



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DEL EFECTO DEL CAMBIO EN LA GEOMETRÍA (PLANO CUADRADO → TETRAÉDRICO) DEL CENTRO METÁLICO DEL BLOQUE DE CONSTRUCCIÓN [M(BIPY)(SR_F)₂] EN LAS INTERACCIONES NO COVALENTES PREDOMINANTES EN ESTADO SÓLIDO.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ ANDRÉS MARTÍNEZ TREJO



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

VOCAL: Profesor: José Manuel Méndez Stivalet

SECRETARIO: Profesor: David Morales Morales

1er. SUPLENTE: Profesor: Marco Flores Álamo

2° SUPLENTE: Profesora: Carmela Crisóstomo Lucas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 3, departamento de química inorgánica,

Instituto de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

David Morales Morales

SUPERVISOR TÉCNICO:

Juan Manuel Germán Acacio

SUSTENTANTE:

José Andrés Martínez Trejo

"Me sentí agradecido de poder responder rápidamente, y lo hice.

Dije que no sabía." Mark Twain

Agradecimientos:

Quiero agradecer a mis padres José Andrés Martínez Castellanos y Delia Regina Trejo Feria por todo su apoyo y cariño a largo de este camino, a mis hermanas Rosa Delia y Andrea Regina por aguantarme tanto.

Quiero agradecer en especial a mi abuela Rosa Feria viuda de Trejo por todo lo que ha aportado a mi vida, a mis abuelos que hoy no se encuentran aquí Hennar Trejo Granillo y Antonio Martínez Hernández y a todos mis tíos, tías y primos que siempre han estado apoyándome.

Le agradezco al Dr. David Morales Morales no solo por darme la oportunidad de integrarme a su grupo de investigación si no también por su confianza y amistad.

Al Dr. Juan Manuel Germán Acacio por su muy importante colaboración para poder llevar a término este proyecto, a la Dr. Reyna Reyes por sus importantes contribuciones a este trabajo.

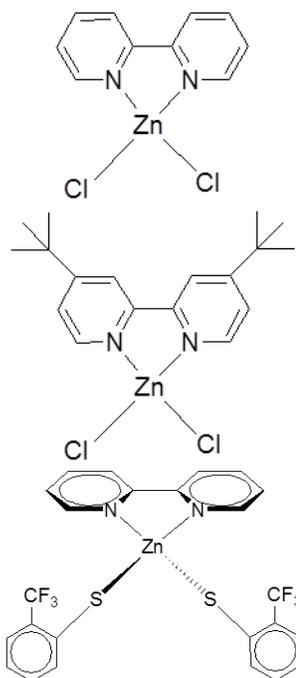
A todos los integrantes del laboratorio 3 Hugo, Luis (yoda), Jorge (george), Edgar, Marco (toluco), Chava, Fabi Ochoa, Fabiola E., Magda, Paty, Carmela y los que falten y a mis amigos y colegas Erick B., David (Big Show), Herzain, Diego (Maradona), Guillermo (chino), Bruno, Rafa (furby) etc.

A todos muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
• Hipótesis	5
• Objetivos	8
1 CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	10
1.1 Zinc	10
1.2 Ligantes Bpiridina	11
1.2.1 2,2' bpiridina	12
1.3 Tiofenolatos Fluorados	13
1.4 Química Supramolecular	18
1.4.1 Interacciones supramoleculares	19
1.5 Ingeniería de Cristales	33
2 CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS	37
2.1 Generalidades	38
2.2 Caracterización: Espectroscopia de RMN	41
2.2.1 RMN de ¹ H	41
2.2.2 RMN de ¹⁹ F	51
3 CAPÍTULO 3: ANÁLISIS DE RAYOS X	56
3.1 Análisis Estructural	56
3.2 Análisis de Molecular	59
3.3 Análisis de Supramolecular	65
4 CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	71
5 CAPÍTULO 5: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	74
5.1 Reactivos y Disolventes	74
5.2 Equipo	75
5.3 Síntesis de Compuestos	75

ÍNDICE DE COMPUESTOS



Ligante I: $Zn(bipy)Cl_2$

- Espectro de RMN de 1H
- Síntesis

45

76

Ligante II: $Zn(tert-bipy)Cl_2$

- Espectro de RMN de 1H
- Síntesis

46

76

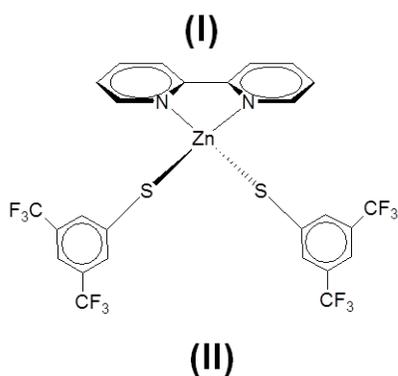
Compuesto I: $Zn(bipy)(SC_6H_4-2-CF_3)_2$

- Espectro de RMN de 1H
- Espectro de RMN de ^{19}F
- Síntesis

47

52

76



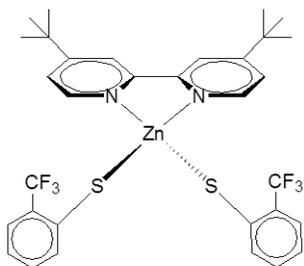
Compuesto II: $Zn[(bipy)(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2]$

- Espectro de RMN de 1H
- Espectro de RMN de ^{19}F
- Síntesis

48

53

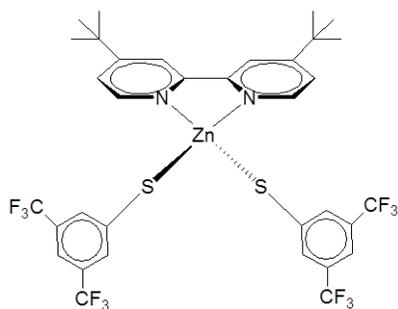
77



Compuesto III: $Zn[(tert-bipy)(SC_6H_4-2-CF_3)_2]$

- Espectro de RMN de 1H **49**
- Espectro de RMN de ^{19}F **54**
- Síntesis **77**

(III)



Compuesto IV: $Zn[(tert-bipy)(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2]$

- Espectro de RMN de 1H **50**
- Espectro de RMN de ^{19}F **55**
- Síntesis **78**

(IV)

ABREVIATURAS

Å	Ángstrom
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
adpp	ángulo de desplazamiento perpendicular-plano
bcp	bond critical point (punto critico de enlace)
bipy	Bipiridina
CDCL ₃	Cloroformo Deuterado
dcc	distancia centroide-centroide
ddcc	distancia desplazamiento cara-cara
DMSO	Dimetil Sulfóxido
dpp	distancia plano-plano
g	Gramos
Hz	Hertz
kJ	kilo Joule
mmol	Milimol
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear

INTRODUCCIÓN

En los últimos años el entendimiento de las interacciones no covalentes ha sido una constante en el área de la Ingeniería de Cristales. En la naturaleza existen una amplia gama de interacciones moleculares de diversas energías y direccionalidades, pudiéndose nombrar; covalentes, iónicas, coordinativas, enlace de hidrógeno, interacciones π - π , etc. Dentro de estas interacciones, a la Ingeniería de Cristales le interesa el estudio y potencial utilización de alguna de estas interacciones para la construcción de arreglos moleculares de diversas dimensiones 1D, 2D o 3D en el estado sólido.

El término "ingeniería de cristales" fue presentado por Schmidt en el contexto del estudio de la fotodimerización en el estado sólido de ácido cinámico [1]. La idea original consiste en el diseño de cristales en los que las moléculas orgánicas pueden adoptar una orientación relativa y adecuada dentro de las reacciones fotoquímicas. Desde entonces el campo se ha desarrollado ampliamente y en la actualidad abarca todas las ramas de la química, involucrando compuestos orgánicos e inorgánicos y más recientemente compuestos organometálicos [1].

Sin embargo, el uso de la palabra 'ingeniería' sigue causando cierta confusión y es aceptada con recelo por algunos químicos estructurales. La

ingeniería de cristales moderna consiste en estrategias racionales para la construcción de cristales para un propósito en particular, es decir, hacer cristales con características y propiedades deseadas.

Claramente hay una diferencia metodológica y energética si la síntesis del cristal implica solamente interacciones covalentes o no covalentes .

Desde los inicios de la Ingeniería de Cristales ha existido una predilección en el aprovechamiento de interacciones no covalentes tales como: enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno, debido probablemente a que son relativamente fuertes y altamente direccionales (enlace de coordinación (50-200 kJ/mol) y enlace de hidrógeno (4-120 kJ/mol) [1]). Sin embargo, poca atención se ha puesto en otras interacciones menos energéticas y poco direccionales; por ejemplo, interacciones dipolo-dipolo (5-50 kJ/mol), interacciones catión- π (5-80 kJ/mol), interacciones π - π , etc [1] que dentro de determinados procesos químicos y biológicos pueden jugar un papel importante. El enlace de hidrógeno puede ser definido como D-H...A, donde D-H es denominado el donador y A es llamado el aceptor (donador de protón y aceptor de protón respectivamente). La formación de este enlace está determinado por un balance sutil de contribuciones de fuerzas “atractivas” y “repulsivas” que definirán de que forma se aproxima el átomo H al aceptor A. Es por esto que el enlace de hidrógeno puede ser considerado direccional, ya que de una u otra forma H debe apuntar hacia el átomo A [2]. Por otro lado, la estabilidad de las interacciones π - π , también está determinada por un

balance de fuerzas “atractivas” y “repulsivas”, pero en este caso la forma en que se empaquetan dos fragmentos moleculares aromáticos puede ser de “cara-cara” o “borde-cara”, como se presenta en la figura 1, de ésta manera las interacciones π , se pueden considerar no direccionales al tener al menos dos modos de acomodo [2].

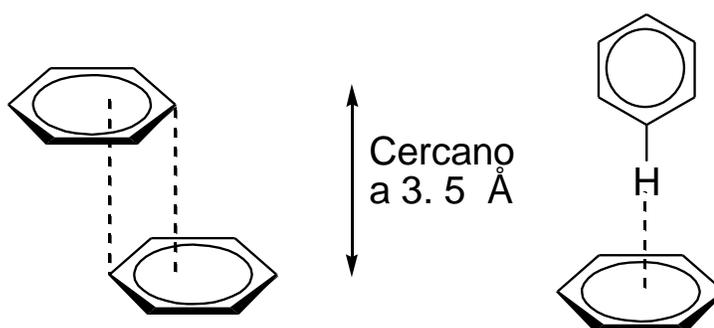


Figura 1. Tipos de apilamiento π - π .

Desde el punto de vista de la predictibilidad de la Ingeniería de Cristales, utilizar bloques de construcción que contengan un sitio de reconocimiento, por ejemplo un ácido carboxílico, puede garantizar que los bloques de construcción se propaguen en una dirección en el estado sólido mediante el enlace de hidrógeno homomérico¹ $-\text{COOH}\cdots\text{HOOC}-$, a no ser por supuesto, que exista una interacción más fuerte que impida la formación de este arreglo. Por otro lado si se tienen bloques de construcción que contengan fragmentos aromáticos en el sitio de reconocimiento, ¿se puede garantizar la formación de un arreglo cara-cara sobre uno borde-cara?, esta puede resultar una pregunta difícil de contestar, ya que como se ha mencionado con anterioridad, las interacciones π no son direccionales.

Así, el presente trabajo se enfoca en dar una respuesta la siguiente pregunta: ¿es posible promover la formación de interacciones π - π mediante la selección adecuada de bloques de construcción adecuadas evitando la formación de interacciones π - π "borde-cara"?

1. Enlace homomérico. Enlace de hidrogeno complementario. Germán Acacio Juan Manuel, Tesis Doctoral, 2009.

HIPÓTESIS

Previamente en el grupo de investigación se ha trabajado con complejos metálicos de platino del tipo $[Pt(bipy)(SR_F)_2]$, donde se ha demostrado la promoción de interacciones $\pi_F-\pi_F$ (denominaremos π_F , como sistemas aromáticos fluorados) entre los anillos aromáticos fluorados de bencenotiolatos (tetrafluorados y pentafluorados) [3]. Esto debido a dos razones; (a) en el sistema no hay interacciones más fuertes que puedan competir con la interacción $\pi_F-\pi_F$, por ejemplo enlace de hidrógeno moderado o fuerte y (b) las interacciones “cara-cara” $\pi_F-\pi_F$ intermoleculares se pueden promover debido al efecto electro-atractor de los átomos de flúor en los anillos tiolato disminuyendo la densidad electrónica de la nube π , lo que aminora las repulsiones electrostáticas, como se muestra en la figura 2.

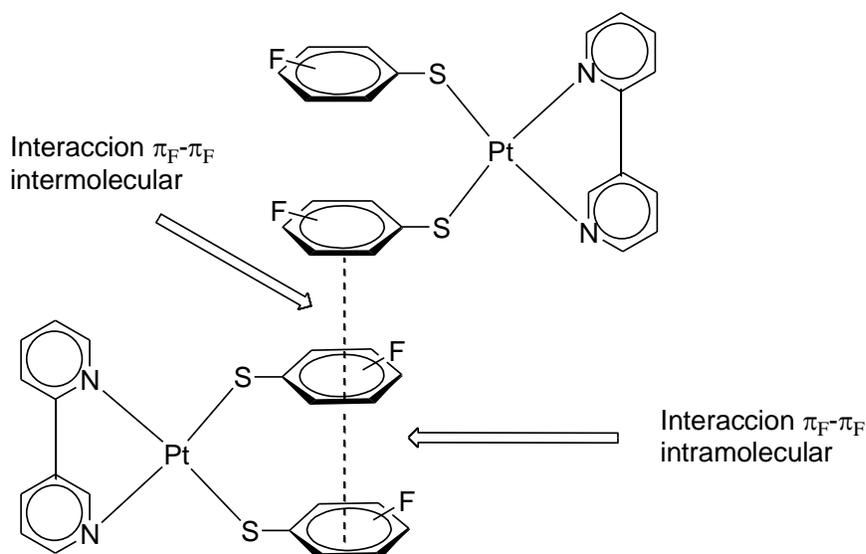


Figura 2. Promoción de las interacciones $\pi_F-\pi_F$ en sistemas $[Pt(bipy)(SR_F)_2]$

La premisa de este trabajo fue la siguiente; utilizando un metal que garantice la formación de complejos plano cuadrado, en este caso Pt(II), se utiliza como bloque de construcción un complejo de platino que contenga un ligante quelatante, 2,2'-bipiridina, que bloquee dos posiciones de coordinación de forma *cis*, dejando otras dos posiciones libres que pueden ser ocupadas por ligantes aniónicos monodentados como fluoro-bencentiolatos, donde se varía el contenido de átomos de flúor dentro del anillo, lo que permite modular la densidad electrónica de estos ligantes. El uso de los tiolatos $^-\text{SC}_6\text{F}_4\text{-4-H}$ y $^-\text{SC}_6\text{F}_5$ fue suficiente para promover las interacciones intra e intermoleculares $\pi_{\text{F}}-\pi_{\text{F}}$, figura 2.

Anteriormente dentro del grupo de investigación se demostró que el cambio en la geometría del ión metálico de plano cuadrado (Pt(II)) a tetraédrico (Zn(II))[4], no influye para que se sigan manteniendo las interacciones $\pi_{\text{F}}-\pi_{\text{F}}$, mientras se module el efecto electrónico ya que solo funciona bien con F_4 y no para F_5 , al parecer las propiedades electrostáticas son determinantes [4], ahora en este trabajo se intenta demostrar cual es el factor que influye mas para que el bloque de construcción sea lo suficientemente adecuado para soportar estos cambios.

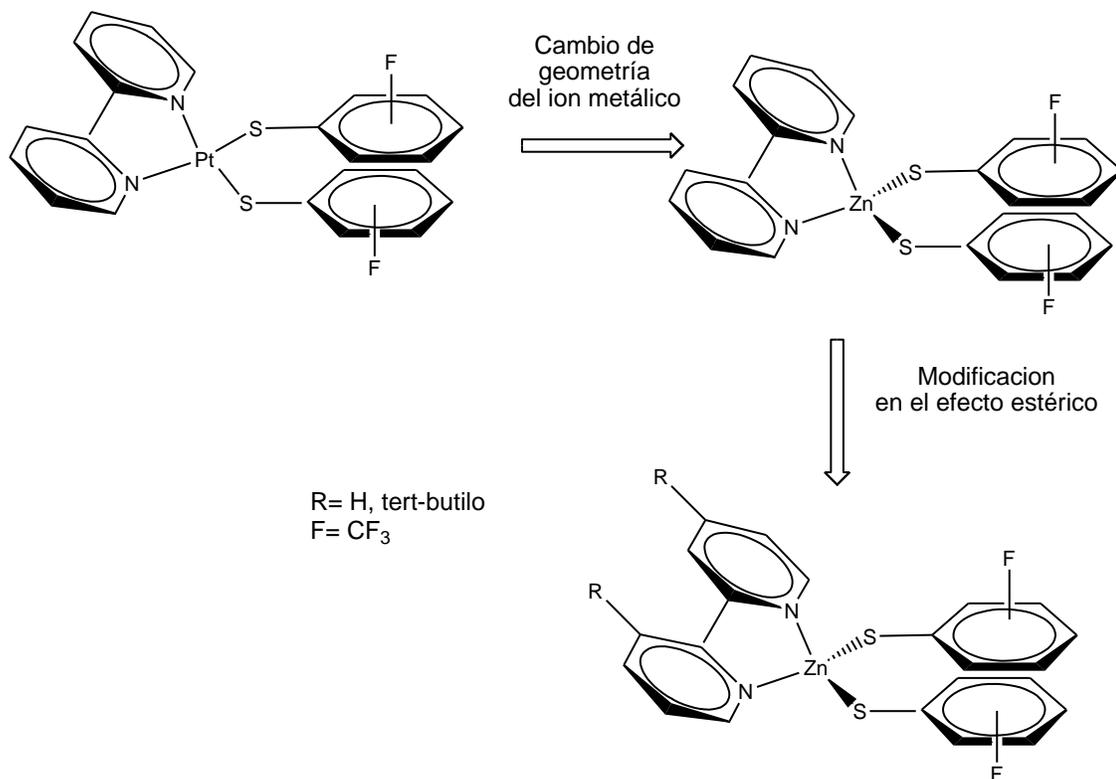


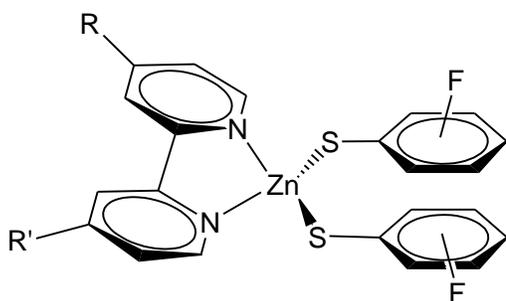
Figura 3. Modificaciones al bloque de construcción

Por lo tanto la premisa de este trabajo es identificar que modificación al bloque de construcción original donde los sustituyentes fluorados se cambiaron de F₄ por CF₃ y se agregó un sustituyente voluminoso (tert-butilo) influye más para promover las interacciones π_F - π_F . Es decir, si esto ocurre por efectos electrónicos o debido a efectos estéricos.

OBJETIVOS

Los objetivos de la presente tesis son los siguientes:

- 1) Sintetizar compuestos del tipo $[Zn(bipy)(SR_F)_2]$ y caracterizarlos por diversas técnicas tales como: análisis elemental, Resonancia Magnética Nuclear de 1H y ^{19}F y difracción de rayos X de monocristal.



Compesto:

I: R= H; $SR_F = SC_6H_4-2-CF_3$

II: R= H; $SR_F = SC_6H_3-3,5-CF_3$

III: R= Tert-butilo; $SR_F = SC_6H_4-2-CF_3$

IV: R= Tert-butilo; $SR_F = SC_6H_3-3,5-CF_3$

- 2) Evaluar mediante análisis cristalográfico las estructuras cristalinas obtenidas y analizar si el bloque de construcción $[Zn(bipy)(SR_F)_2]$ puede promover las interacciones $\pi_F-\pi_F$ esperadas y probar que los apilamientos predominan debido a efectos electrónicos y no al impedimento estérico.

REFERENCIAS:

[1] Steed W., Atwood J.L., *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Great Britain, **2000**, Cap. 1.

[2] Jeffrey G. A, *An Introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, United States of America, **1997**, Cap. 1.

[3] (a) Corona-Rodríguez M., Hernández-Ortega S., Valdés-Martínez J., Morales-Morales D., *Supramol. Chem.*, **2007**, 19, 579-585; (b) Corona Rodríguez Marco César, Tesis de Licenciatura, *Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de compuestos tipo [(2,2'Bipiridina)Platino (II)] con Ligantes Tiolato Monodentado*, Facultad de Química, UNAM, México, **2009**.

