



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de compuestos
de Pd(II) y ligantes piridínicos conteniendo sustituyentes
hidrofílicos**

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

MARIO RICARDO ISRAEL RODRIGUEZ VARELA



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: **Profesor:** José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: **Profesor:** Margarita Chávez Martínez

SECRETARIO: **Profesor:** David Morales Morales

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Jorge Luis López Zepeda

2° SUPLENTE: **Profesor:** Carmela Crisóstomo Lucas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA. INSTITUTO DE QUÍMICA. LABORATORIO 3.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (UNAM).

ASESOR DEL TEMA:

Dr. David Morales Morales

SUSTENTANTE:

Mario Ricardo Israel Rodríguez Varela

Índice general

Abreviaturas.....	(3)
Índice de figuras.....	(4)
Índice de esquemas.....	(8)
Índice de tablas.....	(9)
Índice de compuestos.....	(10)
Introducción.....	(11)
Capítulo I. Objetivos.....	(12)
Capítulo II. Hipótesis.....	(14)
Capítulo III. Antecedentes.....	(16)
3.1. Generalidades del paladio (Pd).....	(17)
3.2. Catálisis.....	(19)
3.3. Reacciones de acoplamiento C-C.....	(20)
3.3.1. Tipos de reacciones.....	(20)
3.3.2. Reacción de Suzuki-Miyaura.....	(22)
3.4. Ligantes piridínicos.....	(25)
3.4.1. Generalidades.....	(25)
3.4.2. 3-hidroximetilpiridina.....	(26)
3.4.3. 2-aminopiridina.....	(30)
3.5. Microondas.....	(33)
Capítulo IV. Resultados.....	(36)
4.1. Síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II).....	(37)
4.1.1. Compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I).....	(38)
4.1.2. Compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II).....	(44)

Difracción de rayos-X.....	(50)
Capítulo V. Evaluación catalítica.....	(58)
5.1 Evaluación catalítica de los compuestos I y II en la reacción de Suzuki-Miyaura.....	(59)
Capítulo VI. Conclusiones.....	(65)
Capítulo VII. Sección experimental.....	(67)
Referencias.....	(71)
Anexos.....	(76)
A. Colección de espectros ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ –RMN de materias primas.....	(77)
B. Colección de cromatogramas de los experimentos de catálisis.....	(81)
C. Datos Cristalográficos.....	(99)

Abreviaturas

Símbolos y abreviaturas.

3-hmpy,	3-hidroximetilpiridina
2-ampy,	2-aminopiridina
MeCN	Acetonitrilo
EtOH	Etanol
DMF	Dimetil formamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-D ₆	Dimetilsulfóxido deuterado

Técnicas de caracterización.

AE	Análisis elemental
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³ C{ ¹ H}-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
I.R.	Espectroscopia de infrarrojo
δ	Desplazamiento químico
mw	Microondas
Δ	Calentamiento

Unidades.

°C	Grados Celsius
mg	Miligramos
h	Horas
min	Minutos
mmol	Milimol
mL	Mililitros
cm ⁻¹	Números de onda
MHz	Megahertz
m/z	Relación masa/carga
ppm	Partes por millón
W	Watts

Índice de Figuras

Figura 1. Elemento paladio.....	(17)
Figura 2. Geometría del Pd(II).....	(18)
Figura 3. Estructura y presentación de la Vancomicina comercial.....	(24)
Figura 4. Estructura de la “Michellamine”.....	(25)
Figura 5. Ligantes donadores por nitrógeno más empleados.....	(26)
Figura 6. Estructuras <i>trans</i> -[PtCl ₂ (isopropilamina)(x-hmpy)] x= 3,4 con actividad antitumoral.....	(29)
Figura 7. Estructura molecular de <i>trans</i> -[MCl ₂ (2-hmpy) ₂], M= Pd, Pt.....	(30)
Figura 8. Características geométricas del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (2-ampy) ₂], distancias (Å).....	(32)
Grafica 1. Publicaciones de síntesis asistida por microondas.....	(34)
Figura 9. Moléculas dipolares alineándose con un campo eléctrico oscilante....	(35)
Figura 10. Espectro de infrarrojo del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I) en pastilla KBr.....	(39)
Figura 11. Espectro de RMN ¹ H del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I) en DMSO- _{d6}	(41)
Figura 12. Espectro de RMN ¹³ C { ¹ H} del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I) en DMSO- _{d6}	(43)
Figura 13 Espectro de infrarrojo del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II) en pastilla KBr.....	(45)
Figura 14. Espectro de RMN ¹ H del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II) en DMSO- _{d6}	(47)

Figura 15 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II) en DMSO- _{d6}	(49)
Figura 16. Representación por difracción de rayos X del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I)	(50)
Figura 17. Representación por difracción de rayos X del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II)	(51)
Figura 18. Arreglo unidimensional del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I) generado por los macrociclos de 16 miembros.....	(52)
Figura 19. Arreglo del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I) generado por las interacciones C-H...Cl.....	(53)
Figura 20. Arreglo del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I) generado en el plano ac.....	(54)
Figura 21. Representación del arreglo generado por las interacciones N-H...Cl en el compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II)	(55)
Figura 22. Arreglo bidimensional del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II) paralelo al plano ab.....	(56)
Figura 23. Representación de las interacciones π-π del compuesto <i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II) .a lo largo del eje c.....	(56)
Gráfica 2. Porcentajes de conversión de la reacción de Suzuki-Miyaura con diferente <i>para</i> sustituyente.....	(62)
Figura 24. Condiciones de reacción óptimas para los catalizadores (I) y (II)	(64)
Figura A1. Espectro de RMN ^1H de la 2-aminopiridina en DMSO-D ₆	(77)
Figura A2. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la 2-aminopiridina en DMSO-D ₆	(78)
Figura A3. Espectro de RMN ^1H de la 3-hidroximetilpiridina en DMSO-D ₆	(79)

Figura A4. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la 3-hidroximetilpiridina en DMSO- D_6 .	(80)
Figura B1. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-bromobenceno t=15min.....	(81)
Figura B2. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-bromobenceno t=20min.....	(82)
Figura B3. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-bromobenceno t=25min.....	(83)
Figura B4. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-bromobenceno t=30min.....	(84)
Figura B5. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenceno t=15min.....	(85)
Figura B6. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenceno t=20min.....	(86)
Figura B7. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenceno t=25min.....	(87)
Figura B8. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-Bromoanilina.....	(88)
Figura B9. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-Metoxi-bromobenceno.....	(89)
Figura B10. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-cloro-bromobenceno.....	(90)
Figura B11. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-Bromobenzonitrilo.....	(91)
Figura B12. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 1,4-Bromobenceno.....	(92)

Figura B13. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-Bromoanilina.....	(93)
Figura B14. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-Metoxi-Bromobenceno.....	(94)
Figura B15. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-cloro-bromobenceno.....	(95)
Figura B16. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenzonitrilo.....	(96)
Figura B17. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 1,4-bromobenceno.....	(97)
Figura B18. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenzaldehído.....	(98)

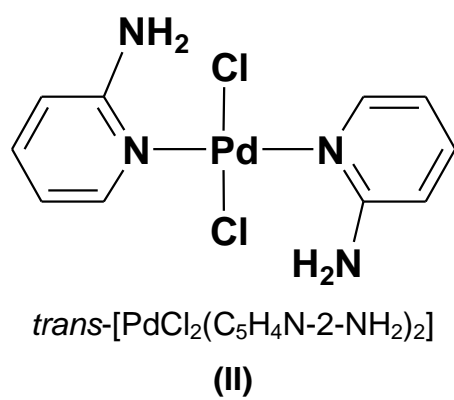
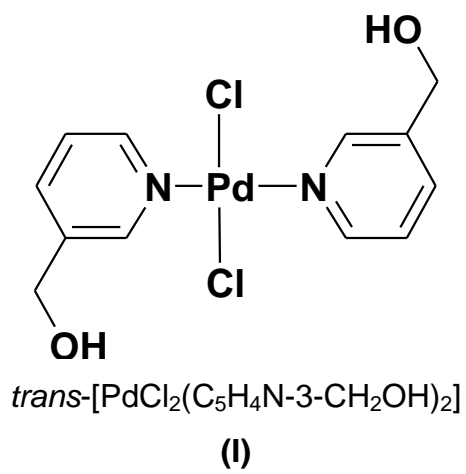
Índice de Esquemas

Esquema 1. Reacciones de acoplamiento C-C.....	(21)
Esquema 2. Ciclo catalítico de la reacción de Suzuki-Miyaura.....	(22)
Esquema 3. Síntesis de dienos conjugados.....	(23)
Esquema 4. Síntesis de biarilos.....	(24)
Esquema 5. Reacción de α -alquilación de cetonas.....	(28)
Esquema 6. Temperaturas y tiempos de reacción en formación de biarilos.....	(33)
Esquema 7. Síntesis de los complejos de Pd(II).....	(37)
Esquema 8. Reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura	(59)

Índice de tablas

Tabla 1. Estructuras y parámetros de acidez (pKa's) de 3 piridinas sustituidas en complejos del tipo $[PdCl_2(XPy)_2]$	(27)
Tabla 2. Frecuencias de absorción $\nu(cm^{-1})$ de infrarrojo y asignaciones del compuesto <i>trans</i> - $[PdCl_2(2-ampy)_2]$	(31)
Tabla 3. Señales de infrarrojo $\nu (cm^{-1})$ para el compuesto (I)	(38)
Tabla 4. Desplazamientos químicos $\delta(ppm)$ de RMN $^{13}C\{^1H\}$ para el compuesto <i>trans</i> - $[Pd(3-hmpy)_2Cl_2]$ (I)	(42)
Tabla 5. Composición porcentual para el compuesto <i>trans</i> - $[Pd(3-hmpy)_2Cl_2]$ (I)	(42)
Tabla 6. Señales de infrarrojo $\nu(cm^{-1})$ para el compuesto (II)	(44)
Tabla 7. Desplazamientos químicos $\delta(ppm)$ de RMN $^{13}C\{^1H\}$ para el compuesto <i>trans</i> - $[Pd(2-ampy)_2Cl_2]$ (II)	(48)
Tabla 8. Composición porcentual para el compuesto <i>trans</i> - $[Pd(2-ampy)_2Cl_2]$ (II)	(48)
Tabla 9. Sustituyentes <i>para</i> -bromobenzenos (R) y sus correspondientes parámetros de Hammett (σ_p).....	(60)
Tabla 10. Porcentajes de conversión obtenidos para bromobenzenos <i>para</i> -sustituido con respecto al catalizador empleado.....	(61)
Tabla 11. Porcentajes de conversión de los catalizadores (I) y (II) con respecto al tiempo.....	(63)

Índice de Compuestos



Introducción

El presente trabajo describe la síntesis de dos compuestos de coordinación a través de una reacción de adición entre la materia prima PdCl_2 y ligantes piridínicos con sustituyentes hidrofílicos, 3-hidroximetilpiridina y 2-aminopiridina. La caracterización de los compuestos obtenidos, se realizó mediante técnicas espectroscópicas convencionales de resonancia magnética nuclear e infrarrojo y la técnica cuantitativa de análisis elemental. Mientras que el análisis por difracción de rayos-X de monocristal, permitió su estudio en estado sólido y la determinación de interacciones no covalentes que permiten mantener la estabilidad de la red cristalina de los complejos sintetizados.

Además, fue posible determinar las condiciones de reacción óptimas para presentar de forma comparativa la evaluación catalítica de los complejos obtenidos *trans*- $[\text{Pd}(\text{3-hmpy})_2\text{Cl}_2]$ (**I**) y *trans*- $[\text{Pd}(\text{2-ampy})_2\text{Cl}_2]$ (**II**) en la reacción de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura con una variedad de bromobencenos *para*-sustituidos.

Capítulo I. Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de Pd(II) derivados de los ligantes piridínicos 3-hidroximetilpiridina y 2-aminopiridina y evaluar su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura.

Objetivos particulares

- Caracterizar los compuestos de Pd(II) derivados de 3-hidroximetilpiridina y 2-aminopiridina mediante técnicas de resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, infrarrojo, análisis elemental y por difracción de rayos-X de monocristal.
- Determinar las condiciones óptimas y evaluar la actividad catalítica de los compuestos de Pd(II) en reacciones de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura, empleando fuentes alternativas de calentamiento como el uso de microondas.

Capítulo II. Hipótesis

Será posible la síntesis de compuestos de Pd(II) con ligantes piridínicos monodentados que contienen sustituyentes hidrofílicos electrodonadores. Estos complejos serán activos en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura, empleando microondas como fuente alternativa de energía.

Capítulo III. Antecedentes

3.1. Generalidades del Paladio

El paladio es un elemento de transición (Figura 1) y actualmente es uno de los metales más ampliamente utilizados por la industria química, particularmente para la síntesis de complejos metálicos para su aplicación en transformaciones orgánicas, las cuales dan lugar a una gran diversidad de productos. Además los complejos de este metal han presentado actividad biológica de suma importancia como agente antiviral, antimicrobiano y anticancerígeno, particularmente con ligantes donadores N-S.^[1-5]

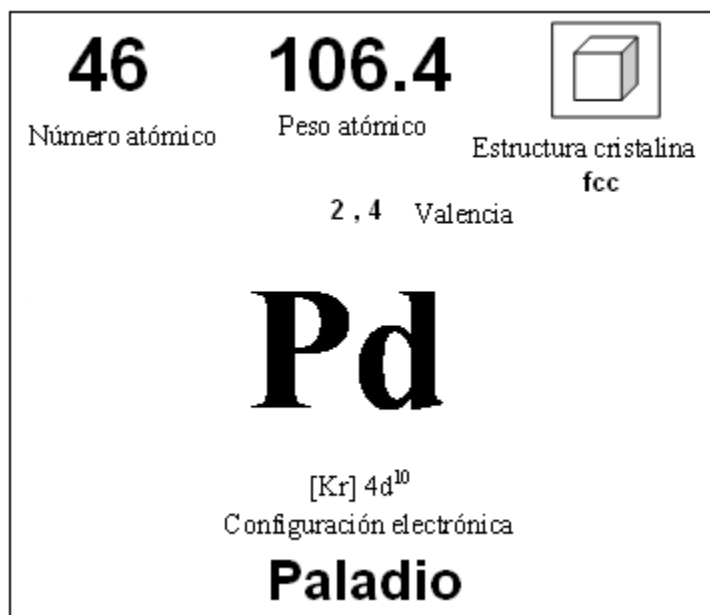


Figura 1. Elemento paladio

El paladio es considerado un ácido blando con una gran capacidad para formar enlaces con moléculas que contienen N, S y C. Cuando su estado de oxidación es Pd(II) presenta una geometría definida como plano cuadrado y tiene una hibridación dsp^2 (Figura 2). Dicha geometría e hibridación son las responsables de brindarle propiedades únicas y de gran importancia. Además el Pd(II) es capaz de alcanzar equilibrios de formación de manera rápida en comparación con otros metales, así como poseer una gran estabilidad y ser altamente tolerante a diferentes grupos funcionales.^[6,7,8]

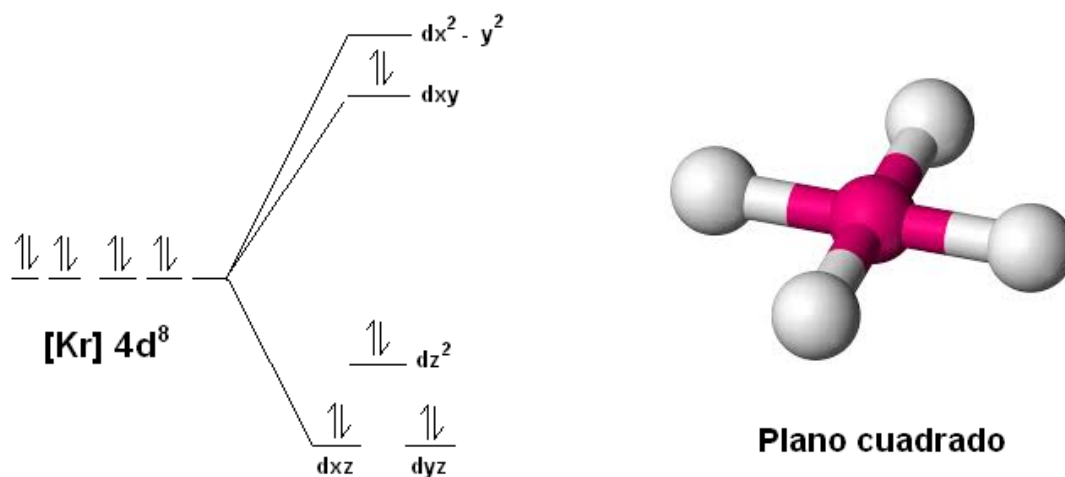


Figura 2. Geometría del Pd(II)

Muchas de estas características son potenciadas por los ligantes que forman parte de la esfera de coordinación de este metal,^[9] esto ofrece como resultado una amplia reactividad y por ende un enorme campo de estudio, ya sea como catalizador, fármaco o bien estudios en estado sólido, los cuales permiten observar arreglos cristalinos, así como interacciones y enlaces que tienen un mayor énfasis en la formación de nuevas especies químicas.

3.2. Catálisis

En una reacción química ya sea en laboratorio o a nivel industrial se busca obtener siempre la mayor eficiencia de la reacción, es decir; que el producto generado tenga un excelente rendimiento, que el gasto energético para realizar la reacción sea el mínimo y de ser posible que la pureza de la reacción sea elevada y no generar subproductos.

La catálisis es un conjunto de procedimientos que permiten aumentar la velocidad de una reacción química, precisamente impactando en la disminución de la cantidad de energía y en algunos casos brindando rendimientos y purezas mejoradas con respecto a rutas sintéticas convencionales.

El proceso de la catálisis involucra una especie química como factor principal que es el catalizador. El catalizador es una sustancia que al reaccionar con uno de los sustratos que conforman la reacción da lugar a un intermediario reactivo, el cual se combina con otro reactivo para dar lugar a la formación del producto, disminuyendo la energía de activación, lo que implica un aumento en la velocidad de la reacción, y una vez terminado el ciclo catalítico el catalizador se regenera. ^{[10,}

^{11]} Existen dos tipos de catálisis, la catálisis homogénea es aquella en la cual se encuentran reactivos y catalizador en la misma fase y la heterogénea que es la catálisis en la que; reactivos y catalizador se encuentran en diferente fase.

