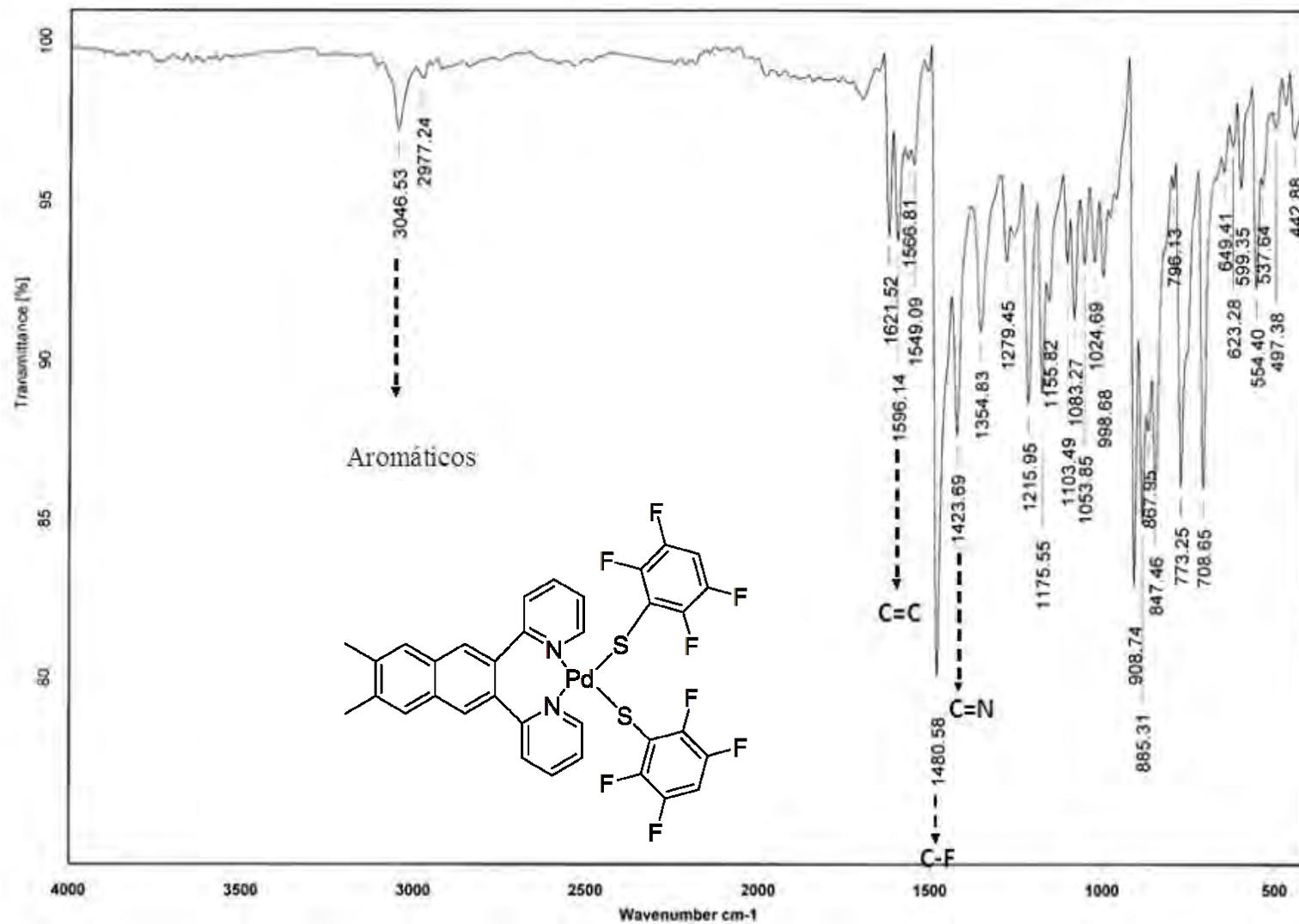
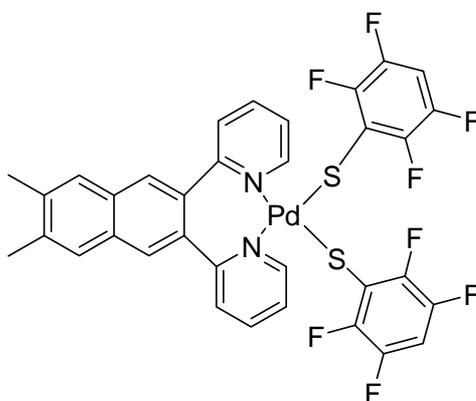


Figura 43. Espectro de IR del compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>] en pastilla de KBr

#### 4.9.2 Espectroscopia de RMN

En la figura 44 se observa el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Para este compuesto donde se observan señales similares a su análogo con zinc descritas anteriormente, Mismas que se desplazan a campo más alto que con zinc debido a la diferencia de entorno químico creado por el cambio a Pd(II). Así, en  $\delta$  8.96 ppm se observa un doblete correspondientes a los protones H1 ( $^3J_{\text{H-H}} = 5.17$  Hz). Centrado en  $\delta$  8.05 ppm se observa un triplete correspondiente a los protones H2, en  $\delta$  8.08 ppm se observa un singulete correspondiente a los protones H3, en  $\delta$  7.76 y 7.64 ppm se observan un doblete y un triplete correspondientes a los protones H4 y H5 respectivamente, y en  $\delta$  2.67 ppm un singulete ancho correspondiente al protón marcado como H7 debida a los grupos metilo del ligante quinoxalina. De manera notable se hace evidente la presencia del ligante  $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$  a través de una señal que se observa como multiplete en  $\delta$  7.00 ppm debida a los protones H6.

Como se ha visto en casos anteriormente discutidos en el espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  (Figura 45) de este complejo se observan dos señales, correspondientes a los átomos de flúor en las posiciones *orto* y *meta* del ligante  $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ . Así, se observa un multiplete en  $\delta$  -131.61 ppm correspondiente a los átomos de flúor F1 en posición orto, y otro multiplete en  $\delta$  -142.58 ppm correspondiente a los átomos de flúor marcados como F2 que se encuentran en posición *meta* del anillo aromático fluorado.



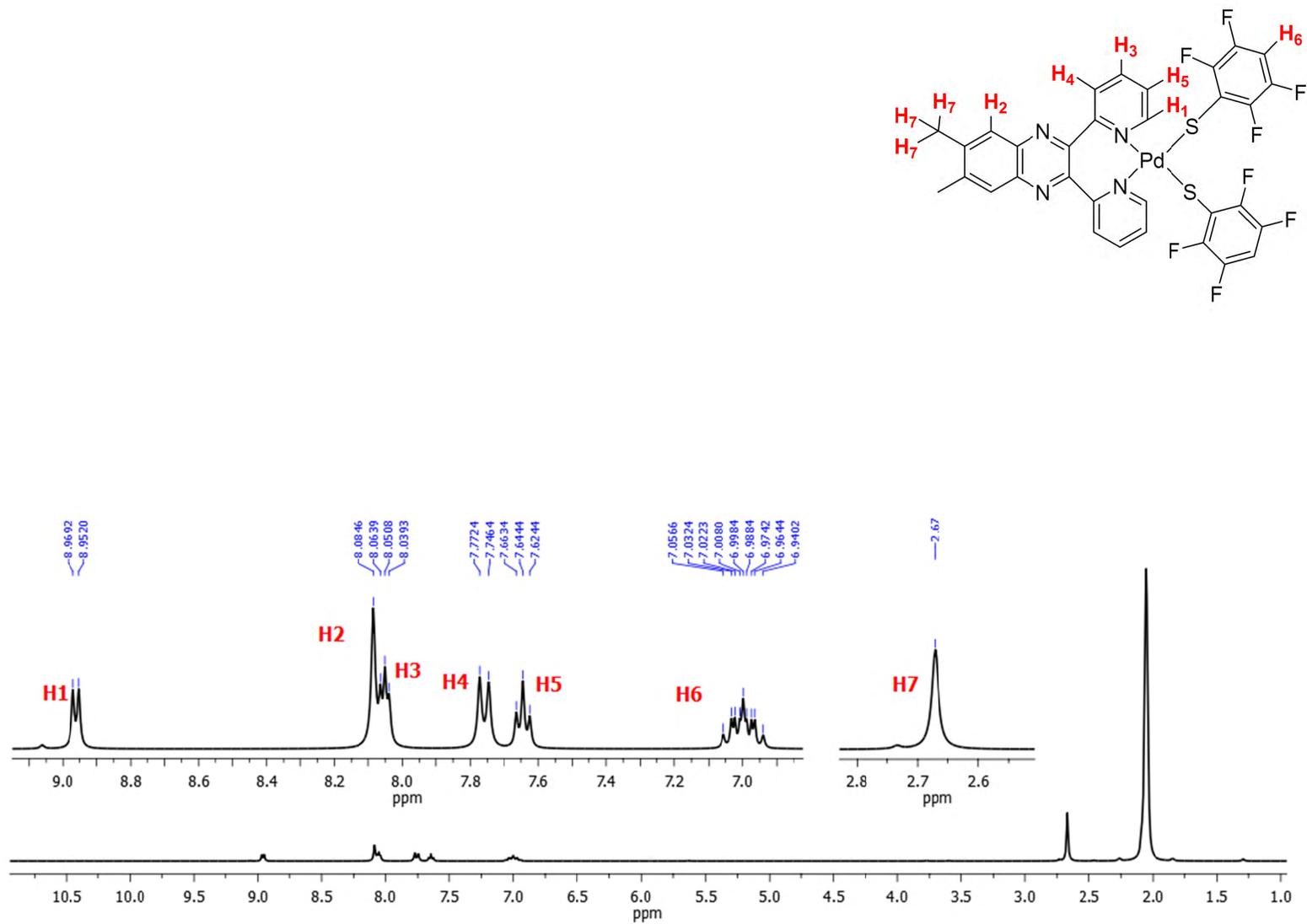


Figura 44. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  en acetona- $\text{d}_6$  a 300 MHz y T.A.