[4] Moreno Granados Ramón Israel, Tesis de Licenciatura, *Síntesis y caracterización de compuestos de [Zn(bpy) (SAr_F)₂](SAr_F=SC₆F₄-4-H, SC₆F₄-4-H, SC₆F₅) :su uso como catalizadores en la reacción domino Knoevenagel/Michael de aldehídos aromáticos con dimedona* , Facultad de Química, UNAM, México, **2013**.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES.

1.1 ZINC [1]

El zinc (Zn) es un elemento químico con un número atómico 30 y tiene un peso atómico de 65.37 g/mol. Es un metal blanco y lustroso pero empañable. Se encuentra generalmente en la esfalerita ($[\text{ZnFe}]_2\text{S}$). El zinc es buen conductor del calor y la electricidad.

El Zn no se considera como un elemento de transición porque únicamente forma compuestos en los que la capa *d* está llena. El Zn es más electronegativo que los demás elementos vecinos en los grupos 10 y 11. Sin embargo, es parecido a los elementos del grupo *d* por su capacidad para formar compuestos de coordinación en especial con el amoníaco, aminas, iones halogenuro y cianuro.

El Zn presenta comúnmente números de coordinación 4, 5 y 6 en sus complejos, siendo el más común el número de coordinación 5.

El Zn reacciona fácilmente con ácidos no oxidantes, liberando hidrógeno molecular e iones divalentes; también se disuelve en bases fuertes debido a su capacidad de producir iones zincato $[\text{ZnO}_2]^{2-}$

En presencia de halogenuros el zinc forma aniones complejos en solución acuosa, los complejos $[\text{ZnX}_4]^{2-}$ los cuales se pueden aislar como sales de cationes grandes. El Zn tiende a formar enlaces mas fuertes con el F^- y el O^{2-} [1].

1.2 LIGANTES BIPIRIDINA [2]

Las bipyridinas son una familia de compuestos químicos con fórmula $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$, que se forman mediante el acoplamiento de dos anillos de piridina. Existen 6 isómeros estructurales pero dos isómeros son los más comúnmente usados en Química de Coordinación y Química Organometálica: la 2,2'-bipyridina (2,2'-bipy) es un ligante popular en la Química de Coordinación y la 4,4'-bipyridina (4,4'-bipy) es un precursor para herbicidas (ver figura 1). Las bipyridinas son sólidos incoloros que son solubles en disolventes orgánicos y ligeramente solubles en agua [2].

Son fuertes aceptores π que se comportan como típicos ligantes bidentados quelatantes coordinando el metal a través de los átomos de nitrógeno. Se caracterizan por su tendencia de formar anillos quelato de cinco miembros, generalmente planos y muy estables, así como por la posibilidad de formar complejos metálicos en un amplio intervalo de estados de oxidación [2]. Como consecuencia de la naturaleza poco flexible de este tipo de ligandos los efectos

estéricos son generalmente fuertes, conduciendo a geometrías poco comunes al coordinarse con iones metálicos [2].

Por otra parte la presencia de anillos aromáticos posibilita la formación de estructuras supramoleculares mediante el establecimiento de interacciones no covalentes de apilamiento π - π . Este tipo de interacciones son ligeramente direccionales y más débiles que los enlaces de hidrógeno, pudiendo aumentar la estabilidad de los complejos metálicos tanto en disolución como en estado sólido [2].

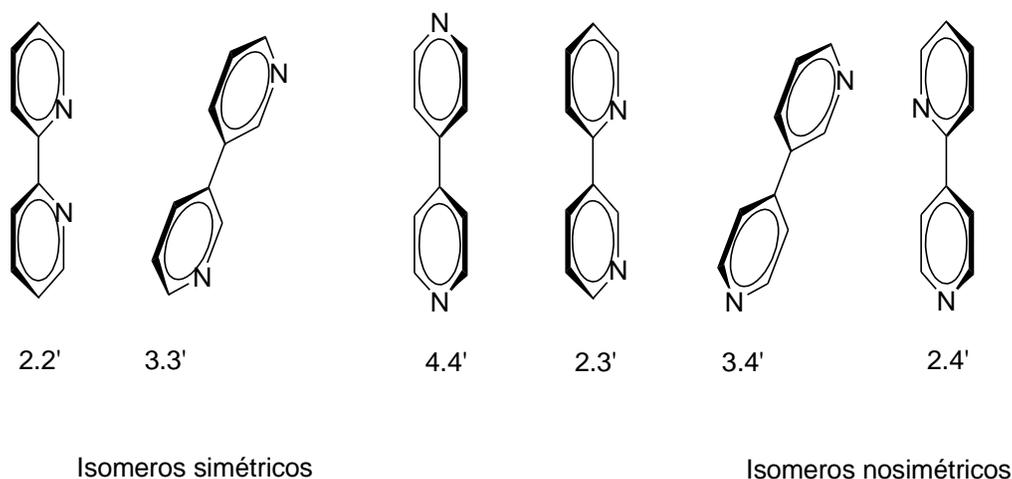


Figura 1. Isómeros de Bipiridina.

1.2.1 2,2'-BIPIRIDINA [2]

Los ligantes 2,2'-bipiridina pertenecen a un numeroso grupo de agentes quelatantes, en los qué, dos o más ligandos heterocíclicos están unidos, a través de un enlace simple (ver figura 2).



Figura 2. 2,2'-Bipiridina.

El ligante 2,2'-bipiridina ha sido ampliamente utilizado como agente quelatante frente a metales, debido entre otros motivos, a que le confiere gran estabilidad redox al complejo metálico que forman.

A diferencia de otros ligantes éste es un compuesto neutro, formando así complejos cargados con cationes metálicos, propiedad que ha sido explotada para la síntesis de complejos metal-bipiridina [2].

1.3 TIOFENOLATOS FLUORADOS [3,4,5,6]

Los tiolatos SR^- son ligantes aniónicos que se caracterizan por tener una gran afinidad a iones metálicos gracias al poder donador del azufre. Estos se pueden coordinar de dos formas ya sea de forma terminal o puente, esta última hasta con 2 ó 3 centros metálicos. Su reactividad está regulada dependiendo de las características electrónicas del sustituyente R, así que entre mayor sea la electronegatividad de los sustituyentes contenidos en R, el azufre tendrá una menor tendencia a unirse a más de un centro metálico por efecto inductivo ya que por los efectos electroattractores le retira densidad electrónica al azufre haciendo que su poder donador disminuya [3].

Otra característica de los tiolatos fluorados es su gran similitud en términos de reactividad química con la de algunos halógenos y por esta razón se les considera como pseudo-halógenos [3,4].

Por otro lado, en la última década los compuestos fluorados han ganado mucha importancia en las ciencias. Hoy en día su uso se encuentra prácticamente en cualquier actividad humana desde el tomar agua hasta la elaboración de medicinas [4].

El Flúor presenta el valor más alto de electronegatividad de acuerdo a la escala de Pauling. Como resultado de una fuerte polarización el enlace C-F tiene la fuerza de enlace mas alta ($\sim 480 \text{ kJ mol}^{-1}$) en comparación a otros enlaces carbono-halógeno. Por otra parte, el efecto inductivo negativo y los efectos mesoméricos positivos del enlace C-F tienen influencia en factores no sólo de reactividad si no también en las interacciones intra e intermoleculares de los compuestos organofluorados; un ejemplo de esto es la distribución de densidad electrónica en especies aromáticas donde se muestra la influencia del intercambio de un hidrogeno por un átomo de flúor en la reactividad de los sistemas fenilo. Un sistema aromático no fluorado muestra una típica nube π mientras un sistema perfluorado muestra una distribución de densidad electrónica inversa, dando lugar a un anillo con densidad electrónica positiva, ver figura 3 [4].

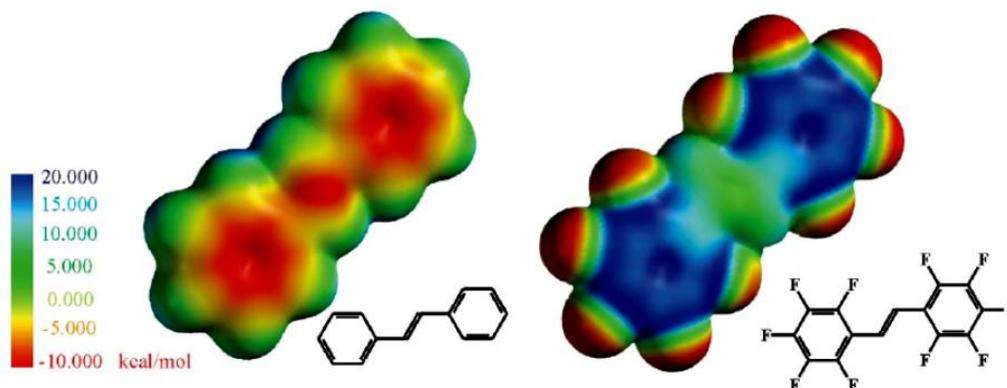


Figura 3. Distribución de la densidad electrónica del estilbena y el decafluorestilbena

El Flúor está “predestinado” a formar una fuerte interacción con el hidrógeno, de hecho el F^- es uno de los mejores aceptores dentro de un enlace de hidrógeno; en contraste con el grupo C-F, el cual difícilmente formará un enlace de hidrógeno dando lugar únicamente interacciones débiles comparadas con los típicos aceptores de enlace de hidrógeno como el N o el O. Dunitz y Taylor sugieren que la razón de esta conducta estructural se encuentra en las diferentes energías de los orbitales competidores que pueden ser influenciadas por la deslocalización del electrón en las moléculas [4].

Los ángulos de las interacciones C-H...F están en el intervalo de 70° a 180° , esos intervalos tan amplios sugieren interacciones débiles pero el efecto cooperativo de éstas interacciones contribuye a la estructura y propiedades de los compuestos organofluorados. Thalladi y colaboradores [4] han analizado la estructura de diferentes sistemas aromáticos sustituidos con fluor mostrando motivos supramoleculares que son similares a los ya conocidos sintones² de C-H-

-O y C-H---N. Demostrando que las distancias en las interacciones C-H---F decrecen sistemáticamente cuando se incrementa la acidez del grupo C-H.

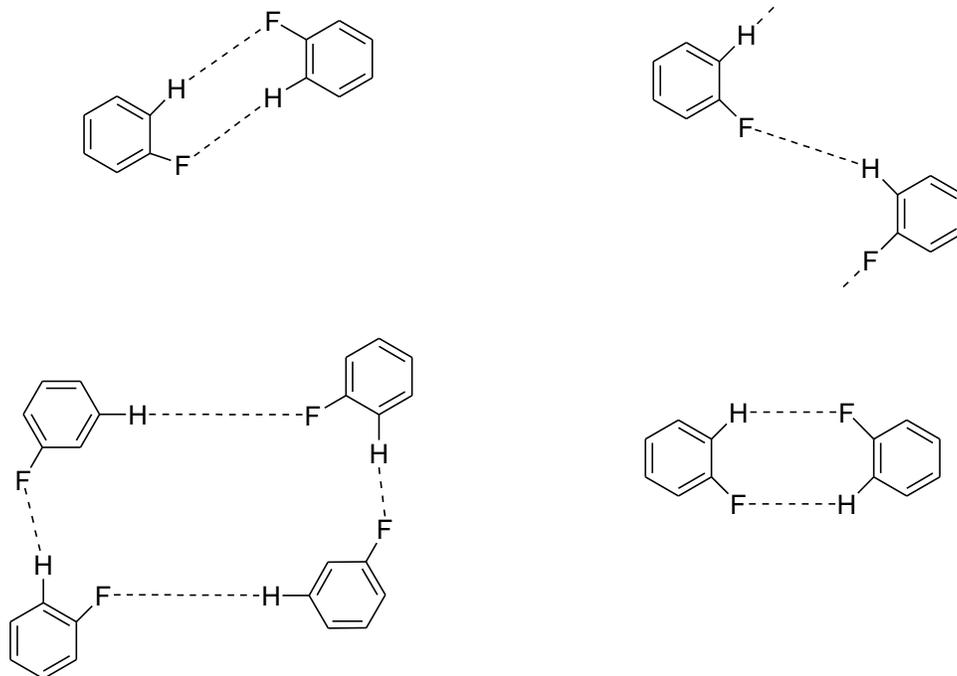


Figura 4. Sintones² observados en los diferentes fluorobencenos

Una comparación en las energías calculadas de las interacciones F---H que involucra un fragmento alifático y enlace flúor arilo indica que el enlace alifático flúor es mejor donador, la razón de esta conducta se puede observar en la conjugación de los pares solitarios del flúor con los orbitales π así la capacidad para participar en un enlace de hidrógeno decrece.

2. Sintón: término que se usa para describir componentes básicos que son comunes en muchas de las estructuras supramoleculares y por lo tanto se pueden utilizar para ordenar grupos específicos en el estado sólido. Desiraju G. R, *Angew. Chem. Int.Ed.*, **1995**, 34, 2311-2327

La Química de Coordinación que utiliza ligantes tiolatos fluorados es un área que ha ganado mucha atención, debido a que los compuestos fluoroazufrados se les asocia con muchos procesos catalíticos. Se han identificado intermediarios activos en reacciones que involucran tiolatos fluorados utilizados en procesos de desulfuración [5]. Además otra propiedad interesante de los tiolatos fluorados es su capacidad para estabilizar geometrías inusuales, estados de oxidación poco usuales y presentar interacciones intra- o inter moleculares [5]. Otra ventaja que presentan los ligantes tiofenolatos fluorados, es que pueden ser modificados fácilmente, tanto electrónicamente como estéricamente. Electrónicamente, se puede variar la posición de los sustituyentes dentro del anillo. Estéricamente se puede variar la naturaleza, tamaño y forma de los sustituyentes contenidos en el anillo aromático. Se ha demostrado que, en función de la basicidad de R, los tiolatos pueden estabilizar monómeros, dímeros, así como compuestos poliméricos. Las especies metálicas homo y hetero-nucleares díméricas se forman por puentes de átomos de azufre usando ligantes tiolato con grupos donadores. Los tiolatos fluorados también permiten la formación de centros metálicos insaturados a través de interacciones intermoleculares metal-ligante, que dan lugar a enlaces C-F...M (carbono - flúor metal), y un amplio intervalo de comportamientos dinámicos [5].

Los complejos de metales de transición coordinados con grupos SR^- se caracterizan por su tendencia a formar unidades oligo- y poliméricas, esto además de verse influenciado por el centro metálico y por los efectos estéricos, depende mucho de la electronegatividad del grupo R, que altera las características

donadoras del átomo de azufre. De tal manera que una estrategia para evitar la formación de unidades poliméricas en estos complejos es incluir sustituyentes parcial o totalmente fluorados [6].

1.4 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

La Química Supramolecular se ha definido como “la química más allá de la molécula” y se basa en el uso de interacciones no covalentes donde una especie se mantiene unida por estas interacciones no covalentes entre dos o más moléculas o iones. El término “no covalente” incluye tanto fuerzas atractivas como repulsivas [9,10]. La Química Supramolecular surge en los años 60 con los trabajos de los norteamericanos Pedersen y Cram, y del francés Lehn. Estos tres científicos recibieron en 1987 el Premio Nobel de Química, por el desarrollo de la Química Supramolecular como un nuevo campo de la química [7,8].

El estudio de la Química Supramolecular nos permite describir la química de construcción de bloques inter-moleculares donde estos bloques se mantienen unidos por interacciones moleculares de carácter reversible, para formar un agregado supramolecular. Estas interacciones o enlaces intermoleculares son interacciones de tipo electrostático y enlace de hidrógeno. La energía que involucra la formación de un puente de hidrógeno es de sólo unos 10–30 kJ/mol [7]. Las interacciones electrostáticas generalmente pueden llegar a duplicar

esos valores energéticos. Esas magnitudes son muy pequeñas si se comparan con las energías de los enlaces covalentes que pueden formar entre sí dos átomos de carbono [7]. Sin embargo, cuando estas interacciones débiles son usadas de manera cooperativa pueden estabilizar un complejo supramolecular.

1.4.1 INTERACCIONES SUPRAMOLECULARES

Dentro de la naturaleza existe una amplia gama de interacciones, entre otras las que se pueden observar en la siguiente tabla.

Tabla 1. Listado de interacciones no covalentes, y la energía de enlace promedio [7].

Interacción	Energía de enlace (kJ/mol)
Ion-ion	200-300
Ion-dipolo	50-200
Dipolo-dipolo	5-50
Enlace de hidrógeno	4-120
Catión- π	5-80
π - π	0-50
Van de Waals	< 5 kJ/mol pero varia dependiendo del área de la superficie

Interacciones ión-dipolo (50-200 kJ/mol)

La interacción ión-dipolo es una fuerza intermolecular que se da cuando los iones de una sustancia interactúan con los dipolos de una molécula covalente polar.

En la interacción ión-dipolo, el catión establece una atracción electrostática con el dipolo negativo, mientras que el anión es atraído electrostáticamente hacia el dipolo positivo [7].

El clásico ejemplo de la interacción ión-dipolo es la disolución acuosa de cloruro de sodio (NaCl). Esta sal presenta un carácter iónico, y cuando es disuelta, se disocia completamente en cationes Na^+ y aniones Cl^- .

En la molécula de agua, el átomo de oxígeno tiene mayor electronegatividad que el de hidrógeno, por lo tanto existe un dipolo negativo en torno al oxígeno, y un dipolo positivo en torno al átomo de hidrógeno. Lo que provoca que los cationes Na^+ establezcan una atracción electrostática con el dipolo negativo del átomo de oxígeno, y los aniones Cl^- establezcan una interacción atractiva con el dipolo positivo del hidrógeno.

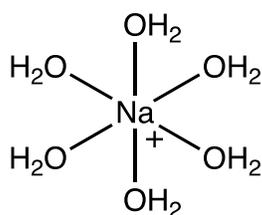


Figura 5. Ejemplo de interacciones ion-dipolo en la molécula del agua.

En las estructuras supramoleculares de metales alcalinos con éteres macrocíclicos llamados éteres corona los átomos de oxígeno desempeñan el mismo papel que en el caso de las moléculas de agua, ya que en ambos casos los pares electrónicos del oxígeno son atraídos por la carga positiva del catión [7,8], ver figura 6.

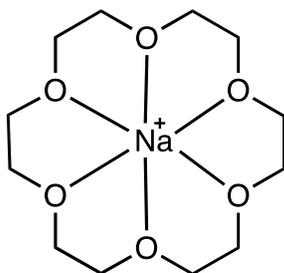


Figura 6. Ejemplo de interacciones ión-dipolo

Interacciones Dipolo-Dipolo (5-50 kJ/mol)

La interacción dipolo-dipolo es la observada entre un dipolo positivo de una molécula polar con el dipolo negativo de otra. En los enlaces covalentes polares, el átomo con mayor electronegatividad atrae los electrones hacia sí, formándose un dipolo negativo en torno al mismo. En el átomo con menor electronegatividad, el dipolo formado es de carga positiva, ya que cede parcialmente sus electrones. Las interacciones dipolo-dipolo son de naturaleza electrostática, por lo tanto se pueden describir en términos de la ley de Coulomb. La energía de interacción dipolo - dipolo es mayor cuanto mayor es el momento dipolar de las moléculas [7,9].

Cuando se aproximan dos moléculas polares, la zona positiva de una de ellas y la zona negativa de la otra tenderán a acercarse, es decir, que las atracciones electrostáticas entre dipolos de carga contraria de diferentes moléculas forman las interacciones dipolo-dipolo. Un ejemplo de estas interacciones son las interacciones dipolo-dipolo en un carbonilo [9] ver figura 7.

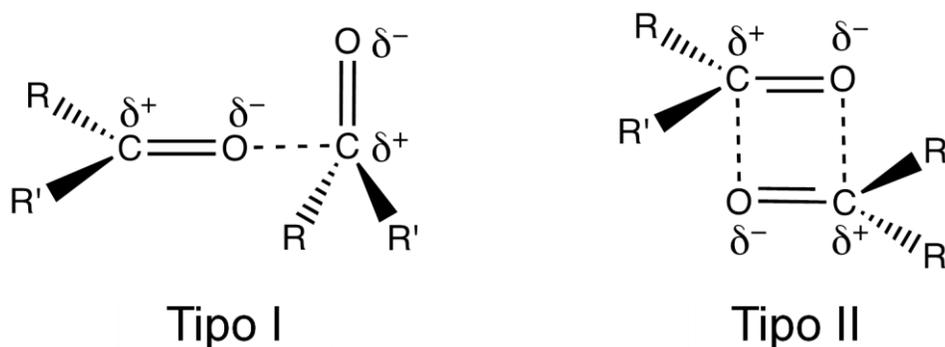


Figura 7. Interacciones dipolo-dipolo en sistemas carbonílicos

Enlace de Hidrógeno (4-120 kJ/mol)

El enlace de hidrógeno es una de las más importantes interacciones no covalentes en el estudio de la Química Supramolecular, debido a su fuerza y alto grado de direccionalidad la cual representa un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre un donador de protones (D-H) y un receptor de protones (A). La formación de este enlace está determinado por un sutil balance de contribuciones de fuerzas “atractivas” y “repulsivas” que definirán de que forma se aproxima el átomo H al aceptor A, por eso se denomina que el enlace de hidrógeno puede ser

considerado direccional porque de una u otra forma H debe apuntar hacia el átomo A [7,10].