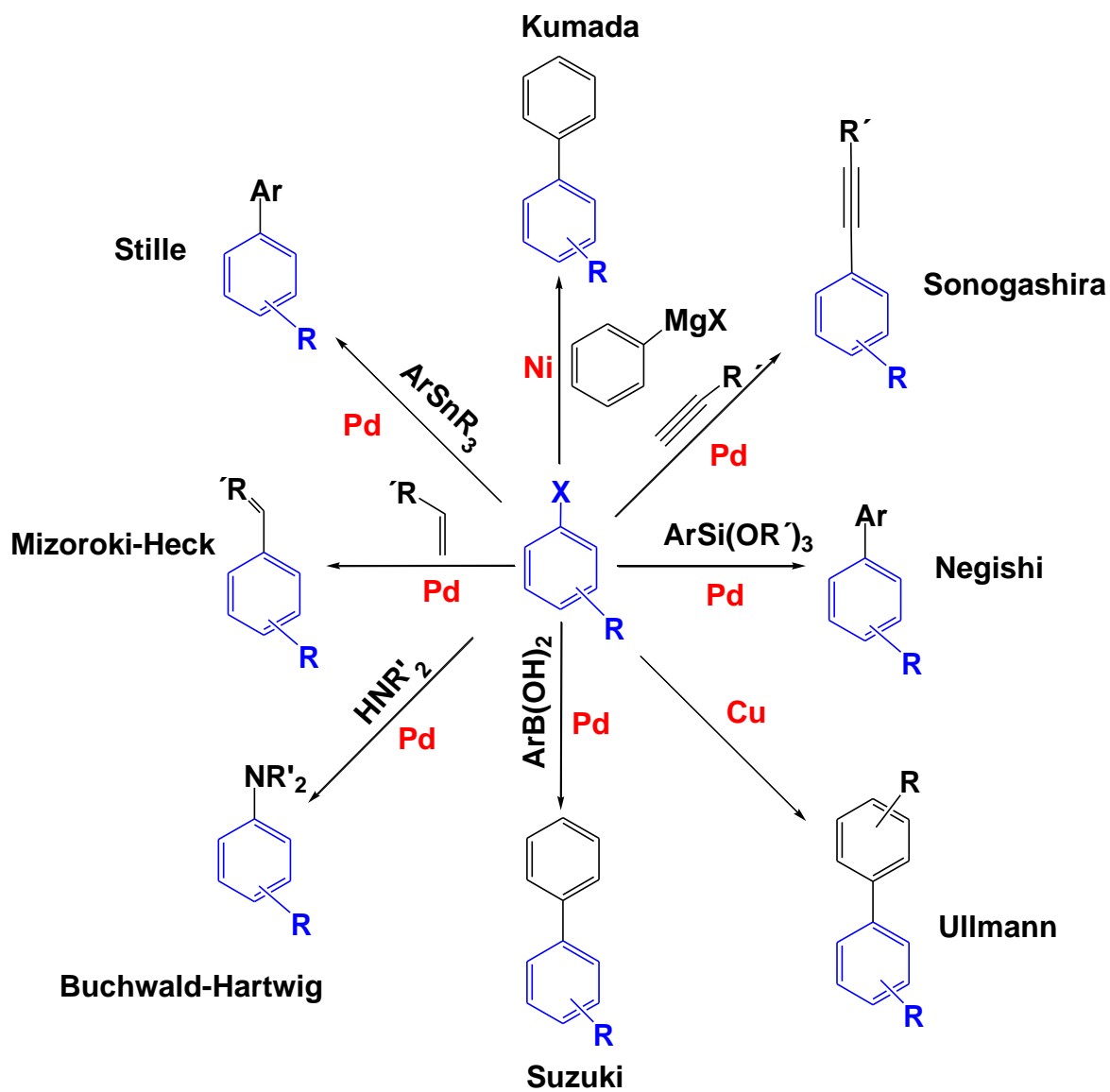
La catálisis homogénea ofrece grandes ventajas como el emplear temperaturas y presiones bajas, y tienen una selectividad alta, también cuentan con la desventaja de que los catalizadores no son fácilmente separables de los productos. ^[12]

3.3. Reacciones de acoplamiento C-C

Dentro de la gran diversidad de usos que tiene el paladio, es que catalizadores a base de este metal forman parte primordial y esencial en una gran variedad de rutas sintéticas, particularmente en la formación de enlaces C-C o bien C-heteroátomo, por lo que es una importante herramienta en la síntesis orgánica.^[9,10,15]

3.3.1. Tipos de reacciones de acoplamiento C-C.

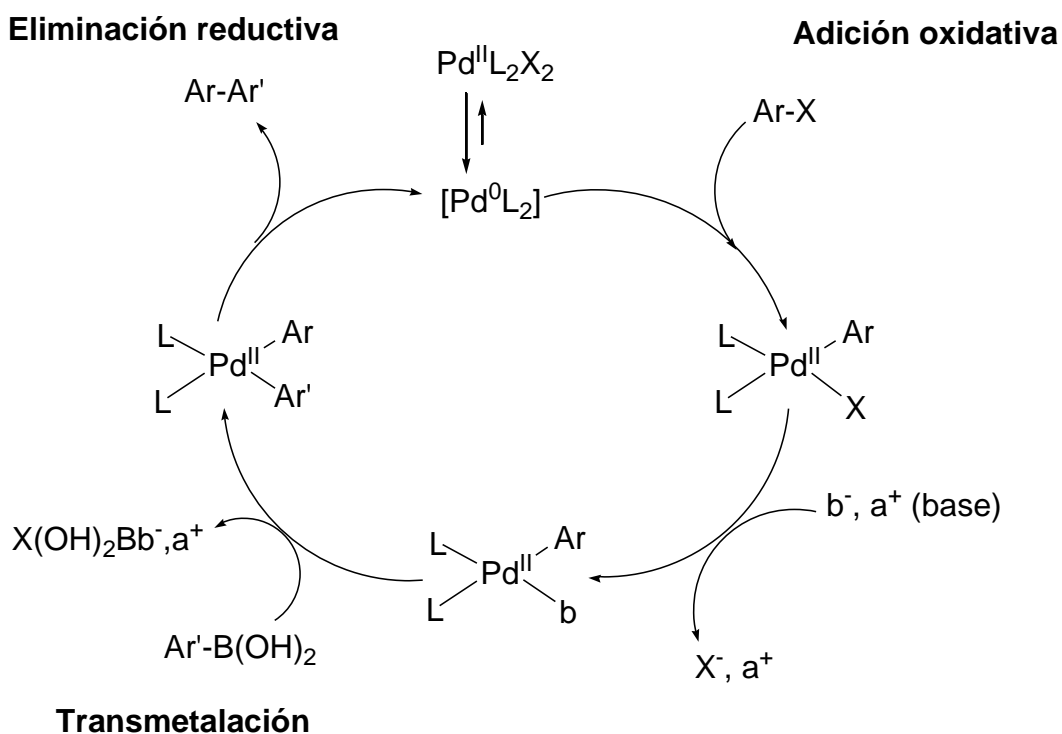
Este tipo de reactividad ha sido estudiada de forma exponencial a partir de 1990, dando lugar a una enorme cantidad de reacciones que involucran un acoplamiento C-C (Esquema 1). Dichas reacciones pueden ser homoacoplamientos o heteroacoplamientos y han sido catalizadas por diversos metales como Ni, Pd, Cu.^[13-14]



Esquema 1. Reacciones de acoplamiento C-C

3.3.2. Reacción de Suzuki-Miyaura

Dentro de la variedad de reacciones de acoplamiento C-C, la reacción de Suzuki-Miyaura (Esquema 2) se ha posicionado como la de mayor importancia para la comunidad científica tanto en el número de publicaciones como en el desarrollo de patentes a nivel industrial. Si bien es cierto que la reactividad de los compuestos organoboranos se ve limitada debido a que los enlaces C-B son altamente covalentes ^[21]. Esta reacción ofrece varias ventajas como son: la construcción de moléculas complejas a partir de precursores relativamente simples, emplea reactivos comercialmente disponibles y de bajo costo, también brinda estabilidad reactiva en diferentes condiciones de reacción así como elevados porcentajes de conversión. ^[8,20]



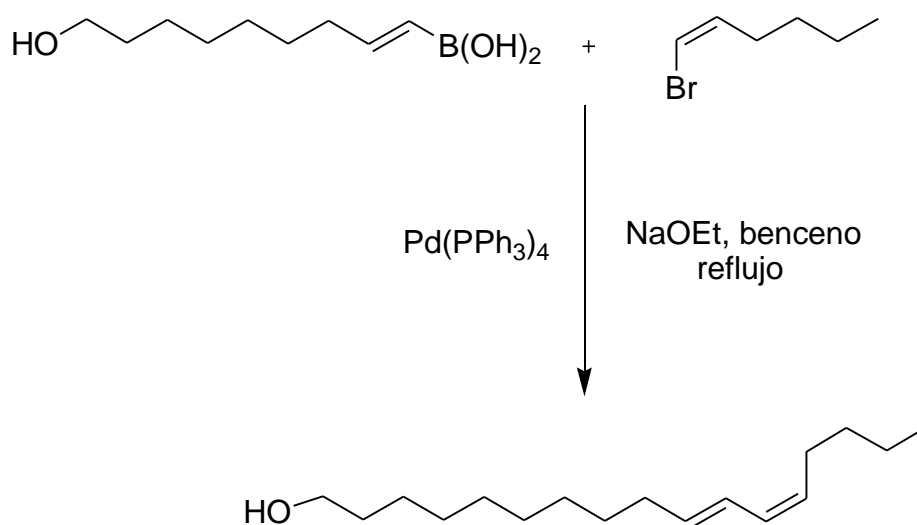
Esquema 2. Ciclo catalítico de la reacción Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki-Miyaura está conformada por tres reacciones sucesivas, la primera de ellas es la adición oxidativa, la cual es comúnmente el paso determinante de la reacción, ya que usualmente son añadidos precursores de Pd(0). ^[22]

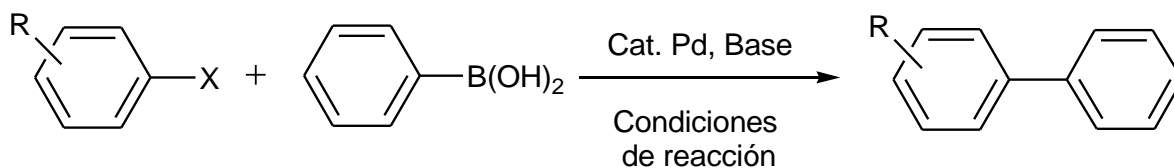
La segunda reacción del ciclo es la transmetalación que se lleva a cabo entre el compuesto organoborano y el catalizador de Pd(II). Este proceso es altamente dependiente del catalizador y las condiciones de reacción. Sin embargo se ha determinado que el uso de bases como: Na_2CO_3 , K_3PO_4 , NaOH entre otras; es de vital importancia en la reacción ya que aumenta el carácter nucleofílico del compuesto organoborano, lo que permite que se lleve a cabo la reacción.^[15,21,23]

Una vez que se llevó a cabo la transmetalación, procede una eliminación reductiva como tercera reacción sucesiva. En la cual se lleva a cabo la formación del enlace C-C, y el catalizador Pd(II) se regenera en el mejor de los casos a su precursor de Pd(0).^[11,21,22]

La reacción de Suzuki-Miyaura es una buena metodología para la síntesis de dienos conjugados^[24,25] (Esquema 3) y son sumamente útiles para la síntesis de sistemas biarílicos^[27,28] (Esquema 4).



Esquema 3. Síntesis de dienos conjugados



Esquema 4. Síntesis de sistemas biarílicos

La síntesis de los biarilos ha sido sumamente utilizada para la producción de fármacos como: la Vancomicina (Figura 3) que es un antibiótico para el tratamiento de infecciones por bacterias, o la “Michellamine” (Figura 4) que es un inhibidor viral fuerte, entre otros.

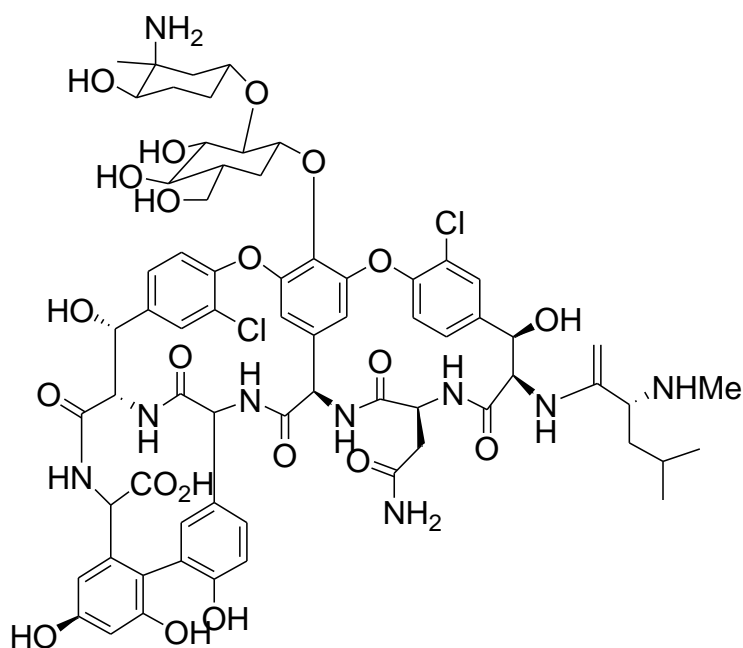


Figura 3. Estructura y presentación de la Vancomicina comercial.

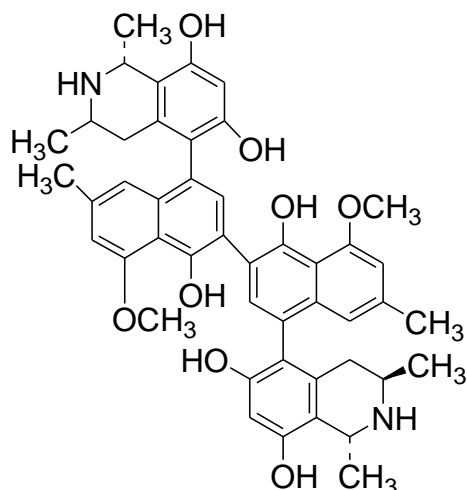


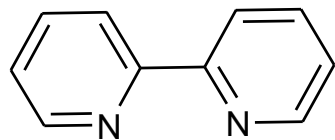
Figura 4. Estructura de la “Michellamine”

3.4. Ligantes Piridínicos

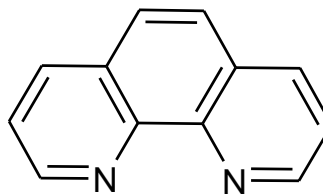
Desde hace ya algunas décadas los complejos de Pd (II) con ligantes donadores por nitrógeno han provocado gran interés de la comunidad científica, principalmente porque su actividad catalítica ha sido notable, ^[31,32] asimismo la gran actividad citotóxica de estas especies ha generado un desarrollo acelerado en la síntesis de este tipo de compuestos para su empleo como agentes anticarcinogénicos. ^[33]

3.4.1. Generalidades

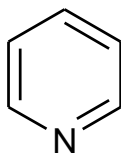
La actividad catalítica de los complejos que contienen ligantes donadores por nitrógeno, depende de la densidad electrónica del átomo de paladio, por lo cual se deben tener presentes los efectos estéricos y electrónicos. ^[33] Es por eso que se han incorporado ligantes por nitrógeno nuevos y con una mayor capacidad donadora en los complejos de paladio, siendo los más típicos: piridina, bipyridina, fenantrolina y sus derivados (Figura 5). ^[28, 35, 36]



2,2'-Bipiridina



1,10'-Fenantrolina

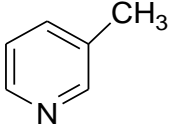
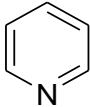
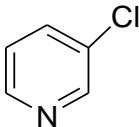


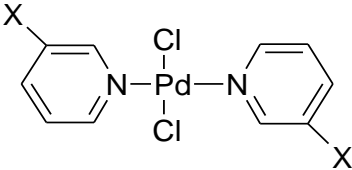
Piridina

Figura 5. Ligantes donadores por nitrógeno más empleados.

La presencia de sustituyentes en la piridina afecta la densidad electrónica del átomo de nitrógeno, de tal forma que un sustituyente electrodonador aumenta su basicidad, mientras que un sustituyente electroatractor disminuye la basicidad de la misma. ^[37] De esa forma se comprueba que la basicidad de un ligante piridínico está relacionada linealmente con la nucleofilicidad y del mismo modo afecta directamente la densidad electrónica del átomo central al cual está coordinado (Tabla 1). ^[38,39]

Tabla 1. Estructuras y parámetros de acidez (pKa's) de 3 piridinas sustituidas en el complejo $[\text{PdCl}_2(\text{XPy})_2]$.^[38,39]

Sustituyente	pKa
	5.67
	5.21
	2.74

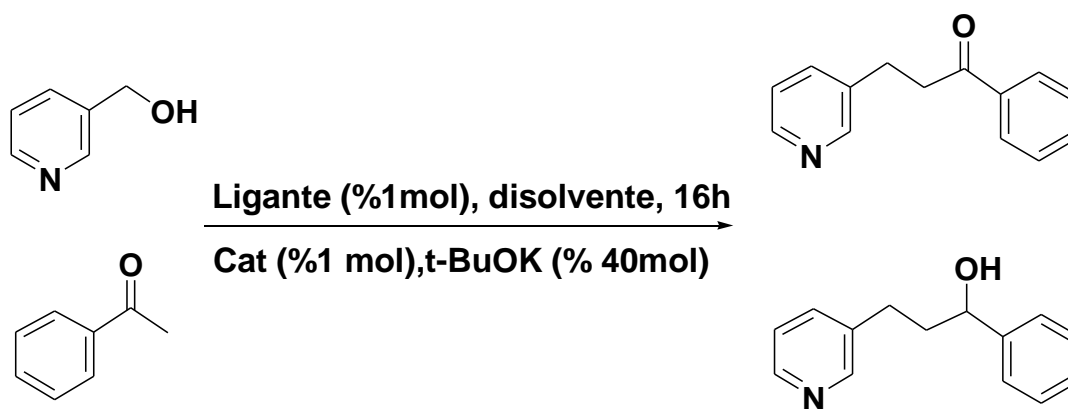


$[\text{PdCl}_2(\text{XPy})_2]$

Por esto, en este tipo de complejos su actividad catalítica depende en gran medida de la basicidad del ligante piridínico que conforma su esfera de coordinación.

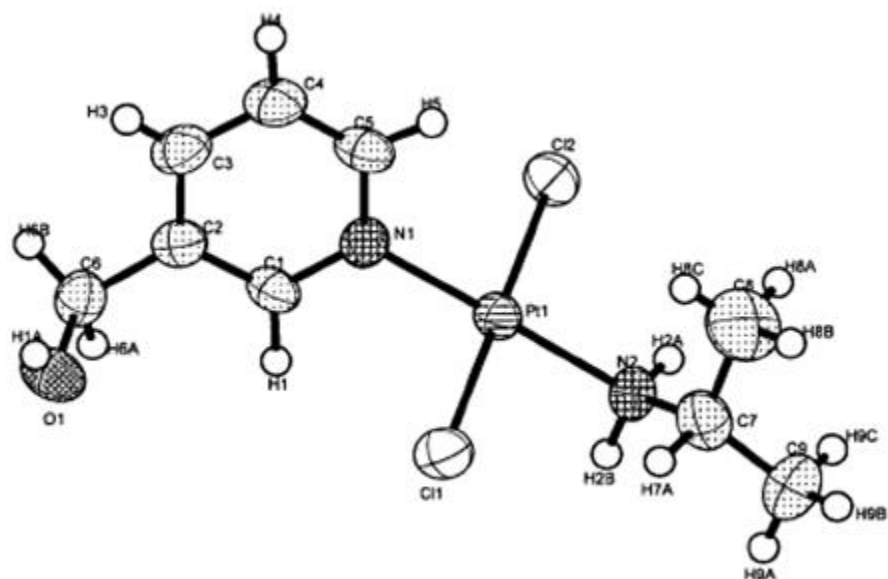
3.4.2. 3-hidroximetilpiridina

La 3-hidroximetilpiridina ha sido empleada principalmente como reactivo, ya que el sustituyente electrodonador permite activar el anillo piridínico y llevar a cabo sustituciones electrofílicas aromáticas, también se ha empleado en reacciones de α -alquilaciones de cetonas (Esquema 5).^[40]

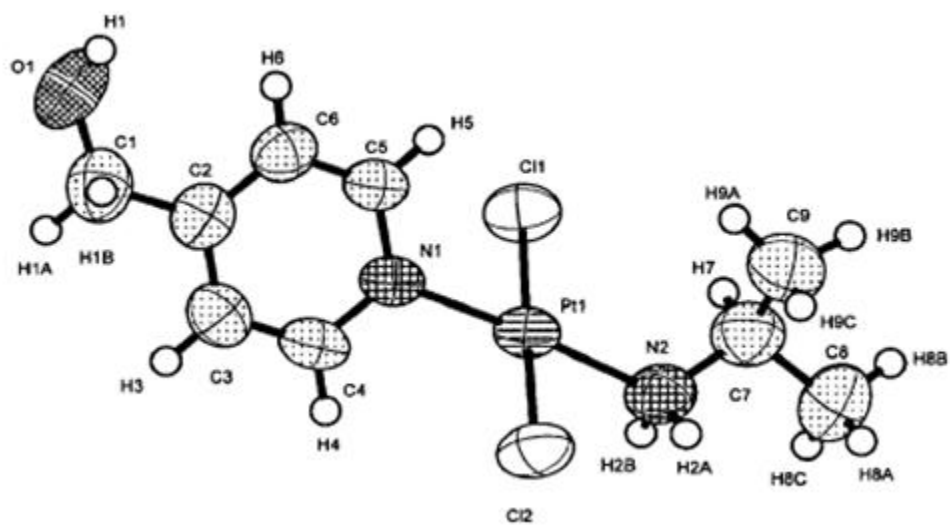


Esquema 5. Reacción de α -alquilación de cetonas

Empero, en los últimos diez años, se ha incrementado el número de publicaciones y patentes describiendo complejos conteniendo hidroximetilpiridinas como ligantes. Principalmente derivados de Pt(II), los cuales tienen la peculiaridad de presentar una elevada actividad biológica como: antitumoral (Figura 6) debido a importantes interacciones con el ADN. De muchos de estos complejos se han determinado sus estructuras a través de estudios de difracción de rayos-X de monocristal y ha sido posible el análisis de sus interacciones en la red (Figura 7).
[10, 11, 41, 42]



[PtCl₂(isopropilamina)(3-hmpy)]



[PtCl₂(isopropilamina)(4-hmpy)]

Figura 6. Estructuras $trans-[PtCl_2(isopropilamina)(x-hmpy)]$ $x= 3,4$ con actividad antitumoral ^[38]

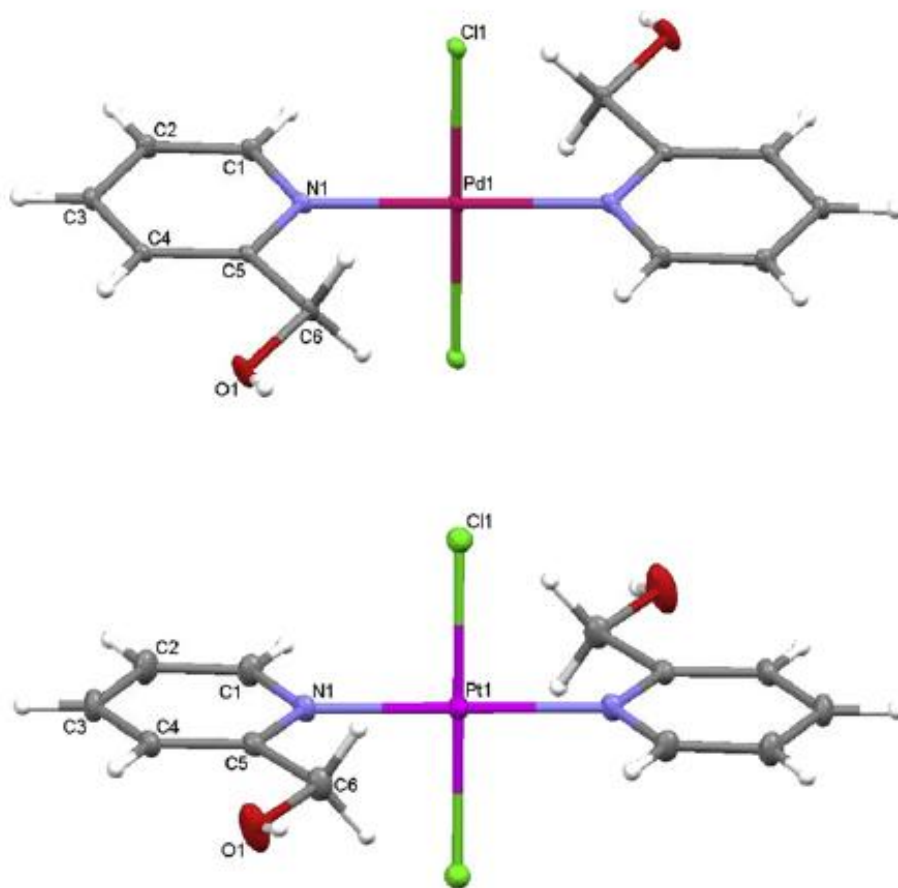


Figura 7. Estructura molecular de $trans$ - $[MCl_2(2\text{-hmpy})_2]$, $M = Pd, Pt$

3.4.3. 2-aminopiridina

De forma análoga, la 2-aminopiridina, muestra una reactividad similar a la 3-hidroximetilpiridina ya que activa al anillo pirdínico, además muestra una gran reactividad propia del grupo funcional amino ($-NH_2$).