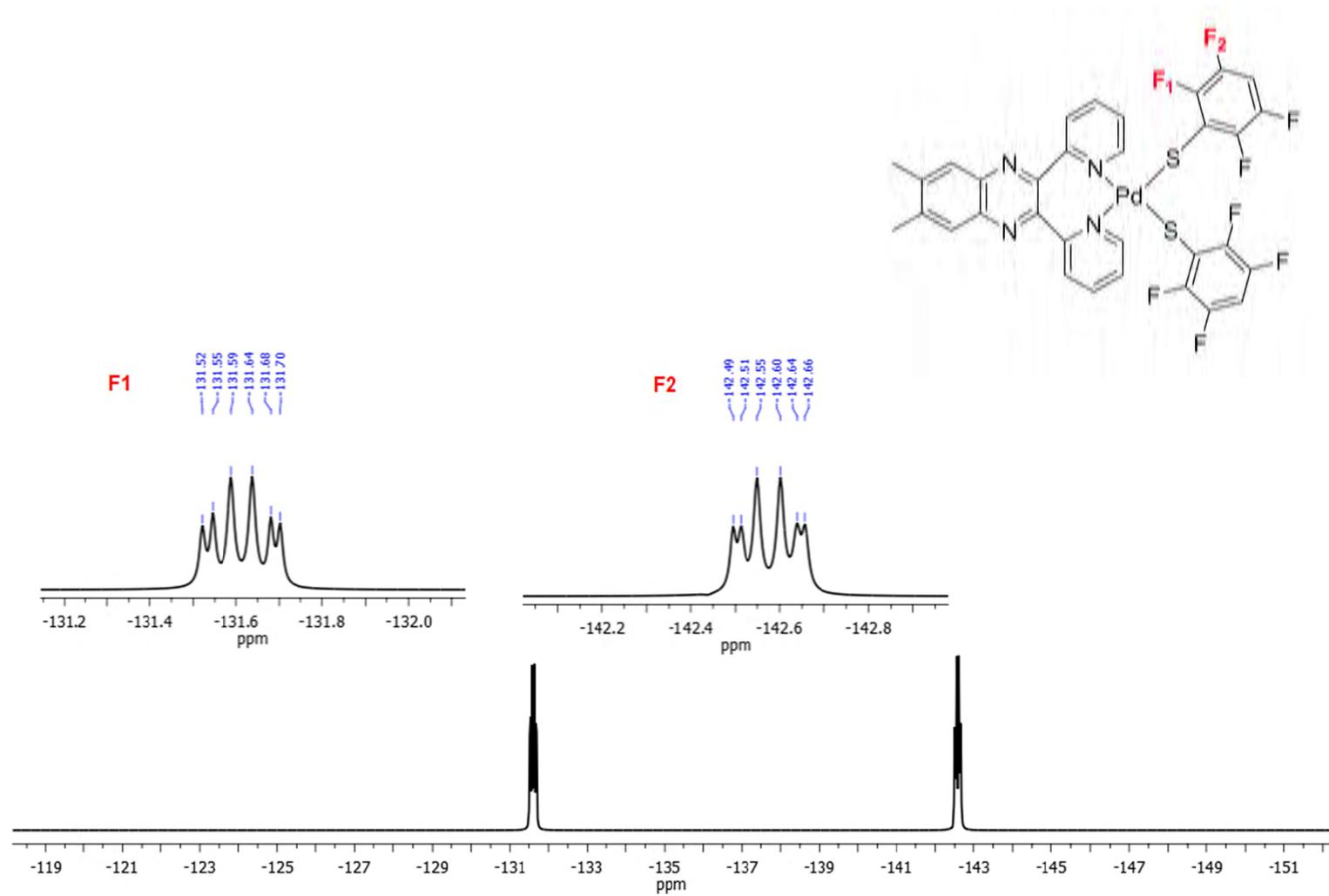


Figura 45. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[(\text{Quinoxalina})\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})_2]$  en acetona- $\text{d}_6$  a 282 MHz y T.A

## 5. Análisis cristalográfico de los compuestos

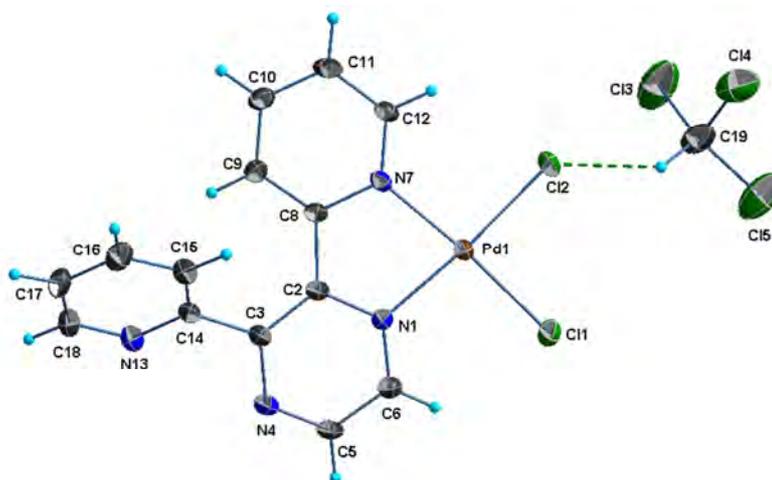
Por difracción de rayos-X de monocristal fue posible realizar un estudio de los arreglos cristalinos de cuatro compuestos obtenidos en esta tesis, tres de ellos de paladio y uno de zinc. El compuesto de zinc y uno de paladio presentan como ligante la 2,3-bis(2-piridil)-pirazina, mientras que los dos restantes de paladio fueron obtenidos con el ligante 6,7-dimetil-2,3-bis(piridina-2-il)-quinoxalina. En la siguiente sección se discute el arreglo cristalino de los compuestos y como se ven afectados los arreglos de acuerdo al ligante utilizado.

Tabla 7. Información cristalográfica de los compuestos [(Pirazin)PdCl<sub>2</sub>] $\cdot$ CHCl<sub>3</sub>, [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] y [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-H-4)<sub>2</sub>].

	[(Pirazin)PdCl <sub>2</sub> ] $\cdot$ CHCl <sub>3</sub>	[(Pirazin)Zn(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	[(Quinoxalina)Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	[(Quinoxalina)Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>4</sub> -H-4) <sub>2</sub> ]
Formula	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Pd, CH Cl <sub>3</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>10</sub> F <sub>10</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Zn	4(C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> F <sub>10</sub> N <sub>4</sub> Pd S <sub>2</sub> ),C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> F <sub>8</sub> N <sub>4</sub> PdS 2
Peso Molecular	530.93	697.87	3326.19	781.02
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Tetragonal	Monoclínico
Grupo Espacial	P-1	P21/c	P4/n	P21/c
<b>Datos de celda</b>				
a (Å)	9.436(2)	13.8227(6)	19.5283(7)	8.3470(2)
b (Å)	9.606(2)	15.1580(7)	19.5283(7)	20.2672(5)
c (Å)	12.260(3)	14.3493(7)	18.8014(7)	17.8884(4)
$\alpha$ (°)	101.187(4)	90	90	90
$\beta$ (°)	99.699(4)	115.448(1)	90	95.431(1)
$\gamma$ (°)	113.991(3)	90	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	957.3(4)	2714.8(2)	7170.0(5)	3012.60(12)
Z	2	4	2	4
$\delta$ calc (g/cm <sup>3</sup> )	1.842	1.708	1.541	1.722
Temperatura (K)	298	298	298	298
R(%)	3.90	4.06	4.40	2.51

## 5.1 Compuesto [(Pirazin)PdCl<sub>2</sub>]•CHCl<sub>3</sub>

El compuesto [(Pirazin)PdCl<sub>2</sub>] cristalizó en un sistema triclínico (P-1) como un solvato con una molécula de CHCl<sub>3</sub> por cada molécula del complejo metálico. El ligante 2,3-di-piridilpirazina se coordina al átomo de paladio por dos átomos de nitrógeno (N1, N7), uno perteneciente a un anillo de piridina y el otro al anillo de pirazina, Figura 46. El átomo de paladio presenta una geometría de cuadrado plano distorsionado completando su esfera de coordinación con dos átomos de cloro. Las distancias de enlace y ángulos son similares a las reportadas para el compuesto no solvatado<sup>30</sup>, con valores de distancias de Pd-Cl de 2.2908 (15) y 2.2834 (15) Å, y Pd-N de 2.025(4) y 2.039(4) Å. El ligante 2,3-di-piridilpirazina presenta un ángulo entre planos de la piridina no coordinada (N13, C14-C18) y la pirazina (N1, C2, C3, N4, C5, C6) de 52.68°, mientras que entre los anillos de piridinas es de 57.72°. La molécula de cloroformo se encuentra en desorden con ocupación de 80:11:9, e interacciona con el complejo metálico a través de la interacción C19-H19...Cl2 con una distancia de 2.53 Å.



Pd-Cl (Å)	2.2908(15)
	2.2834(15)
Pd-N (Å)	2.025(4)
	2.039(4)
∠NPdN (°)	80.37(15)
∠ClPdN (°)	95.29(11)
	95.03(11)
∠ClPdCl (°)	89.33(5)

Figura 46. Estructura molecular del compuesto [(Pirazin)PdCl<sub>2</sub>]. Representación de elipsoides al 30%.

Dentro del arreglo supramolecular es identificada la formación de dímeros por interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de piridina coordinados al átomo de paladio. La distancia medida entre centroides es de 3.690 Å de los anillos formados por los átomos N7, C8, C9, C10, C11 y C12. El arreglo de dímero es representado en la figura 47.

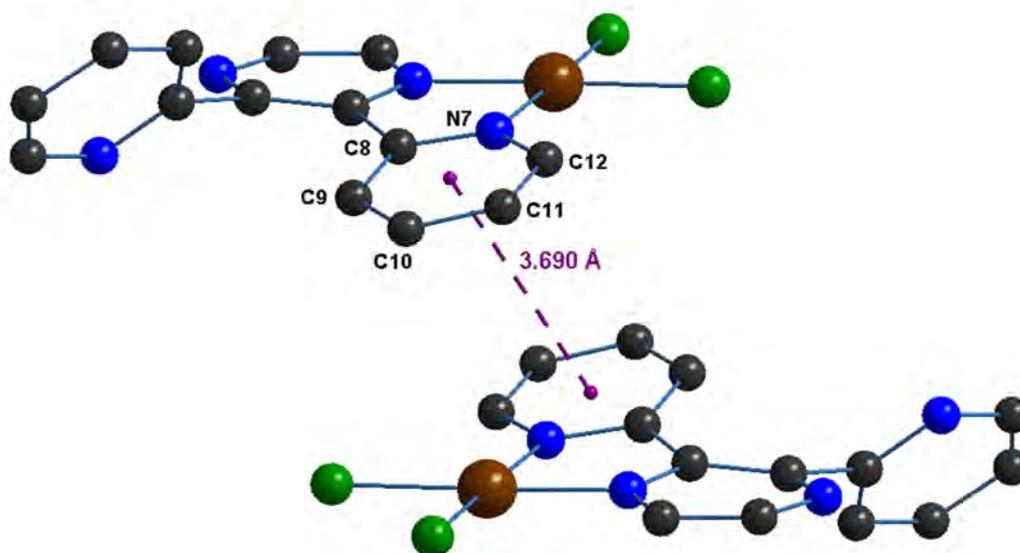


Figura 47. Dímero formado por una interacción  $\pi$ - $\pi$ . Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

Los dímeros formados por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se mantienen juntas por interacciones de enlace de hidrógeno C11-H11...N13 y C5-H5...Cl1, con valores de distancia 2.63 y 2.71 Å.