Se establece que existe un enlace de hidrógeno cuando un átomo de hidrógeno está enlazado a otros dos o más átomos. Los enlaces de hidrógeno son interacciones intermoleculares que se producen en compuestos que contienen un hidrógeno unido a un elemento electronegativo, tal como flúor, oxígeno o nitrógeno. Los conceptos modernos del enlace de hidrógeno consideran que implicaciones tanto geométricas como energéticas son importantes para definirlo.

Las geometrías que puede adoptar un enlace de hidrogeno (figura 8) se llaman interacciones de enlace de hidrógeno primarias, donde la interacción es directa entre el grupo donador y el grupo aceptor. También existen interacciones secundarias que se presentan con los grupos vecinos. Las cargas parciales de los átomos adyacentes pueden aumentar la fuerza de unión en virtud de la atracción entre cargas opuestas o disminuir la afinidad debido a la repulsión entre cargas iguales [10].

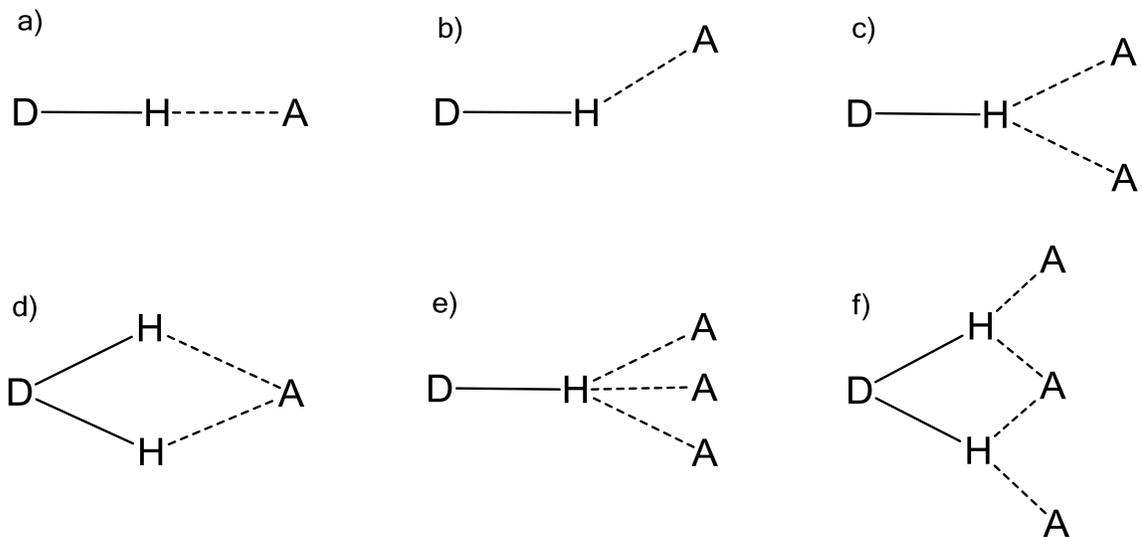


Figura 8. Tipos de geometrías que adopta el enlace de hidrógeno: a) lineal, b) doblado, c) donante bifurcada, d) aceptor bifurcada, e) trifurcada, f) bifurcada tres centros.

La geometría de un enlace de hidrógeno y el tipo de donador y aceptor de los grupos determinan la fuerza y naturaleza de la interacción.

Jeffrey clasificó a los enlaces de hidrógeno en fuertes, moderados y débiles como se muestra en la Tabla 2 [11].

Tabla 2. Algunas propiedades de los enlaces de hidrógeno: fuerte, moderado y débil [7, 10].

Interacción/propiedades	Fuerte	Moderada	Débil
D-H...A	Fuertemente covalente	Fuertemente electrostática	Electrostática
Energía de enlace (kJ/mol)	60-120	16-60	< 12
Longitud de enlace (Å)			
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulos de enlace (°)	175-180	130-180	90-150

Hay algunas discrepancias con algunos autores para establecer los límites de la clasificación de los mismos. Desiraju y Steiner proponen una clasificación de los enlaces de hidrógeno en muy fuerte, fuerte o débil, según su contribución a la estructura o empaquetamiento cristalino [12]. Por lo tanto el enlace considerado moderado para Jeffrey es fuerte para estos dos autores por su contribución al empaquetamiento a la estructura supramolecular del cristal.

Para Desiraju y Steiner los enlaces de hidrógeno muy fuertes están formados frecuentemente entre un ácido y su base conjugada, $D-H\cdots A^-$, o entre una base y su ácido conjugado $D^+-H\cdots A$. Esta característica distintiva marca su carácter covalente, por tal motivo las distancias D-H y H...A son comparables, y por lo tanto son estudiados por métodos que son utilizados para enlaces covalentes [12].

Todos los enlaces de hidrógeno son electrostáticos, pero en especial en los enlaces fuertes este efecto es dominante. Los enlaces de hidrógeno débiles, son electrostáticos en carácter, pero esta característica se ve modificada por los términos dispersivos y de transferencia de carga que dependen sustancialmente de la naturaleza de los grupos donadores y aceptores [12].

Interacciones π - π (0-50 kJ/mol)

Las interacciones entre sistemas π pueden estar involucradas en procesos de auto ensamblaje de moléculas y también participan en procesos de reconocimiento molecular cuando se forman estructuras moleculares de gran peso molecular a partir de otras estructuras más pequeñas que poseen fragmentos aromáticos [13]. De esta forma, a partir de moléculas relativamente pequeñas se forman sistemas biológicos de gran tamaño, por ejemplo este tipo de interacciones se encuentran comúnmente en la molécula del ADN porque tienen un papel estabilizador importante a través de las interacciones de los pares de bases púricas y pirimídicas. También se ven involucrados en sistemas de intercalación de moléculas en las ranuras del ADN y en el reconocimiento biológico [14].

En un arreglo espacial entre dos anillos aromáticos se pueden distinguir dos arreglos estructurales: las interacciones π - π , donde nos encontramos con otros dos tipos de arreglos; alineamiento facial total o cara- cara (“stacking face-to-face”) y desfaseamiento paralelo (ver figura 9), y por otro lado tenemos las interacciones

del tipo π -catión que tiene un estructura borde- cara en forma de T (“T-shaped”)
[15].

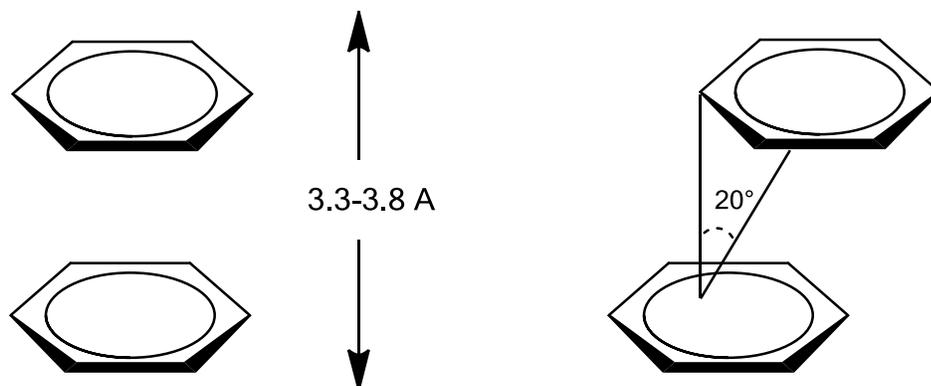


Figura 9. Tipos de arreglos π - π : “cara-cara” y desfasamiento paralelo.

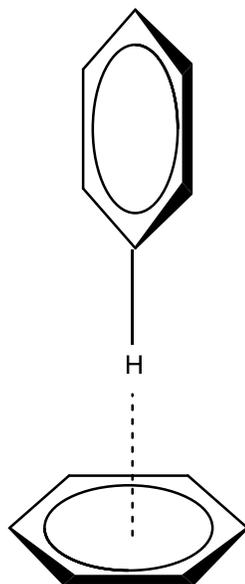


Figura 10 . Arreglo del tipo “borde-cara” o “T-shaped”.

Las interacciones del tipo borde-cara se forman por la interacción de un átomo de hidrógeno de un anillo aromático con la nube π de otro anillo vecino (figura 10).

Normalmente se usa el término de “interacción π - π ” para apilamiento de grupos aromáticos con los planos moleculares prácticamente paralelos separados por distancias entre planos entre 3.3 Å y 3.8 Å, donde 3.3 Å es la distancia máxima plano-plano y 3.8 Å es la distancia máxima centroide-centroide [15].

Podemos observar en las figuras 11,12 y 13 la interacción atractiva entre los átomos de hidrógeno cargados positivamente y los electrones π , donde la situación más estable es la de “borde-cara”, responsable de la estructura cristalina del benceno [15].

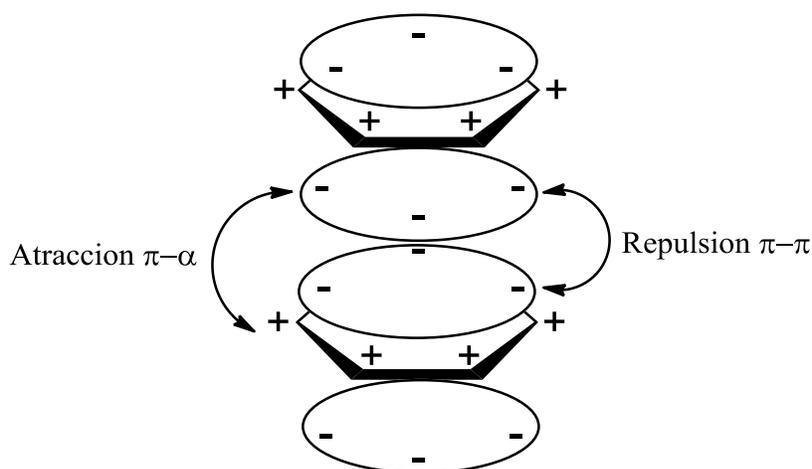


Figura 11. Alineamiento “cara-cara”

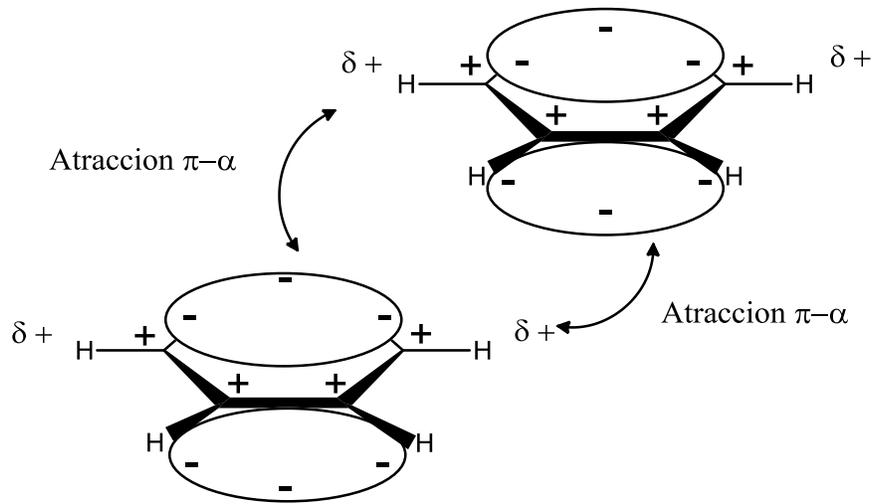


Figura 12. Desfasamiento paralelo

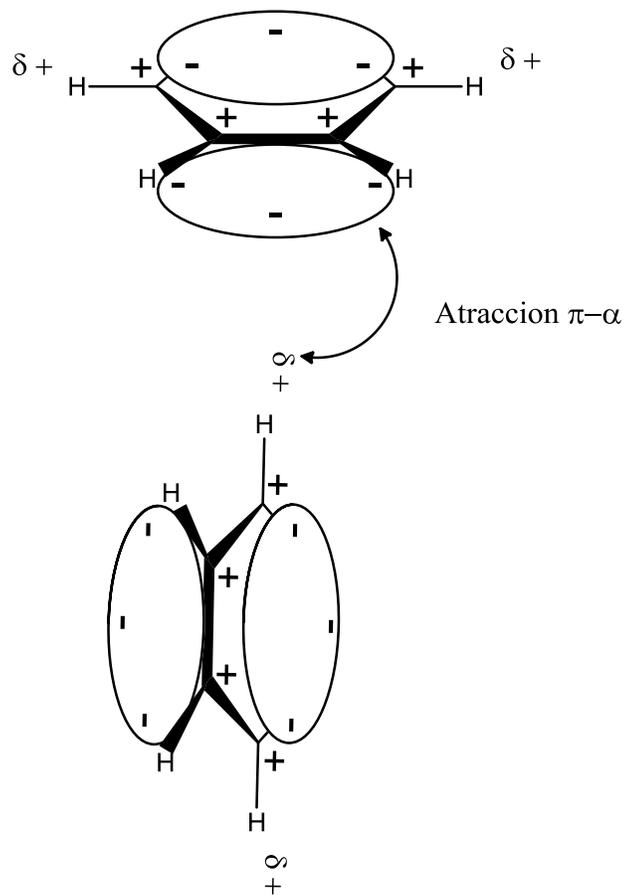


Figura 13. Alineamiento borde-cara

De esta forma podemos ver que el dímero de benceno presenta dos estructuras isoenergéticas la de “borde-cara” y la de desfasamiento paralelo. Sin embargo, para sistemas π extensos o polarizados con sustituyentes o heteroátomos, se producen cambios en la polarización y hace que sea cada vez más favorable el apilamiento.

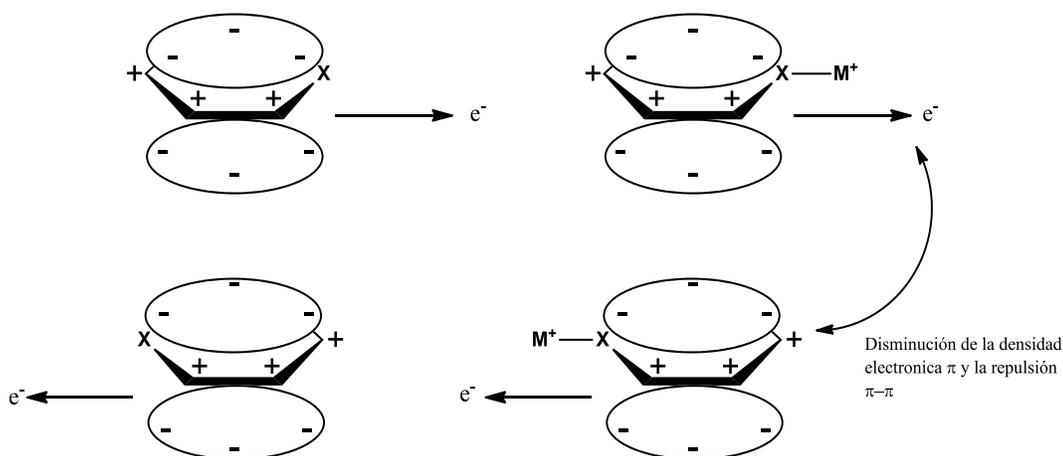


Figura 14. Polarización con grupos electroattractores

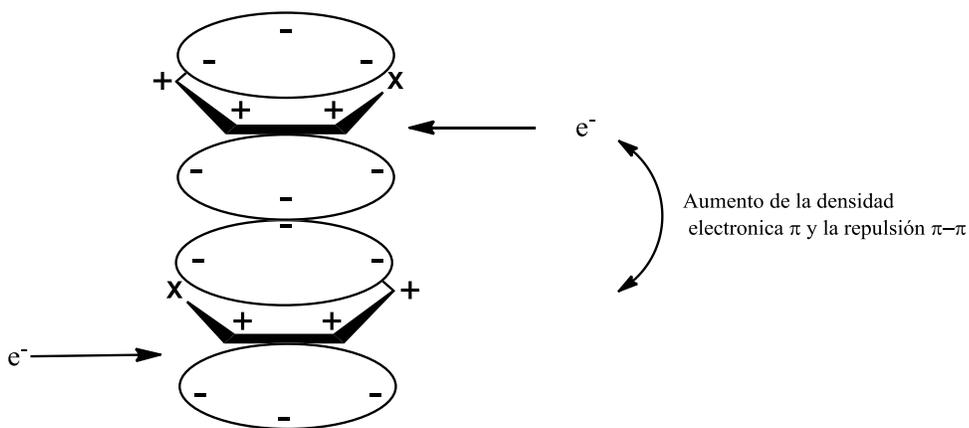


Figura 15. Polarización con grupos electrodonadores

Hunter y Sanders elaboraron una serie de reglas basadas en un modelo de distribución de carga en un sistema π donde se separan el fragmento σ y los electrones π , y se asume que las interacciones $\sigma-\pi$ son resultado de las atracciones $\pi-\pi$ que se convierten en repulsiones [16].

Las primeras reglas son para sistemas no polarizados:

- Regla 1: la repulsión $\pi-\pi$ domina en el alineamiento “cara-cara”.
- Regla 2: la atracción $\sigma-\pi$ domina en la estructura “borde-cara”.
- Regla 3: la atracción $\sigma-\pi$ domina en la estructura de desfaseamiento paralela o alineamiento desplazada.

Para estudiar los sistemas polarizados es necesario introducir otras tres reglas:

- Regla 4: en la interacción entre átomos muy cargados, domina la interacción entre cargas.
- Regla 5: una interacción “cara-cara” es favorable con la participación de sitios neutros o ligeramente polarizados, requiere para la polarización π un átomo con una densidad electrónica π -deficiente en el anillo aromático.
- Regla 6: una interacción “cara-cara” es favorable con la participación de sitios neutros o ligeramente polarizados, requiere para la polarización σ un átomo cargado positivamente en el anillo aromático

Los resultados experimentales muestran que los sustituyentes electroattractores o los heteroátomos conducen a las interacciones de apilamiento

π - π más fuertes. El apilamiento "cara-cara" se favorece cuando ambas partes son pobres en electrones, mientras que los grupos donadores de electrones desfavorecen esta geometría [15].

En resumen, la tendencia de estabilidad de dos sistemas aromáticos que presentan interacciones π - π es: π -deficiente- π -deficiente > π -deficiente- π -rico > π -rico- π -rico.

Fuerzas de van der Waals (<5 kJ/mol; variable)

Cuando se encuentran a una distancia moderada, las moléculas se atraen entre sí pero, cuando sus nubes electrónicas empiezan a traslaparse, las moléculas se repelen. El término "fuerzas de van der Waals" engloba colectivamente a las fuerzas de atracción entre las moléculas. Son fuerzas de atracción débiles que se establecen entre moléculas eléctricamente neutras (tanto polares como no polares), pero son muy numerosas y desempeñan un papel fundamental en multitud de procesos biológicos. Este tipo de fuerzas se da por la interacción de los dipolos creados por distribuciones electrónicas instantáneas en sustancias neutras [17].

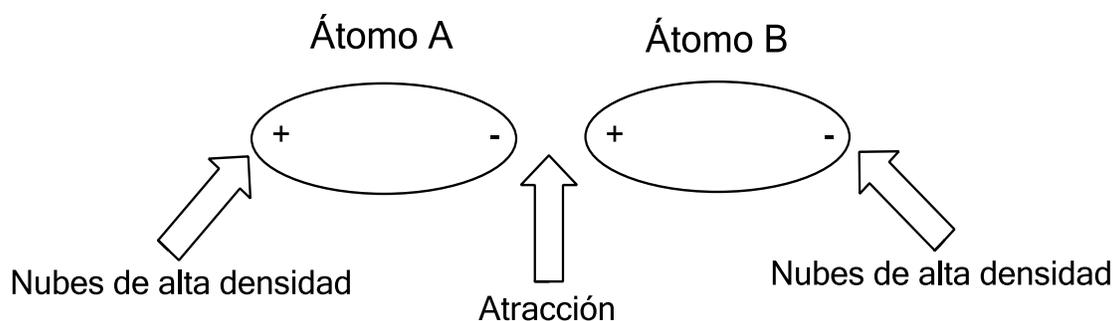


Figura 15. Interacciones del tipo van der Waals.