Por otro lado, en el año de 1984 el departamento de química inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid, realizó la síntesis, caracterización por infrarrojo y análisis térmico del complejo trans-[PdCl₂(2-ampy)₂], de la cual obtuvieron las correspondientes frecuencias de absorción de infrarrojo con sus respectivas asignaciones (Tabla 2).^[10]

Tabla 2. Frecuencias de absorción $\nu = \text{cm}^{-1}$ de infrarrojo y asignaciones del compuesto trans-[PdCl₂(2-ampy)₂].

2-Aminopiridina	<i>t</i> -[Pd(2-ampy) ₂ Cl ₂]	[Pd(2-ampy) ₄]Cl ₂	Asignación
3440(s)	3440(s)	3360(s)	
3330(s)	3330(s)	3290(s)	$\nu(\text{N-H})$
3170(s)	3170(m)	3180(s)	
3060(w)	3030(w)	3030(w)	
1630(vs)	1630(vs)	1640(vs)	$\nu(\text{C-H})$
1620(sh)	1620(sh)	1630(sh)	$\gamma(\text{N-H})$ anillo
	335(m)		$\nu_{\text{as}}(\text{Pd-Cl})$
		295(vw)	
		285(vw)	$\nu(\text{Pd-N})$
	270(m)		$\nu_{\text{as}}(\text{Pd-N})$
	260(m)	262(m)	$\delta(\text{N-Pd-N})$
	235(m)		$\gamma(\text{N-Pd-N})$

Dichas frecuencias de absorción de infrarrojo han sido determinadas por otros investigadores y empleadas como elementos útiles, con el fin de estudiar los mecanismos de reacción de compuestos de este tipo.^[10, 11]

Aunado a esto, en 1985 el mismo grupo de investigación logró determinar la estructura por difracción de rayos X del compuesto, en la cual se comprueba una geometría de plano cuadrado, además de todos los parámetros característicos de la estructura cristalina, así como el estudio de las interacciones de puentes de hidrógeno promovidos por la presencia del grupo amino (Figura 8).^[11]

Una prima (´) indica el átomo x, y, z

Pd-Cl	2.310 (2)	Cl-Pd-N(1)	89.4 (1)
Pd-N(1)	2.024 (4)	Cl'-Pd-N(1)	90.6 (1)
N(1)-C(2)	1.346 (8)	Pd-N(1)-C(6)	118.6 (4)
N(1)-C(6)	1.358 (8)	Pd-N(1)-C(2)	122.5 (4)
C(2)-C(3)	1.419 (8)	C(2)-N(1)-C(6)	118.8 (5)
C(3)-C(4)	1.357 (10)	N(1)-C(2)-N(2)	119.2 (5)
C(4)-C(5)	1.392 (12)	N(2)-C(2)-C(3)	120.5 (5)
C(5)-C(6)	1.362 (9)	N(1)-C(2)-C(3)	120.4 (5)
C(2)-N(2)	1.350 (8)	C(2)-C(3)-C(4)	119.3 (6)
		C(3)-C(4)-C(5)	120.1 (7)
		C(4)-C(5)-C(6)	118.3 (7)
		N(1)-C(6)-C(5)	123.1 (6)

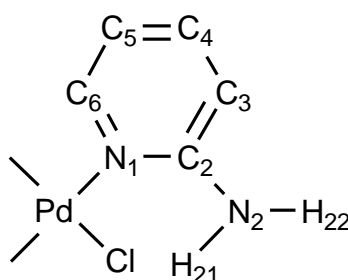
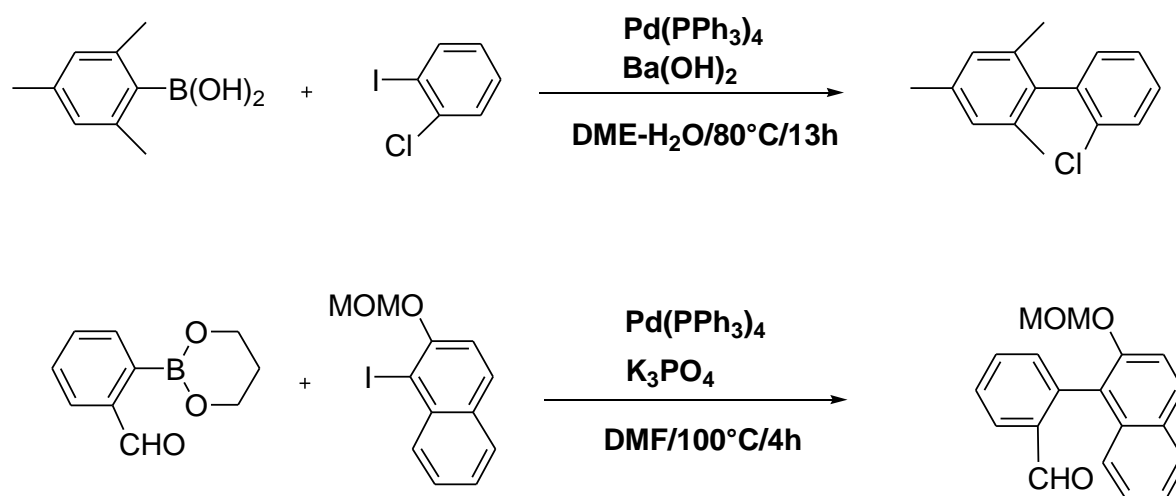


Figura 8. Características geométricas del compuesto $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(2\text{-ampy})_2]$, distancias (Å).

Sin embargo, su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C nunca ha sido evaluada.

3.5. Microondas

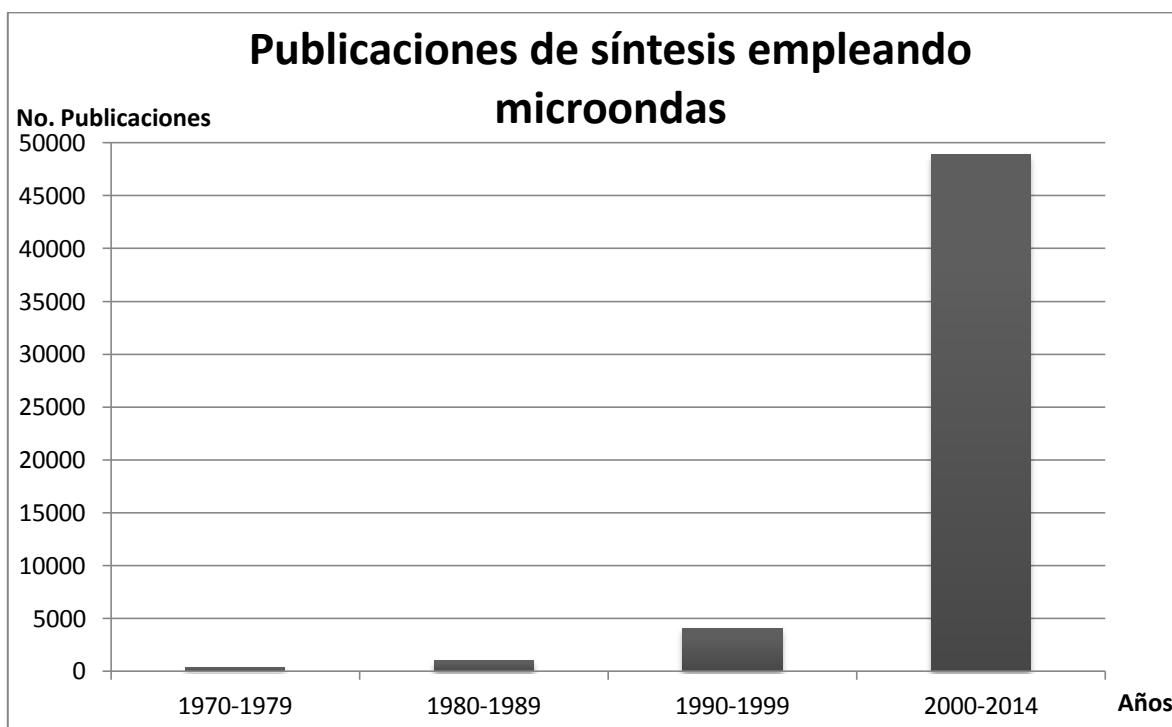
La reacción de Suzuki-Miyaura para la formación de biarilos ha cobrado gran importancia en años recientes en síntesis orgánica aunque esta reacción a menudo requiere de altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados (Esquema 6).^[43-45] La forma convencional de llevar a cabo este tipo de reacciones es mediante condiciones de reflujo. Sin embargo, las condiciones de temperatura y tiempos de reacción se han visto beneficiadas a través del empleo de fuentes alternativas de energía como las microondas.^[46, 47]



Esquema 6. Temperaturas y tiempos de reacción en formación de biarilos

El calentamiento por microondas ha sido empleado desde hace más de cincuenta años para calentar la comida^[48]. Sin embargo, fue a partir de la década de los años 70's y 80's que se ha implementado en la síntesis inorgánica y orgánica. Disminuyendo de manera considerable los tiempos de reacción debido a que muestra un patrón de calentamiento uniforme.

Por lo que su empleo se ha vuelto popular, hecho que se ha visto reflejado en el notorio aumento del número de publicaciones empleando microondas. Así como el número de patentes en procedimientos a nivel industrial de síntesis asistida por microondas. [49]



Grafica 1. Publicaciones de síntesis asistida por microondas.

La radiación en microondas se puede dividir en dos componentes, la eléctrica y la magnética, la componente resultante es la responsable del calentamiento dieléctrico, el cual se explica a través de dos mecanismos.

El mecanismo de polarización dipolar. Menciona que toda sustancia que posea un momento dipolar puede generar calor cuando es irradiada por microondas; ya que un dipolo es sensible a campos eléctricos externos y tiende a alinearse en la dirección rotatoria del campo. De esta forma, la molécula gana energía; ya que al reorientarse genera una diferencia de fase entre el campo y el dipolo; causando una pérdida de energía que es la responsable del calentamiento dieléctrico. (Figura 9). [49, 50]



Figura 9. Moléculas dipolares alineándose con un campo eléctrico oscilante

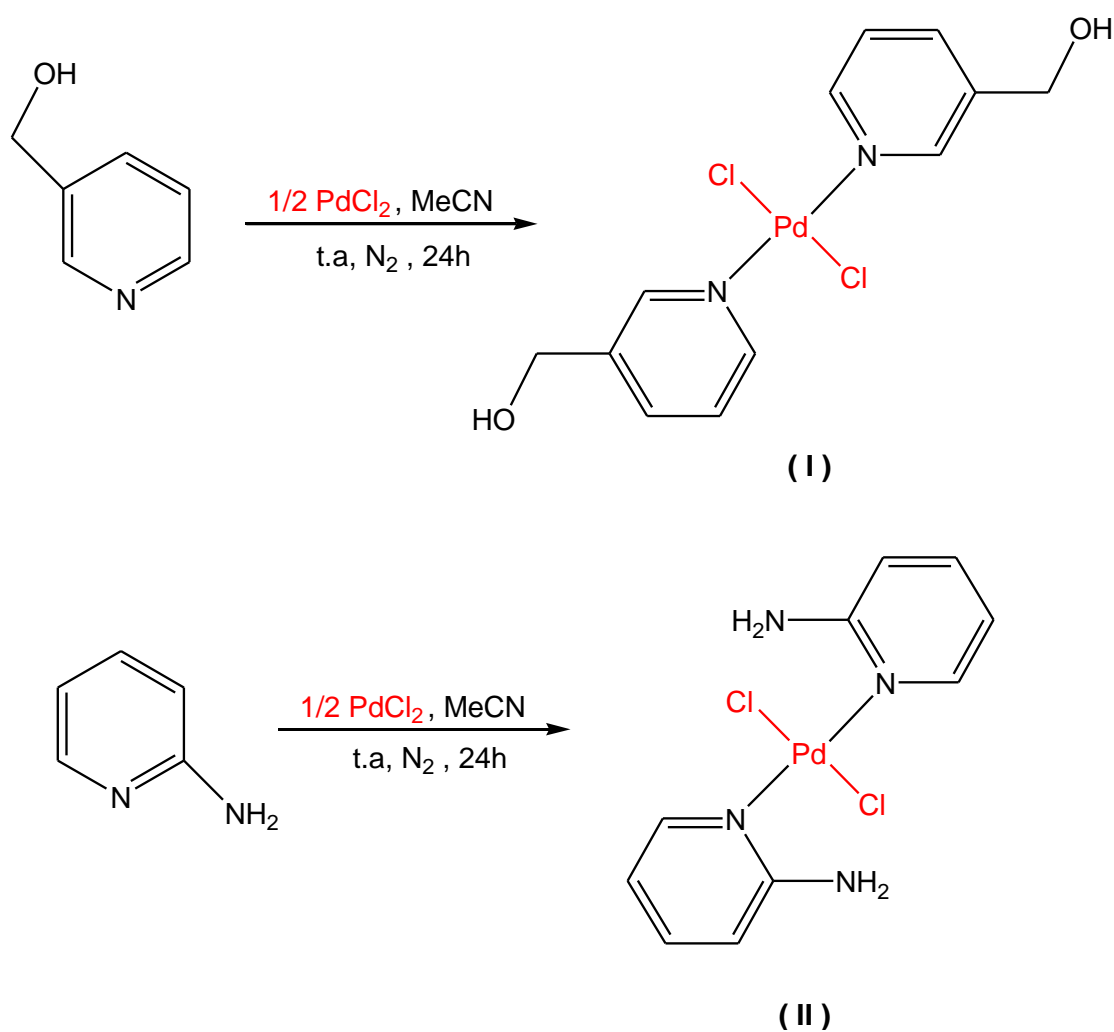
El segundo y más importante mecanismo es el de conducción. Donde, cuando una disolución que contiene iones o dipolos se somete a la influencia de un campo eléctrico externo, resulta en el incremento en el número de colisiones, convirtiendo la energía cinética en calor. ^[51]

Tomando en cuenta ambos efectos, es previsible lograr un aumento en la velocidad de la reacción. Por ende la principal ventaja de utilizar las microondas es la disminución de los tiempos de reacción durante una síntesis dada.

Capítulo IV. Resultados

4.1. Síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II)

La síntesis de los compuestos *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) y *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (**II**) se realizó de manera análoga a otros compuestos de estructura similar reportados en la literatura.^[34] Cuyo método se representa en el esquema 7.



Esquema 7. Síntesis de los complejos de Pd(II).

La síntesis se llevó a cabo con dos equivalentes de ligante (3-hmpy ó 2-ampy) y un equivalente de PdCl₂ en MeCN, durante 24h. Al final de la reacción se observan precipitados de color amarillo en ambos compuestos, los cuales se filtran y se secan perfectamente al vacío.

Caracterización de los compuestos de Pd(II)

La caracterización de los compuestos de Pd(II) **I** y **II** se realizó mediante técnicas espectroscópicas de I.R. RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y por difracción de rayos-X de monocristal, así como a través de la técnica cuantitativa de análisis elemental.

4.1.1. Compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**)

El compuesto (**I**) se obtuvo como un sólido de color amarillo, con un rendimiento del 94.2% y una temperatura de descomposición 224-226°C. Este complejo muestra una solubilidad parcial en disolventes polares como MeOH ó acetona y una solubilidad total en DMSO y DMF.

Espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia de infrarrojo para este compuesto muestra las bandas características de los grupos funcionales: OH, CH₂, que se muestran en la tabla 3 y en la figura 10.

Tabla 3. Señales de infrarrojo $\nu(\text{cm}^{-1})$ para el compuesto (**I**)

Señal (cm^{-1})	Enlace	Vibración
3412.62	O-H	tensión
2917.40	C-H (CH ₂)	tensión (ν_{as})
2814.99	C-H (CH ₂)	tensión (ν_{s})
1670.86	C=N	tensión
1039.01	C-O	tensión

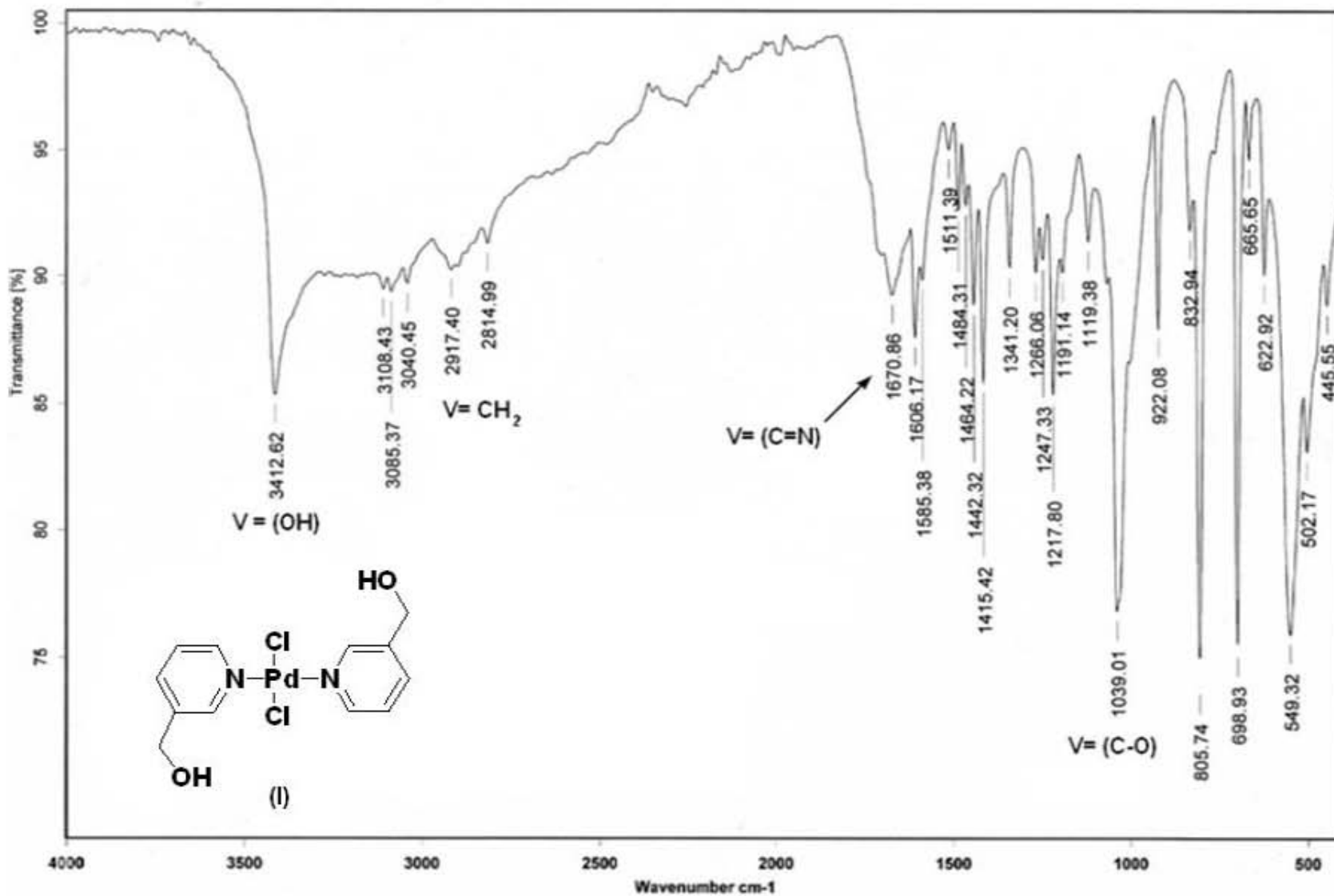


Figura 10. Espectro de infrarrojo del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (I) en pastilla KBr

Resonancia magnética nuclear

Resonancia magnética nuclear de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H correspondiente al compuesto (I) (figura 11) se aprecia en δ 4.6 ppm una señal como doblete que integra para 4 protones correspondiente al protón H_2 del grupo CH_2 . Además en δ 5.6 ppm se observa un triplete que integra para 2 correspondiente al protón H_1 del grupo hidróxilo. Las señales correspondientes al anillo aromático de la piridina se localizan todas en la zona correcta, en δ 7.5 ppm se observa un triplete con una integral de 2 correspondiente al protón H_4 , en δ 7.9 ppm un doblete con una integral de 2 correspondiente al protón H_3 , en δ 8.6 ppm un doblete que integra para 2 correspondiente al protón H_5 y finalmente en δ 8.7 ppm se observa un singulete que integra para 2 que corresponde al protón H_6 .