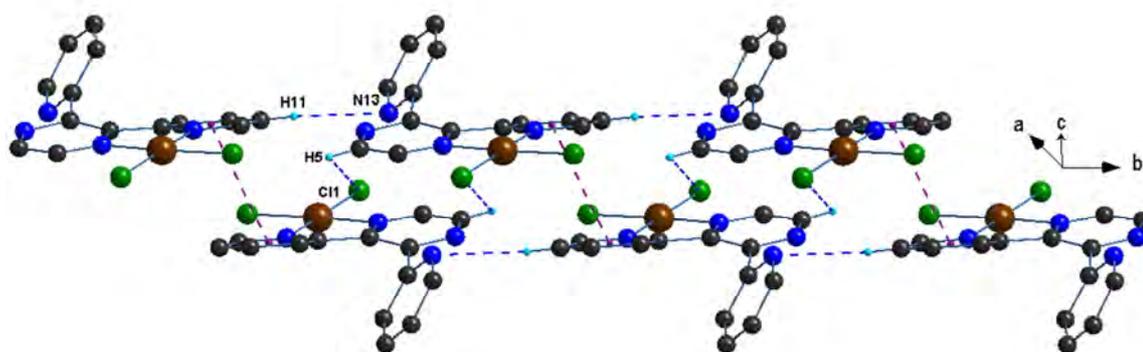
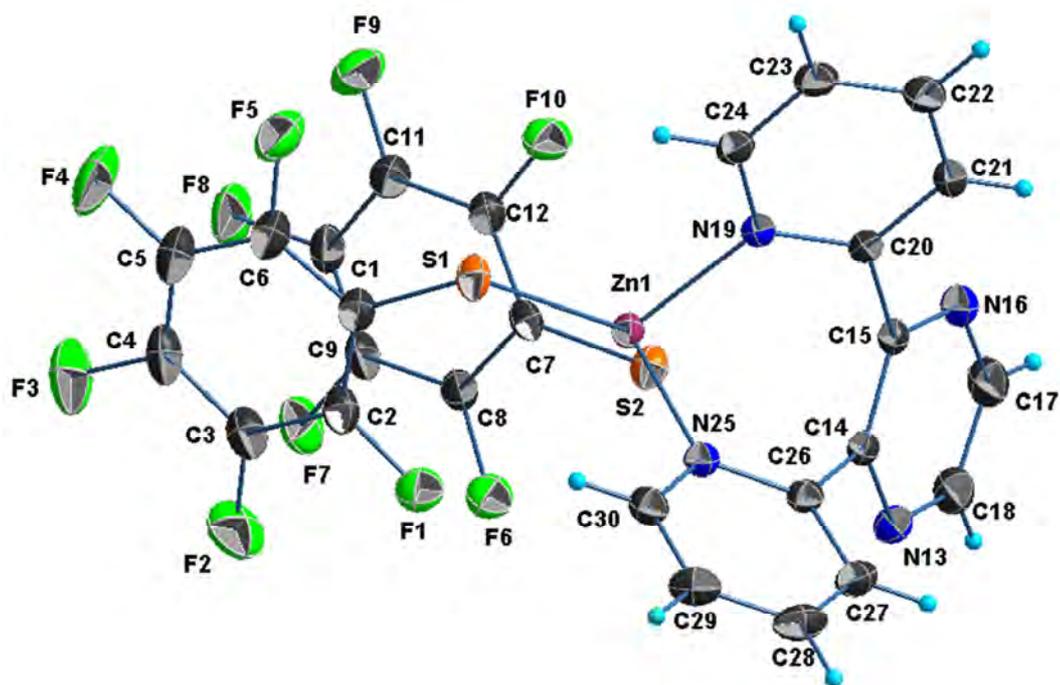


Figura 48. Arreglo lineal de los dímeros de interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

## 5.2 Compuesto [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

El compuesto [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] presenta como átomo central el Zn(II), y cristaliza en un sistema monoclinico (P21/c) con una molécula del complejo en la unidad asimétrica y cuatro por celda unitaria. El átomo de zinc está tetracoordinado con dos átomos de azufre de los tioles arilfluorados (-SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>), y dos átomos de nitrógeno de los anillos piridina del ligante 2,3-di-piridilpirazina, el átomo Zn(II) adopta una geometría de tetraedro distorsionado (Figura 49). Las distancias de los enlaces Zn-S son de 2.272(6) y 2.2787(10) Å, mientras que las distancias Zn-N son de 2.100(3) y 2.082(3) Å. El ligante al quelatar al centro metálico forma un ciclo de siete miembros como se muestra en la figura 49. El anillo de pirazina presenta ángulos entre planos de 59 y 50° con los anillos de piridina N19,C20-C24 y N25,C26-C30, respectivamente. Los sistemas aril pentafluorados se encuentran en desorden en una proporción de 54:46.

Los sistemas pentafluorados presentan interacciones π<sub>F</sub>-π<sub>F</sub> intramoleculares con distancia entre centroides de 3.635 Å [Cg1: C1-C4, Cg2: C7-C12]. La interacción se representa en la figura 48. También se observan interacciones intermoleculares del tipo π<sub>F</sub>-π<sub>F</sub> entre los anillos pentafluorados generando así un arreglo lineal a lo largo del eje *c* como se muestra en la figura 50. La distancia entre centroides para la interacción intermolecular es de 3.832 Å.



Zn-S (Å)	2.272(6)
	2.2787(10)
Zn-N (Å)	2.100(3)
	2.082(3)
$\angle$ NZnN (°)	87.08(10)
$\angle$ SZnN (°)	105.77(19)
	107.4(2)
	111.11(8)
	107.53(7)
$\angle$ SZnS (°)	129.65(19)

Figura 49. Estructura molecular del compuesto [(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. Representación de elipsoides al 20%.

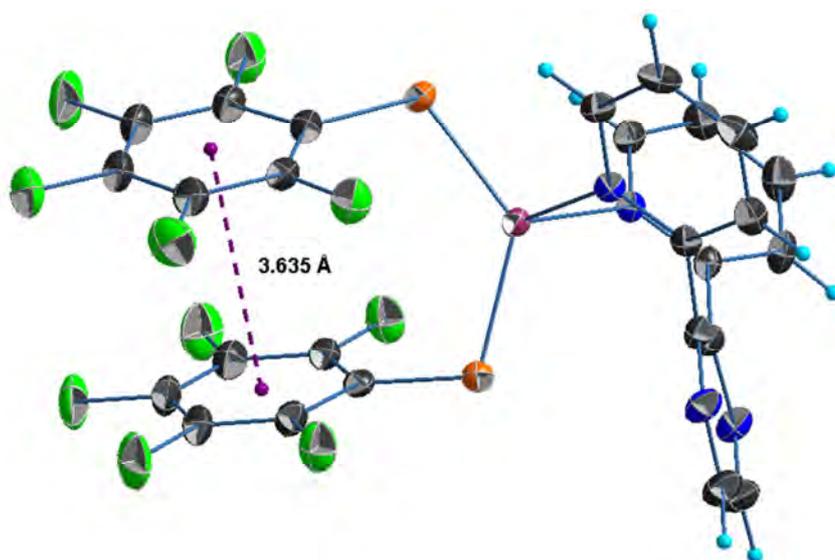


Figura 50. Representación de las interacciones  $\pi F-\pi F$  intramoleculares presentes en los sistemas pentafluorados.

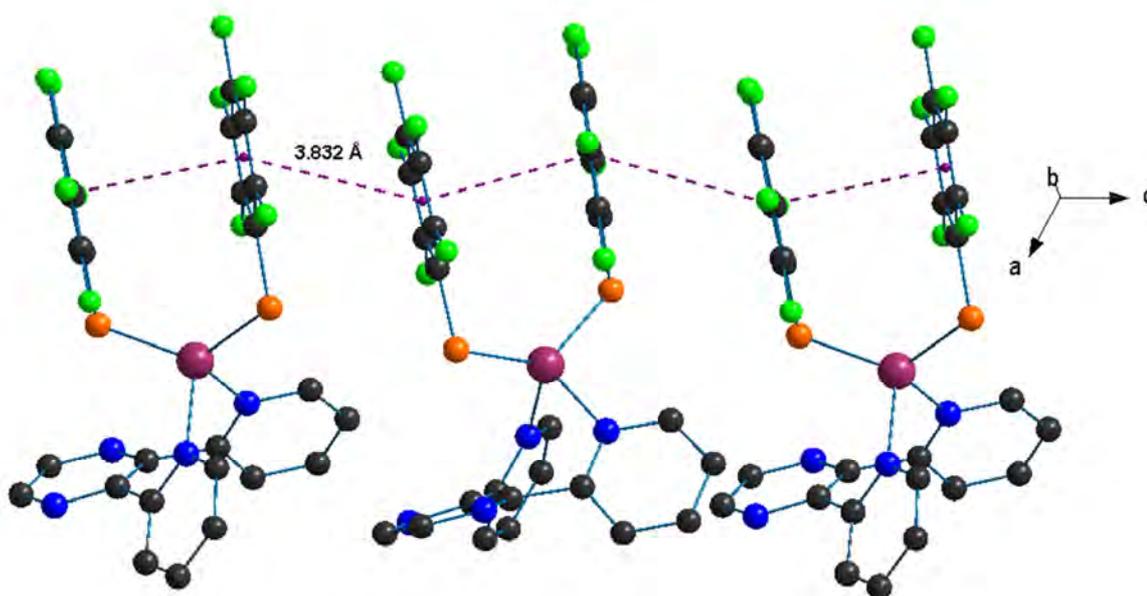


Figura 51. Arreglo lineal a lo largo del eje c generada por las interacciones  $\pi F-\pi F$ . Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