Las interacciones de van der Waals surgen de la polarización de una nube electrónica por la aproximación de un núcleo cercano, resultando en una interacción electrostática débil [17]. En general, en especies “blandas” (polarizables) las interacciones de van der Waals presentan una interacción de carácter atractivo. Este tipo de interacciones se ven involucradas entre gases nobles. En Química Supramolecular, son importantes en la formación de compuestos de inclusión, en los cuales se incorporan moléculas orgánicas pequeñas dentro de las redes cristalinas o cavidades moleculares [8].

1.5 INGENIERIA DE CRISTALES

La Ingeniería de Cristales es un campo de la Química Supramolecular que se dedica al diseño y síntesis de estructuras cristalinas moleculares con propiedades particulares, basado en el entendimiento y la explotación de las interacciones intermoleculares. Las dos estrategias principales que actualmente se usan para la ingeniería en cristales se basan en el enlace de hidrógeno y la

formación de compuestos y redes de coordinación. Estos pueden ser entendidos con los conceptos clave, como el sintón supramolecular y el bloque de construcción [18].

Una definición muy útil es la proporcionada por Gautam Radhakrishna Desiraju, quien en 1988 define a la ingeniería de cristales como "el entendimiento de las interacciones intermoleculares del cristal y la utilización de estos conceptos para el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas" [19].

Dado que muchas de las propiedades de los materiales moleculares son dictadas por la manera en que las moléculas se ordenan en el estado sólido, es evidente que la capacidad de controlar este orden permitiría el control sobre estas propiedades. La ingeniería de cristales requiere de la selección de bloques de construcción moleculares adecuados e interacciones intermoleculares para que a través de un proceso de auto-ensamblaje se obtengan las estructuras cristalinas deseadas.

REFERENCIAS:

- [1] Cotton F. A., Wilkinson G., *Química Inorganica*, Limusa-Wiley, **2006**. Cap. 2.
- [2] Benavente Susana Balboa, Tesis Doctoral, *Química de Coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de α -hidroxicarbonilatos*, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela, España, **2007**.
- [3] Torrens H., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 331–352.
- [4] Reichenbacher K., Süß Heike I., Hulliger J., *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 22–30.
- [5] Blower P.J., Dilworth J.R., *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 76, 121-185
- [6] Thalladi V. R., Weiss H.C., Bläser D., Boese R., Nangia A., Desiraju G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8702.
- [7] Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. J., *Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley, **2007**. Cap. 1 y 2.
- [8] Schneider H. J., Yatsimirsky A. K., *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, **2000**. Cap. 2
- [9] Vogtle F., Houk K.N., Kessler H., Lehn J. M. , *Dendrimers II: Architecture, Nanostructure and Supramolecular Chemistry*, Springer, **2000**. Cap. 1 y 2
- [10] Pimentel G. C., McClellan A. L., *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, **1960**, Cap. 3.
- [11] Desiraju G.R., Steiner T., *The Weak Hydrogen Bond*, Oxford University Press, **1999**. Cap. 1 y 2
- [12] a) Jeffrey G.A., Seanger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, **1991**, Cap. 2. b) Steiner T., Desariju G.R., *Chem. Comm.*, **1998**, 85, 891-892.
- [13] Nishio M., Hirota M., Umezama Y., *The CH/ π Interaction (Evidence, Nature, and Consequences)*, Ed. Wiley, **1998**. Cap. 2
- [14] a) Tsuzki S., Honda K., Uchimarui T. Mikami M., Tanabe K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 104-112. b) Williams D.E., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, 538-543.
- [15] Janiak C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 21, 3885-3896.

[16] Hunter C.A., Sunders K.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525-5534.

[17] Lehn J. M., "*Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. A Personal Account*", Wiley, **1995**, Cap. 2.

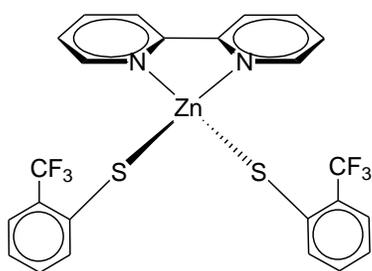
[18] Steed W. y Atwood J. L., *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Great Britain, **2000**, Cap. 1.

[19] Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311-2327.

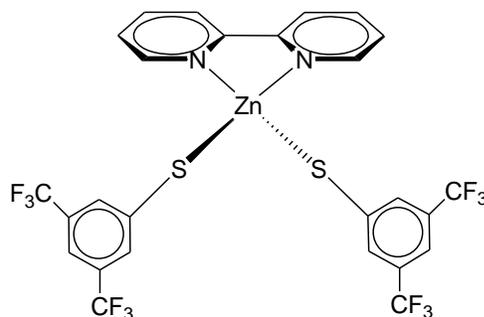
CAPÍTULO 2.

CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.

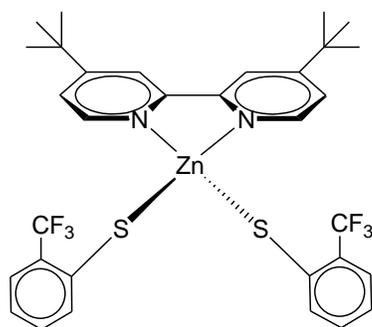
Se sintetizaron los siguientes compuestos del tipo $[Zn(bipy)(SR_F)_2]$.



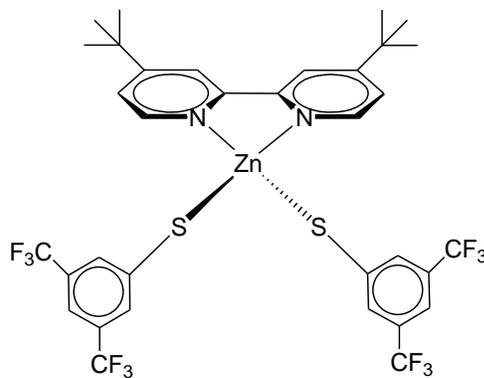
Compuesto I



Compuesto II



Compuesto III



Compuesto IV

Figura 1. Los cuatro compuestos sintetizados del tipo $[Zn(bipy)(SR_F)_2]$.

Estos compuestos fueron sintetizados a partir de los compuestos de coordinación precursores que fueron el $[Zn(bipy)Cl_2]$ y el $[Zn(tert-bipy)Cl_2]$ y que se hicieron reaccionar de acuerdo al esquema general (ver figura 5). La síntesis completa se detallará a fondo en el capítulo 5 que trata sobre el procedimiento experimental.

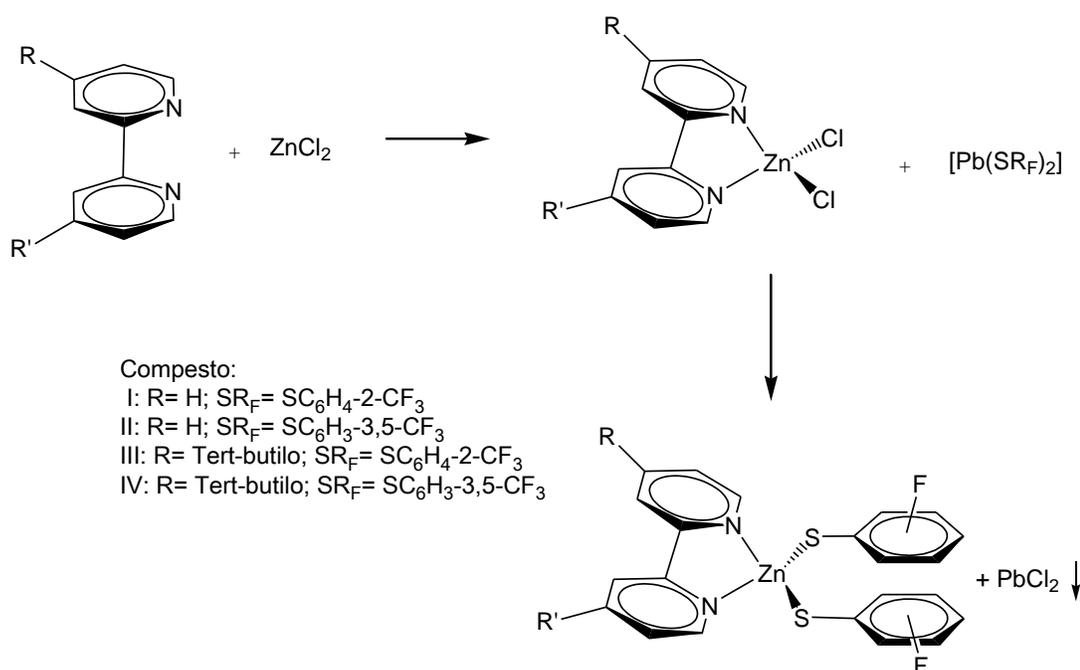


Figura 2. Esquema general de síntesis de los compuestos del tipo $[Zn(bipy)(SR_F)_2]$.

2.1 GENERALIDADES

A continuación se presentarán dos tablas que contienen información al respecto de los compuestos I a IV como son punto de fusión, fórmula mínima, peso molecular, rendimiento y análisis elemental.

Tabla 1. Propiedades físicas de los compuestos I, II, III, IV

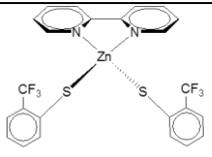
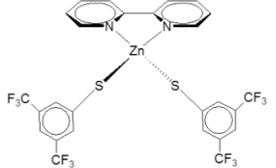
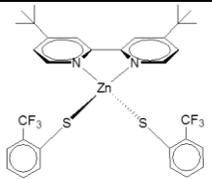
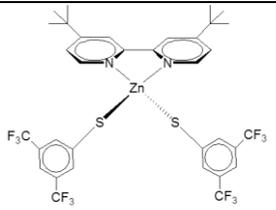
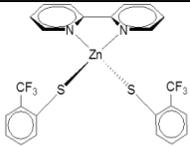
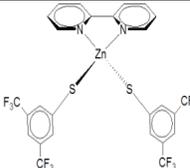
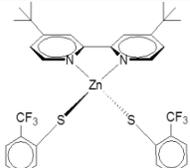
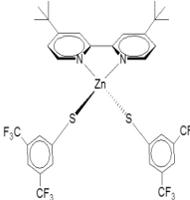
Compuesto	Punto de Fusión	Fórmula mínima	Peso Molecular	Rendimiento
 <p>(I)</p>	128°-130°	C ₂₄ H ₁₆ F ₆ N ₂ S ₂ Zn	575.90 g/mol	72.5 %
 <p>(II)</p>	129°-130°	C ₂₆ H ₁₄ F ₁₂ N ₂ S ₂ Zn	711.89 g/mol	53 %
 <p>(III)</p>	131°-133°	C ₃₂ H ₃₂ F ₆ N ₂ S ₂ Zn	688.11 g/mol	63 %
 <p>(IV)</p>	130°-132°	C ₃₄ H ₃₀ F ₁₂ N ₂ S ₂ Zn	824.11 g/mol	33.1 %

Tabla 2. Análisis elemental de los compuestos I, II, III, IV. Experimental (teórico)

Compuesto	% C	% H	% F	% N	% S	% Zn
 <p>(I)</p>	49.97(50.05)	2.64(2.80)	19.58(19.79)	4.74(4.86)	11.08(11.14)	11.28(11.35)
 <p>(II)</p>	42.62(43.87)	2.03(1.98)	31.88(32.02)	3.78(3.94)	8.81(9.01)	9.07(9.18)
 <p>(III)</p>	55.47(55.85)	4.58(4.69)	16.49(16.57)	4.02(4.07)	9.15(9,32)	9.32(9.50)
 <p>(IV)</p>	48.52(49.55)	3.67(3.67)	27.58(27.66)	3.36(3.40)	7.71(7.78)	8.02(7.93)

A partir de los datos obtenidos del análisis elemental se observa que estos ajustan bien con los valores teóricos calculados para las formulaciones propuestas.

2.2 CARACTERIZACIÓN

Espectroscopia de RMN

A continuación se presentan los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos I, II, III, IV y de los compuestos de coordinación $[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$ y $[\text{ZnCl}_2(\text{tert-bipy})]$.

2.2.1 RMN de ^1H

- Compuesto $[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$.

En el espectro de RMN de ^1H para este compuesto (Figura 3), encontramos tres señales debidas a tres tipos diferentes de protones.

A campo bajo en δ 8.65 ppm se observa un doblete que integra para dos protones (Ha y Hd) con una $J_{H-H} = 9$ Hz. En δ 8.27 ppm aparece un triplete que integra para un sólo protón (Hb) y finalmente a campo mas alto encontramos un triplete en δ 7.75 ppm que integra para un protón (Hc). Siendo todas estas señales congruentes con la formulación propuesta.

- Compuesto $[\text{ZnCl}_2(\text{tert-bipy})]$.

Por otro lado, en la figura 4 se muestra el espectro de RMN de ^1H de este compuesto donde aparecen cuatro señales para cuatro protones diferentes, tres

correspondientes a la parte aromática del compuesto en δ 8.62 ppm como un singulete (Hc) y un doblete en δ 8.52 ppm que corresponde a Ha con una $J_{H-H} = 4.2$ Hz y una mas como un doble de dobles en δ 7.66 ppm que corresponde a Hb. La cuarta señal desplazada a campo más alto se observa como un singulete en δ 1.40 ppm correspondiente a los protones del *tert*-butilo (Hd).

- Compuesto $[Zn(bipy)(SC_6H_4-2-CF_3)_2]$ (I).

En el espectro de RMN de 1H para el compuesto I aparecen siete señales, cuatro de ellas corresponden a los protones de la bipyridina y las tres restantes son asignables a los protones del tiofenolato (Figura 5). Las señales correspondientes a los protones de la bipyridina (Ha, Hb, Hc y Hd) aparecen a campo mas bajo, en δ 8.56 ppm se observa un doblete que corresponde al protón cercano al nitrógeno de la bipyridina (Ha) que tiene una constante de acoplamiento $J_{H-H} = 6$ Hz, en δ 8.33 ppm otro doblete que corresponde al protón Hd con una $J_{H-H} = 6$ Hz, en δ 8.10 ppm una señal triple debido al protón Hc y a campo mas alto la señal correspondiente a Hb en δ 7.63 ppm se observa como una señal múltiple. A campo alto aparecen las señales correspondientes a los protones del tiofenolato (He, Hf, Hg y Hh), en δ 7.27 y en δ 7.23 ppm multipletes correspondientes a He y a Hh respectivamente y en δ 6.82 ppm otra señal múltiple que corresponde a los protones químicamente equivalentes Hf y Hg.

- Compuesto $[Zn(bipy)(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2]$ (II).

El espectro de RMN de 1H del compuesto II muestra seis señales (Figura 6). En δ 8.70 ppm se observa una señal doble correspondiente a Ha con una constante de acoplamiento $J_{H-H} = 6$ Hz, en δ 8.44 ppm otra señal doble que integra para un protón (Hd) que exhibe una $J_{H-H} = 9$ Hz. Un multiplete en δ 8.25 ppm debido a Hc y en δ 7.79 ppm aparece una señal triple que integra para un protón (Hb). Todas estas señales corresponden a los protones de la bipyridina, para los protones del tiofenolato se pueden asignar las señales en δ 7.43 ppm y δ 7.17 ppm que corresponden a He y Hf respectivamente, ambas son señales sencillas.

- Compuesto $[Zn(tert-bipy)(SC_6H_4-2-CF_3)_2]$ (III).

En la figura 7 observamos el espectro de RMN de 1H del compuesto III donde se pueden apreciar cinco señales, una señal sencilla en δ 8.42 ppm que corresponde a los protones Ha y Hc, en δ 7.66 ppm una doble señal correspondiente a Hb con una constante de acoplamiento $J_{H-H} = 5.4$ Hz, en δ 7.21 ppm se observa una señal triple que corresponde a los protones He y Hh y finalmente en δ 6.78 ppm aparece una señal múltiple debida a los protones Hf y Hg que son equivalentes.

Mientras que a campo más alto encontramos una señal en δ 1.29 ppm como una señal sencilla debida a los protones Hd del *tert*-butilo que integra para 3 protones.

- Compuesto $[Zn(tert\text{-}bipy)(SC_6H_3\text{-}3,5\text{-}CF_3)_2]$ (IV).

En el espectro de RMN de 1H del compuesto IV (Figura 8) observamos que aparecen 6 señales, en δ 8.64 ppm una señal doble debida a Ha que tiene una constante de acoplamiento $J_{H-H} = 5.4$ Hz, en δ 8.48 ppm aparece la señal correspondiente a Hc, en δ 7.34 ppm aparece otra señal doble con una $J_{H-H} = 5.4$ Hz que corresponde a Hb. Mientras que para He se observa como una señal sencilla en δ 7.39 ppm y mismo caso que ocurre para Hf que genera otra señal sencilla en δ 7.15 ppm.

A campo alto aparece un singulete en δ 1.28 ppm correspondiente a los protones Hd de la parte alifática del ligante.

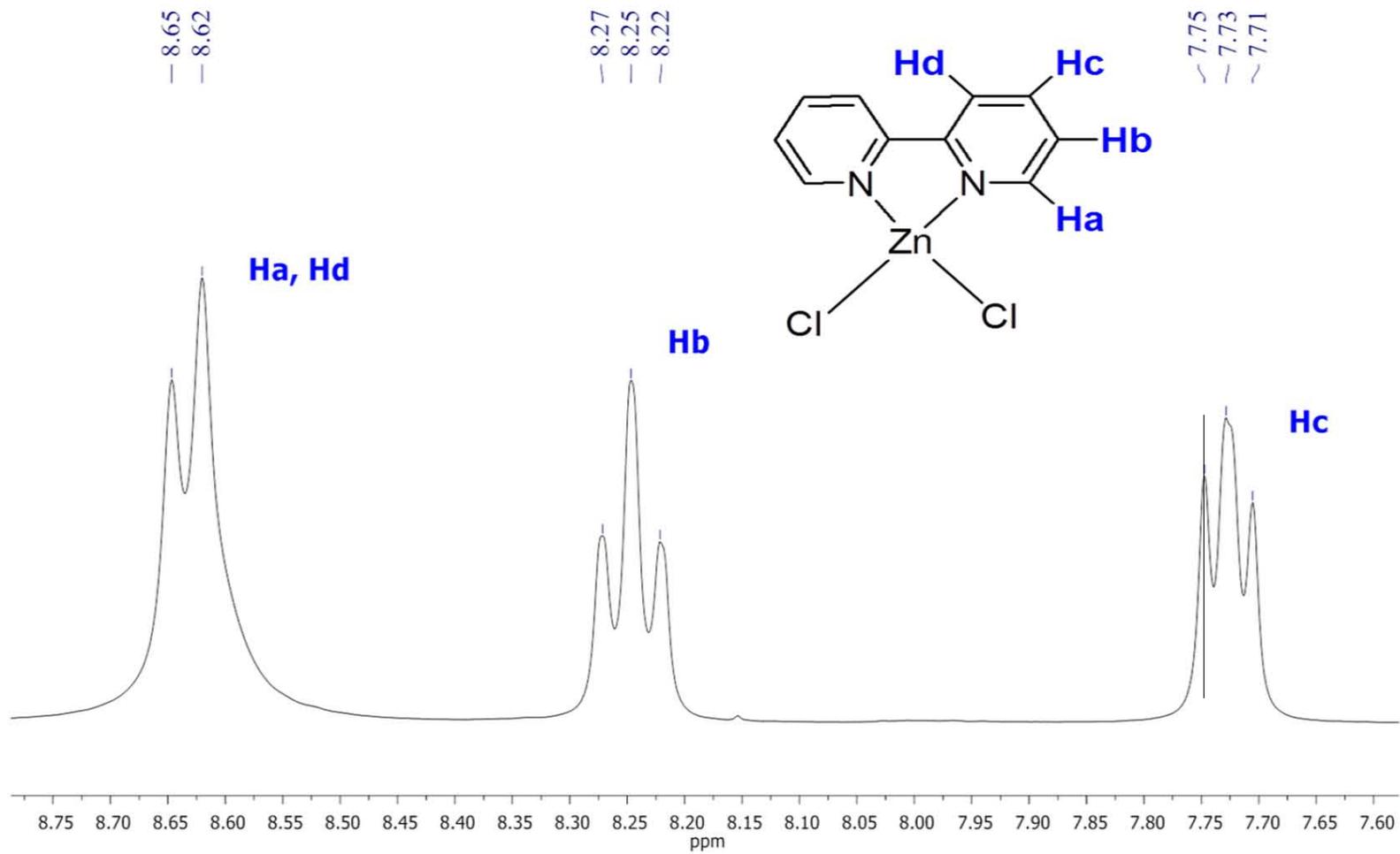


Figura 3. Espectro de ^1H del ligante $[\text{ZnCl}_2(\text{bipy})]$ ($\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$), 25°C , 300 MHz