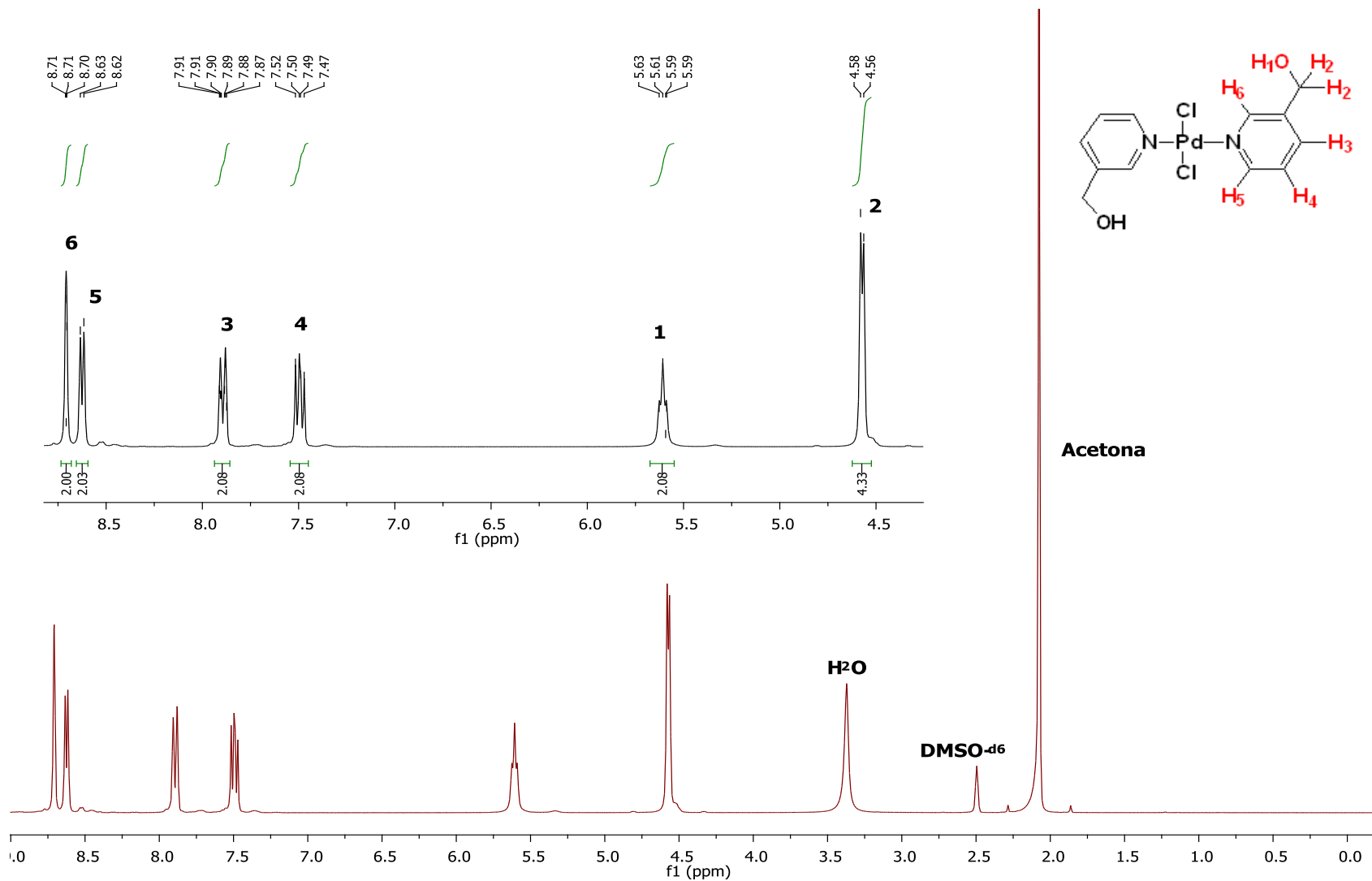
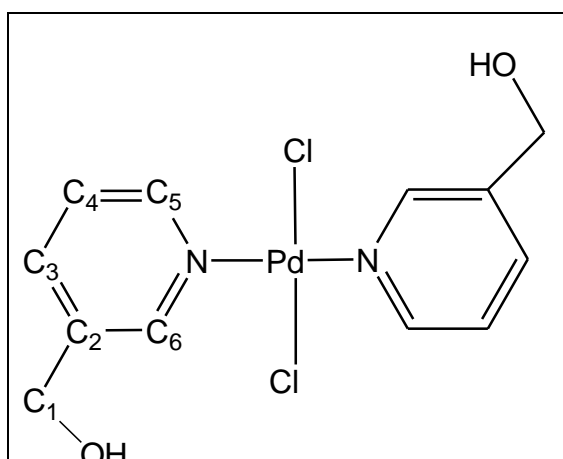


Figura 11. Espectro de RMN ^1H del compuesto $\text{trans}[\text{PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-3\text{-CH}_2\text{OH})_2]$ (I) en DMSO-d_6 a 300MHz y a temperatura ambiente.

Resonancia magnética nuclear $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan 5 señales correspondientes a los carbonos aromáticos en δ 120-155 ppm (tabla 4), correspondientes a los 5 diferentes tipos de carbonos esperados para la presencia del anillo piridínico, y en δ 60.30 ppm se observa una señal correspondiente al C₁ del grupo CH₂. Toda esta información es congruente con la estructura propuesta (figura 12).

Tabla 4. Desplazamientos químicos δ (ppm) de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**).

	Carbono	δ (ppm)
	1	60.3
	2	137.7
	3	140.4
	4	125.3
	5	151.2
6	151.8	

Análisis elemental

Los resultados obtenidos mediante la técnica cuantitativa de análisis elemental, (tabla 5) son congruentes con la estructura propuesta para este compuesto, demostrando al mismo tiempo la pureza de la especie.

Tabla 5. Composición porcentual para el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**).

Porcentaje	N [%]	C [%]	H [%]
Teórico	7.08	36.43	3.57
Experimental	7.14	36.53	3.58

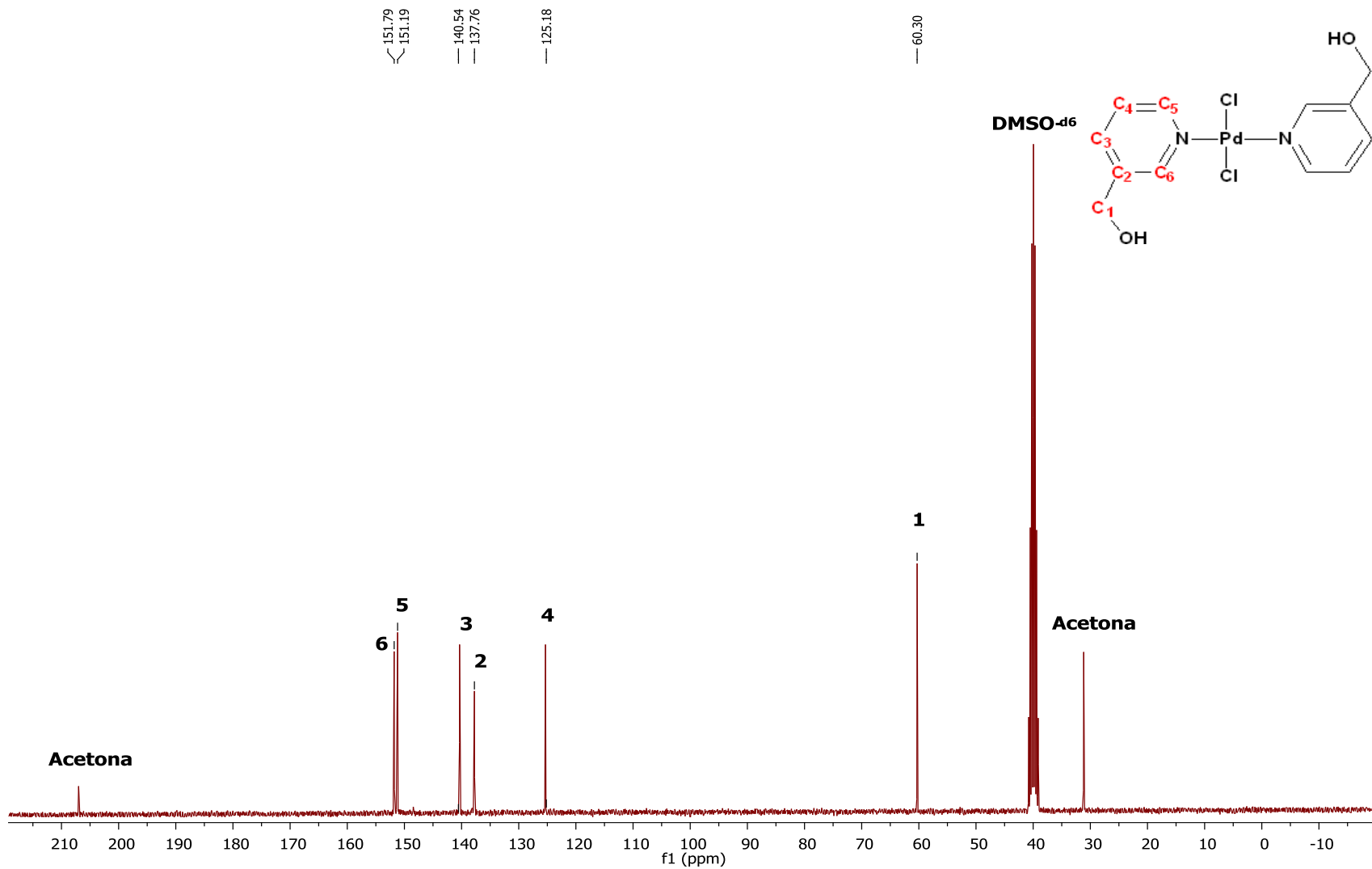


Figura 12. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) en DMSO-d₆ a 300MHz y temperatura ambiente

4.1.2. Compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II).

El compuesto (II) se obtuvo como un sólido de color amarillo, con un rendimiento del 60.8% y una temperatura de descomposición 268-270°C. Muestra una solubilidad parcial en disolventes polares como MeOH y acetona y una solubilidad total en DMSO y DMF.

Espectroscopia infrarroja.

El espectro de infrarrojo de este compuesto muestra las bandas esperadas, características del grupo funcional NH₂, (tabla 4 y figura 13). En este se observa claramente una señal doble entre ν 3500-3300 cm⁻¹ correspondiente a una amina primaria. Entre ν 1570-1440 cm⁻¹ se observan bandas correspondientes al anillo piridínico.

Tabla 6. Señales de infrarrojo ν (cm⁻¹) para el compuesto (II).

Señal ν (cm ⁻¹)	Enlace	Vibración
3439.38	N-H	tensión (ν_{as})
3330.57	N-H	tensión (ν_s)
1625.82	N-H	flexión
1595.62	N-H	flexión

Se puede determinar que la aparición de las dos bandas correspondientes al grupo amino (-NH₂) es un indicativo de la presencia de una amina primaria.

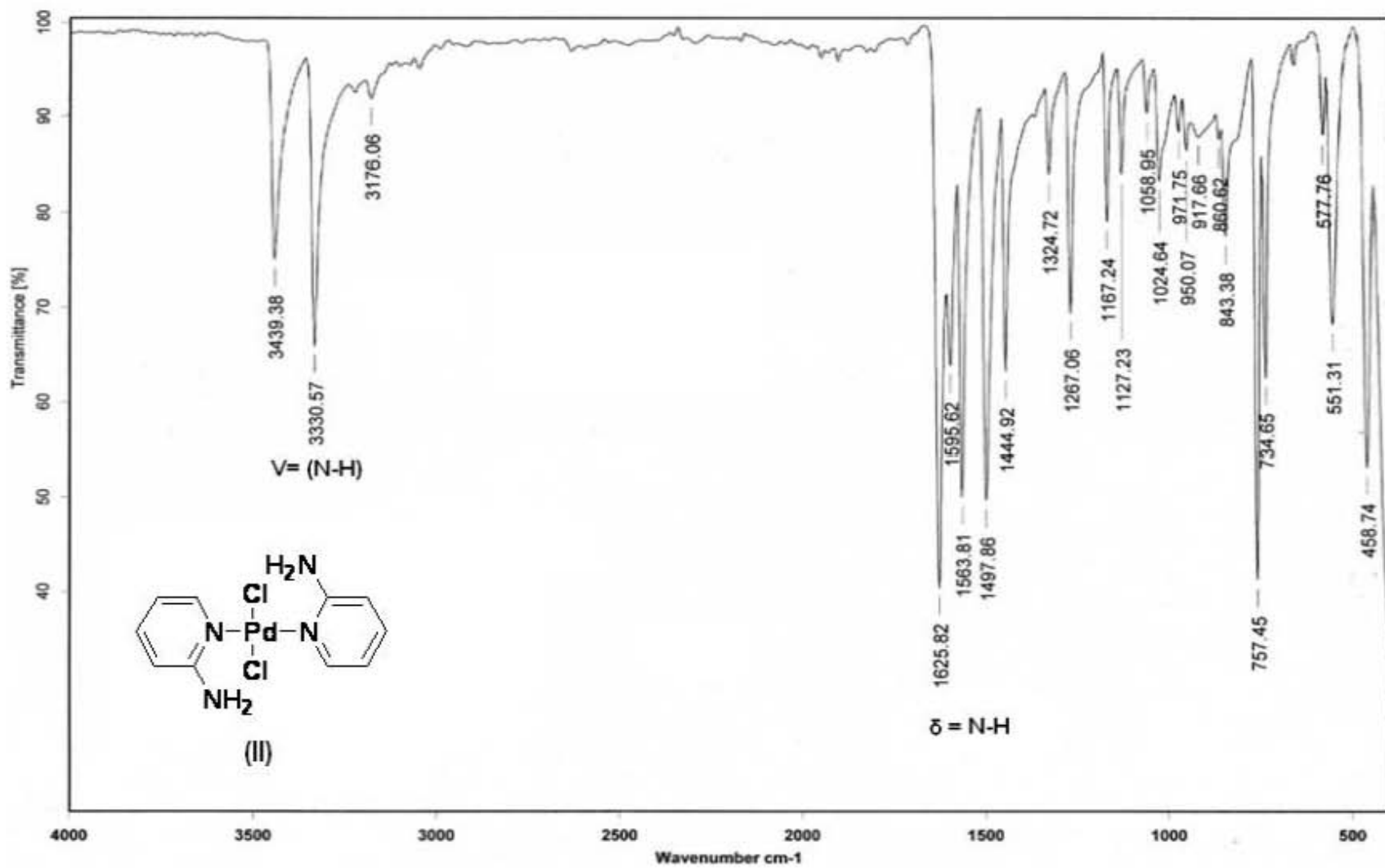


Figura 13. Espectro de infrarrojo del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II) en pastilla KBr.

Resonancia magnética nuclear

Resonancia magnética nuclear de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **(II)** (Figura 14) se aprecia en δ 6.5 ppm un multiplete que integra para 4 protones que corresponde al traslape de las señales de los protones H_2 y H_4 . Además se observa en δ 7.3 ppm un singulete con una integral de 4 correspondiente al protón H_5 del sustituyente amino (NH_2). Además de manera análoga al complejo **(I)**, en la zona de protones aromáticos se observan señales en δ 7.4 ppm y δ 8.4 ppm correspondientes a los protones H_3 (triplete) y H_1 (doblete) respectivamente, con integrales en ambos casos para 2 protones.

Y finalmente un singulete en δ 7.26ppm correspondiente al protón H_5 que integra para 4 protones. Confirmando la coordinación monodentada del ligante (2-ampy). Es decir únicamente por el nitrógeno del anillo piridínico y no a través de la amina.

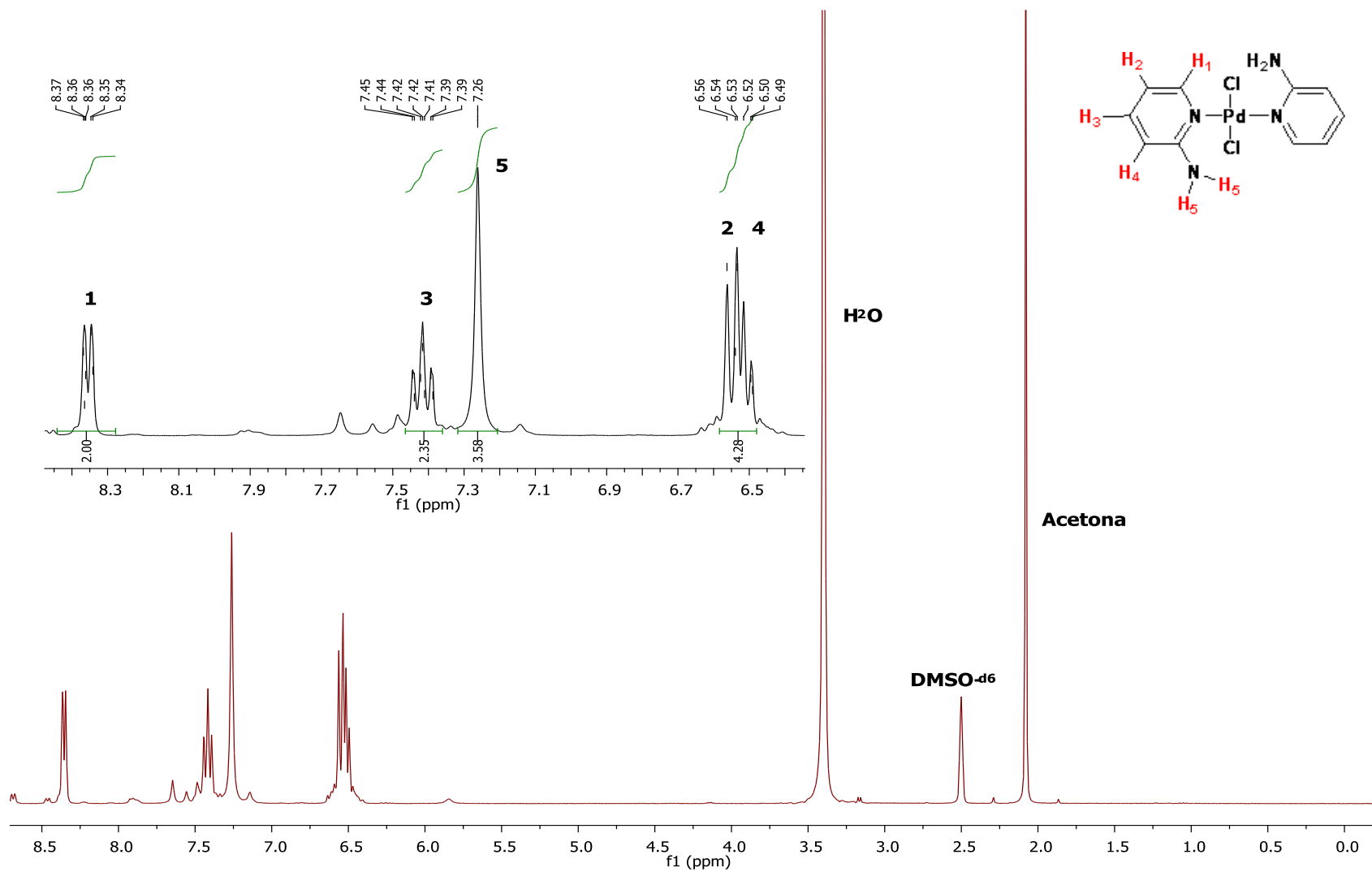
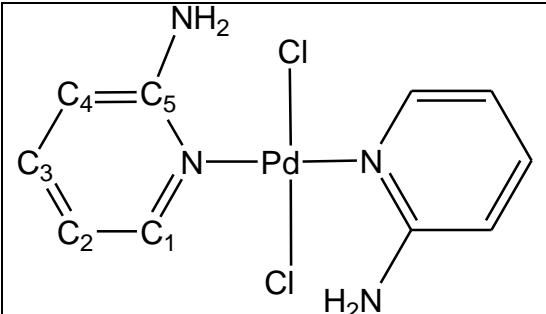


Figura 14. Espectro de RMN ^1H del compuesto $\text{trans-[PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-NH}_2)_2]$ (II) en DMSO-d_6 a 300MHz y temperatura ambiente.

Resonancia magnética nuclear $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (II) (Figura 15) se observan las 5 señales esperadas en la región de carbonos aromáticos de δ 135-160 ppm (Tabla 7), correspondientes a los carbonos del anillo piridínico.

Tabla 7. Desplazamientos químicos δ (ppm) de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II).

	Carbono	δ (ppm)
	1	159.0
	2	149.6
	3	111.9
	4	138.1
5	110.8	

Análisis elemental

Finalmente los resultados de análisis elemental de este compuesto (Tabla 8), son congruentes con la estructura propuesta.

Tabla 8. Composición porcentual para el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II).