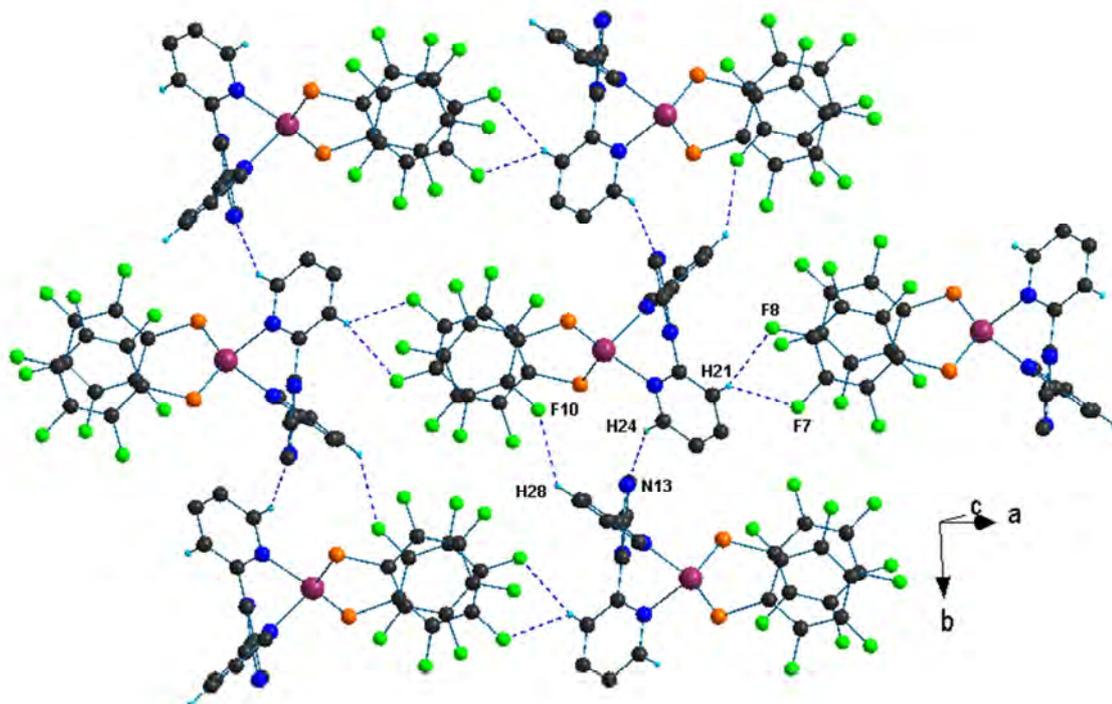


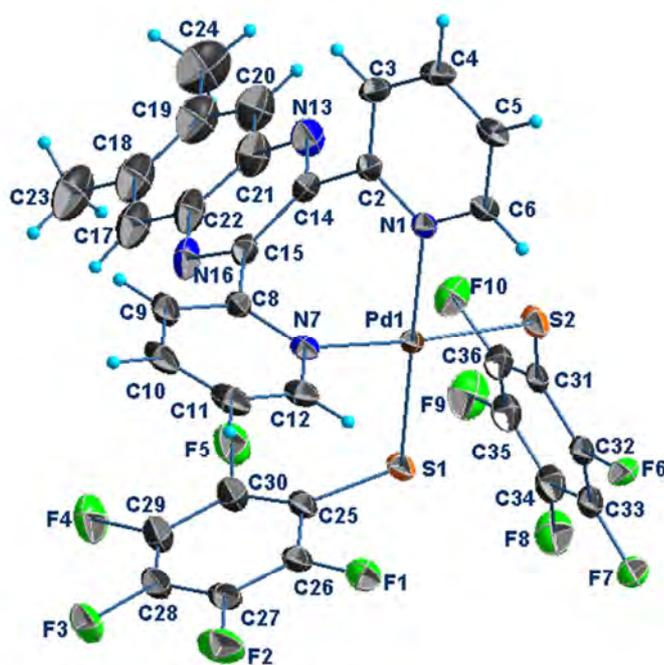
Figura 52. Arreglo laminar formado por enlaces de hidrógeno.

La estructura cristalina del compuesto **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]** se estabiliza por la presencia de enlaces de hidrógeno C-H...N y C-H...F formando arreglos laminares paralelos al plano *ab* como se muestra en la figura 52. Así se identifica la interacción C24-H24...N13 con una distancia de 2.58 Å y tres interacciones C-H...F (C28-H28...F10, C21-H21...F7 y C21-H21...F8) con distancias de 2.57, 2.53 y 2.65, respectivamente. La combinación de estas interacciones de enlace de hidrógeno con las interacciones  $\pi_F-\pi_F$  dan lugar al arreglo en 3D.

### 5.3 Compuesto **[(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**

Con el ligante 6,7-dimetil-2,3-bi(piridina-2-il)-quinoxalina, se obtuvo el compuesto **[(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]** cuyo átomo central es Pd(II) y cristalizó en un sistema tetragonal y grupo espacial P4/n. El compuesto cristalizó como un solvato con una molécula de acetona en desorden por cuatro moléculas del complejo metálico (Tabla 7), en la celda unitaria se encuentran dos unidades. También se

observa desorden en los sistemas pentafluorados y en anillo dimetilbencil de la quinoxalina. El átomo de paladio presenta una geometría cuadrado plana distorsionada cuya coordinación está formada por los dos sistemas benceniolados y el ligante de quinoxalina que se coordina a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridina, el ligante orgánico actúa como un quelato formando anillos de siete miembros al coordinarse al metal (Figura 53). Las distancias de enlaces Pd-S son de 2.2806(14) y 2.2879(14) Å, y las distancias Pd-N fueron encontradas de 2.069(4) y 2.076(4) Å. Los anillos de piridina forman ángulos entre planos con la quinoxalina de 54 y 61°.



Pd-S (Å)	2.2806(14)
	2.2879(14)
Pd-N (Å)	2.069(4)
	2.076(4)
∠NPdN (°)	85.09(14)
∠SPdN (°)	88.03(10)
	96.64(11)
∠SPdS (°)	90.30(5)

Figura 53. Estructura molecular del compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. Representación de elipsoides al 20%.

A diferencia del compuesto **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**, el compuesto de quinoxalina y los tioles pentafluorados no presenta interacciones  $\pi_F$ - $\pi_F$  intramoleculares, en su lugar se observa una interacción  $\pi$ - $\pi_F$  entre uno de los anillos pentafluorados y un anillo de piridina del ligante, dicha interacción se muestra en la figura 52. La distancia medida entre centroides (Cg-Cg) es de 3.799 Å de los anillos [N7,C8-C12] y [C25-C30] .

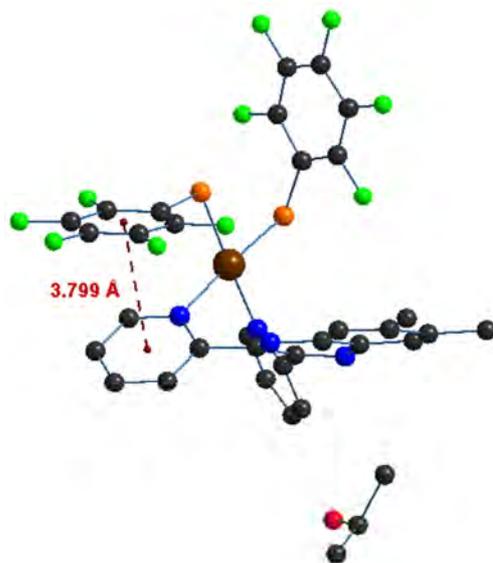


Figura 54. Interacción  $\pi$ - $\pi_F$  intramolecular en el compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

Los ligantes tioles bencilpentafluorados presentan interacciones  $\pi_F$ - $\pi_F$  intermoleculares formando tetrámeros (Figura 55). Estas interacciones presentan una distancia entre centroides [Cg:C25-C39, Cg:C31-C38] de 3.692 Å. Como se observa en la figura 53 los sistemas dimetil quinoxalina se disponen en dirección al eje c dando la impresión de un calixareno.

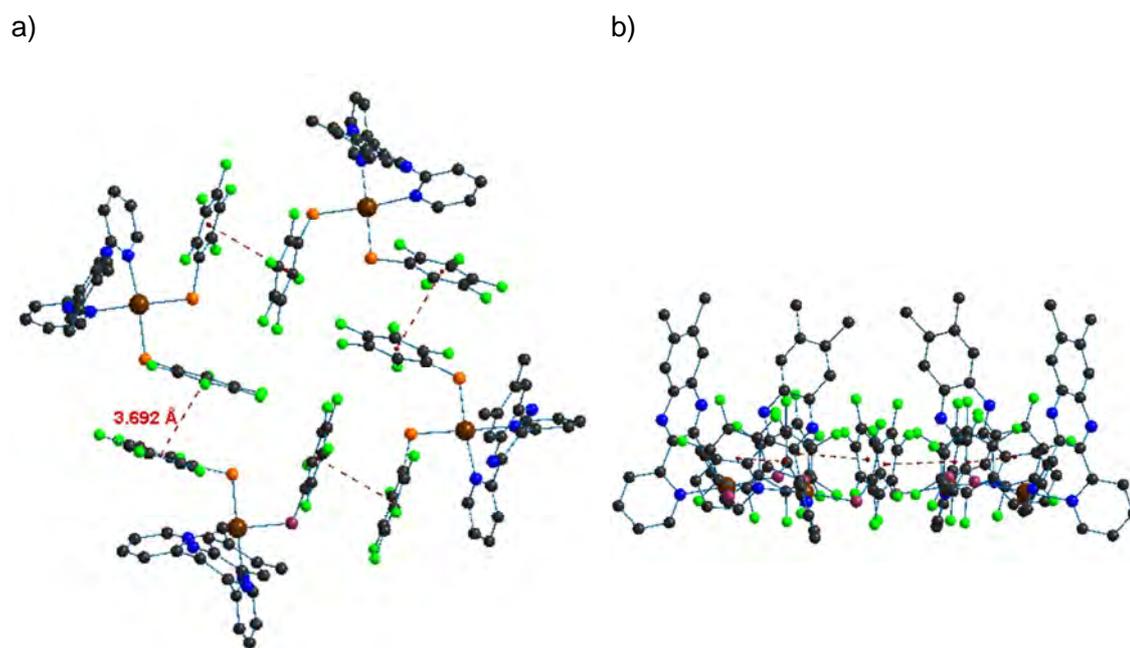


Figura 55. Tetrámeros formados por las interacciones  $\pi_F$ - $\pi_F$  intermoleculares. a) Vista a lo largo del eje c. b) Vista a lo largo del eje b. Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

Los anillos piridina del ligante también forman interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares con una distancia de interacción de 3.944 Å entre los centroides de los anillos [N1,C2-C6] y [N7,C8-C12], al igual que las interacciones  $\pi_F$ - $\pi_F$ , las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares también forman arreglos de tetrámeros. Estos arreglos se ven complementados por dos interacciones de enlace de hidrógeno [C-H... $\pi$  y C-H...N] (Figura 56b), las interacciones son C4-H4... $\pi$  y C9-H9...N13 con distancias de 2.94 y 2.67 Å, respectivamente.