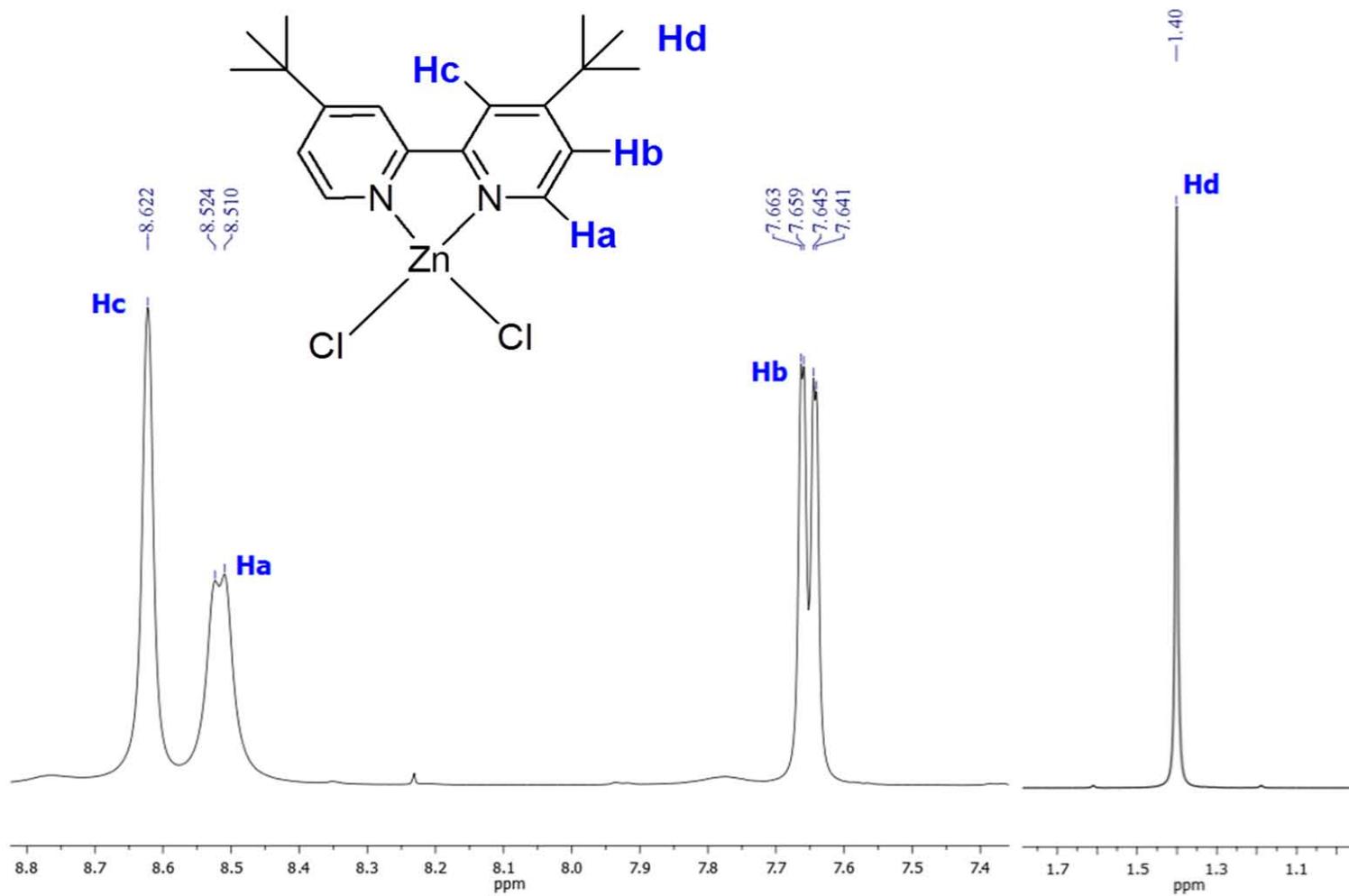


Figura 4. Espectro de ¹H del ligante [ZnCl₂(*tert*-bipy)] (DMSO-d₆/CDCl₃), 25 ° C, 300 MHz

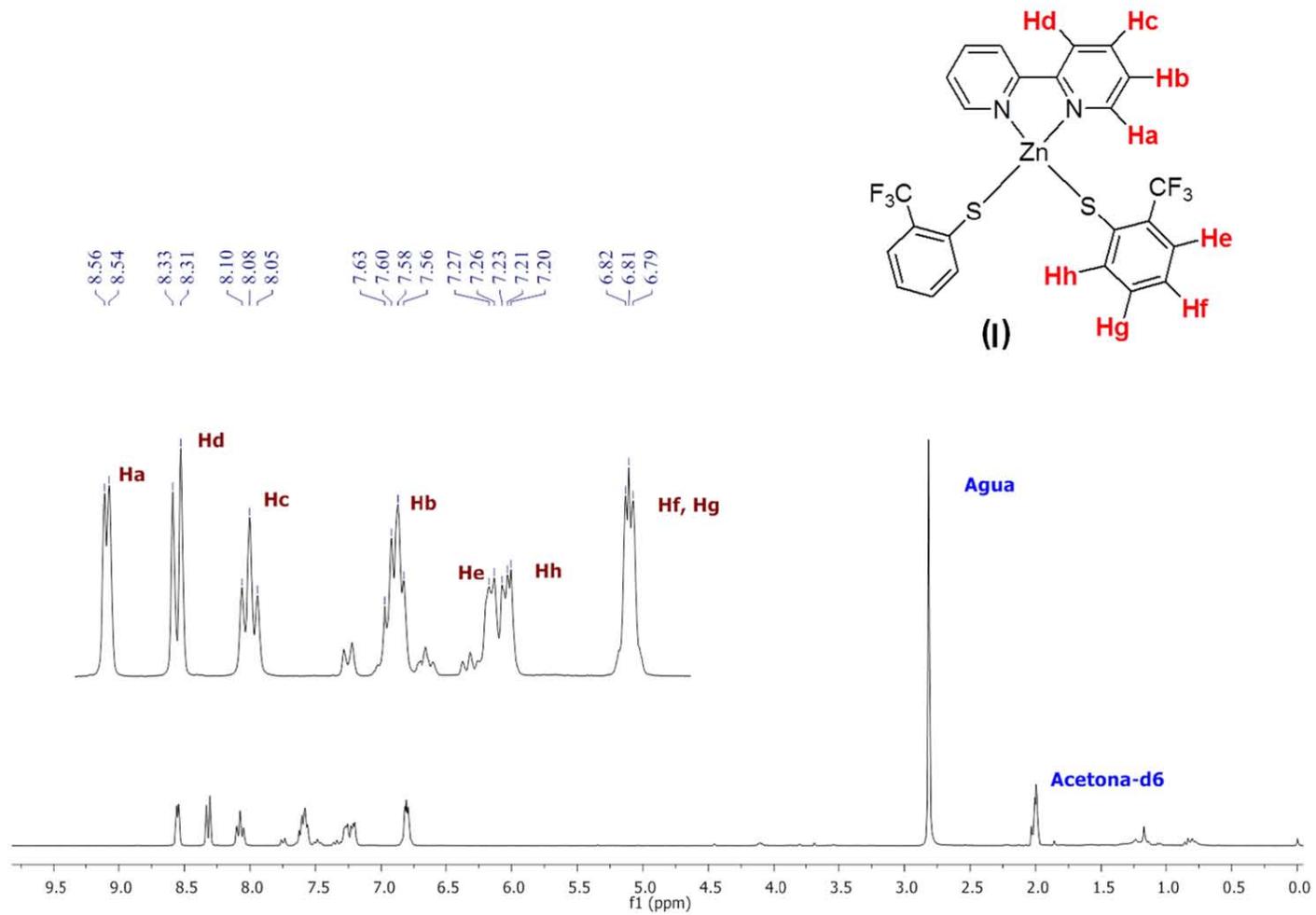


Figura 5. Espectro de ¹H del compuesto (I) (300 MHz, acetona-d₆)

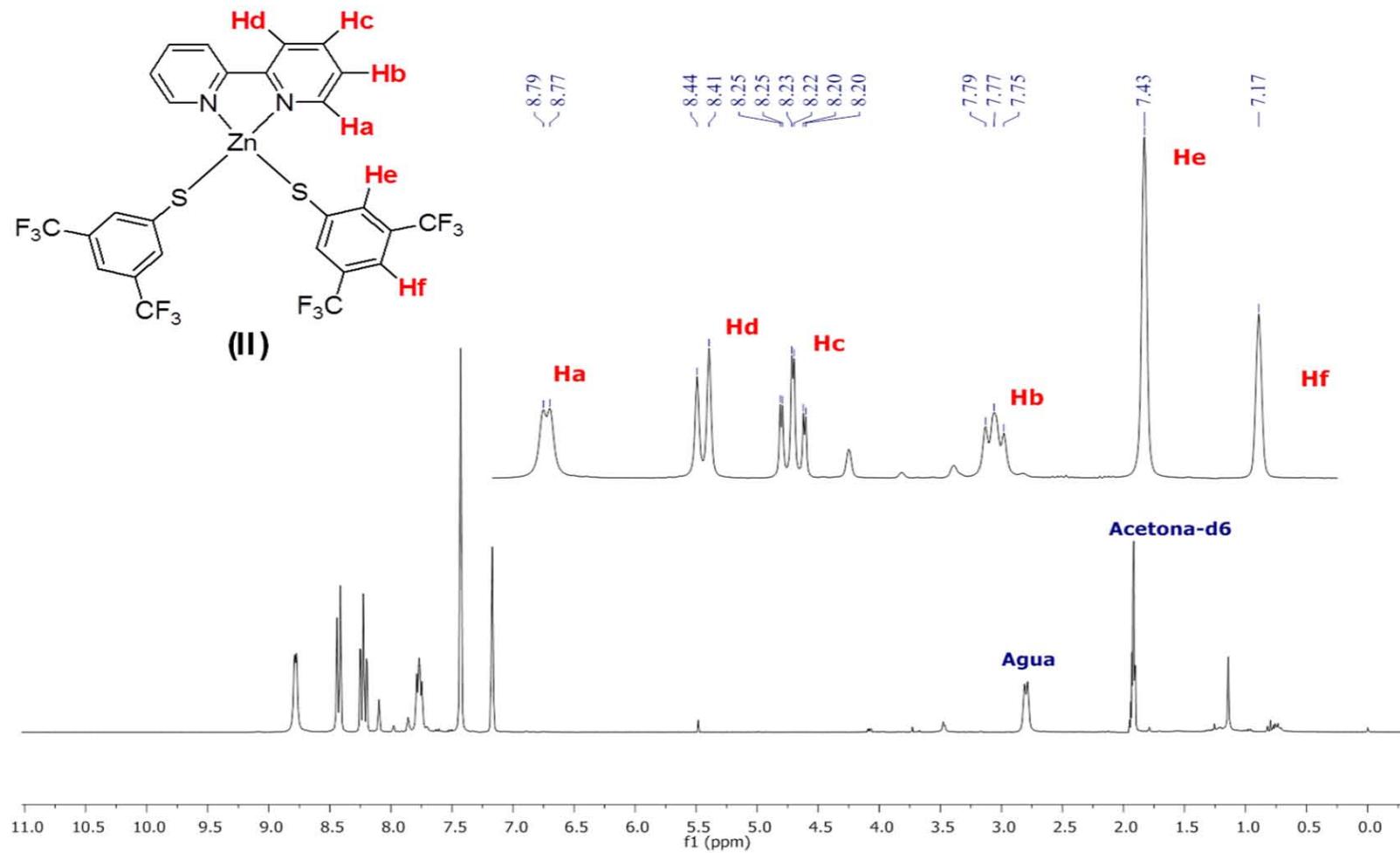


Figura 6. Espectro de ^1H del compuesto (II) (300 MHz, acetona-d₆)

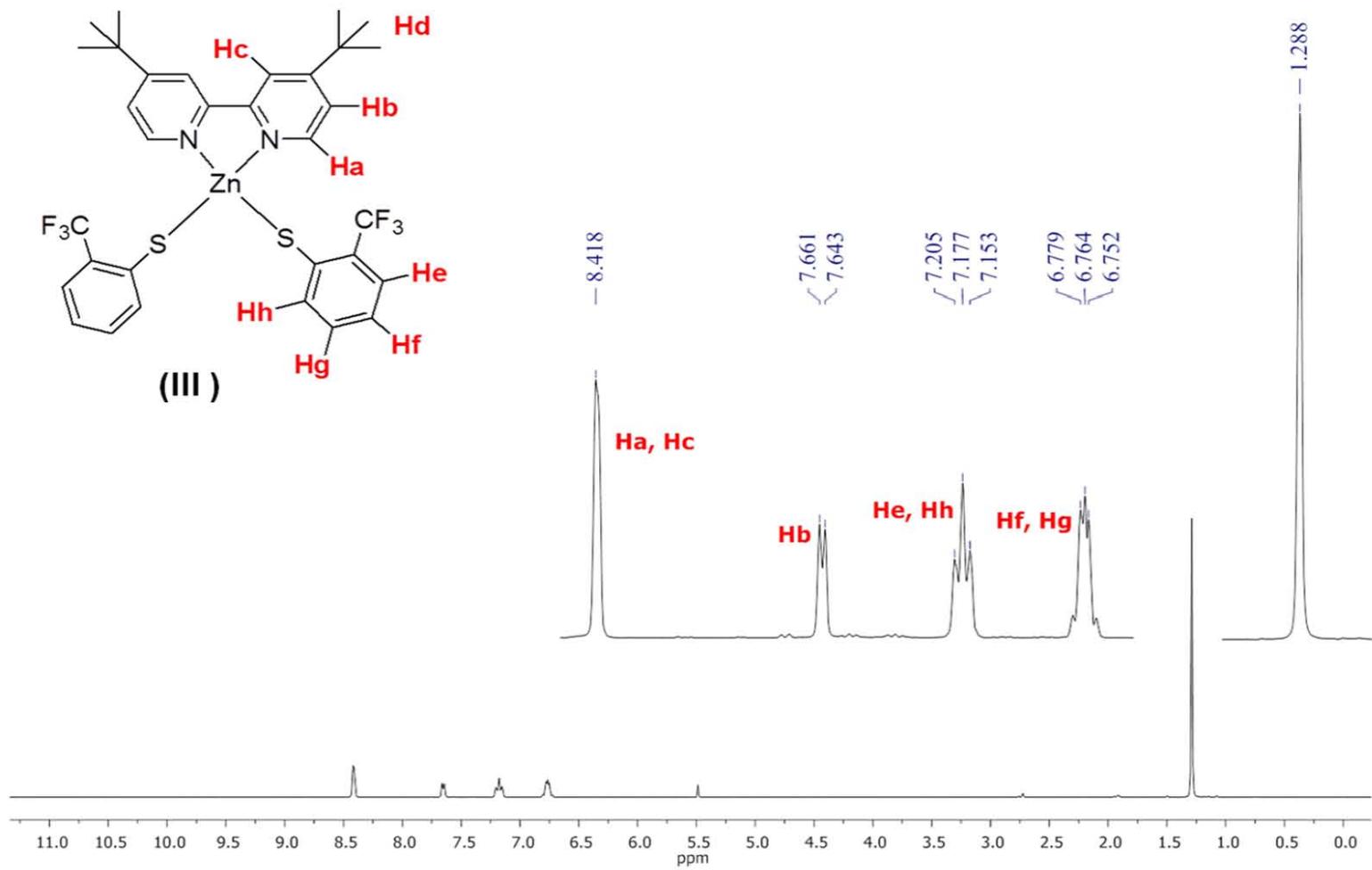


Figura 7. Espectro de ¹H del compuesto (III) (300 MHz, acetona-d₆)

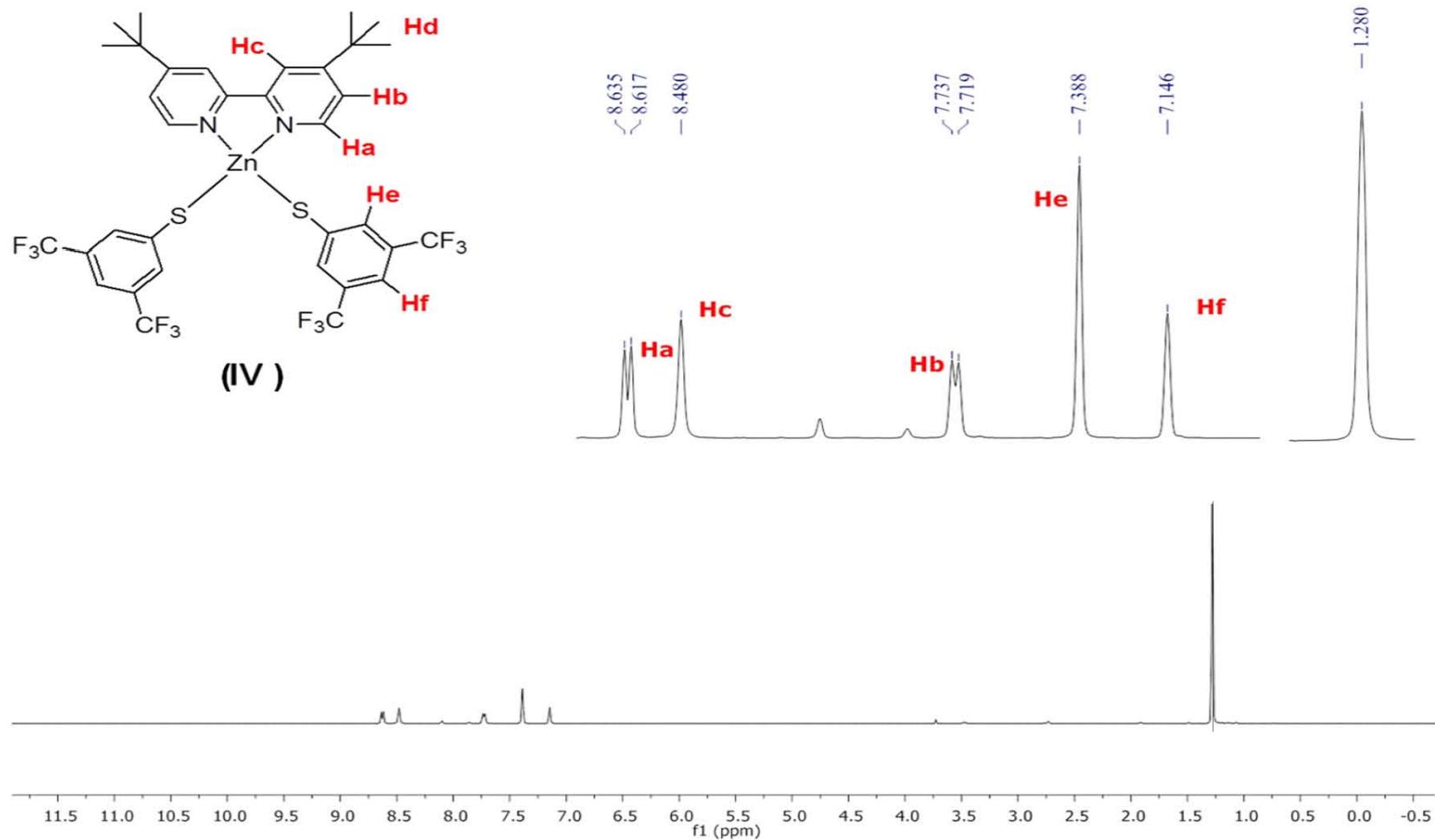


Figura 8. Espectro de ¹H del compuesto (IV) (300 MHz, acetona-d₆)

2.2.2 RMN de ^{19}F

Se obtuvieron en todos los casos los espectros de RMN de ^{19}F para los compuestos I, II, III y IV, para todos los compuestos observamos que aparece solamente una señal sencilla ya que los átomos de flúor de los cuatro compuestos están en ambientes electrónicos y magnéticos equivalentes.

En el espectro de RMN de ^{19}F del compuesto (I) aparece una señal en $\delta -56.85$ ppm (Figura 9). En la figura 10 se presenta el espectro donde se aprecia una señal en $\delta -58.07$ ppm correspondiente al compuesto (II). El compuesto (III) muestra una señal en $\delta -56.00$ ppm (Figura 11) y finalmente en el espectro correspondiente al compuesto (IV) se observa una señal en $\delta -63.10$ ppm (Figura 12).