Porcentaje	N [%]	C [%]	H [%]
Teórico	15.33	32.86	3.31
Experimental	15.25	32.63	3.40

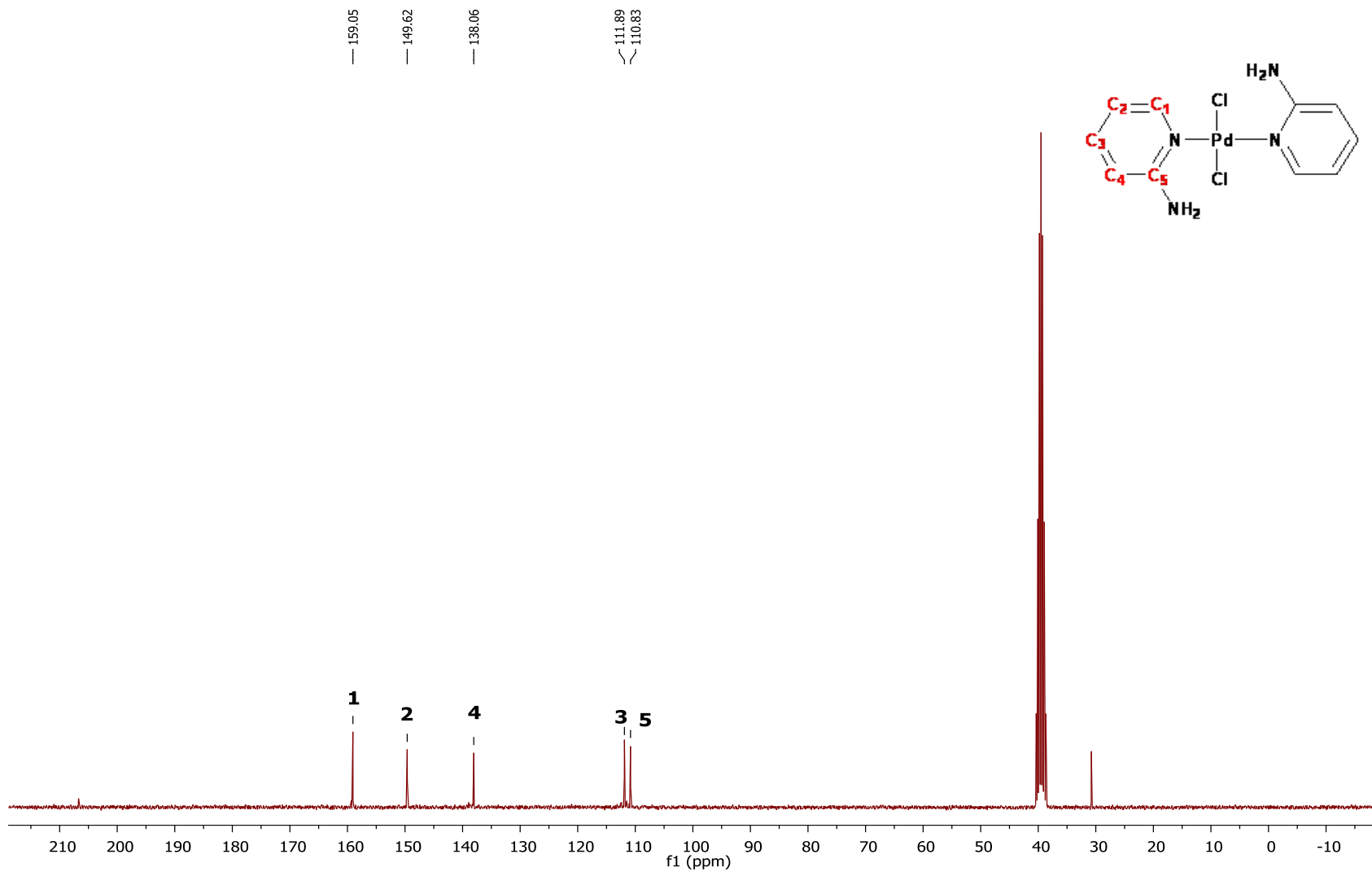
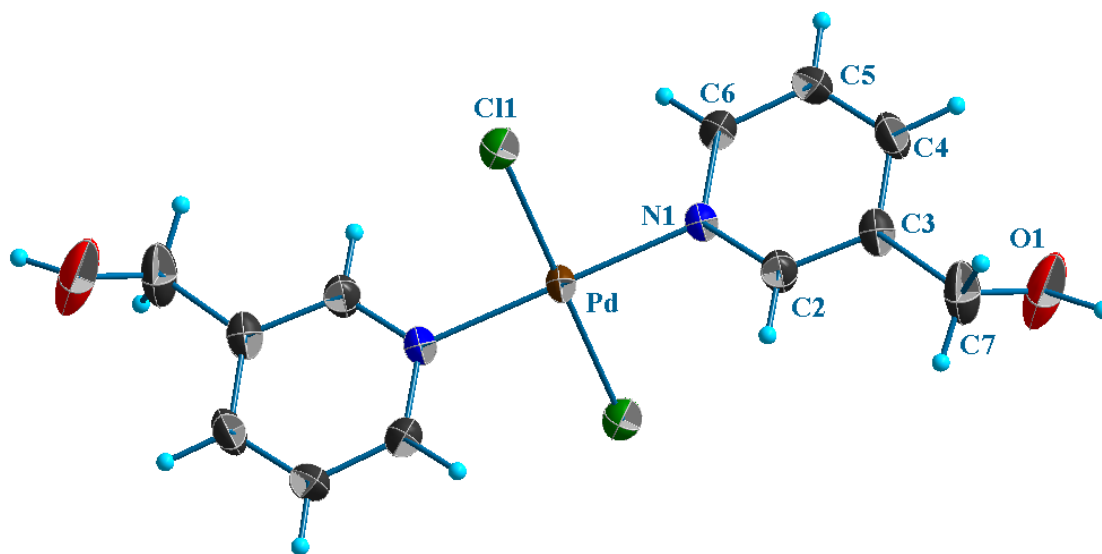


Figura 15 Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto $trans\text{-[PdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2-NH}_2)_2]$ (II) en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz y temperatura ambiente.

4.2. Difracción de rayos X

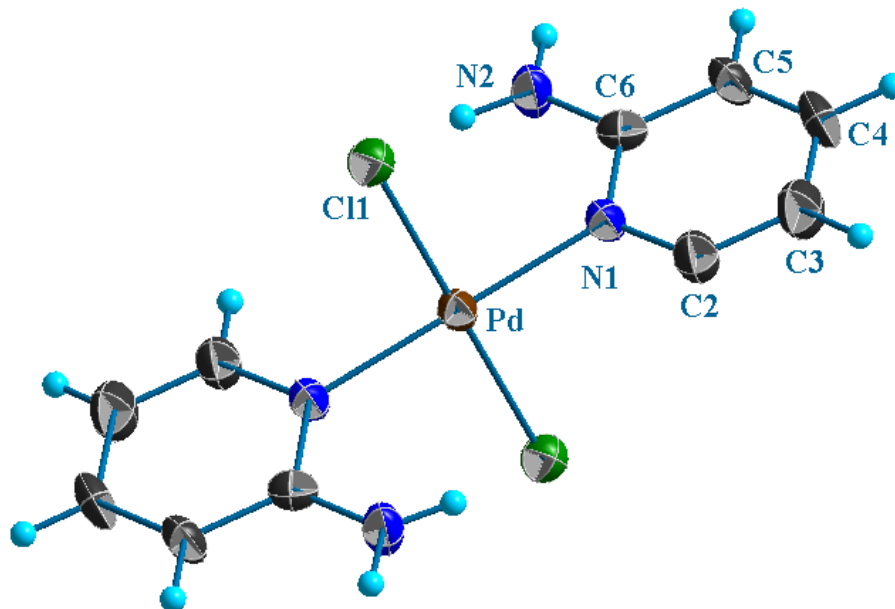
Los compuestos *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) y *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (**II**) cristalizaron en un sistema triclinico, empleando un sistema de recristalización a partir de una mezcla de disolventes DMSO/EtOH (1:10). Los datos cristalográficos se pueden observar en el anexo 3.

Ambos compuestos cristalizaron en un sistema triclinico y grupo espacial P-1 con una molécula en la celda unitaria. La estructura molecular de los compuestos *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) (Figura 16) y *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (**II**) (Figura 17) en representación de elipsoides al 50%, así como valores de las distancias y ángulos de enlace alrededor el átomo de Pd(II) se muestran a continuación.



Compuesto	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂] (I)
Pd-Cl (Å)	2.3175(12)
Pd-N (Å)	2.017(2)
∠ClPdN (°)	89.94(7) 90.06(7)

Figura 16. Representación por difracción de rayos X del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) y sus valores de distancias y ángulos.



Compuesto	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂] (II)
Pd-Cl (Å)	2.3109(11)
Pd-N (Å)	2.021(2)
∠ClPdN (°)	90.11(7) 89.89(7)

Figura 17. Representación por difracción de rayos X del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II) y sus valores de distancias y ángulos.

Ambos compuestos son centrosimétricos presentando la mitad de la molécula en la unidad asimétrica, cuya segunda mitad es completada al aplicar un centro de inversión. Los centros metálicos son tetracoordinados con dos átomos de cloro y dos moléculas del ligante piridina colocados en posición *trans*, en ambos compuestos la geometría alrededor del átomo de Pd(II) es cuadrado plana como lo demuestran los valores de los ángulos Cl-Pd-N de 89.94(7) y 90.06(7)° en el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (I), y 90.11(7) y 89.89(7)° para el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II). Las distancias Pd-Cl y Pd-N para el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (I) son de 2.3175(12) y 2.017(2) Å, respectivamente, y para el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II) los valores encontrados son de 2.3109(11) y 2.3109(11) Å.

Compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**).

El compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) presenta como ligante piridina a la 3-(hidroximetil)piridina cuyo grupo hidroxilo (-OH) forma interacciones O1-H1...Cl1-Pd con distancias de 2.39(2) Å y un ángulo de enlace OHCl de 160(4)°. Esta interacción da origen a la formación de un macrociclo de 16 miembros que se extienden a lo largo del eje *c* dando lugar así a un arreglo unidimensional (Figura 18).

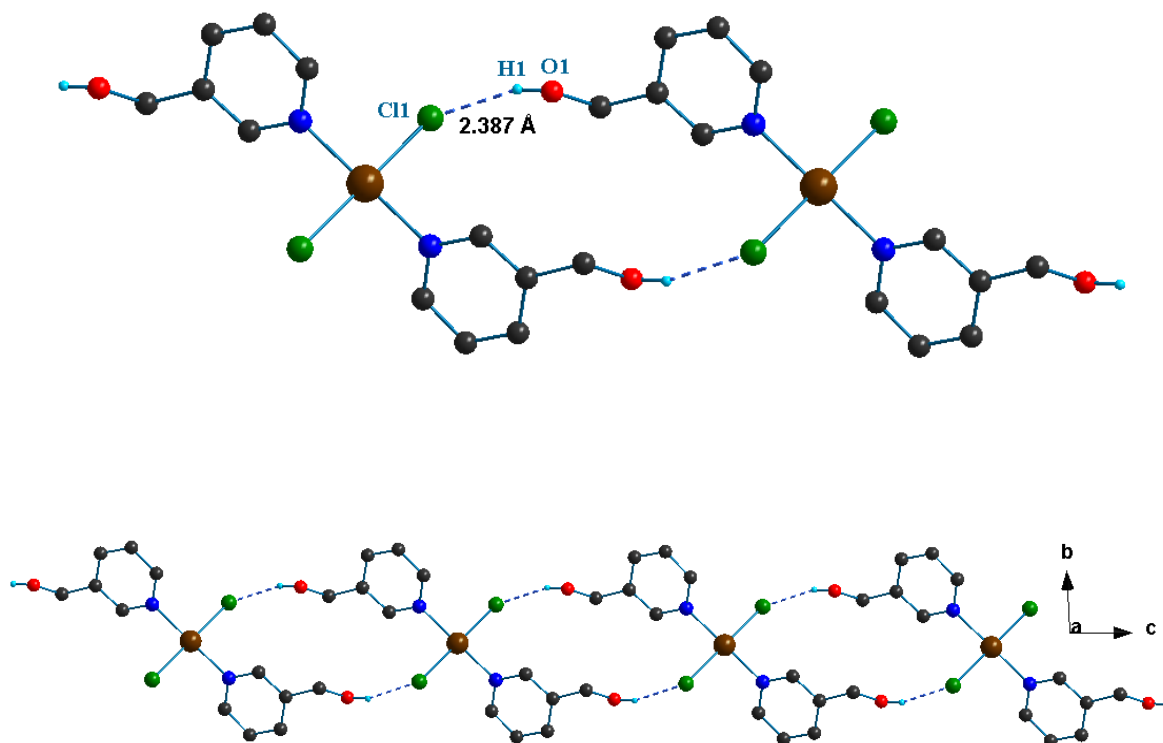


Figura 18. Arreglo unidimensional del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) generado por los macrociclos de 16 miembros.

En el arreglo cristalino son identificadas también interacciones débiles del tipo C-H...Cl entre los átomos de cloro y los átomos de hidrogeno del C6 del anillo de piridina. Esta interacción forma una macrociclo de 10 miembros que se extiende a lo largo del eje *a* (Figura 19). La distancia de la interacción es de 2.949 Å. El arreglo se ve completado con la presencia de la interacción C7-H7A...O1 con un distancia de 2.649 Å y un ángulo de 144.4°.

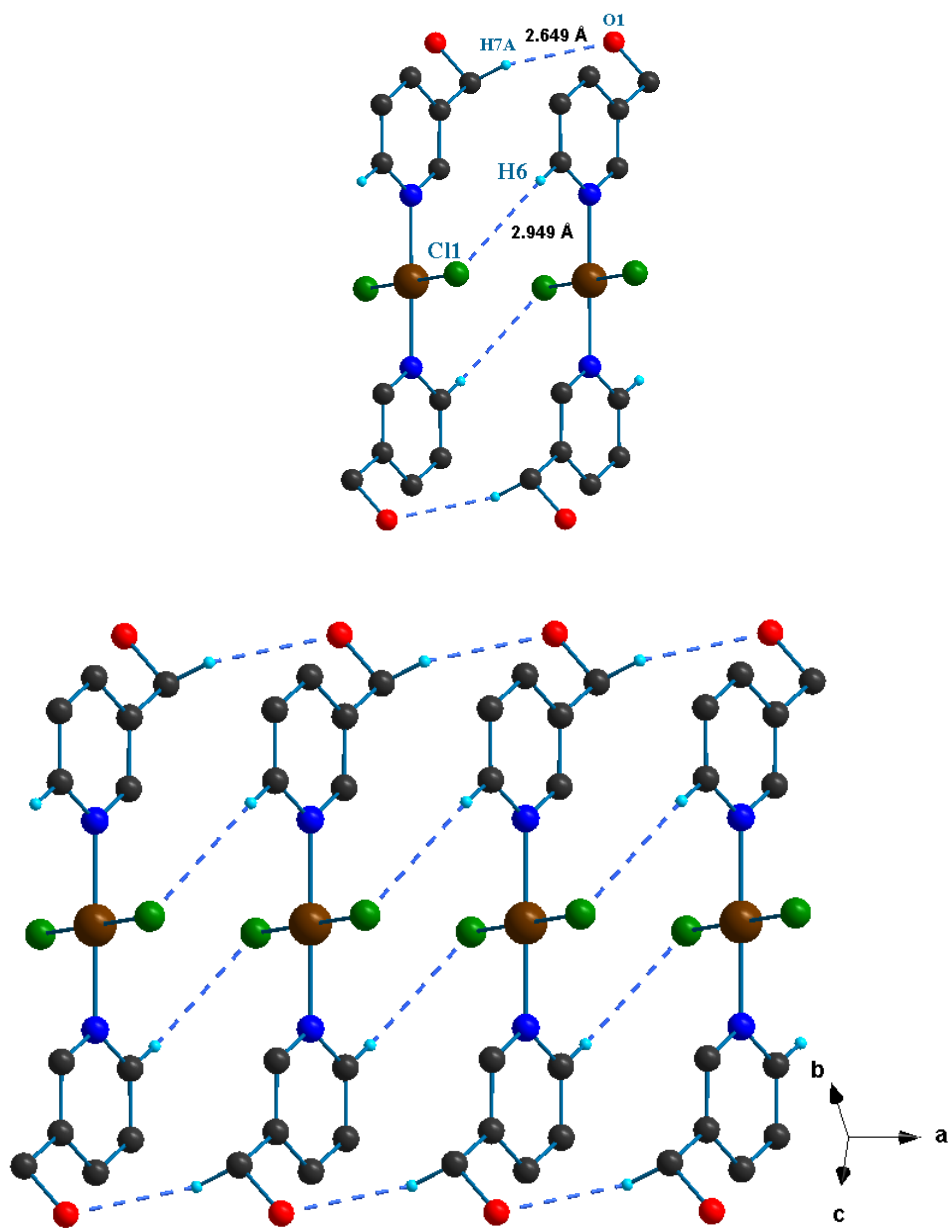


Figura 19. Arreglo del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) generado por las interacciones C-H...Cl.

La combinación de los macrociclos de 16 y 10 miembros, da lugar a un arreglo paralelo al plano *ac*, como se muestra en la figura 20.

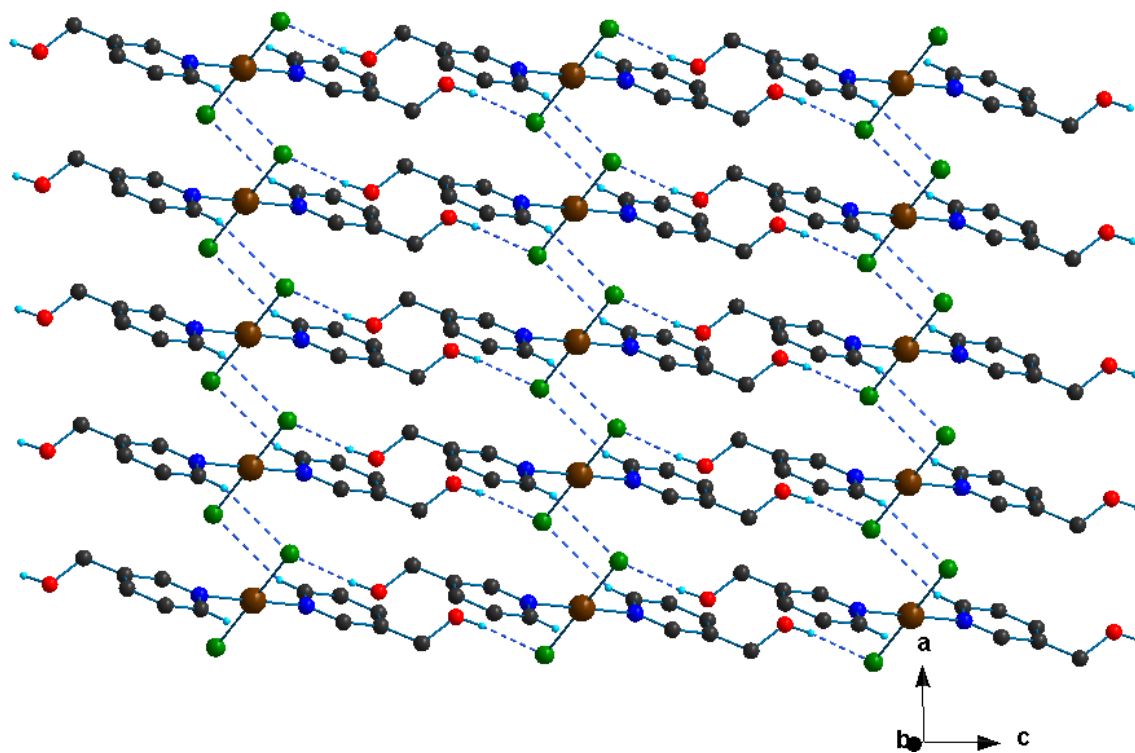


Figura 20. Arreglo del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (I) generado en el plano *ac*.

Compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II)

El compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II) presenta como ligante orgánico a la 2-aminopiridina, cuyo grupo amina (-NH₂) presenta dos interacciones N-H...Cl [N2-H2A...Cl1, 2.73(3) Å; N2-H2B...Cl1, 2.62(3) Å]. Estas interacciones forman dos ciclos uno de 8 miembros y otro de 12 miembros. El ciclo de 12 miembros está generado por dos interacciones N2-H2A...Cl1 mientras que el ciclo 8 miembros está formado por dos interacciones N2-H2A...Cl1 y dos interacciones N2-H2B...Cl1 (Figura 21).