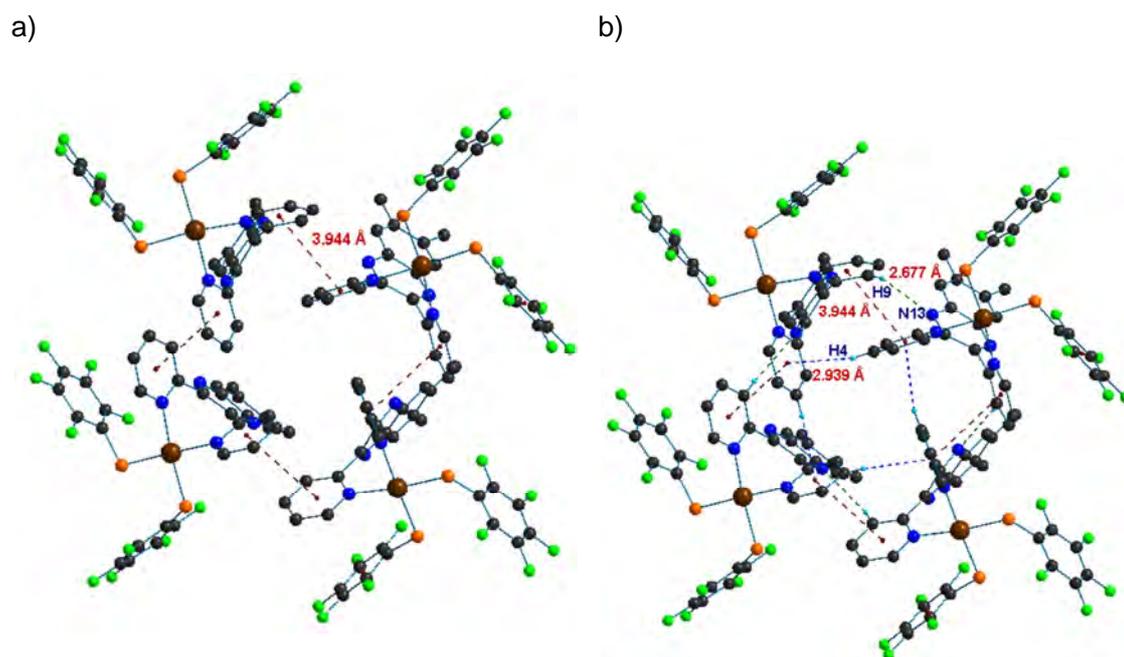


Figura 56. Tetrámeros formados por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares. a) Vista a lo largo del eje c del arreglo tetramérico. b) Representación de los enlaces de hidrógeno en los arreglos.

Al igual que el tetrámero formado por las interacciones  $\pi_F$ - $\pi_F$ , en este arreglo se observa la disposición de los sistemas dimetilquinoxalina en dirección del eje c dando un arreglo similar a un calixareno cuyo espacio es ocupado por la molécula de acetona (Figura 57).

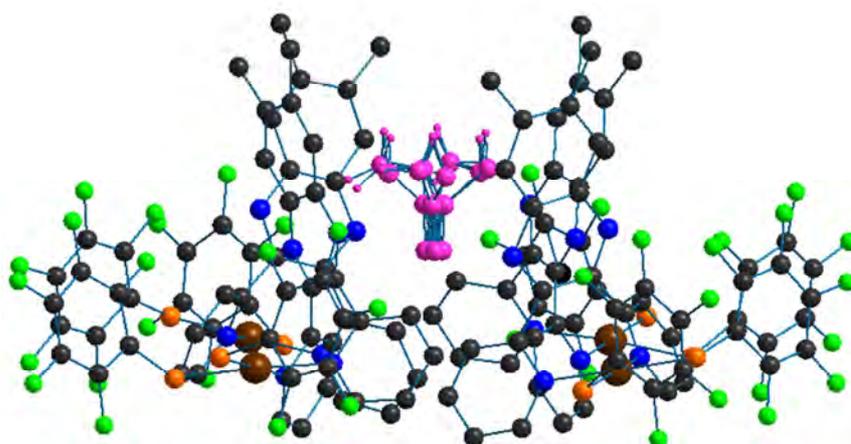


Figura 57. Vista a lo largo del eje b del arreglo tetramérico por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  donde se aprecia la ocupación de la molécula de acetona. Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

Al combinar las interacciones  $\pi_F-\pi_F$  y las interacciones  $\pi-\pi$  se obtiene un arreglo laminar paralelo al plano ab como se muestra en la figura 58. En dicho arreglo se pueden apreciar los arreglos teramerico que se mencionaron con anterioridad.

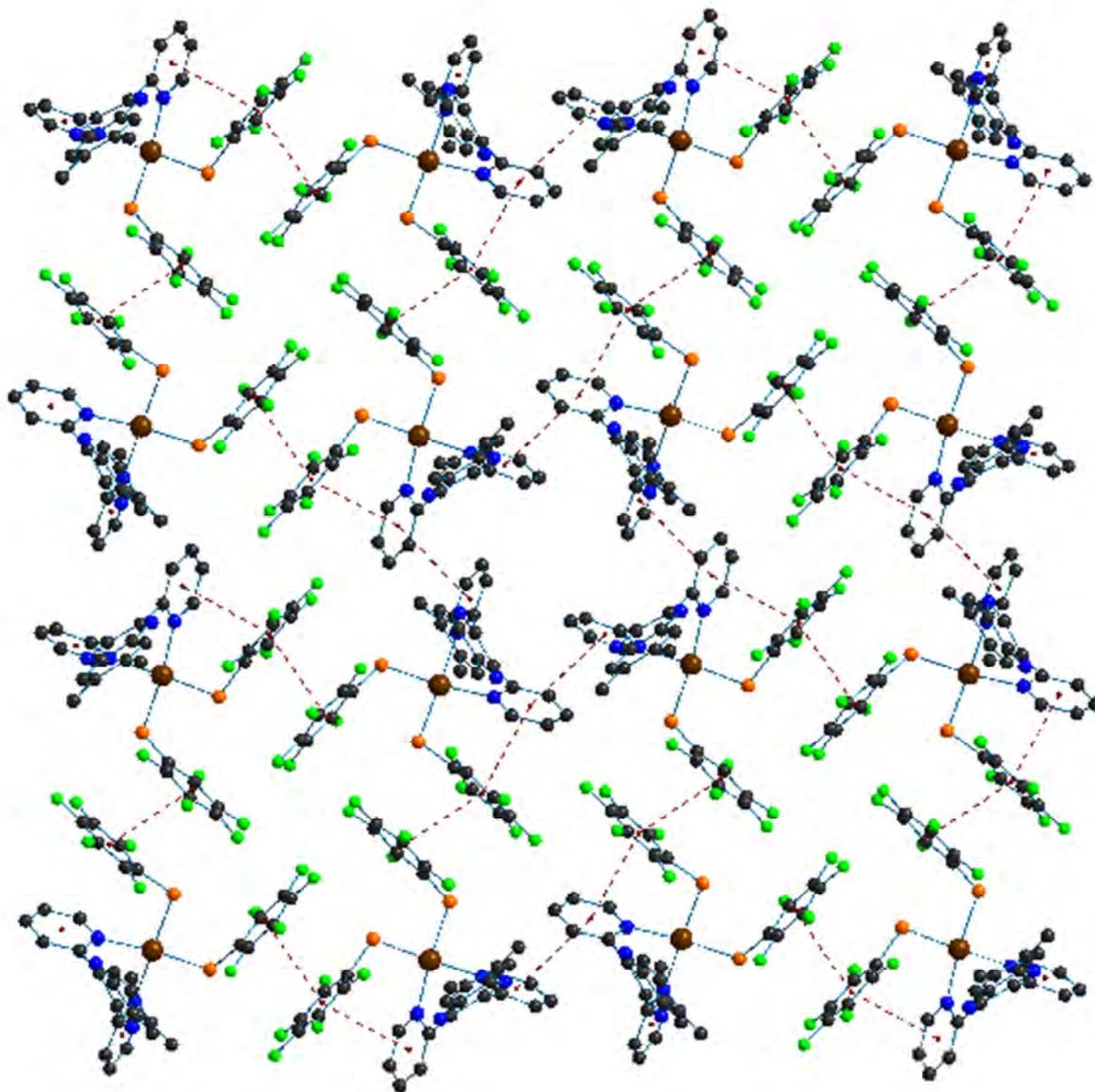


Figura 58. Arreglo laminar paralelo al plano ab. Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

Los arreglos laminares se conectan en pares a través de la interacción C23-H23B... $\pi$  cuya distancia es de 2.787 Å (Figura 57). También se encuentran in-

teracciones C-H...F que estabilizan el arreglo en 3D, los valores de dichas interacciones se presentan en la Tabla 2.

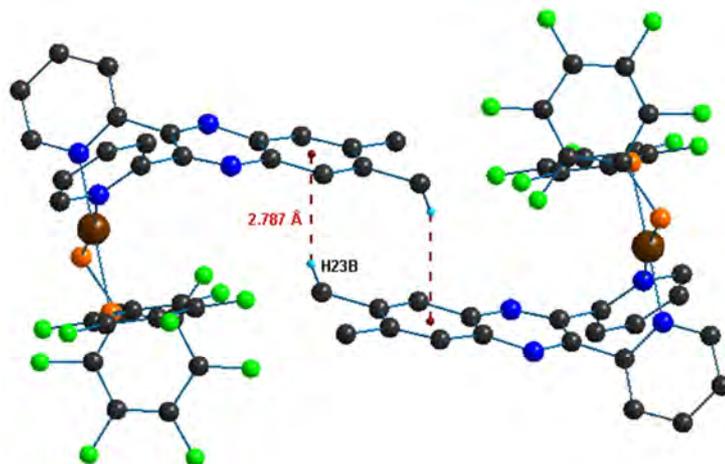


Figura 59. Representación de la interacción C23-H23B... $\pi$ . Se dibuja solo los átomos de hidrógeno que participan en las interacciones.