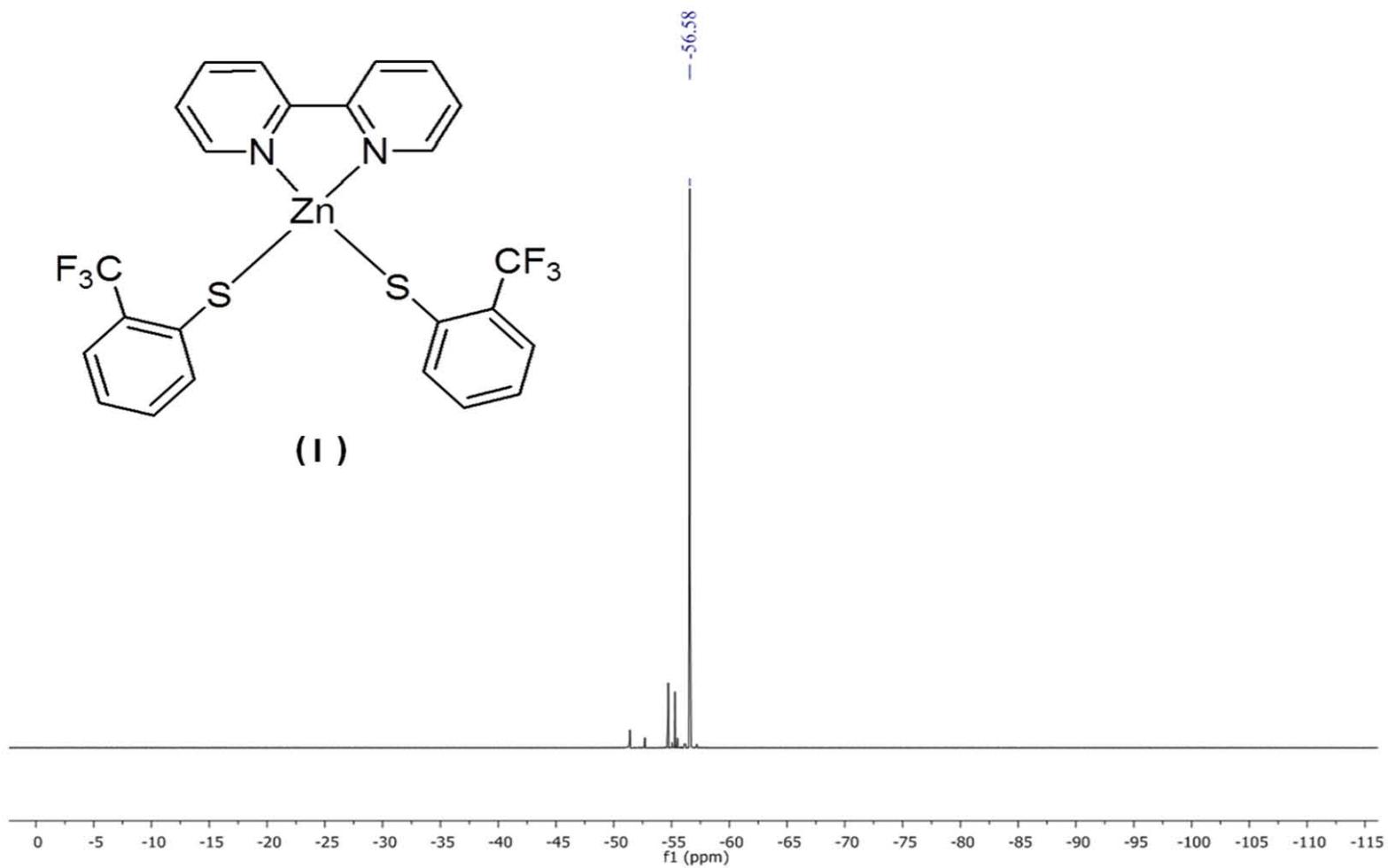


Figura 9. Espectro de ^{19}F del compuesto (I) (282 MHz, acetona- d_6)

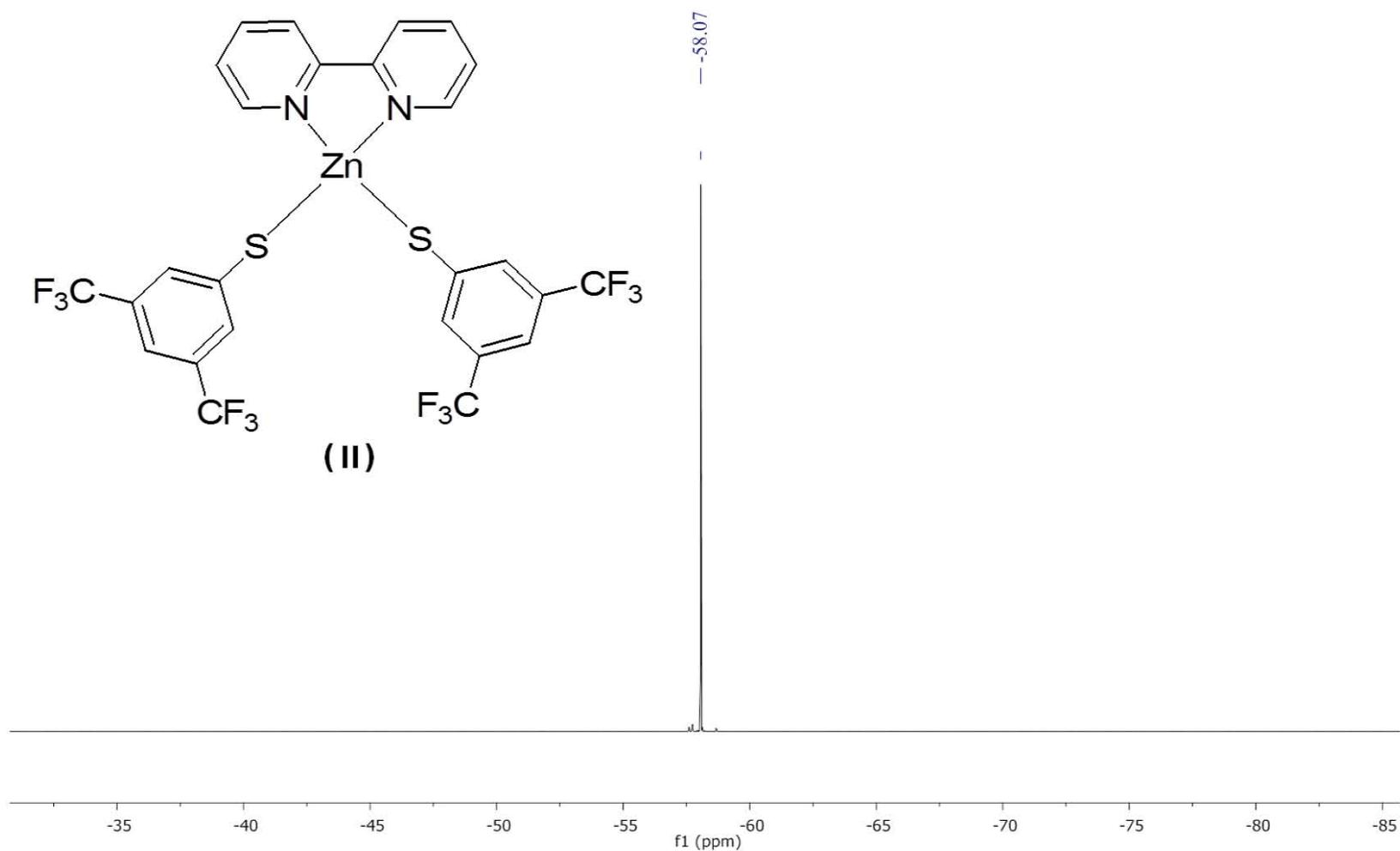


Figura 10. Espectro de ^{19}F del compuesto (II) (282 MHz, acetona- d_6)

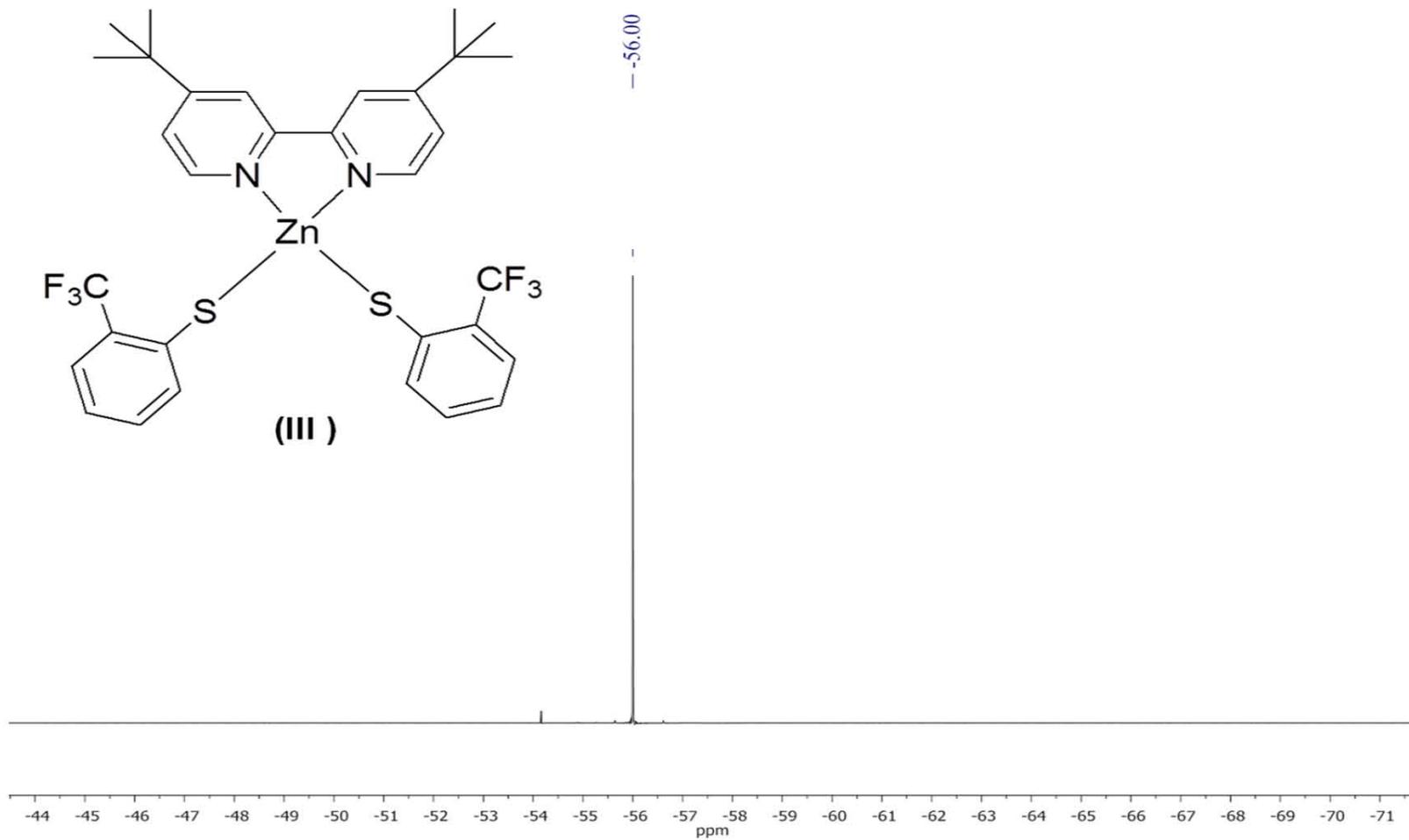


Figura 11. Espectro de ^{19}F del compuesto (II) (282 MHz, acetona- d_6)

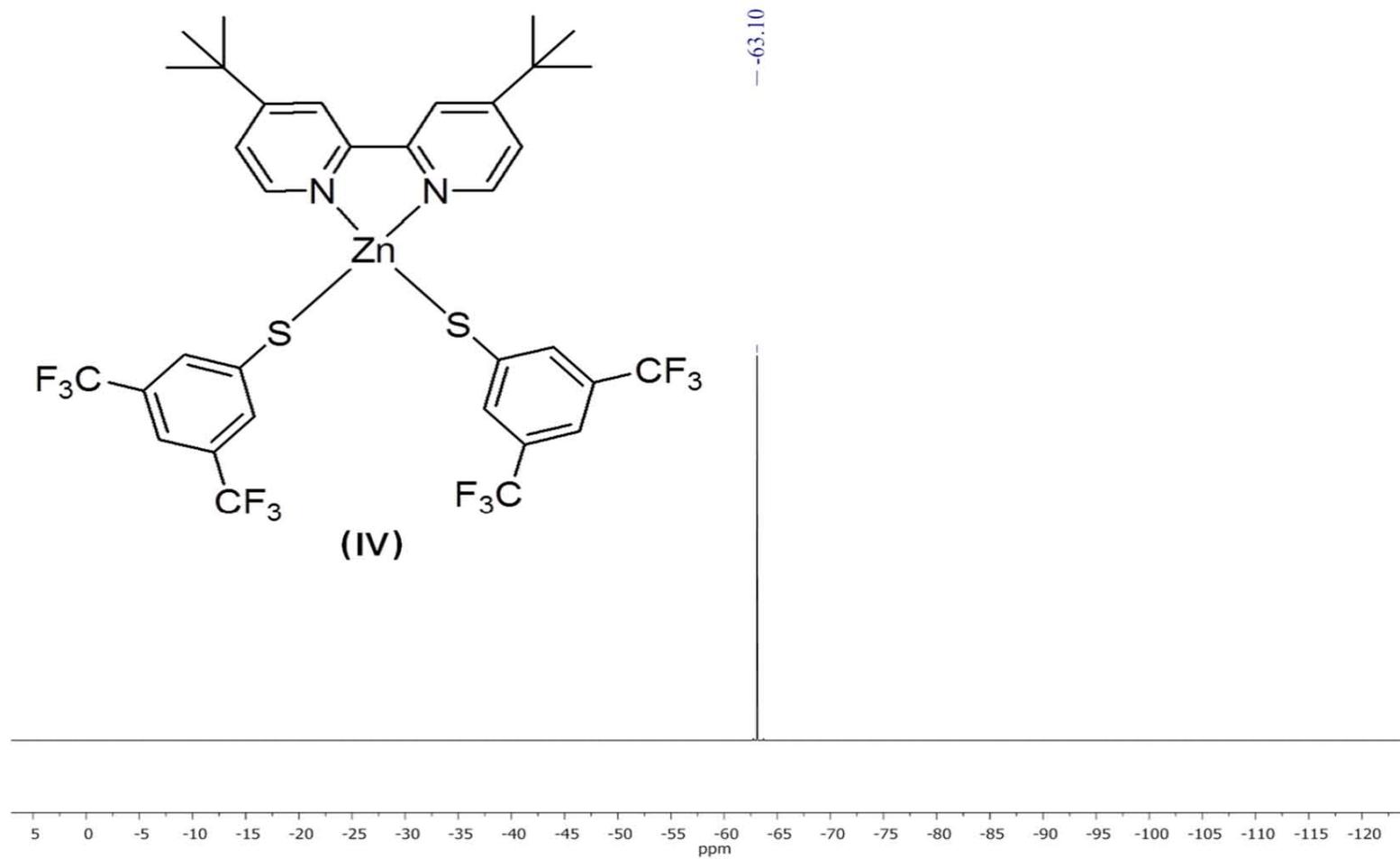


Figura 12. Espectro de ^{19}F del compuesto (IV) (282 MHz, acetona- d_6)

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos X de monocristal es una técnica analítica no destructiva la cual provee información detallada sobre la red cristalina de las sustancias, incluyendo las dimensiones de la celda unitaria, longitudes de enlace, ángulos de enlace y detalles del ordenamiento atómico local.

3.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL.

Los compuestos I, II, III y IV fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal y sus estructuras moleculares se presentan en la figura 1, los cristales fueron obtenidos de una mezcla de disolventes acetona/isopropanol 50:50. Los compuestos I y II presentan desorden en los átomos de flúor (F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9, F10, F11 y F12) mientras que los compuestos III y IV presentan desorden en los átomos de flúor antes mencionado como en los átomos de carbono del *tert*-butilo (C14, C15, C16, C18, C19 y C20), los átomos que presentaron desorden fueron omitidos. Los compuestos I, II y IV presentan un grupo espacial P-1 y el compuesto III tiene un grupo espacial P₂₁/C, los datos cristalográficos completos de los cuatro compuestos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Datos cristalográficos de los compuestos I, II, III y IV.

Compuesto	I	II	III	IV
Fórmula	$C_{24}H_{16}F_6N_2S_2Zn$	$C_{26}H_{14}F_{12}N_2S_2Zn$	$C_{32}H_{32}F_6N_2S_2Zn$	$C_{34}H_{30}F_{12}N_2S_2Zn$
Peso Molecular (g/mol)	575.90	711.89	688.11	824.11
Sistema Cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	P2 ₁ /C	P-1
	Parámetros	De	celda	
a (Å)	10.1678(14)	9.1235(16)	13.9140(15)	10.3353(10)
b (Å)	10.6960(15)	11.3699(19)	19.5010(2)	13.6197(2)
c (Å)	12.0240(17)	13.9180(2)	12.9216(14)	14.1837(2)
α (°)	70.0300(2)	87.0530(3)	90.0000	83.9970(10)
β (°)	82.5100(2)	74.4640(2)	111.7230(2)	68.6640(10)
γ (°)	77.0730(2)	86.1060(3)	90.0000	84.4080(10)
V (Å ³)	1195.81	1386.97	3257.12	1845.71
Z	2	2	4	2
R (%)	3.36	3.81	4.47	4.18

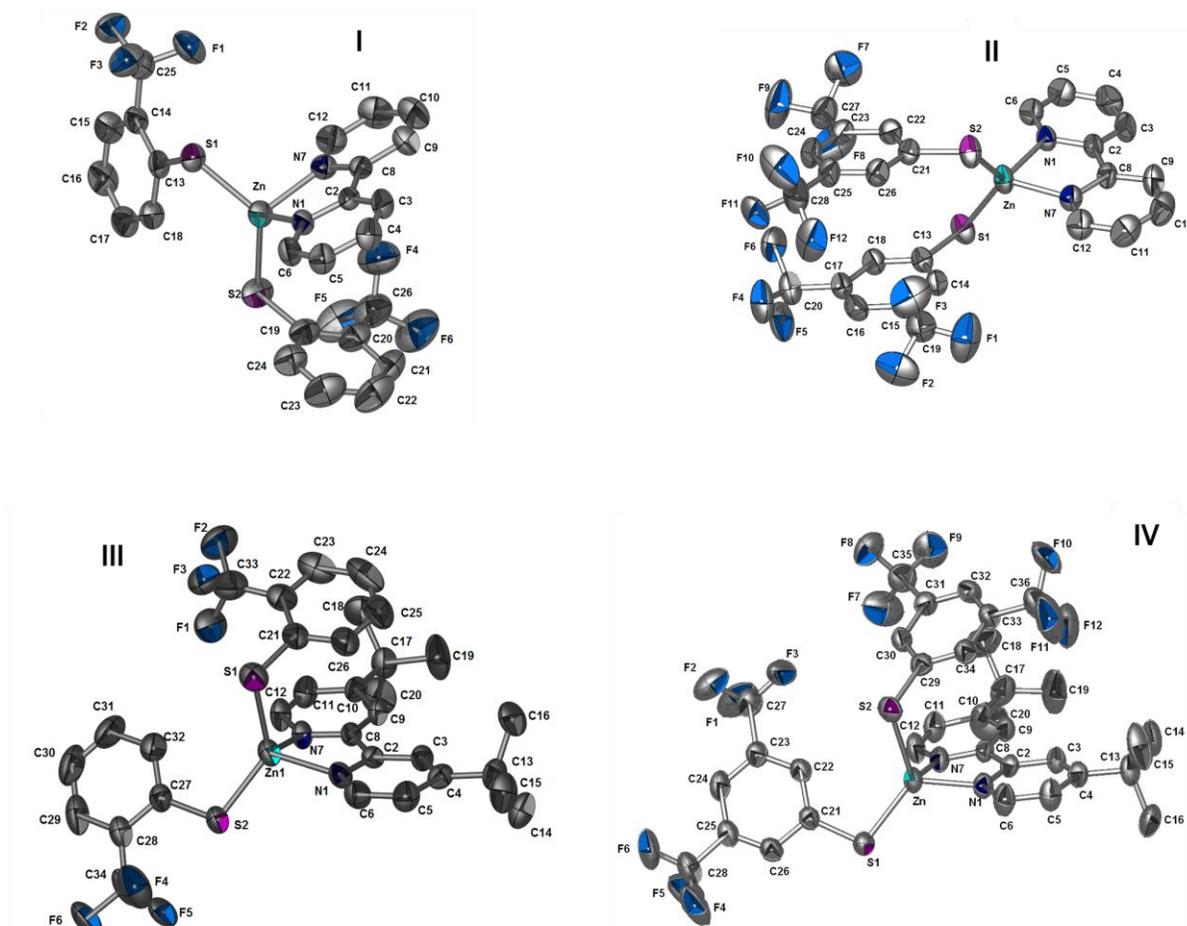


Figura 1. Estructura molecular de los compuestos I, II, III y IV. Desplazamiento elipsoidal mostrado al 50% de probabilidad. Para mayor claridad los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

En las estructuras de los compuestos I y II se observa al átomo de zinc con una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, cuya esfera de coordinación está compuesta por dos átomos de azufre del ligante y dos átomos de nitrógeno de la biperidina. Los datos representativos de distancias y ángulos alrededor del centro metálico se presentan en la tabla 1. En los compuestos III y IV también encontramos al centro metálico con la misma esfera de coordinación que en los compuestos anteriores.