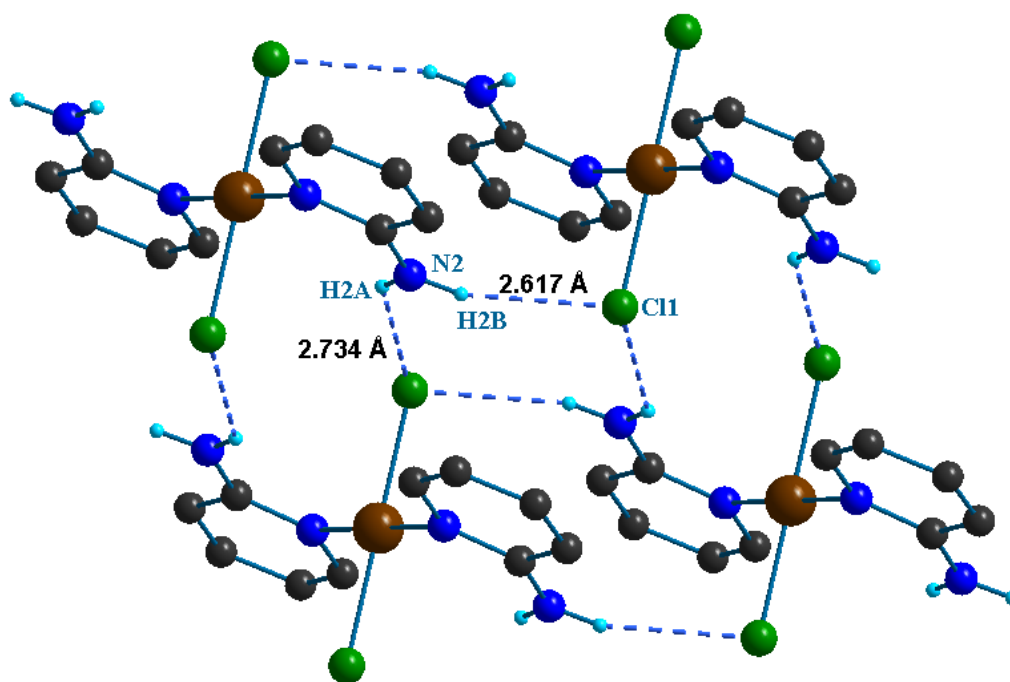


Figura 21. Representación del arreglo generado por las interacciones N-H...Cl en el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II).

Al extender estos dos motivos se observa el crecimiento de un arreglo bidimensional que se encuentra paralelo al plano *ab* (Figura 22).

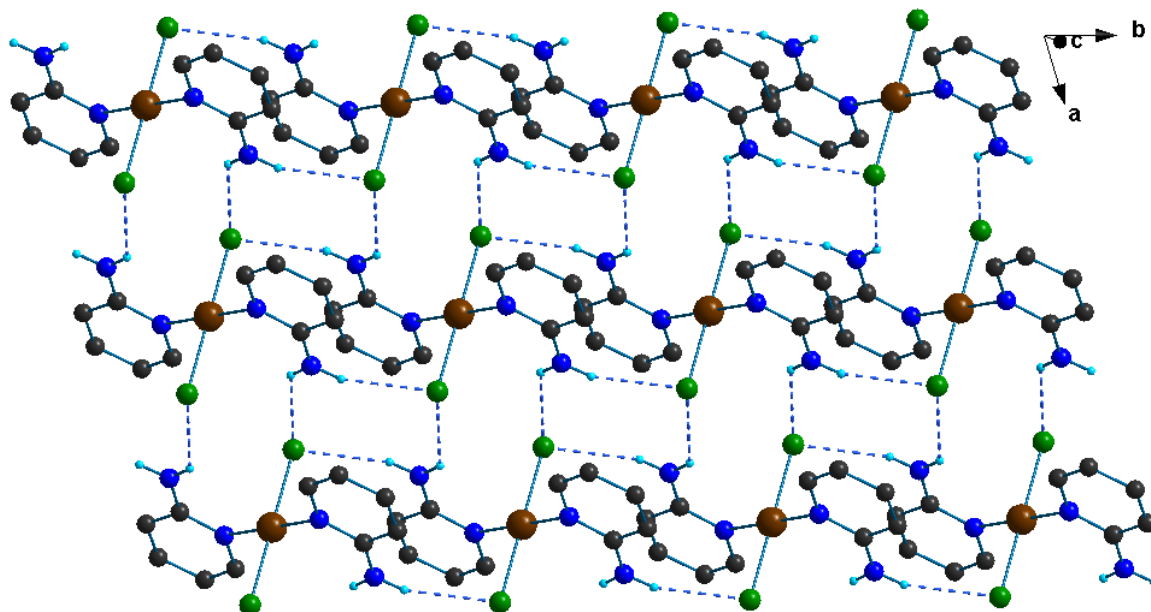


Figura 22. Arreglo bidimensional del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II) paralelo al plano *ab*.

Los arreglos laminares en el plano *ab* se conectan a través de interacciones π - π entre los anillos piridina del ligante 2-aminopiridina para dar origen al arreglo tridimensional. Estas interacciones se observan a lo largo del eje *c* como se muestra en la figura 23. Las interacciones π - π presentan una distancia de 3.910(2) Å entre los centroides de los anillos de 2-aminopiridina.

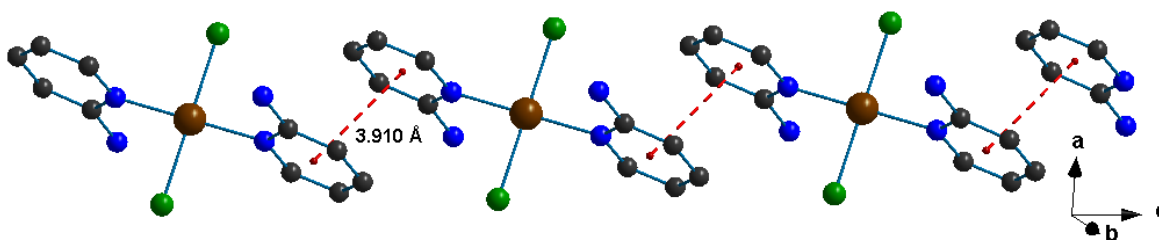


Figura 23. Representación de las interacciones π - π del compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II) a lo largo del eje *c*.

En ambas estructuras analizadas por difracción de rayos X se observa al átomo de cloro como aceptor principal en la formación de enlaces de hidrogeno X-H...Cl-Pd (X=O,N), cuya presencia domina el arreglo cristalino tanto en una como en dos dimensiones.

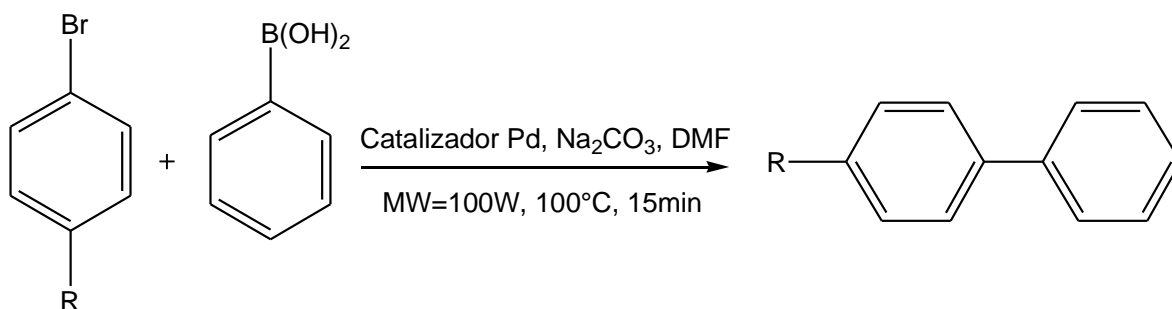
Estas interacciones son las responsables de observar motivos macrocíclicos, arreglos lineales y arreglos bidimensionales. Aún en presencia de los sistemas aromáticos de piridina, solo el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (II) presenta interacciones π-π de considerable importancia en el arreglo cristalino.

Capítulo V. Evaluación catalítica

5.1 Evaluación catalítica en la reacción de Suzuki-Miyaura.

Con el fin de evaluar la actividad catalítica de los complejos $[\text{Pd}(\text{3-hmpy})_2\text{Cl}_2]$ (**I**) y $[\text{Pd}(\text{2-ampy})_2\text{Cl}_2]$ (**II**) se realizaron experimentos en la reacción de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura con bromobencenos *para*-sustituídos, en las condiciones de reacción mostradas en el esquema 8.

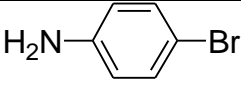
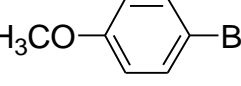
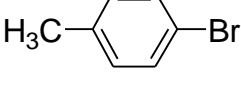
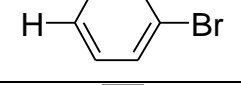
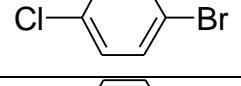
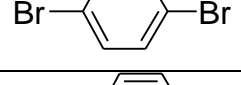
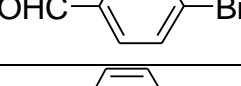
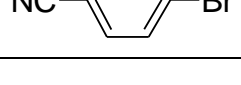
Esquema 8. Reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura.



Equivalentes. Bromobenceno : Ácido fenilborónico : Na₂CO₃ = (1 : 1.3 : 2)

En donde:

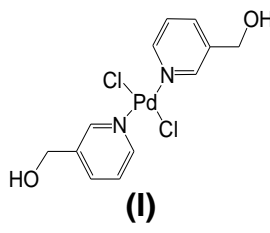
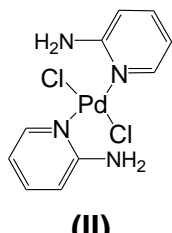
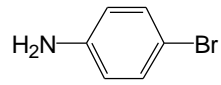
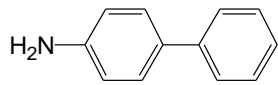
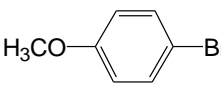
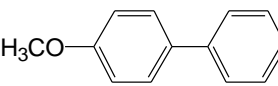
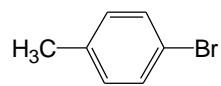
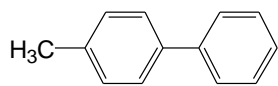
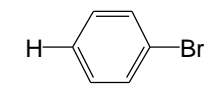
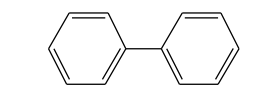
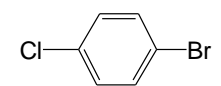
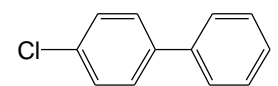
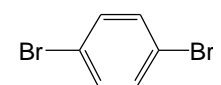
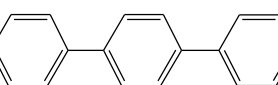
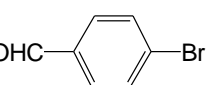
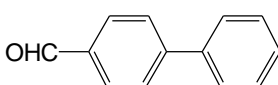
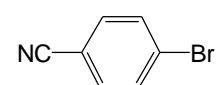
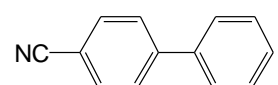
Tabla 9. Sustituyentes *para*-bromobencenos (R) y sus correspondientes parámetros de Hammett (σ_p).

R	σ_p
	-0.62
	-0.29
	-0.17
	0.00
	0.22
	0.23
	0.42
	0.67

Las condiciones óptimas de reacción se obtuvieron después de realizar experimentos variando los porcentajes de catalizador de 0.1 % a 1% siendo este último el que brindó mejores porcentajes de conversión.

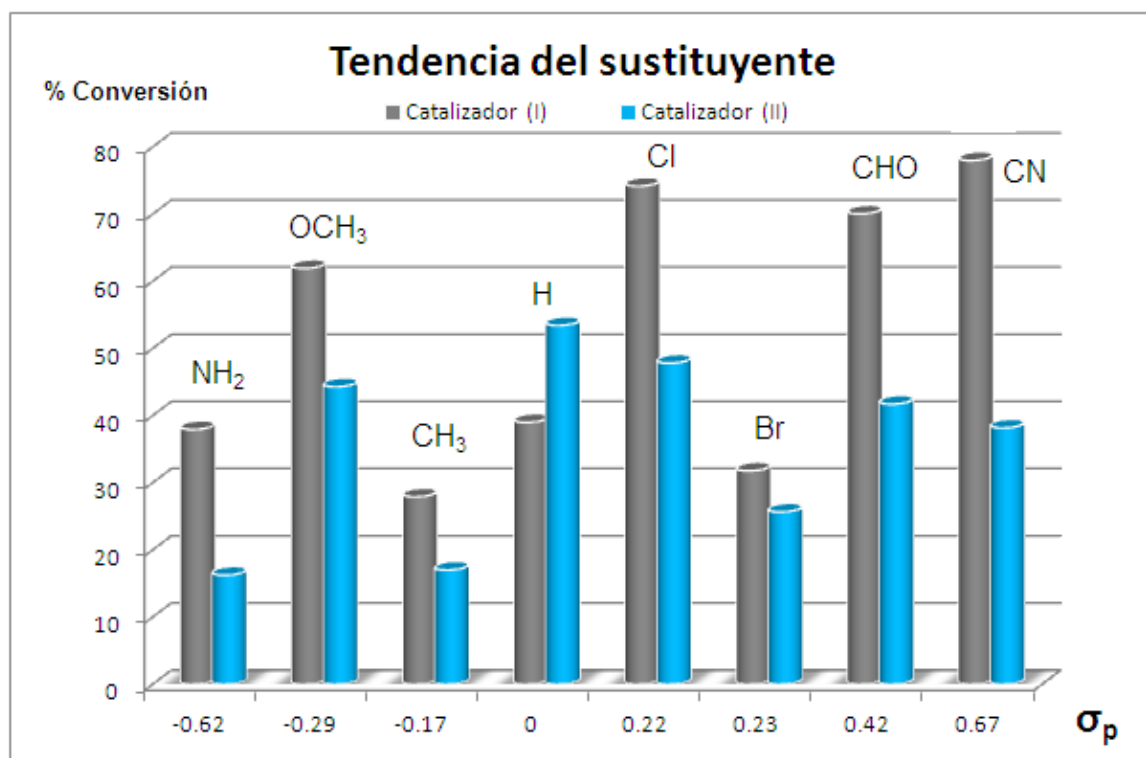
En la tabla 10 se muestran los porcentajes de conversión obtenidos para todos los *para*-bromobencenos de manera comparativa para los dos catalizadores de Pd empleados. En el anexo 2 se pueden observar los cromatogramas correspondientes a cada uno de los productos de reacción obtenidos.

Tabla 10. Porcentajes de conversión obtenidos para bromobencenos *para*-sustituídos con respecto al catalizador empleado.

Catalizador Utilizado		 (I)	 (II)
<i>p</i> -bromobenceno	Producto	% Conversión	% Conversión
		37.9	16.2
		61.9	44.3
		27.9	17.0
		39.0	53.4
		74.2	47.8
		31.8	25.7
		70.0	41.7
		78.0	38.2

De la gráfica 17 se puede observar claramente que los porcentajes de conversión del catalizador (I) son considerablemente más altos que aquellos obtenidos con el catalizador (II).

Se observa que en presencia de sustituyentes electroattractores el catalizador (I) da lugar a porcentajes de conversión mayores al setenta por ciento. Mientras que el catalizador (II) da lugar a porcentajes de conversión, en general inferiores al cincuenta por ciento. Sin embargo, para el caso de los sustituyentes electroattractores, se obtienen, como era de esperarse mayores porcentajes de conversión que con los electrodonadores.

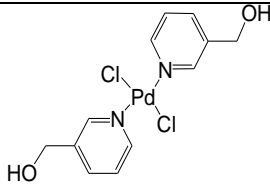
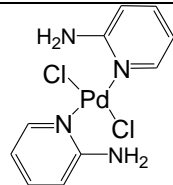


Gráfica 2. Porcentajes de conversión de la reacción de Suzuki-Miyaura con diferente *para* sustituyente vs parámetro de Hammett (σ_p).

También se realizó la reacción de acoplamiento con bromobenceno, variando el tiempo de reacción para 15, 20, 25 y 30 min. Con la cual se pudieron apreciar los porcentajes de conversión para ambos catalizadores.

Se obtuvieron los porcentajes de conversión mostrados en la tabla 11 para ambos catalizadores

Tabla 11. Porcentajes de conversión de los catalizadores (I) y (II) con respecto al tiempo.

Catalizador	 (I)	 (II)
Tiempo (min)	% Conversión	% Conversión
15	39	53.4
20	61.4	65.2
25	86.2	75.2
30	91.8	80.7

En general para ambos catalizadores se observa una tendencia creciente con el aumento del tiempo de reacción. Hecho que es congruente con el sistema homogéneo.

Porcentajes de conversión con respecto al tiempo

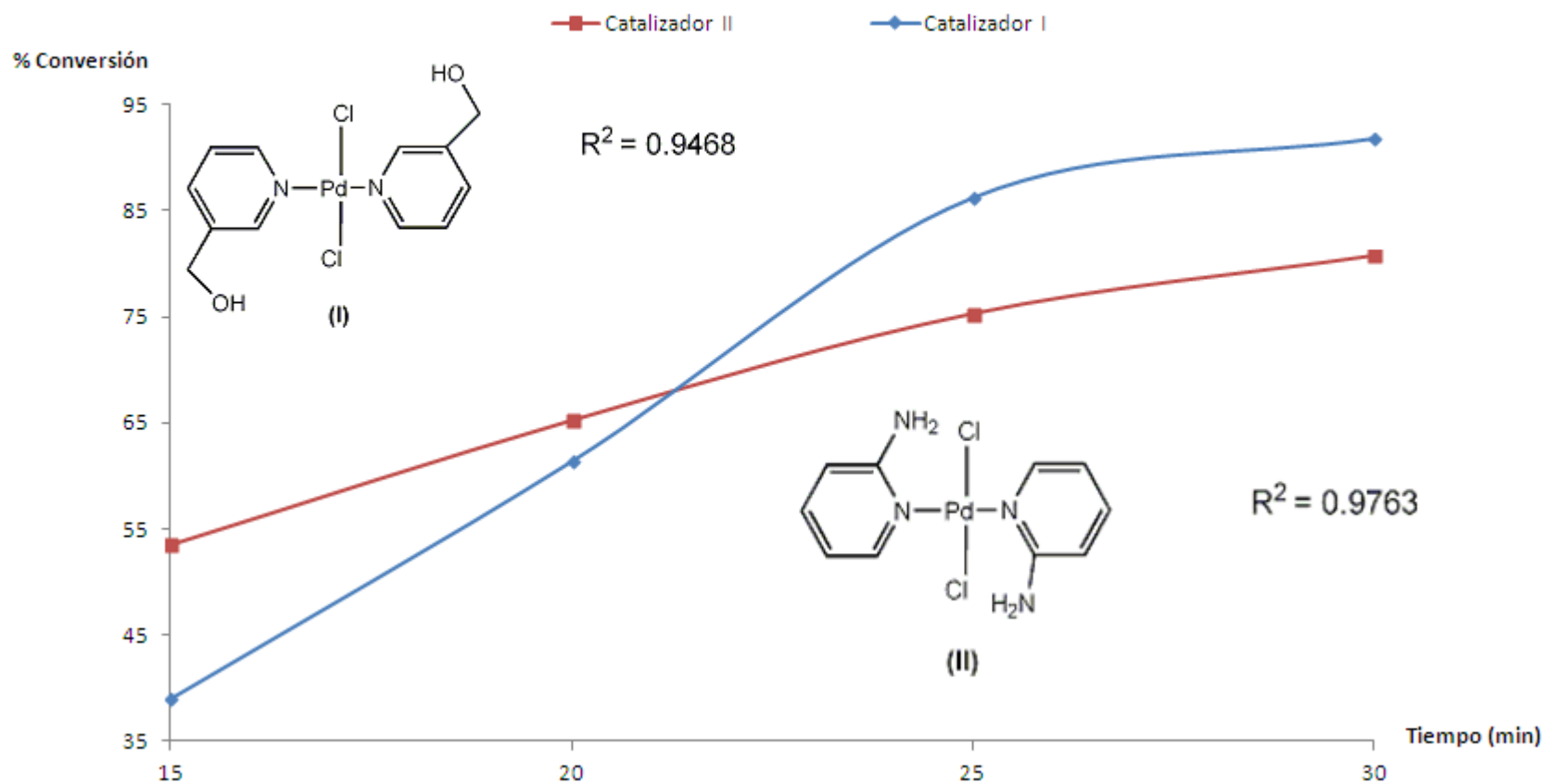


Figura 24. Condiciones de reacción óptimas para los catalizadores (I) y (II).

Capítulo VI. Conclusiones

- Se realizó de manera exitosa la síntesis y caracterización de los compuestos *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) y *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (**II**). Finalmente ambos compuestos fueron caracterizados por técnicas de difracción de rayos-X de monocristal en donde se pudieron determinar las interacciones no covalentes en estado sólido para cada compuesto. Siendo predominante en ambos los puentes de hidrógeno y únicamente el complejo *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂] (**II**) presentó interacciones π-π por los anillos piridínicos.
- Ambos complejos presentaron actividad catalítica en la reacción de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura, siendo el compuesto *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] (**I**) el más eficiente, ya que presentó porcentajes de conversión superiores al 70 %.
- Se determinó que el mejor tiempo de reacción empleando la fuente energética de microondas es de 30 minutos, ya que ambos catalizadores alcanzaron porcentajes de conversión superiores al 80% sin embargo nuevamente el compuesto [PdCl₂(3-OHCH₂C₅NH₄)₂] (**I**) presentó mejor actividad catalítica ya que su porcentaje de conversión es superior al 90 % bajo estas condiciones de reacción.

Capítulo VII. Sección experimental

Para la síntesis de los compuestos, evaluación catalítica, así como los disolventes deuterados empleados en la caracterización por RMN son reactivos obtenidos comercialmente en Sigma Aldrich. Todos los disolventes utilizados son de grado reactivo adquiridos de forma comercial en J. T. Baker.