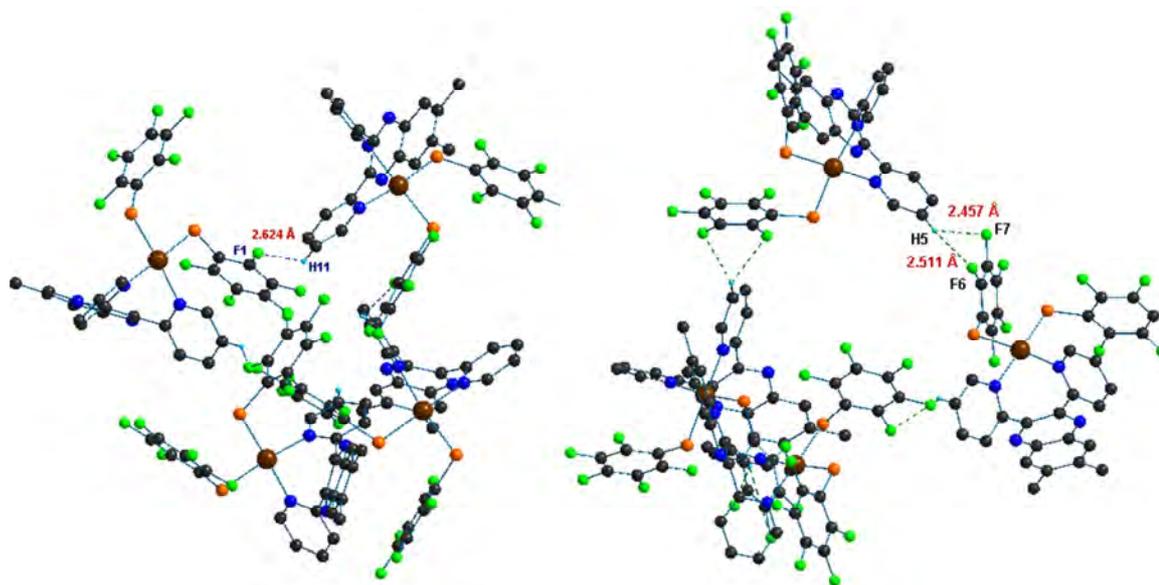
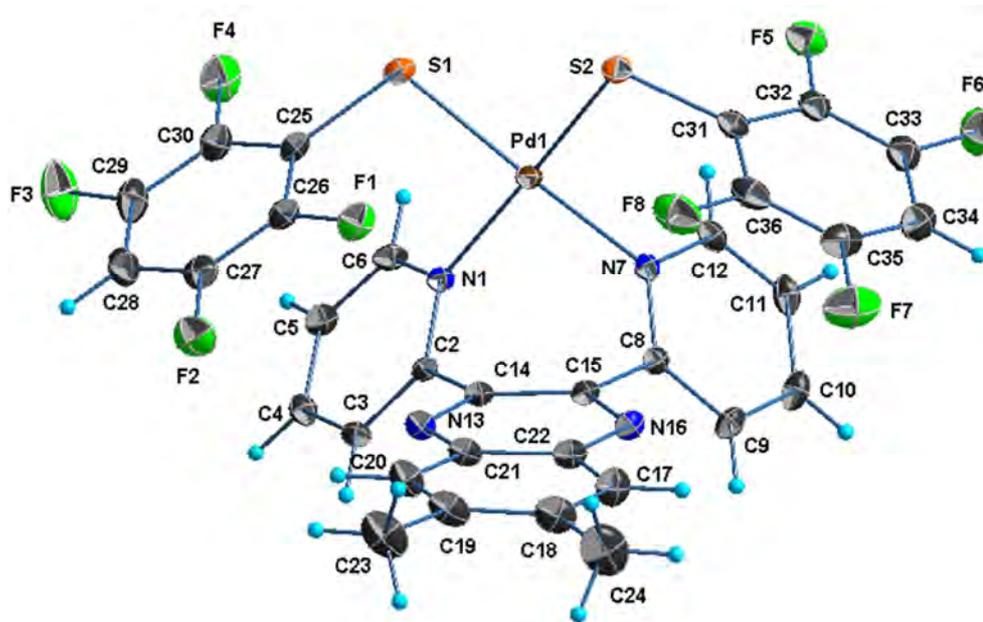


Figura 60. Interacciones de enlace de hidrógeno.

#### 5.4 Compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-H-4)<sub>2</sub>]

El compuesto tetrafluorado de paladio cristalizó en un sistema monoclinico (P21/c) con cuatro unidades en la celda unitaria. El centro metálico presenta una geometría de cuadrado plano distorsionado con valores de distancias de enlace similares a los observados en el compuesto pentafluorado (Figura 61). A diferencia del compuesto pentafluorado que se asemeja a una hélice, el compuesto tetrafluorado tiene forma similar a una "mariposa". Se observan en la estructura molecular dos interacciones  $\pi_F$ - $\pi$  intramoleculares con distancias de 3.655 y 3.691 Å (Figura 62) [Cg<sub>N1,C2-C6</sub>-Cg<sub>C25-C30</sub>, Cg<sub>N7,C8-C12</sub>-Cg<sub>C31-C36</sub>].



Pd-S (Å)	2.2900(7)
	2.296(6)
Pd-N (Å)	2.0855(18)
	2.0786(18)
∠NPdN (°)	84.69(7)
∠SPdN (°)	94.19(5)
	98.24(13)
∠SPdS (°)	83.54(12)

Figura 61. Estructura molecular del compuesto [(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-H-4)<sub>2</sub>]. Representación de elipsoides al 20%.

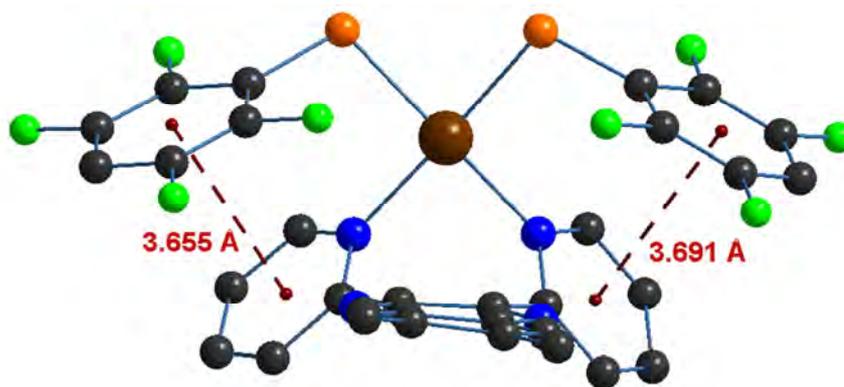


Figura 62. Representación de las interacciones  $\pi$ F- $\pi$  intramoleculares presentes en los sistemas tetrafluorados.

Los sistemas tetrafluorados y los anillos piridina también presentan interacciones intermoleculares  $\pi$ F- $\pi$ F y  $\pi$ - $\pi$ , respectivamente. Estas interacciones presentan una distancia entre centroides de 3.560 y 3.618 Å (Figura 63), llevando a un arreglo laminar mostrado en la figura 62.

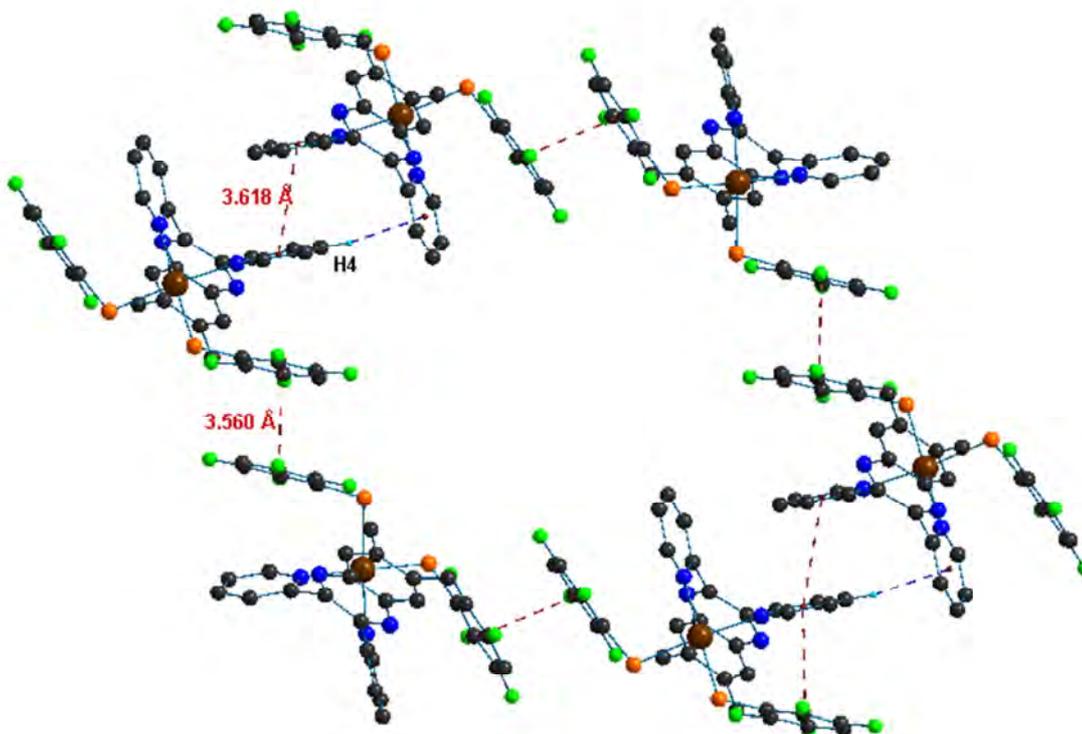


Figura 63. Representación de las interacciones intermoleculares  $\pi$ F- $\pi$ F y  $\pi$ - $\pi$ .

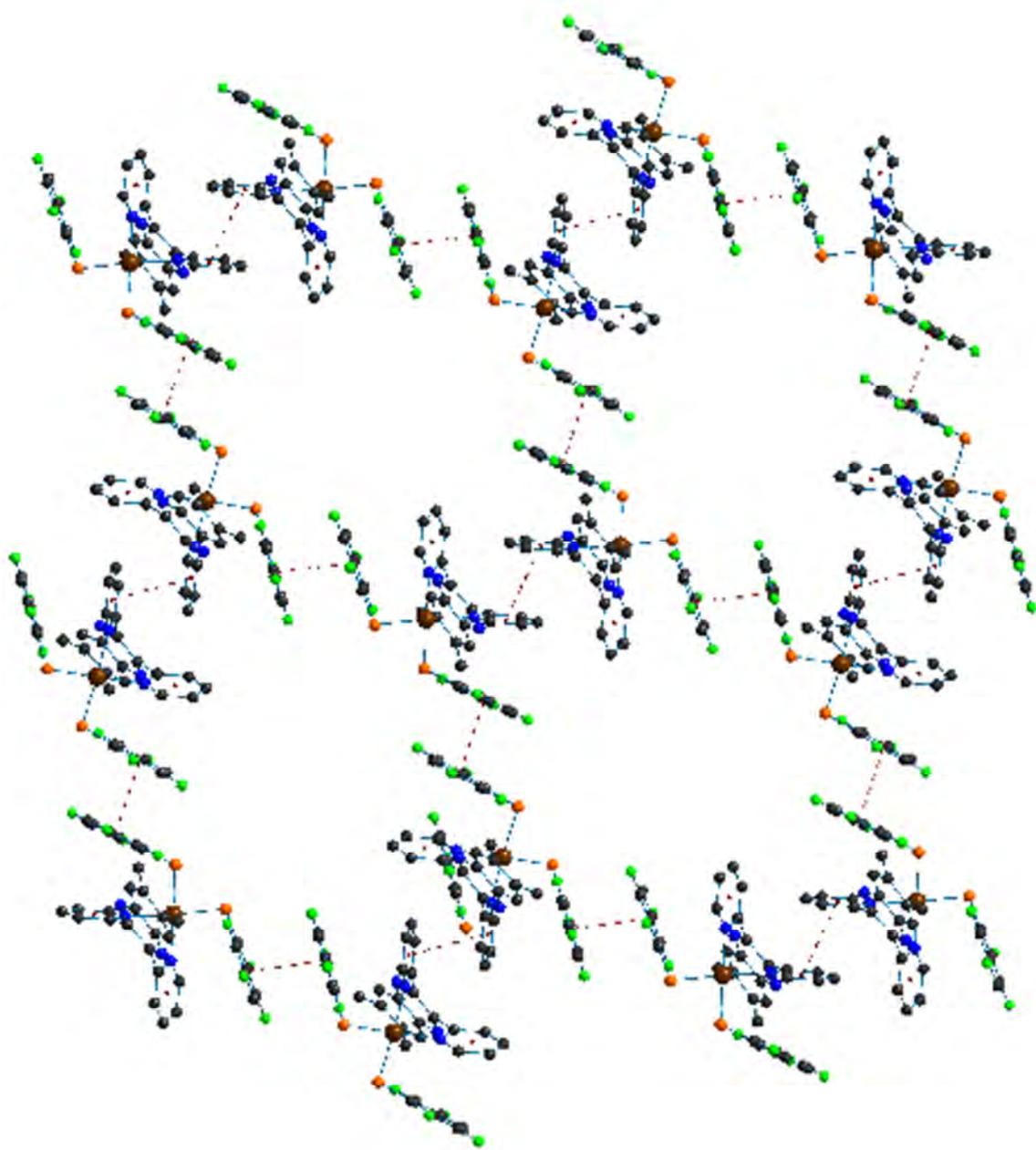


Figura 64. Arreglo laminar generado por las interacciones  $\pi$ F- $\pi$ F y  $\pi$ - $\pi$ .