Aunque las distancias y ángulos de enlace con respecto al centro metálico no son muy distintas entre si (ver tabla 1) se observan arreglos espaciales distintos en cada molécula debido a que los anillos aromáticos de los tiolatos no son coplanares y se ven afectados por los efectos estéricos de los grupos voluminosos *tert*-butilo y electrónicos debido a los átomos de F de los CF₃.

Tabla 2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para las estructuras I, II, III y IV están dadas en [Å] y [°]

I		II		III		IV	
Zn-S1	2.2682(3)	Zn-S1	2.2682(3)	Zn-S1	2.2780(1)	Zn-S1	2.2667(9)
Zn-S2	2.2641(2)	Zn-S2	2.2641(2)	Zn-S2	2.2490(1)	Zn-S2	2.2827(10)
Zn-N1	2.0601(2)	Zn-N1	2.0601(2)	Zn-N1	2.0770(3)	Zn-N1	2.0800(2)
Zn-N7	2.0859(3)	Zn-N7	2.0859(3)	Zn-N7	2.0590(2)	Zn-N7	2.1000(2)
S1-Zn-S2	123.86(3)	S1-Zn-S2	100.99(7)	S1-Zn-S2	120.73(4)	S1-Zn-S2	120.32(4)
S1-Zn-N1	112.83(6)	S1-Zn-N1	122.72(8)	S1-Zn-N1	109.25(8)	S1-Zn-N1	125.29(7)
S1-Zn-N7	108.00(6)	S1-Zn-N7	108.00(6)	S1-Zn-N7	108.07(8)	S1-Zn-N7	110.98(7)
S2-Zn-N1	111.20(6)	S2-Zn-N1	99.48(8)	S2-Zn-N1	111.85(8)	S2-Zn-N1	106.54(7)
S1-Zn-N7	113.04(6)	S1-Zn-N7	121.48(4)	S1-Zn-N7	120.42(8)	S1-Zn-N7	106.46(7)
N1-Zn-N7	79.07(8)	N1-Zn-N7	79.1(1)	N1-Zn-N7	78.51(10)	N1-Zn-N7	78.06(10)

3.2 ANÁLISIS MOLECULAR.

Los parámetros geométricos máximos establecidos por Janiak [3] para considerar un interacción π - π se muestran en la figura 2, distancia centroide-

centroide (DCC), distancia plano-plano (DPP), distancia de desplazamiento cara-cara (DDCC) y el ángulo de desplazamiento perpendicular-plano (ADPP) [3].

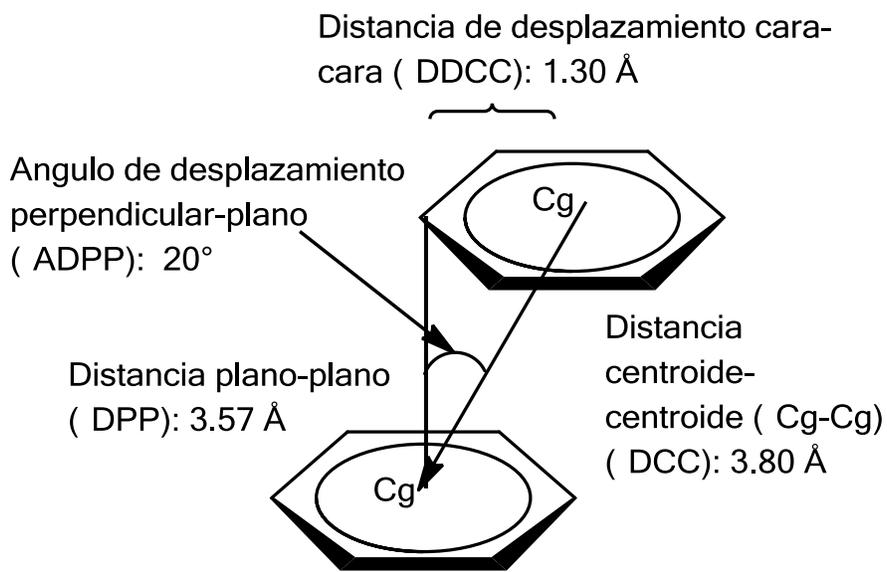


Figura 2. Parámetros geométricos máximos para considerar una interacción π - π

Analizando las estructuras moleculares de los compuestos podemos observar que en el compuesto II existe una interacción intramolecular del tipo π_F - π_F entre los anillo de los benceniolatos, vemos que la distancia centroide-centroide es de 3.668 Å (ver figura 2) y que el ángulo entre planos es de 15.67 ° (obtenida a partir del programa *PLATON*).

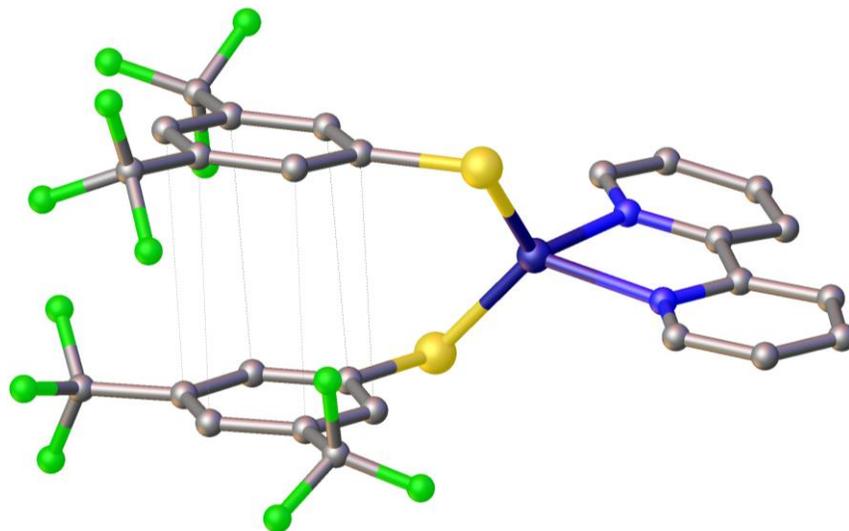


Figura 3. Esquema del compuesto II donde se observa la distancia centroide-centroide (3.668°)

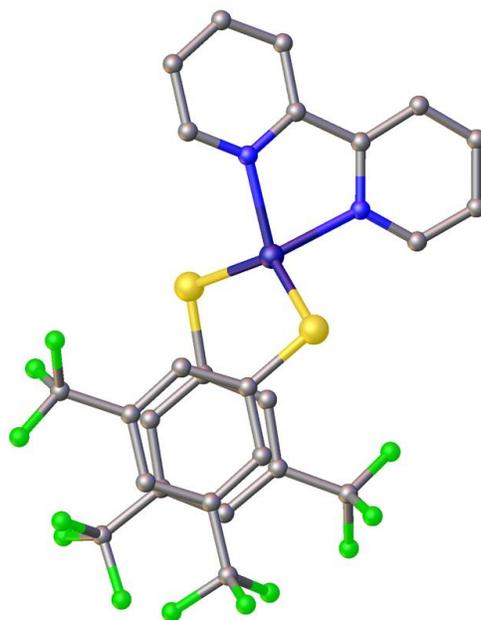


Figura 4. Conformación alternada de los CF₃ del compuesto II

El compuesto II tiene una conformación del grupo fluorado alternada como podemos observar en la figura 3 los CF_3 están acomodados de manera intercalada lo que permite que la interacción $\pi_{\text{F}}-\pi_{\text{F}}$ sea favorecida, cabe recordar que la distancia máxima centroide-centroide es de 3.8 Å y que el ángulo máximo de desplazamiento perpendicular-plano para favorecer la interacción $\pi-\pi$ “cara-cara desfasada” es 20°. En vista de los resultados obtenidos podemos afirmar que la estructura del compuesto II tiene interacciones $\pi_{\text{F}}-\pi_{\text{F}}$ intramoleculares.

Para los compuestos I, III y IV no se encontraron interacciones intermoleculares entre los bencenotriolatos, pero se encontraron otros tipos de interacciones $\pi-\pi$ entre los anillos piridínicos. En el compuesto III se encontró una interacción $\pi-\pi$ entre el anillo de la tert-bipiridina (N7/C8-C12) y un anillo bencenotriolato fluorado (C21-C26) donde observamos una distancia centroide-centroide de 3.737 Å (ver figura 4) y el ángulo de desplazamiento perpendicular-plano es de 7.1° (ver tabla 3), que es un dato aproximado a lo que nos marca la literatura [3] para una interacción del tipo $\pi-\pi$ desfasada, por lo tanto podemos definir la interacción encontrada como una interacción $\pi-\pi_{\text{F}}$ intramolecular “desfasada”.

Para el compuesto I y IV no se encontraron interacciones $\pi-\pi$ intramoleculares porque al medir la distancia centroide-centroide resulta que se obtienen valores mayores al valor máximo teórico esperado que es de 3.8 Å [4]

(los valores obtenidos son de 4.105 Å y 3.917 Å respectivamente) por lo tanto no las podemos considerar una interacción $\pi-\pi$.

A pesar de que los compuestos I, III y IV no cumplen con los parámetros establecidos para que sus interacciones sean consideradas como $\pi-\pi$, podemos observar que existen acercamientos o atracciones intramoleculares que debido a impedimentos estéricos no logran acercarse lo suficiente, esto se puede observar en la figura 4 que nos muestra el modelo de spacefill o "espacio lleno" de los compuestos I, II, III, y IV donde claramente se ve que un cuerpo voluminoso llena el espacio impidiendo una interacción mas cercana entre los sistemas aromáticos.

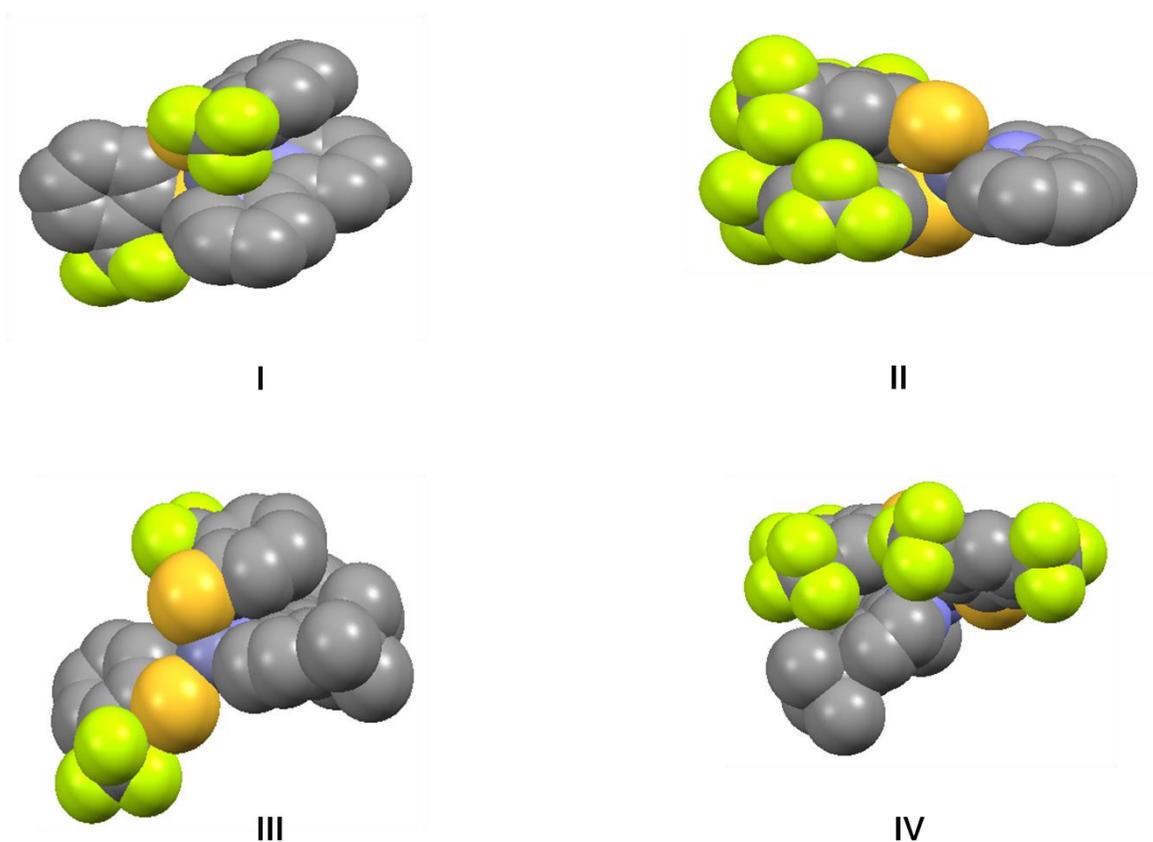


Figura 5. Modelo de spacefill de los compuestos I, II, III y IV

Un estudio más amplio de estos compuestos nos permitiría comprender que factores y variables limitan o favorecen las interacciones $\pi-\pi$, por ejemplo un estudio topológico de densidad electrónica nos permitiría generar mapas de contornos de densidad de una molécula, Scheins y colaboradores generaron un estudio topológico de densidad electrónica de una molécula del tipo $[\text{Zn}(1,10\text{-fenantrolina})(\text{tiolato})_2]$ [4] (ver figura 6) donde demuestran que si los tiolatos son electrónicamente equivalentes se atraen, es decir, tienden a acercarse por ende a formar interacciones $\pi_F-\pi_F$, si estos tiolatos no son electrónicamente afines tienden a buscar ambientes electrónicamente equivalentes. En relación a los compuestos estudiados en esta tesis podemos decir que en los compuestos I, III y IV los tiolatos no son electrónicamente equivalentes y buscan un ambiente equivalente que los atraiga pero por impedimento estérico no llegan a acercarse lo suficiente.

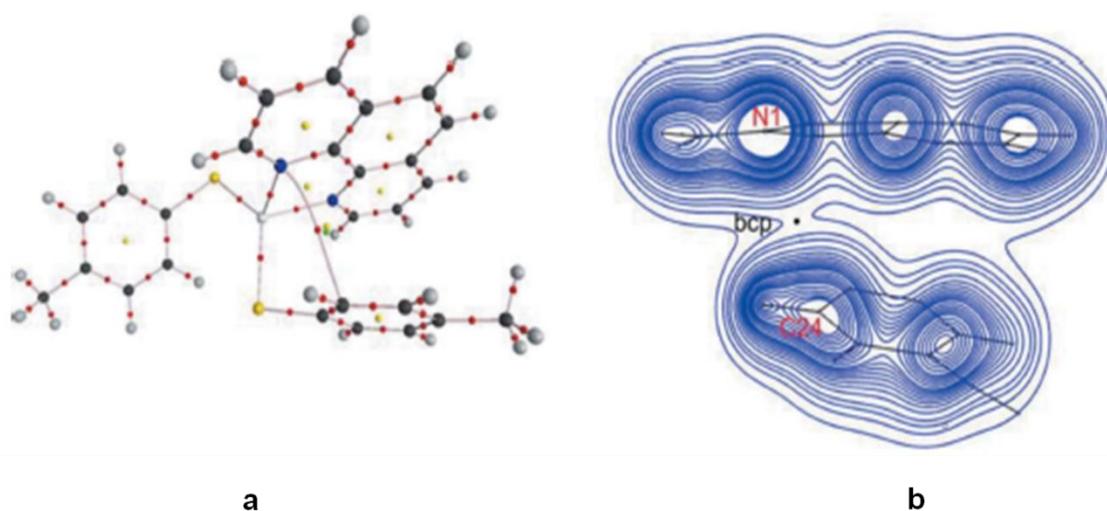


Figura 6. a) Modelo molecular del compuesto del tipo $[\text{Zn}(1,10\text{-fenantrolina})(\text{tiolato})_2]$ b) mapa de contornos de densidad electrónica visto desde el plano de la fenantrolina donde se observa un bcp (bond point critical) (punto crítico de enlace).

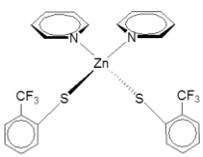
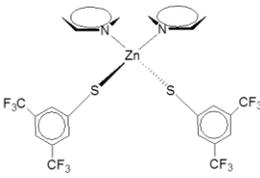
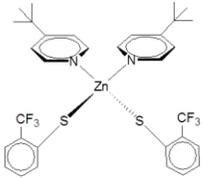
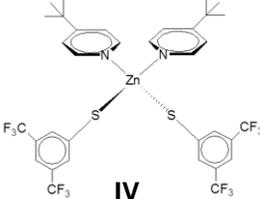
3.3 ANÁLISIS SUPRAMOLECULAR.

El arreglo supramolecular de las estructuras nos da información acerca de cómo se acomodan las moléculas en el estado sólido para la formación del cristal. Las interacciones que contienen flúor permiten que la molécula tenga un arreglo en 2 dimensiones. En la tabla 3 se presentan los datos de las interacciones intermoleculares de relevancia de los compuestos I, II, III, IV.

En las figuras 7, 8, 9 y 10 podemos observar el arreglo supramolecular de los compuestos I, II, III y IV respectivamente.

En la figura 7 podemos ver que hay interacción entre lo centroides de la bipyridina de dos moléculas (N1/C2-C6 y N7/C8-C12), en la figura 8 podemos observar interacciones $\pi-\pi_F$ entre uno de los anillos de la bipyridina de una molécula (N1/C2-C6) con un anillo de bencenol de otra molécula (C21-C26). Para los compuestos III y IV podemos ver sus arreglos supramoleculares en las figuras 9 y 10 respectivamente donde no se identifican las interacciones $\pi-\pi$ que satisfagan los parámetros geométricos establecidos, pero se puede observar que hay aproximaciones entre los anillos llegando a tener casi una interacción $\pi-\pi$ pero efectos debidos a impedimento estérico y acomodados en el espacio generan alteraciones en las interacciones intermoleculares que se reflejan en el arreglo supramolecular de los compuestos.

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace de las interacciones intermoleculares seleccionados para la estructuras I, II, III y IV están dadas en [Å] y [°].