La sílice empleada para la purificación de los compuestos sintetizados y los productos de la evaluación catalítica con una malla de 230-400nm de marca Merck-60.

El material de vidrio utilizado durante la síntesis es de la marca PYREX, secados previamente en la estufa, junto con barras de agitación magnéticas. Para la evaluación catalítica se utilizaron tubos especiales para el equipo CEM EXPLORER y barras magnéticas para microondas.

Instrumentación.

Se utilizó una balanza analítica marca OHAUS modelo EXPLORER PRO con una resolución de 0.0001g, un microscopio LEICA MZ6.

El equipo de RMN empleado es un BRUKER AVANCE de 300 MHz.

El equipo de IR utilizado es un espectrofotómetro IR BRUCKER TENSOR 27.

El equipo de A.E. es Elementar Analysensysteme GmbH, varioMICRO V2.0.11

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo MEL-TEMP de tubos capilares.

Las pruebas catalíticas se realizaron en un microondas CEM EXPLORER.

La cromatografía fue obtenida empleando un cromatógrafo AGILENT 68920N CG, con una columna capilar DB-1MS de 30 m, acoplada a un detector AGILENT 5973 INERT MASS SELECTIVE DETECTOR.

Las estructuras de rayos X de monocristal fueron obtenidas en un equipo BRUKER SMART APEX con detector bidimensional CCD y dispositivo de baja temperatura, Para realizar el análisis de las interacciones no-covalentes y cristalinas se utilizó el programa *Mercury* y paquetería de *Diamon 3.1c*.

Síntesis de los compuestos [Pd(3-hmpy)₂Cl₂] (I) y [Pd(2-ampy)₂Cl₂] (II).

La síntesis de los compuestos [Pd(3-hmpy)₂Cl₂] (I) y [Pd(2-ampy)₂Cl₂] (II) se realizaron a través de un método modificado al reportado en la literatura.^[33]

Ambos complejos se obtuvieron a partir del PdCl₂ y la piridina correspondiente en atmósfera inerte de N₂. Colocando (0.1g, 5.65X10⁻⁴ mol) de PdCl₂, (0.1086 ml, 0.123g, 1.13X10⁻³ mol) de 3-hidroxiometilpiridina ó (0.106g, 1.13X10⁻³ mol) de 2-aminopiridina y de MeCN (10 ml) como disolvente en exceso, junto con una barra de agitación magnética en un matraz Schlenk de 25 ml. La reacción se dejó en agitación durante 24h a temperatura ambiente. Se observó un cambio de color de rojo a café durante los primeros 15 minutos y al paso de 24h se observó la formación de un precipitado de color amarillo, el cual se filtró al vacío en un matraz Kitasato y un embudo Büchner. El polvo resultante se colocó en un vial de 2 ml y se dejó en una cámara de vacío durante 12h. Se determinaron los puntos de descomposición, y se realizaron pruebas de solubilidad.

Evaluación catalítica Suzuki-Miyaura.

En un tubo de catálisis para microondas se colocaron los reactivos en el siguiente orden:

1. 3mg de catalizador [Pd(3-hmpy)₂Cl₂] (7.59X10⁻⁴ mol) y [Pd(2-ampy)₂Cl₂] (8.2X10⁻⁴ mol) al 1 %.
2. 1.3 equivalentes (0.12g, 9.867X10⁻⁴ mol) de ácido fenilborónico.
3. 2 equivalentes (0.159g, 1.51X10⁻³ mol) de Na₂CO₃.
4. 1 equivalente del correspondiente bromobenceno *para*-sustituido.
5. 3 ml de DMF.

Se tapa el tubo y se coloca en el equipo de microondas por 15min a 100°C, con una potencia de 100W en secuencia de pulsos. Al finalizar la reacción se filtra a través de sílice previamente colocado en pipetas Pasteur, después se concentra y posteriormente se analiza por cromatografía de gases acoplada a masas.

Referencias

1. Arismendi, G. *Rev. Quim. PUCP*, **2010**, 24, 17.
2. Goroutis, A.; Hadjikakov, S.A.; Hadjiliadis, N.; *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1384-1397.
3. Das, M. Livingstone, S.E. *Br. J. Cancer*, **1978**, 37, 466.
4. Bermejo, E.; Carballa, R.; Castineiras, A.; Dominguez, R.; Liberta, A.E.; Maichelle-Mössmer, C.; Saldberg, M. West.; D.X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 965.
5. Spring, M.; Knapp, M.; Sherbow, T.; Ahmed, T.; Thiel, I.; Zaleharov, L.; Jerrick, J. Tyler.; D. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2013**, 24, 145.
6. Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R.; *Inorganic Chemistry*, 4° Ed., **1993**, 387-409, USA, HarperCollinsCollegePublishers.
7. El-Sherif, Ahmed, A. *Coordination Chemistry of Palladium (II) Ternary Complexes*, Cap. 4. **2012**, Egypt. Intechopen.
8. Polshettiwar, V. Decottignies, A. Len, C. Fihri, A. *ChemSusChem*, **2010**, 3, 502-522.
9. Zastrow, M.; L. Pecoraro, V.; L. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1-24.
10. Gómez-Vaamonde, C.; Alvarez, A.; Navarro-Ranninger, M.; Martínez, C.; García, S.; **1985**, *Acta Cryst. C* 41, 21-22.
11. Dinkov, Sh.; Arnaudov, M.; *Spectroscopy lett.* **1998**, 31, 529-546.
12. Dinkov, Sh.; Arnaudov, M.; *Spectroscopy lett.* **1999**, 32, 165-180.
13. Heck, R. F.; *Palladium reagent in organic synthesis*, Academic Press, New York, **1985**, 99.
14. Bedford, R. B.; Cazin, C. S.; Hoder, D.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, pp. 2283-2321.
15. Miyaura, N. Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
16. Rebeca Nayely Osorio Yañez, *Síntesis y caracterización de compuestos tipo pinza Pd (II)- SCS derivados de mercaptanos, evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento C-C*, Tesis de licenciatura, UNAM, **2013**, 33.
17. Ferraccioli, R.; *Synthesis*, Thieme E-books & e-journals, **2013**, 45, 581-591.
18. Grushin, V.V.; Alper, H.; *Activation of unreactive bonds and organic synthesis*, **1999**, Ed. S. Murai, Springer, Berlin.

19. Grushin, V.V.; Alper, H.; *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047- 1062.
20. Suzuki, A.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83-90.
21. Amatore, C.; Carré, E.; Jutand, A.; M'Barki, M. A.; *Organometallics*, **1995**, *14*, 38-48.
22. Wright, S. W.; Hageman, D. L.; McClure, L. D.; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6095-6097.
23. Gillie, A.; Stille, J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4933-4941.
24. Ozawa, F.; Yamamoto, A.; *Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 773.
25. Lorena Alonso Marañón. *Diversidad molecular mediante reacciones de acoplamiento cruzado*, Trabajo de fin de grado. Universidad de la Coruña, 14.
26. Miyaura, N.; Suginome, H.; Suzuki, A.; *Tetrahedron lett.* **1983**, *24*, 1527-1530.
27. Ricardo Alfredo Gutiérrez Marquez, *Síntesis y caracterización de compuestos de Pd (II) y Pt (II) derivados de bipy y t-bipy N-N y ácido 6-mercaptónico. Evaluación catalítica y citotóxica*. Tesis licenciatura, **2014**, UNAM.
28. Brown, A. G.; Grimmin, M. J.; Edwards, P. D.; *J. Chem, Soc. Chem. Commun.* **1992**, 123-126.
29. Kelly, T. R.; García, A.; Long, F.; Walsh, J. J.; Walter, R.; Bringraam, G.; *Tetrahedron lett.* **1994**, *35*, 7621-7622.
30. Omac, I.; *Coord. Chem, Rev.* **2011**, *255*, 139-160.
31. Ragaini, S.; Cenini, J.; *J. Mol. Cat. A. Chem.* **1996**, *109*, 1-25.
32. Halder, S.; Peng, S. M.; Lee, G. H.; Chatterjee, A.; Mulkterjee, S.; Dutta, U.; Sanyal, S.; Bhattacharya, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 105-114.
33. Kumari, N.; Sharma, M.; Das, P.; Dutta, D. K.; *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, 16-18.
34. Magdalena Quezada Miriel, *Efecto de las interacciones no covalentes en el arreglo cristalino de compuestos del tipo [Zn(fen)(S-R)₂]*, Tesis licenciatura, **2012**, UNAM.
35. Gasperini, M.; Rugaini, F.; Cazzaniga, C.; Cenini, S.; *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347-349.
36. Krogul, A.; Skupinska, J.; Litwinienko, G.; *J. Mol. Cat. A. Chem.* **2011**, *337*, 9-16.

37. Burgarcic ,B.; Petrovic, E.; Zangrando, E.; *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, *257*, 2650-2656.
38. Warwzynow, A.; Chmurzynski, L.; *J. Chem. Thermodyn.* **1998**, *30*, 713-722.
39. Ferng-Xia, Y.; Zhang, M.; Xiao-Ting, W.; Feng, X.; Meng-Meng C.; *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 1193 – 1198.
40. Gómez Quiroga, A.; Ramos Lima, F.; Navarro Ranninger, C.; Compuestos de platino de fórmula *trans*-[PtCl₂(isopropilamina)(4-hmpy)] , *trans*-[PtCl₂(isopropilamina)(3-hmpy)] y su aplicación como fármaco antitumoral, España, 2,257,178, CI(CO7F 15/00; A61K 31/282; A61P 35/100), 16/Ago/2007, 200402335, 16/Jul/2006, 8.
41. Icel, C.; Yilmaz, V. T.; Ferda, A.; Engin, U.; Harrison, W.; *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *60*, 386-394.
42. Gómez-Vaamonde, C.; Alvarez, A.; Navarro-Ranninger, M.; Masaguer, J.; *Transition Met. Chem.* **1984**, *9*, 52-54.
43. Ramón Israel Moreno Granados, Síntesis y caracterización de compuestos de Zn (II) del tipo [Zn(bpy)(SAr_F)₂] (SAr=SC₆F₄-4-H, SC₆F₅). Su uso como catalizadores en la reacción domino Knoevenagel/Michael de aldehídos aromáticos con dimedona. Tesis licenciatura, **2013**, UNAM.
44. Van Leeuwen, K.; Pict, *Homogeneous catalysis: Understanding the art*, Kluwer Academic Publishers, University of Amsterdam, **2004**, Amsterdam Netherlands, 1-7.
45. Watanabe, T. Miyaura, N. Suzuki, A. *Synlett*, **1992**, 207.
46. Strauss, C. R.; *Aust. J. Chem.* **1999**, *52*, 83-96.
47. Strauss, C. R.; Trainor, R. W.; *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 703-705.
48. Buffler, C. R. *Microwave cooking and processing.* **1993**, Van Nostrand reinhold: New York, 1-68.
49. Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E. H.; Halstead, B. S.; J. Mingos, D. M. P.; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 213-224.
50. Gedye, R. N.; Wei, J. B.; *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 525-532.
51. Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J.; *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9225-9283.

52. Aguilar-Castro, L.; Tlahuextl, M.; Mendoza-Huizar, L.; Tapia-Benavides, A.; Tlahuextl, H.; *Arkivoc*, **2008**, 210-226.
53. Pioquinto-Mendoza, R.; Martínez-Otero, D.; Andrade-López, N.; Alvarado-Rodríguez, J.; Salazar-Pereda, V.; Sánchez-Cabrera, V.; Zuno-Cruz, F.; *Polyhedron*, **2013**, *50*, 289-296.
54. Chen, R.; Bacsa, J.; Mapolie, S.; *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 724-726.
55. Buffin, B.; Fonger, E.; Kundu, A.; *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *355*, 340-346.
56. Akbar Ali, M.; Mirza, A.; Butcher, R.; Crouse, K.; *Trans. Met. Chem.* **2006**, *31*, 79-89.

Anexo

A. Colección de espectros ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN de materias primas.

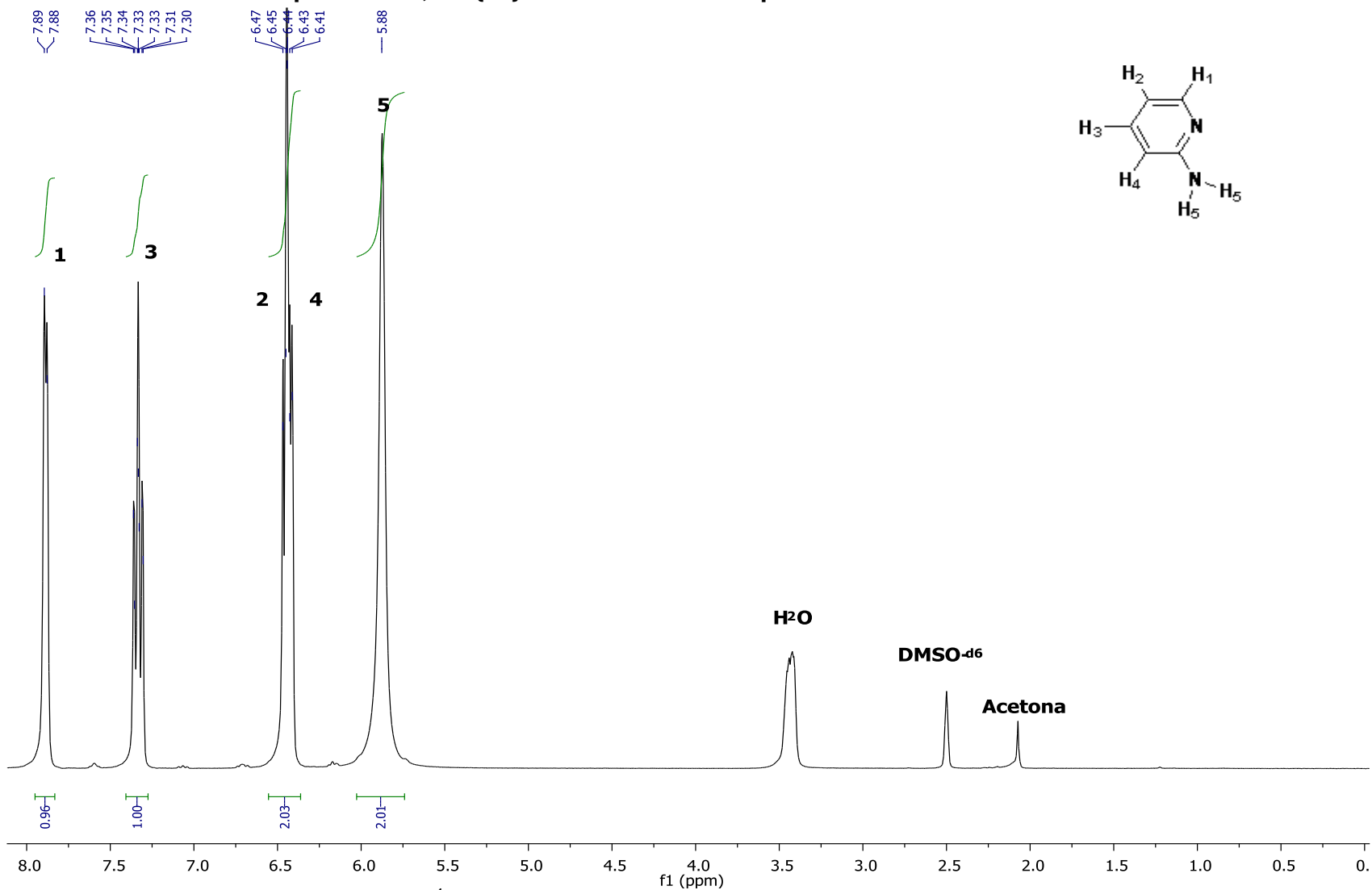


Figura A1. Espectro de RMN ^1H de la 2-aminopiridina en DMSO-d_6 a 300 MHz y temperatura ambiente.

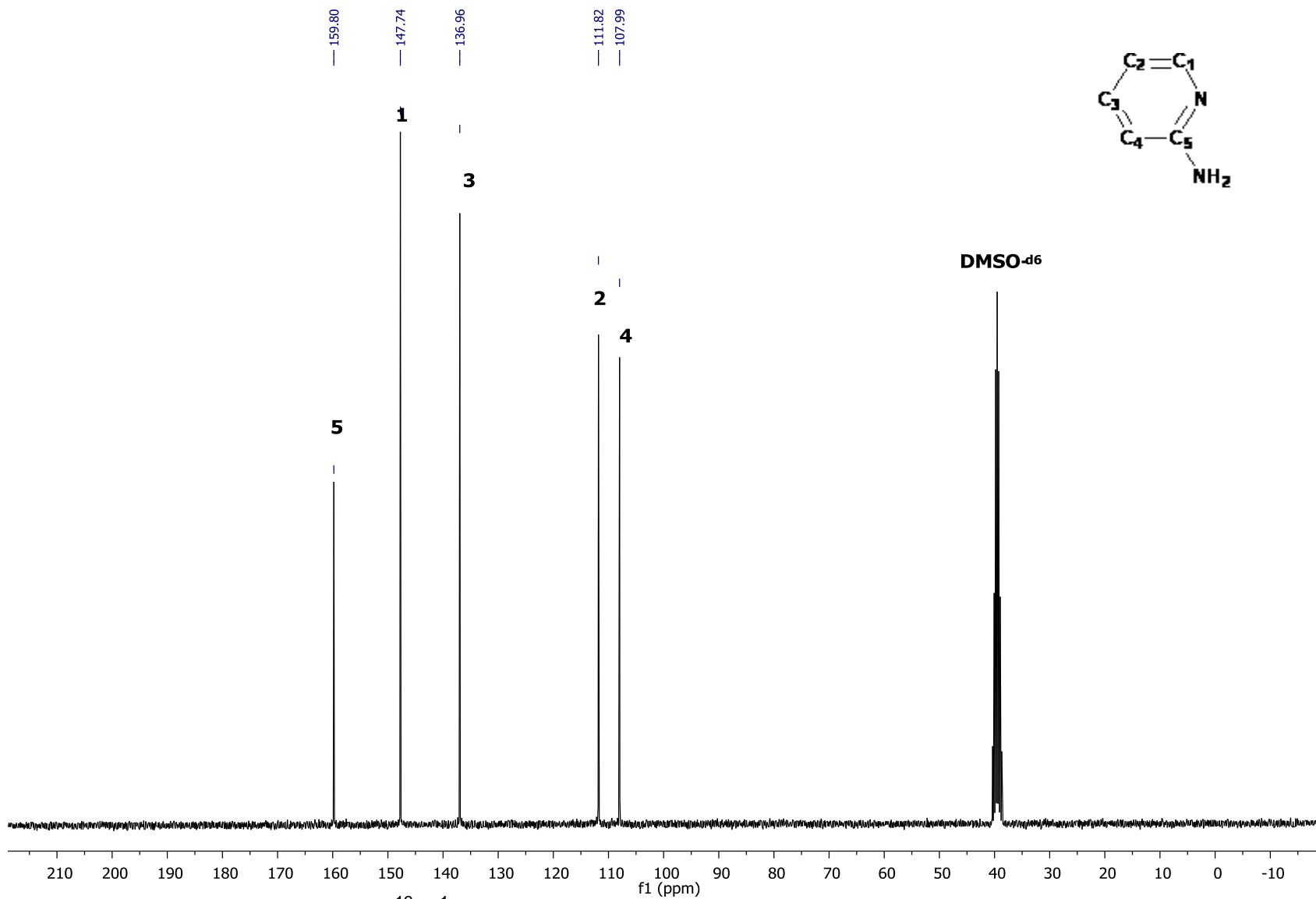


Figura A2. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la 2-aminopiridina en DMSO- d_6 a 300 MHz y temperatura ambiente.