Estos arreglos laminares se conectan a través de las interacciones de enlace de hidrogeno C12-H12...F4, C20-H20...F6 y C24-H24C...F1, para estabilizar el arreglo supramolecular en las tres direcciones del espacio. Las interacciones son representadas en la figura 65 así como sus geometrías en la tabla 8.

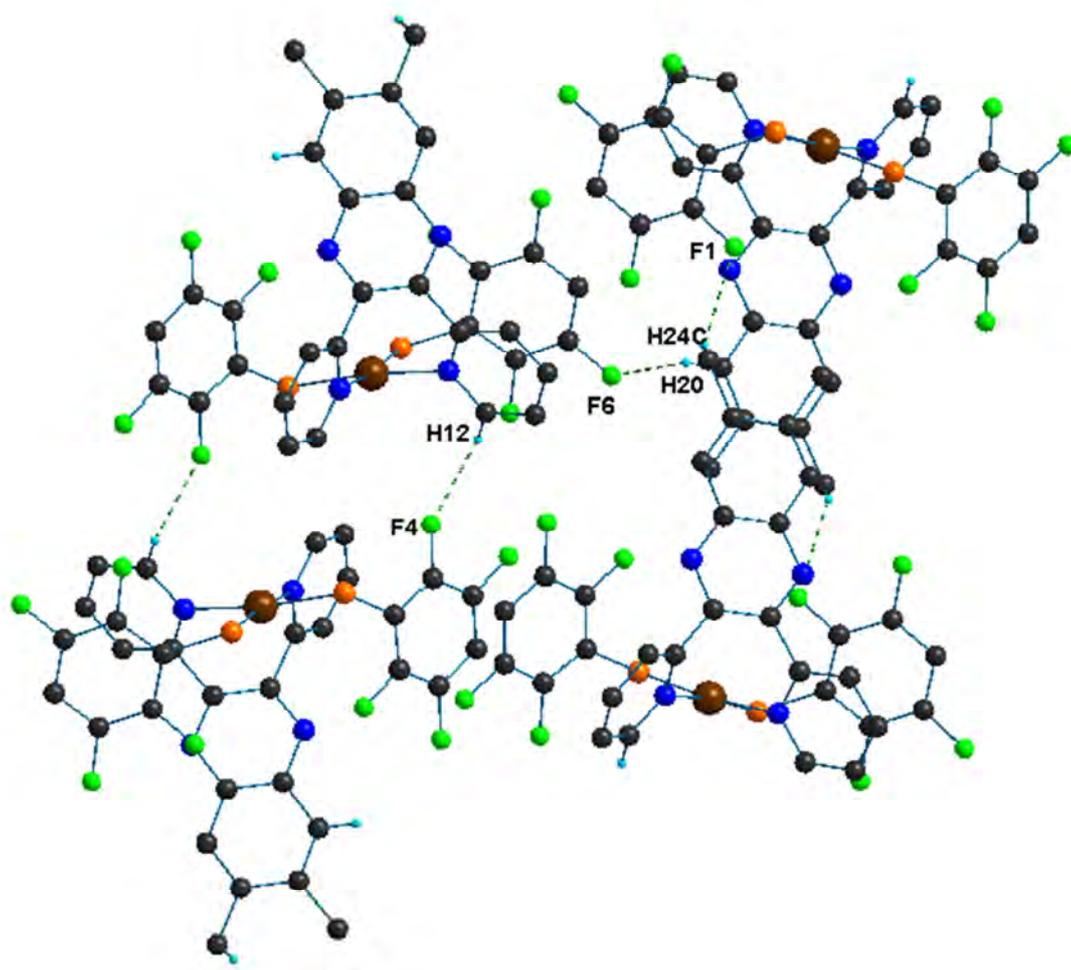


Figura 65. Representación de los enlaces de hidrógeno encontrados en los arreglos cristalinos.

Como se puede observar en esta discusión, interacciones de enlace de hidrógeno no clásicas o débiles, como C-H...N, C-H...F y C-H... $\pi$ , contribuyen de una manera importante a estabilizar la red cristalina. Así también es importante considerar que los arreglos de las cuatros estructuras discutidas presentan interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  tanto intra como intermoleculares. Los compuestos penta y tetrafluorados de paladio con el ligante quinoxalina presentan interacciones intramoleculares entre los anillos de los tioles con los anillos de la piridina, mientras que el complejo pentafluorado de zinc presenta las interacciones intermoleculares entre los sistemas arilfluorados. Lamentablemente no es posible realizar un estudio detallado de las tendencias de arreglos cristalinos que de-

penda de la geometría de coordinación del metal. Esto debido a las pocas estructuras que pudieron ser estudiadas por difracción de rayos-X.

El análisis de los arreglos supramoleculares se llevó a cabo con el programa Mercury<sup>33</sup> y las figuras se elaboraron con la paquetería de DIAMOND<sup>34</sup> utilizando representación de esferas con radios arbitrarios para los átomos.

Tabla 8. Valores de las interacciones de enlace de hidrógeno identificadas en los arreglos cristalinos de los compuestos [(Pirazin)PdCl<sub>2</sub>]•CHCl<sub>3</sub>, [(Pirazin)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], [(quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] y [(quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-H-4)<sub>2</sub>].

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	∠DHA (°)
<b>[(Pirazin)PdCl<sub>2</sub>]•CHCl<sub>3</sub></b>				
C5-H5...Cl2	0.93	2.71	3.608(6)	161
C9-H9...Cl2	0.98	2.53	3.38	145
C11-H11...N13	0.93	2.63	3.53	175
C15-H15...Cl1	0.93	2.89	3.82	176
<b>[(Pirazin)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]</b>				
C24-H24...N13	0.93	2.58	3.424	151
C28-H28...F10	0.93	2.57	3.226	127
C21-H21...F7	0.93	2.53	3.29	135
C21-H21...F8	0.93	2.65	3.49	151
<b>[(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]</b>				
C4-H4...Cg(N1,C2-C6)	0.93	2.94	3.83	159
C23-H23B...Cg(C17-C22)	0.96	2.79	3.56	138
C9-H9...N13	0.93	2.67	3.43	139
C5-H5...F6	0.93	2.46	3.17	128
C5-H5...F7	0.93	2.46	3.19	137
C11-H11...F1	0.93	2.62	3.29	128
<b>[(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-H-4)<sub>2</sub>]</b>				
C4-H4...Cg(N7,C8-C12)	0.93	2.72	3.56	151
C12-H12...F4	0.93	2.54	3.05	115
C20-H20...F6	0.93	2.65	3.12	112
C24-H24C...F1	0.96	2.63	3.14	128

## 6. Conclusiones

Se logró la síntesis de seis compuestos del tipo  $[(N^{\wedge}N)M(SR_F)_2]$  a través de reacciones de metátesis entre los compuestos  $[(N^{\wedge}N)MCl_2]$  y las sales de plomo  $[Pb(SR_F)_2]$  correspondientes. Dichos compuestos se obtuvieron en rendimientos mayores al 80% y son estables a las condiciones del ambiente.

Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas de RMN ( $^1H$  y  $^{19}F$   $\{^1H\}$ ), espectrometría de Masas y espectroscopia de Infrarrojo.

Se logró corroborar la estructura de tres compuestos con tioles arilfluorados por medio de difracción de rayos-X de monocristal. Estos datos fueron utilizados para realizar un estudio supramolecular.

El análisis supramolecular nos arrojó que el arreglo cristalino está fuertemente influido por la presencia de interacciones  $\pi$ - $\pi$  inter e intramolecular encontrándose distancias entre 3.59 a 3.9 Å. Estas interacciones pueden ser encontradas entre los sistemas arilfluorados ( $\pi_F$ - $\pi_F$ ), entre los sistemas aromáticos de los ligantes, entre arilfluorados y anillos de piridina de los ligantes ( $\pi$ - $\pi_F$ )

El análisis supramolecular también nos muestra que las interacciones puente de hidrógeno débil que presentan los compuestos estudiados son de gran importancia en la estabilización de la red cristalina, y formando estructuras laminares. Sin embargo como ya se dijo, no es posible realizar un estudio detallado de las tendencias de arreglos cristalinos que dependa de la geometría de coordinación del metal. Esto debido a las pocas estructuras que fueron estudiadas por difracción de rayos-X.

## 7 Parte experimental

### 7.1 Reactivos, disolventes e instrumentación

La 2,3-Bis(2-piridil)-pirazina, 6,7-dimetil-2,3-di(piridin-2-il)quinoxalina, y el cloruro de zinc fueron adquiridos de Aldrich Chem Co y el  $\text{PdCl}_2$  de Pressure Chemical Co. Todos los reactivos fueron usados sin recibir tratamiento previo.

Todos los disolventes utilizados fueron de grado reactivo, (el metanol, la acetona) y fueron adquiridos de Aldrich Chem Co. se emplearon sin purificación previa.

Para obtención de los espectros de RMN fue empleado un espectrómetro Bruker Advance a 300 MHz para  $^1\text{H}$  y 282 MHz para  $^{19}\text{F}$ . como disolvente para los análisis se utilizó acetona- $\text{d}_6$

La difracción de Rayos-X se realizó en un equipo de Bruker SMART APEX equipado con detector bidimensional CCD y con dispositivo de baja temperatura.

La espectroscopia infrarrojo se llevó a cabo en un equipo BRUKER TENSOR 27 utilizando la técnica de pastilla en KBr.

### 7.2 Síntesis de los compuestos $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$ y $[\text{Pb}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H})]$ .