Compuesto	Interacciones	C-X	C-X...A
 <p>I</p>	C3-F1...C25	3.2319	138.2
	C4-F1...C25	3.2351	160.28
	C25-H3...F1	2.62	125
	C25-H4...F1	2.63	167
	C4-F2...C25	3.3669	146.31
	C5-F2...C25	3.2924	158.39
	C25-H4...F2	2.81	137
 <p>II</p>	C19-F2...F2	2.9371	139.91
	C3-F2...C19	3.259	110.93
	C4-F2...C19	3.2301	123.41
	C20-H3...F4	2.65	119
	C10-F5...C20	3.1396	119.86
	C20-H10...F5	2.71	134
	C4-F10...C28	3.0739	116.85
	C28-H4...F10	2.74	133
 <p>III</p>	C33-H26...F2	2.64	110
	C34-H25...F6	2.49	148
	C34-H23...F6	2.58	113
 <p>IV</p>	C36-H26...F10	2.84	150
	C36-F12...F12	3.026(9)	143.3(5)

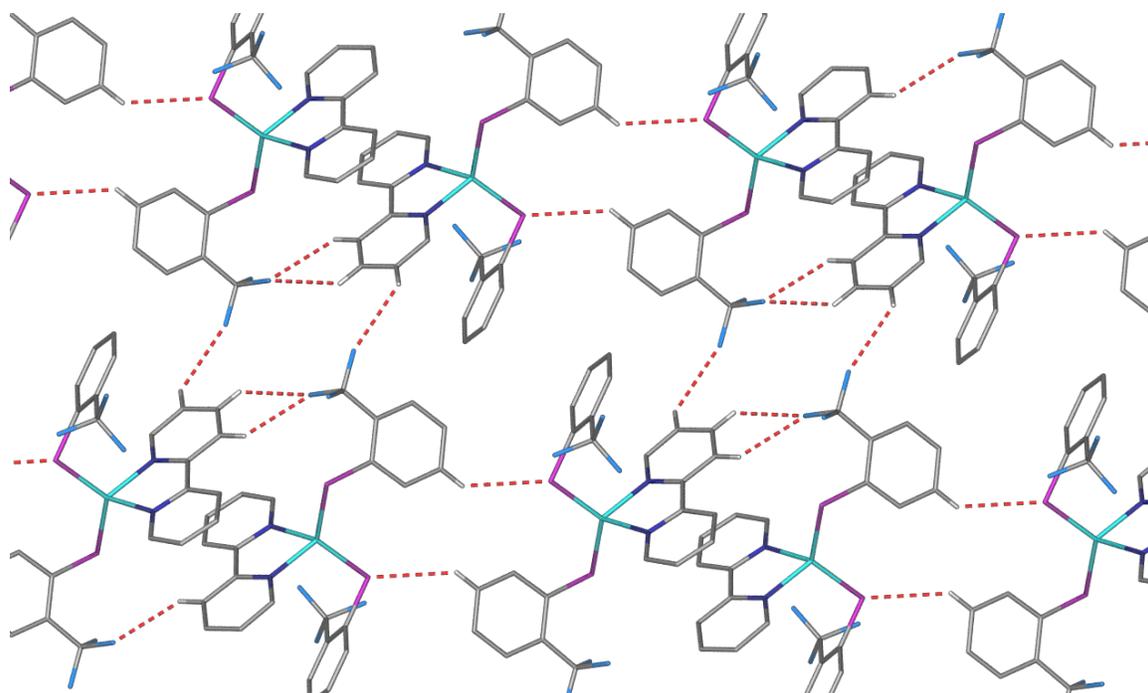


Figura 7. Arreglo supramolecular del compuesto I

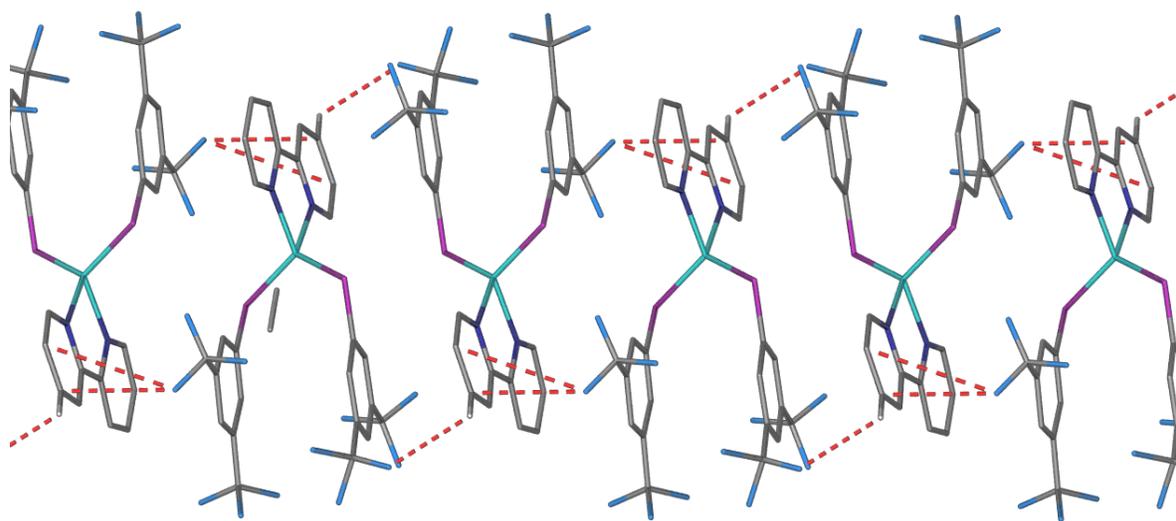


Figura 8. Arreglo supramolecular del compuesto II

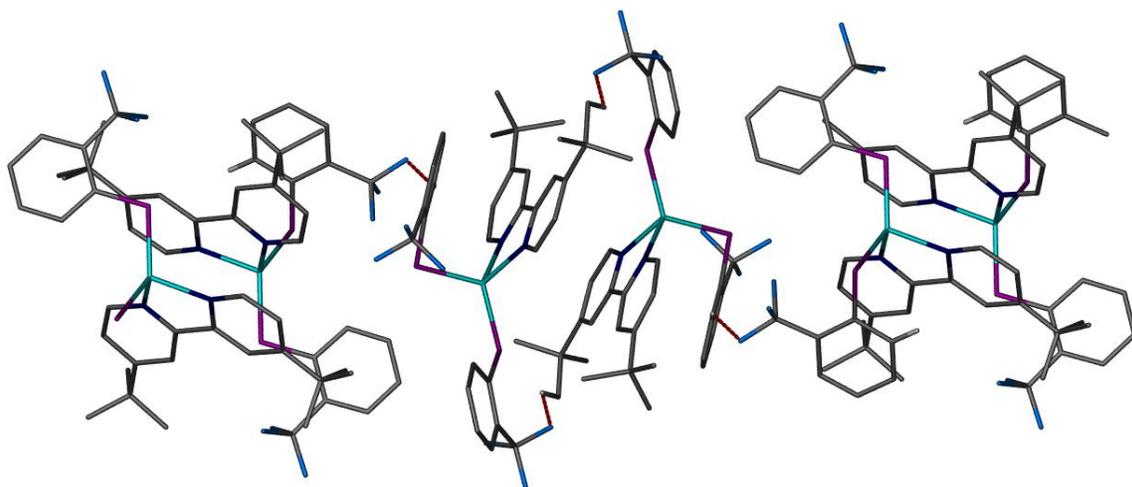


Figura 9. Arreglo supramolecular del compuesto III

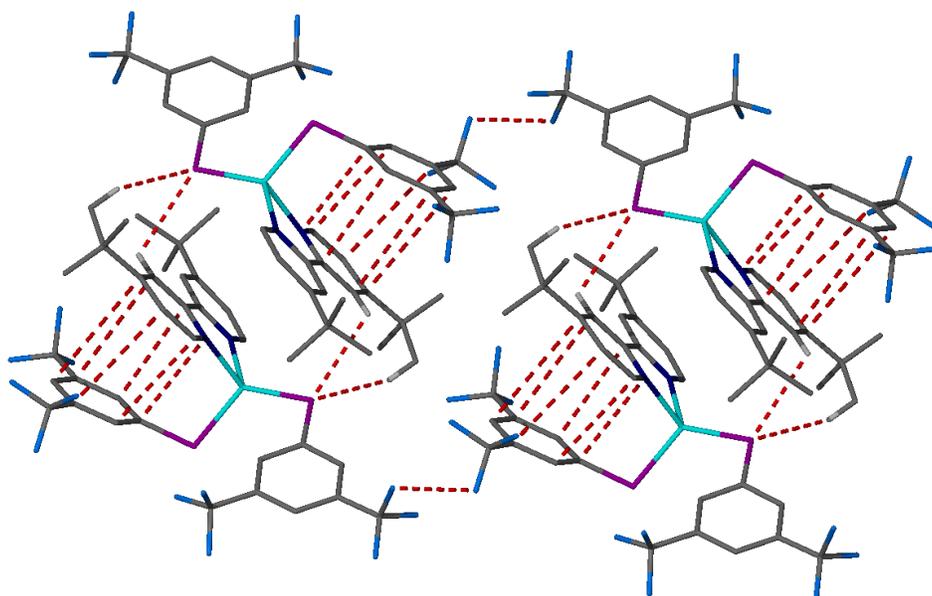


Figura 10. Arreglo supramolecular del compuesto IV

Tabla 4. Parámetros geométricos: distancia centroide-centroide (DCC), distancia plana-plano (DPP), distancia de desplazamiento cara-cara (DDCC) y el ángulo de desplazamiento perpendicular-plano (ADPP) dadas en [Å] y [°]

Compuesto	Interacción $\pi-\pi$		DCC	ADPP	DPP	DDCC
	Plano A	Plano B				
I	N1/C2 - C6	N7 /C8 - C12	3.7036	10.19	3.6546	
	N7/ C8 - C12	N1/ C2 - C6	3.7036	9.33	3.6452	
II	N1/C2 - C6	C21 - C26	3.7398	12.1	-3.5219	
	N7 /C8 -C12	C13 - C18	3.7758	16.3	3.5256	
	C13 - C18	N7/C8 - C12	3.7758	21.0	3.6249	
	C21 - C26	N1/C2 - C6	3.7398	19.7	-3.6567	
	C21 - C26	C13 - C18	3.6681	14.7	-3.5317	
III	N7/ C8 - C12	C21 - C26	3.737(3)	7.1	3.7082(14)	
	C21 - C26	N7/ C8 - C12	3.737(3)	13.8	-3.629(2)	
IV	N7 /C8 - C12	C29 - C34	3.9170(19)	16.0	3.7805(13)	

Con esta información y con los datos obtenidos podemos considerar que el único compuesto que presenta interacciones $\pi-\pi$ inter e intramoleculares es el

compuesto II ya que los demás compuestos exceden los valores máximos establecidos para ser considerados interacciones $\pi-\pi$. Las interacciones $\pi-\pi$ intermoleculares presentes en el compuesto II son del tipo $\pi-\pi_F$ (anillo piridínico-bencentiolato fluorado), la única interacción $\pi_F-\pi_F$ es intramolecular.

REFERENCIAS:

- [1] Cambridge Crystallographic Data Center. *Mercury, Version 3.1; 2013*
- [2] Multipurpose Crystallographic Tool Utrecht University. *PLATON, A.L. Spek Version 2011*
- [3] Janiak C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 21, **2000**, 3885-3896.
- [4] Scheins S., Zheng S., Benedict J.B., Coppens P., *Acta Cryst. Sec. B*, B66, **2010**, 366-372.
- [5] Cambridge Crystallographic Data Center. *enCIFer, Version 3.1; 2013*

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES.

Se sintetizó, purificó y caracterizó cada uno de los cuatro compuestos del tipo $[Zn(bipy)(SR_F)_2]$ según el modelo de reacción presentado en el capítulo 5.

Se logró obtener monocristales de los cuatro compuestos sintetizados con lo que fue posible estudiar sus estructuras en estado sólido y obtener los parámetros geométricos necesarios para poder determinar si existían interacciones $\pi-\pi$.

El arreglo en dos dimensiones observado es debido a las interacciones C-H...F y C-F...F presentes en la molécula. Se observan acomodos espaciales distintos de los tiolatos que están en cada molécula porque no son coplanares y se ven afectados por el tamaño de grupos voluminosos como el *tert*-butilo (efectos estéricos) y por los átomos de F de los CF_3 (efectos electrónicos).

El compuesto II mostró interacciones $\pi_F-\pi_F$ intramoleculares y también presentó interacciones del tipo $\pi-\pi_F$ intermoleculares, a diferencia de los demás compuestos que no presentaron ningún tipo de interacción $\pi-\pi$ ya que no cumplen con los parámetros geométricos adecuados.

En el compuesto II los CF_3 están arreglados de forma que quedan alternados y no tienen repulsiones estéricas, además en esta molécula el efecto electroatractor disminuye la densidad electrónica lo que permita que podemos ver un arreglo $\pi-\pi$.

Los átomos de flúor presentan un carácter estabilizador para las estructuras en estado sólido pero también son causales de las pequeñas perturbaciones en las interacciones $\pi-\pi$, de ahí la importancia de este estudio ya que se pueden modular las propiedades electroattractoras del tiofenolato modificando así las interacciones presentes en la molécula como se pudo observar en el compuesto II cuyas interacciones son debidas a la modulación electrónica y no por efecto estérico.

También se demostró que en este sistema fluorado aún prevalecen las interacciones a pesar del cambio de geometría de cuadrada a tetraédrico debido al cambio de metal central de Pt al Zn usado en estos compuestos.

A pesar de tener grupos voluminosos como el *tert*-butilo esto no hizo diferencia notable en las interacciones ya que a pesar de que los parámetros geométricos no se cumplieron para todos los compuestos se noto una tendencia por formar interacciones $\pi-\pi$. Es decir, pudimos observar que los sistemas aromáticos se “atraen”, el éxito de estas interacciones no solo es debido a la

capacidad electroattractora del flúor, sino también a la influencia de los demás átomos como el H, dosificando el número de átomos de hidrógeno en los anillos aromáticos que contrarresten el efecto de las perturbaciones que pueden ayudar a encontrar la geometría adecuada para que existan estas interacciones. La ponderación de cuánto y cómo afecta cada átomo participante de la molécula para que se formen estas interacciones requiere de un estudio más amplio como hacer mapas de densidad electrónica donde podamos encontrar zonas de mayor densidad electrónica que nos indiquen cómo se comporta el compuesto y tratar de determinar cómo están involucradas en la formación de las interacciones $\pi-\pi$.

Por último se pudo comprobar que la interacción $\pi-\pi$ cara-cara total, el cual es un alineamiento casi total del anillo es un fenómeno raro y que la manera más común en la que interaccionan estos compuestos del tipo $[Zn(bipy)(SR_F)_2]$ es en una interacción $\pi-\pi$ cara-cara desfasada.

CAPÍTULO 5

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.1 REACTIVOS Y DISOLVENTES.

Todos los reactivos fueron obtenidos comercialmente de Aldrich Chem Co. y se utilizaron como fueron recibidos, a excepción de los tiofenolatos [1] que fueron sintetizados en el laboratorio, los disolventes fueron purificados de acuerdo a las técnicas descritas [2].

- 2,2'-Bipiridina
- Cloruro de zinc
- Tiofenolatos: $\text{Pb}[\text{SC}_6\text{H}_4\text{-2-CF}_3]$, $\text{Pb}[\text{SC}_6\text{H}_3\text{-3,5-CF}_3]$
- Metanol
- Acetona
- Diclorometano

5.2 EQUIPO.

Los espectros de RMN se realizaron en un equipo marca JEOL modelo modelo GX300. Los patrones de difracción de monocristal se llevaron a cabo en un difractómetro Bruker modelo SMART APEX CCD. Todo el equipo mencionado se encuentra dentro de las instalaciones del Instituto de Química de la UNAM

5.3 SÍNTESIS DE COMPUESTOS.

Los cuatro compuestos fueron sintetizados siguiendo este modelo general de reacción, figura 1.

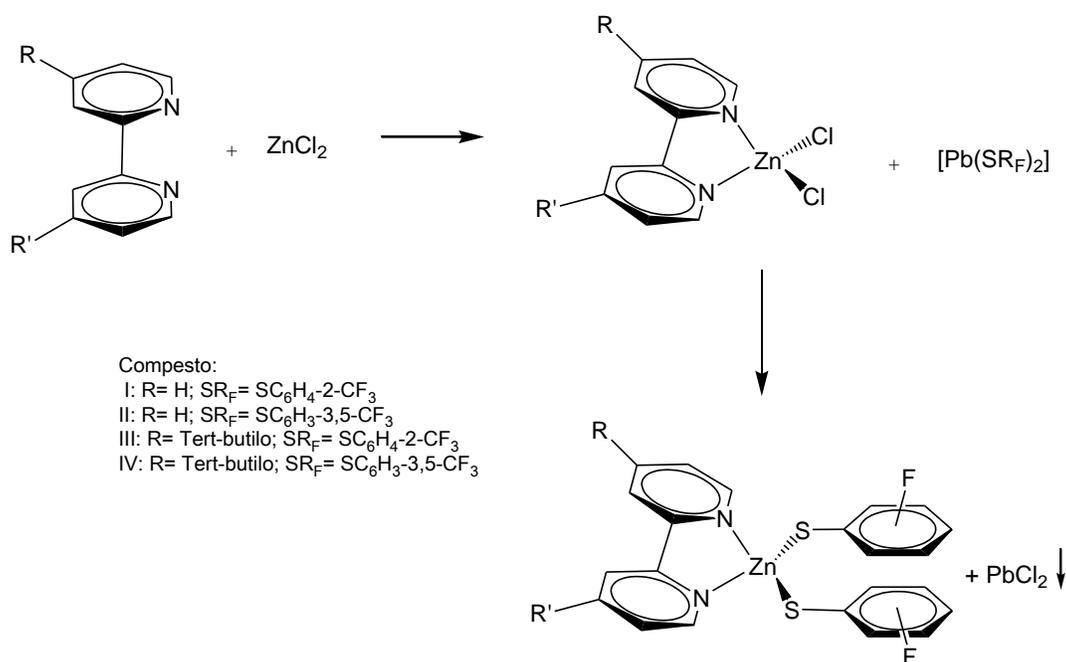


Figura 1.- Esquema general de síntesis de los compuestos del tipo $[Zn(bipy)(SR_F)_2]$.

Síntesis del **$[ZnCl_2(bipy)]$** .

En 20 ml de metanol se disuelve 0.5 g de 2,2'-bipiridina (3.2 mmol) y se le adicionan 0.436 g de $ZnCl_2$ (3.19 mmol), dejándose en agitación constante por 24 horas. Pasadas las 24 horas se filtra a vacío, el producto obtenido se utilizara para las síntesis de los compuestos I y II [$Zn(bipy)(SC_6H_4-2-CF_3)_2$] y [$Zn(bipy)(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2$].

Síntesis del **$[ZnCl_2(tert-bipy)]$** .

En 20 ml de metanol se disuelve 0.86 g de 2,2-*tert*-bipiridina (3.2 mmol) y se le adicionan 0.436 g de $ZnCl_2$ (3.19 mmol), dejándose en agitación constante por 24 horas. Pasadas las 24 horas se filtra a vacío, el producto obtenido se utilizara para las síntesis de los compuestos III y IV [$Zn(tert-bipy)(SC_6H_4-2-CF_3)_2$] y [$Zn(tert-bipy)(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2$].

Síntesis de **$[Zn(bipy)(SC_6H_4-2-CF_3)_2]$** .

A 0.070 g de $[ZnCl_2(bipy)]$ (0.239 mmol) se hace reaccionar con un equivalente (0.134 g) del tiofenolato $Pb[SC_6H_4-2-CF_3]$ (0.238 mmol) disueltos en 30 mL de acetona y se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente hasta la formación de un precipitado blanco (cloruro de plomo), pasado el tiempo se detuvo la agitación y se filtró el producto obtenido a través de celita y la solución obtenida se dejó evaporar a sequedad hasta obtener un sólido.

El compuesto se recrystalizó utilizando un sistema acetona/isopropanol 2:1.

Síntesis de **$[Zn(bipy)(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2]$** .

A 0.070 g de $[ZnCl_2(bipy)]$ (0.239 mmol) se hacen reaccionar con un equivalente (0.166 g) del tiofenolato $[Pb(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2]$ (0.237 mmol) se disolvió en 30 mL de acetona y se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente hasta la formación de un precipitado blanco (cloruro de plomo), pasado el tiempo se detuvo la agitación y se filtró el producto obtenido a través de celita y la solución obtenida se dejó evaporar a sequedad hasta obtener un sólido.

El compuesto se recrystalizó utilizando un sistema acetona/isopropanol 2:1.

Síntesis de **$[Zn(tert-bipy)(SC_6H_4-2-CF_3)_2]$** .

A 0.070 g de $[ZnCl_2(tert-bipy)]$ (0.179 mmol) se hace reaccionar con un equivalente (0.098 g) del tiofenolato $Pb[SC_6H_4-2-CF_3]$ (0.175 mmol) , disueltos en 30 mL de acetona y se dejó en agitación por 24 horas. a temperatura ambiente hasta la formación de un precipitado blanco (cloruro de plomo), pasado el tiempo se detuvo la agitación y filtro el producto obtenido a través de celita y la solución obtenida de dejó evaporar a sequedad hasta obtener un sólido.

El compuesto se recrystalizó utilizando un sistema acetona/isopropanol 2:1.

Síntesis de Compuesto IV $[Zn(tert-bipy)(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2]$.

A 0.070 g de $[ZnCl_2(tert-bipy)]$ (0.179 mmol) se hace reaccionar con un equivalente (0.1226 g) del tiofenolato $[Pb(SC_6H_3-3,5-CF_3)_2]$ (0.176 mmol) disueltos en 30 mL de acetona y se dejó en agitación por 24 horas. a temperatura ambiente hasta la formación de un precipitado blanco (cloruro de plomo), pasado el tiempo se detuvo la agitación se filtró el producto obtenido a través de celita y la solución obtenida se dejó evaporar a sequedad hasta obtener un sólido.

El compuesto se recristalizó utilizando un sistema acetona/isopropanol 2:1.

REFERENCIAS:

[1] Peach, M. E. *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 2699-2701.

[2] Armarego, W.L.F.; Perrin, D.D., "*Purification of Laboratory Chemicals*", 4 edición, Elsevier, **1996**.