Se colocaron 30g de acetato de plomo trihidratado (1mmol) en un matraz Erlenmeyer, se agrega agua destilada para disolverlo. Por otra parte se hace una disolución de 2 moles del tiol correspondiente en metanol. Estas dos disoluciones se mezclan y se deja en agitación constante a T.A durante 12 horas. Posteriormente se hace un filtrado al vacío y el producto se lava con agua destilada y metanol, obteniendo rendimientos alrededor del 80%.

### 7.3 Síntesis del compuesto $[(\text{Pirazin})\text{ZnCl}_2]$

En un matraz Erlenmeyer se agregan 50 mg (1mmol) de 2,3-Bis(2-piridil)-pirazina y 15 mL de metanol, a esta disolución se agrega una disolución de 30 mg (0.22 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$  en 20 mL de metanol. La mezcla de reacción

resultante se deja en agitación por tres horas a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo se observa la formación de un precipitado blanco ( $\text{PbCl}_2$ ) el cual se filtra por gravedad y se lava con hexano. El producto se obtuvo en un rendimiento del 80%.

#### 7.4 Síntesis del compuesto **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**

Se ponen 0.050 g (0.134 mmol) de **[(Pirazin)ZnCl<sub>2</sub>]** y se disuelven en 15 mL de acetona obteniéndose una disolución amarillo pálido. A esta solución se le agregan una disolución de 0.082 g (0.13 mmol) de **[Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]** en 10 mL de, acetona. La mezcla de reacción se deja en agitación a T.A. por 2 horas. Al cabo de este tiempo se observa la presencia de un precipitado de  $\text{PbCl}_2$ , este precipitado se filtra por celita. La disolución se evapora para dar lugar a un sólido blanco con un rendimiento del 80%. Este compuesto fue recrystalizado de una mezcla acetona/metanol dando lugar a cristales con las características adecuadas para su análisis por difracción de Rayos-X de cristal único.

#### 7.5 Síntesis del compuesto **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]**

El compuesto **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]** fue sintetizado de una manera análoga al compuesto **[(Pirazin)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**, utilizando 0.050 g (0.134 mmol) de **[(Pirazin)ZnCl<sub>2</sub>]** y 0.077 g (0.136 mmol) de **[Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>]**, la reacción se deja en agitación a T.A. por 2 horas, el  $\text{PbCl}_2$  fue separado por filtración y la disolución resultante es evaporada para dar lugar a un sólido blanco con un rendimiento del 70%.

#### 7.6 Síntesis del compuesto **[(Quinoxalina)ZnCl<sub>2</sub>]**

Este compuesto fue sintetizado a través de un procedimiento similar al de su análogo con pirazina, a partir de 0.050 g (0.159mmol) de 6,7-dimethyl-2,3-di(piridin-2-il)quinoxalina en 15 mL de metanol, a esta disolución se le agrega una disolución de 0.0218 g (0.160 mmol) de  $\text{ZnCl}_2$  la reacción se deja en agitación por tres horas a T.A. El producto fue obtenido como un precipitado blanco el cual se filtra por gravedad y lavado con hexano obteniendo rendimientos del 77%.

### 7.7 Síntesis del compuesto **[(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**

Se agrega 0.050 g (0.111mmol) de **[(Quinoxalina)ZnCl<sub>2</sub>]** en 15 mL de acetona obteniéndose una disolución amarillo pálido. A esta disolución se le agregan 67.47 mg (0.111 mmol) de la sal de plomo **[Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]** disuelta previamente en 10 mL de acetona. La reacción se deja en agitación a T.A. por 2 horas. Al cabo de este tiempo se observa la formación de un precipitado blanco de PbCl<sub>2</sub>. Este precipitado es separado por filtración a través de celita. La disolución se evapora y se obtiene un sólido blanco con un rendimiento del 75%.

### 7.8 Síntesis del compuesto **[(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]**

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo a través de un procedimiento análogo al empleado para la obtención del complejo **[(Quinoxalina)Zn(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**, a partir de 0.050 g (0.111mmol) **[(Quinoxalina)ZnCl<sub>2</sub>]**, 63.4 mg (0.111 mmol) de la sal de plomo **[Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]** disueltos en acetona. El producto fue obtenido como un sólido blanco con un rendimiento del 78%.

### 7.9 Síntesis del compuesto **[(Quinoxalina)PdCl<sub>2</sub>]**

En un matraz Erlenmeyer se ponen 0.050 g (0.159mmol) de 6,7-dimethyl-2,3-di(piridin-2-il)quinoxalina en 15 mL de acetona. A esta disolución se le agrega gota a gota una mezcla de 0.0415 g (0.160 mmol) de [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] en 10 mL de acetona, la mezcla de reacción resultante se deja en agitación por cuatro horas, observándose la formación de un precipitado de color amarillo, el cual se filtra por gravedad y el producto es lavado con 50 mL de hexano. El complejo se obtuvo en un rendimiento del 80%.

### 7.10 Síntesis del compuesto **[(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]**

En un matraz Erlenmeyer se ponen 0.050 g (0.0102 mmol) de **[(Quinoxalina)PdCl<sub>2</sub>]** en 15 mL de acetona. A esta suspensión se le agrega gota a gota una disolución de 0.061g (0.102 mmol) en acetona. La mezcla de reacción resultante se deja en agitación a T.A. por 2 horas. La suspensión originalmente de color amarillo cambia de color a una disolución rojo intenso acompañado de la formación de un precipitado blanco de PbCl<sub>2</sub>. Este precipitado

es filtrado a través de celita. La disolución resultante se evapora y se obtiene un sólido rojo con un rendimiento del 85%. EL compuesto fue recrystalizado en acetona para dar lugar a cristales con las características adecuadas para su análisis por difracción de Rayos-X de cristal único.

#### 7.11 Síntesis del compuesto **[(Quinoxalina)Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)<sub>2</sub>]**

Este compuesto fue sintetizado de manera análoga a su homólogo con <sup>-</sup>SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> a partir de 0.050g (0.0102 mmol) de **[(Quinoxalina)PdCl<sub>2</sub>]** y 0.058 g (0.102 mmol) de la sal de plomo **[Pb(SC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-4-H)]** en 20 mL de acetona. El compuesto se obtuvo como un polvo microcristalino con un rendimiento del 80%. Cristales con las características adecuadas para su análisis por difracción de Rayos-X de cristal único fueron obtenidos por recrystalización de un sistema de disolventes acetona/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

## 8. Referencias

- <sup>1</sup> Enthaler, S., Jungue, K., Beller, M., *ACS Catal.* **2013**, 3, 150-158.
- <sup>2</sup> Vallee, B.L., Auld, D.S., *A sinopsis of zinc biology and pathology in zinc enzymes.*,**1986**
- <sup>3</sup> Williams, R.J.P. *Polyhedron*,**1987**, 6, 61-69.
- <sup>4</sup> Rayner-Canham, *Química Inorgánica descriptiva*. Pearson Ed. (**2000**).
- <sup>5</sup> . Albert Cotton F, Geoffre Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada, Ed (1969)*.
- <sup>6</sup> -Erling Bäckvall Jan, Thelander Lars, *The Nobel Committee for Chemistry*, **2010**.
- <sup>7</sup> Desiraju G.R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, **1999**. Cap. 1 y 2
- <sup>8</sup> Torborg Christian and Beller Matthias, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 3027-3043.
- <sup>9</sup> Steed, J.W., Torner, D.R., Wallace K.J. , *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. **2007**
- <sup>10</sup> Tsuzki S., Honda K., Uchimara T., Mikami M., Tanabe K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 104-112.
- <sup>11</sup> Ionel Haiduc, Frank T. Edelman, *Supramolecular Organometallic Chemistry*, **1999**, 16-18.
- <sup>12</sup> Pimentel G.C., McClellan A.C.,. *The Hidrogen Bond*. **1960**, 3.
- <sup>13</sup> Severance, W. L. Jorgensen and D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,112, 4768-4774.
- <sup>14</sup> K. M. Guckian, B. A. Schweitzer, R. X.-F. Ren, C. J. Sheils, E. T. Kool., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2213-2222.
- <sup>15</sup> Janiak, Christoph, *A critical account on  $\pi \cdots \pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands.*, **2000**.
- <sup>16</sup> H.J., Schneider. N.Y. , *Encyclopedia of supramolecular Chemistry*, **2004**, 21, 1550-1556.
- <sup>17</sup> Deepak Chopra, Tayur N. Guru Row ,*Role of organic Fluorine in crystal engineering.*. **2011**
- <sup>18</sup> Reichenbacher K., Suss Heike I., Hulliger J, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 22-30.

- 
- <sup>19</sup> T. V. Rybalova, I. Yu. Bagryanskaya, *J. Struct. Chem.*, **2009**, *50*, 741-753.
- <sup>20</sup> Torrens, Hugo, *Activación selectiva del enlace carbono-flúor. Un reto intelectual contemporáneo*, *Educación Química*, **2004**, *15(4)*, 412-419
- <sup>21</sup> Purser S., Moore P.R., Swallow S., Gouverneur V., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 320-330.
- <sup>22</sup> Thalladi V.R., Weiss H.C., Blasser D., Boese R., Nanigia A., Desiraju G.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8702-8710.
- <sup>23</sup> Bertini, I., Gray, Harry B., Lippard, Stephen J., *Bioinorganic Chemistry*. **1994**, *7*, 375-390
- <sup>24</sup> Morales Morales, D., Corona Rodríguez M., Hernández Ortega S., Valdés Martínez, *J. Supramol. Chem.*, **2007**, *19*, 579-585.
- <sup>25</sup> Morales-Morales, D., Estudiante-Negrete F., Redon R. S., Hernández-Ortega, *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, *360*, 1651-1660.
- <sup>26</sup> Morales Morales D, Cordero Pensando V. Gómez Benítez V., Hernández Ortega S., Toscano R., *Inorg. Chim. Acta.*, **2006**, *359*, 4007-4018
- <sup>27</sup> R.L., Huheey J.A. Keifer E.A. y Keifer. *Química Inorgánica. Principios, Estructura y Reactividad*. **1997**, *50*.
- <sup>28</sup>, Wulfsberg G.. *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*. **1987**.
- <sup>29</sup> Kaes, C., Katz, A. y Hosseini, M.W., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3553-3590.
- <sup>30</sup> Kwang Ha, *Acta Cryst.*, **2011**, *E67*, 1615.
- <sup>31</sup> Ashutosh Kumar Patidar\*, M. Jeyakandan, Ashok Kumar Mobiya, G. Selvam, *International J. Pharma. Tech. Res.*, **2011**, *3*, 386-392.
- <sup>32</sup> Granifo, Moises J. E. Vargas, Garland M., Baggio R., *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *305*, 143-150.
- <sup>33</sup> Mercury, Crystal Structure Visualisation Version Mercury 2.3, (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>).
- <sup>34</sup> DIAMOND, Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1c, CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany 2006. Brandenburg, K. (2006). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

---

*Cada día sabemos más y entendemos menos.*

*Albert Einstein*