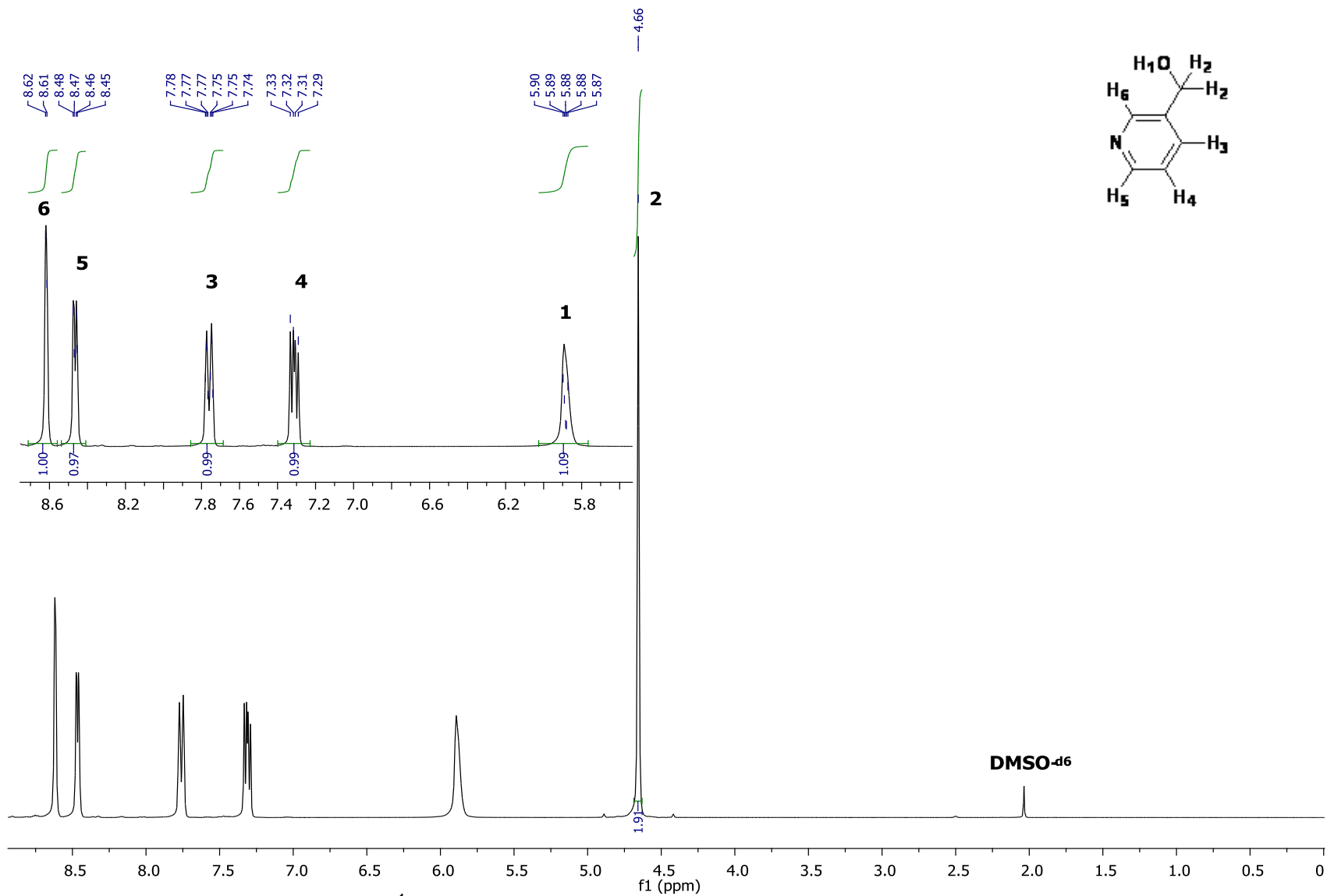


Figura A3. Espectro de RMN ^1H de la 3-hidroximetilpiridina en DMSO-d_6 a 300 MHz y temperatura ambiente.

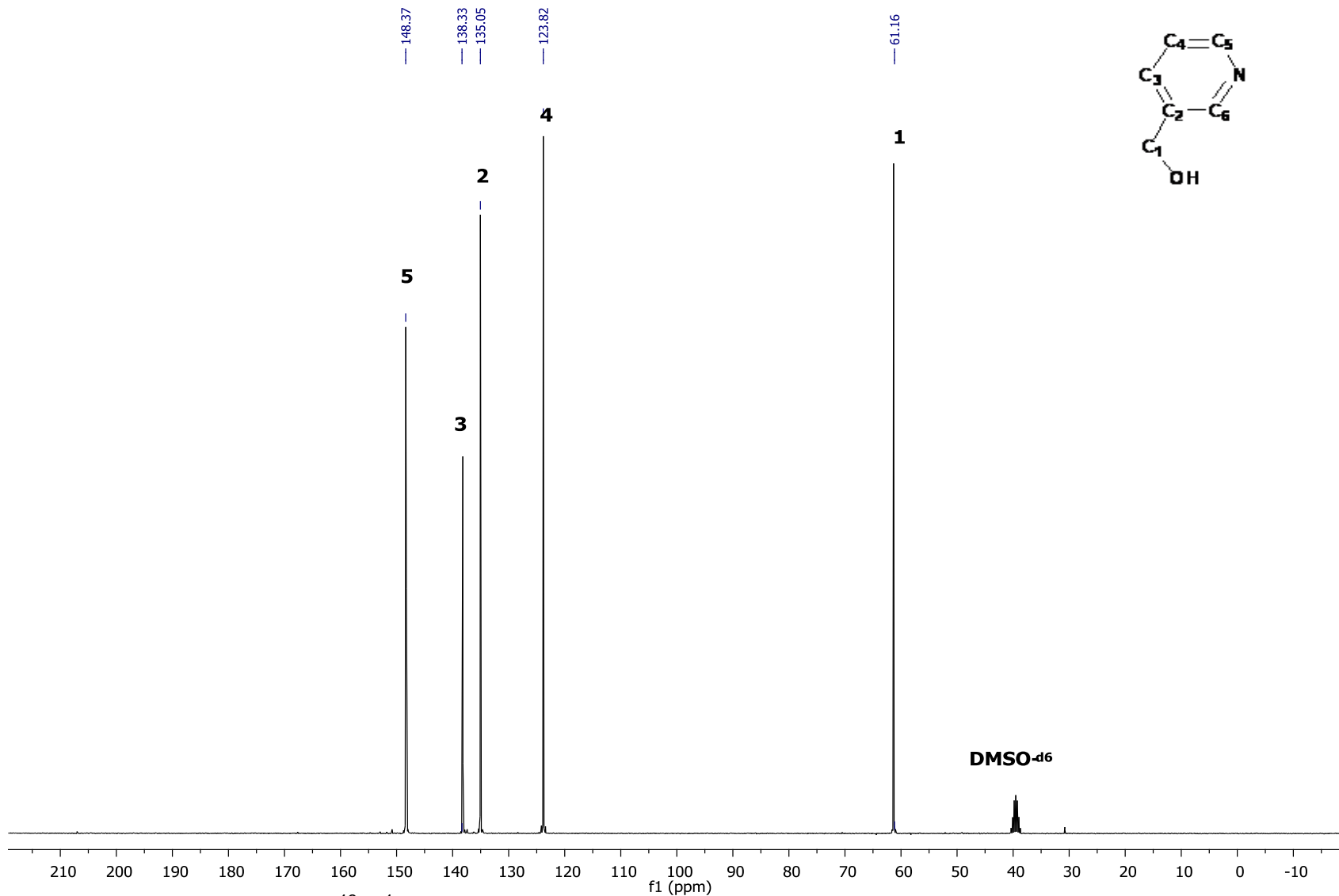


Figura A4. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la 3-hidroximetilpiridina en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz y temperatura ambiente..

B. Colección de cromatogramas de los experimentos de catálisis.

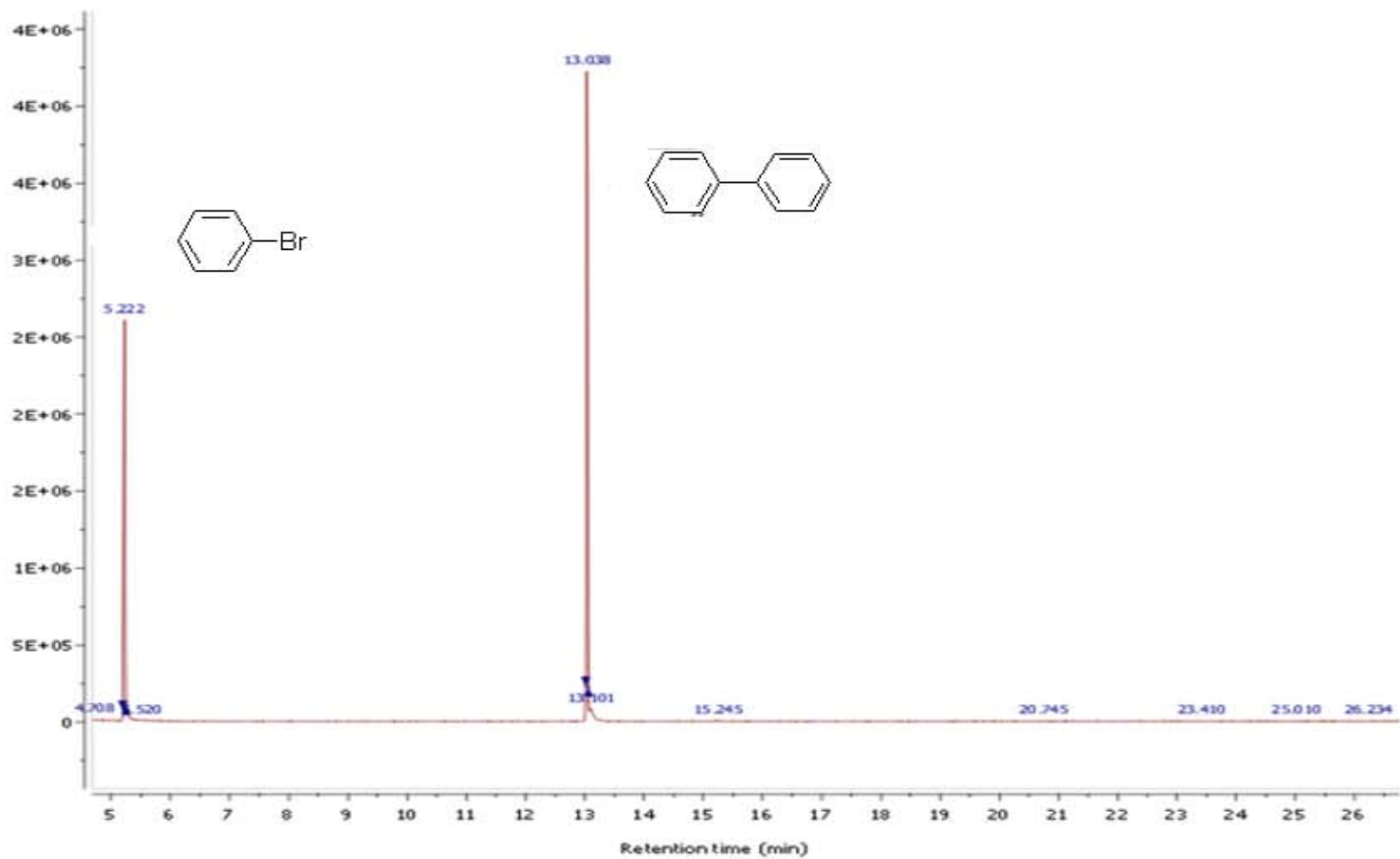


Figura B1. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo **(I)** con 4-bromobenceno t=15min

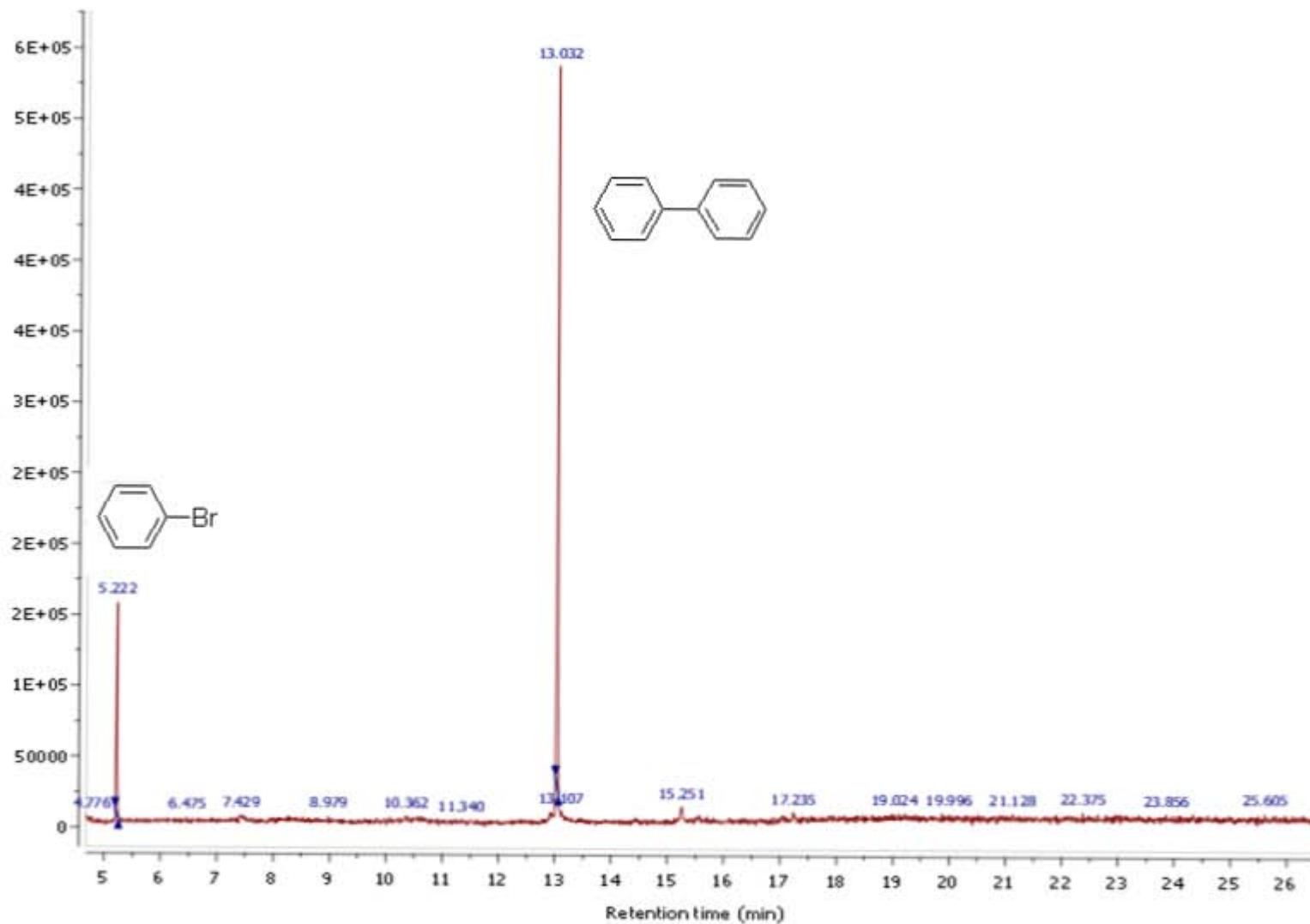


Figura B2. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-bromobenceno t=20min

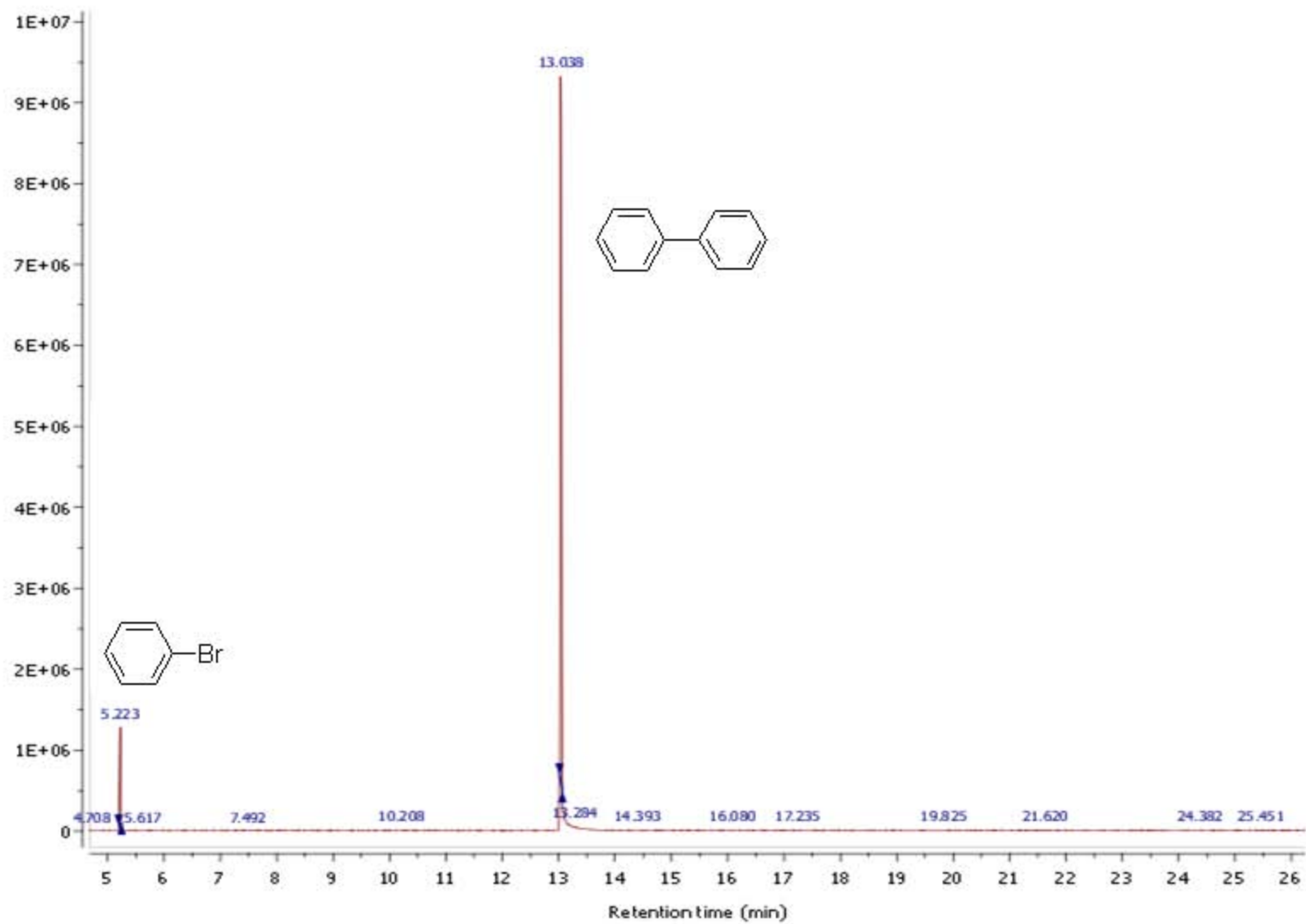


Figura B3. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-bromobenceno t=25min

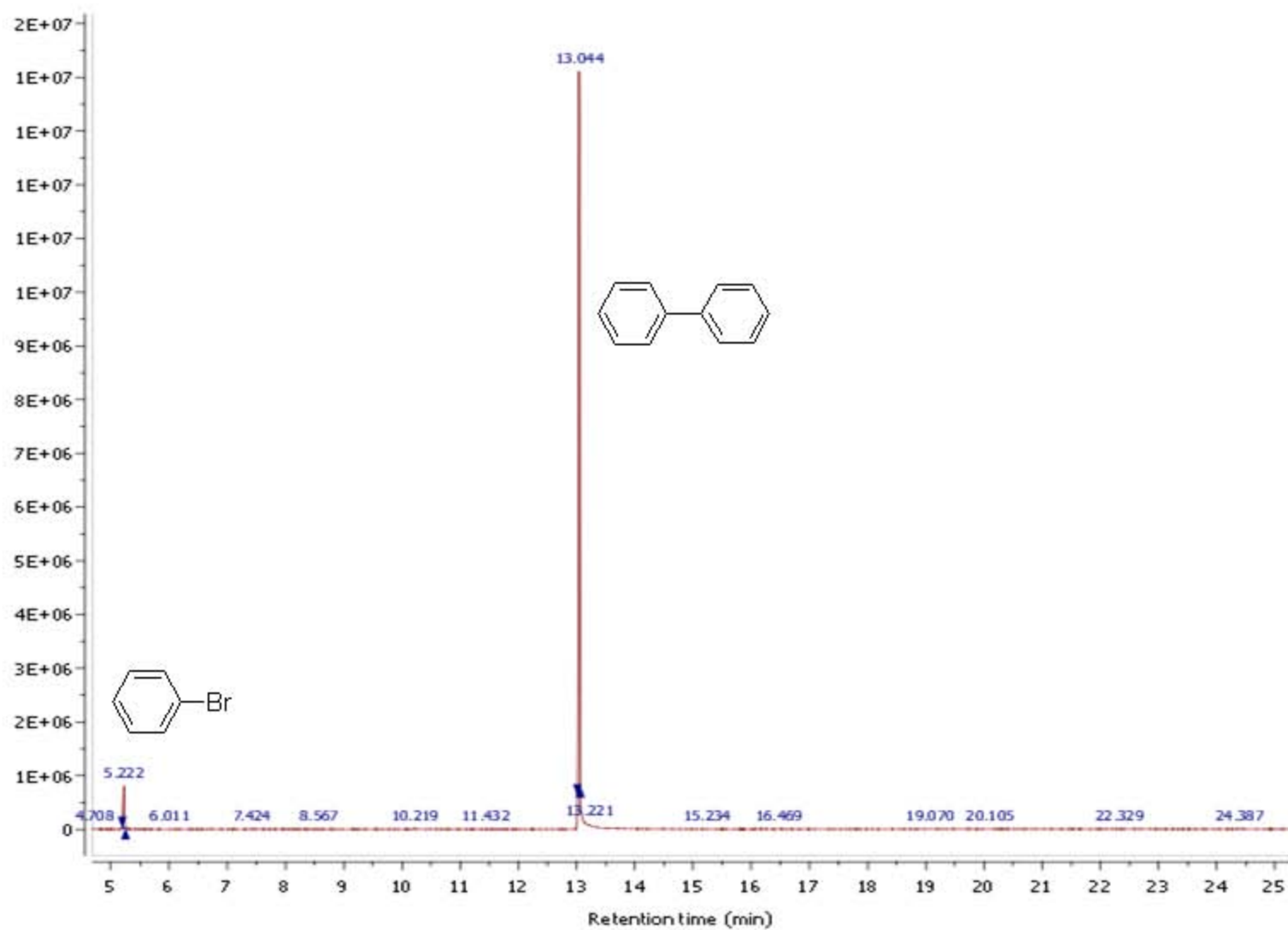


Figura B4. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-bromobenceno t=30min

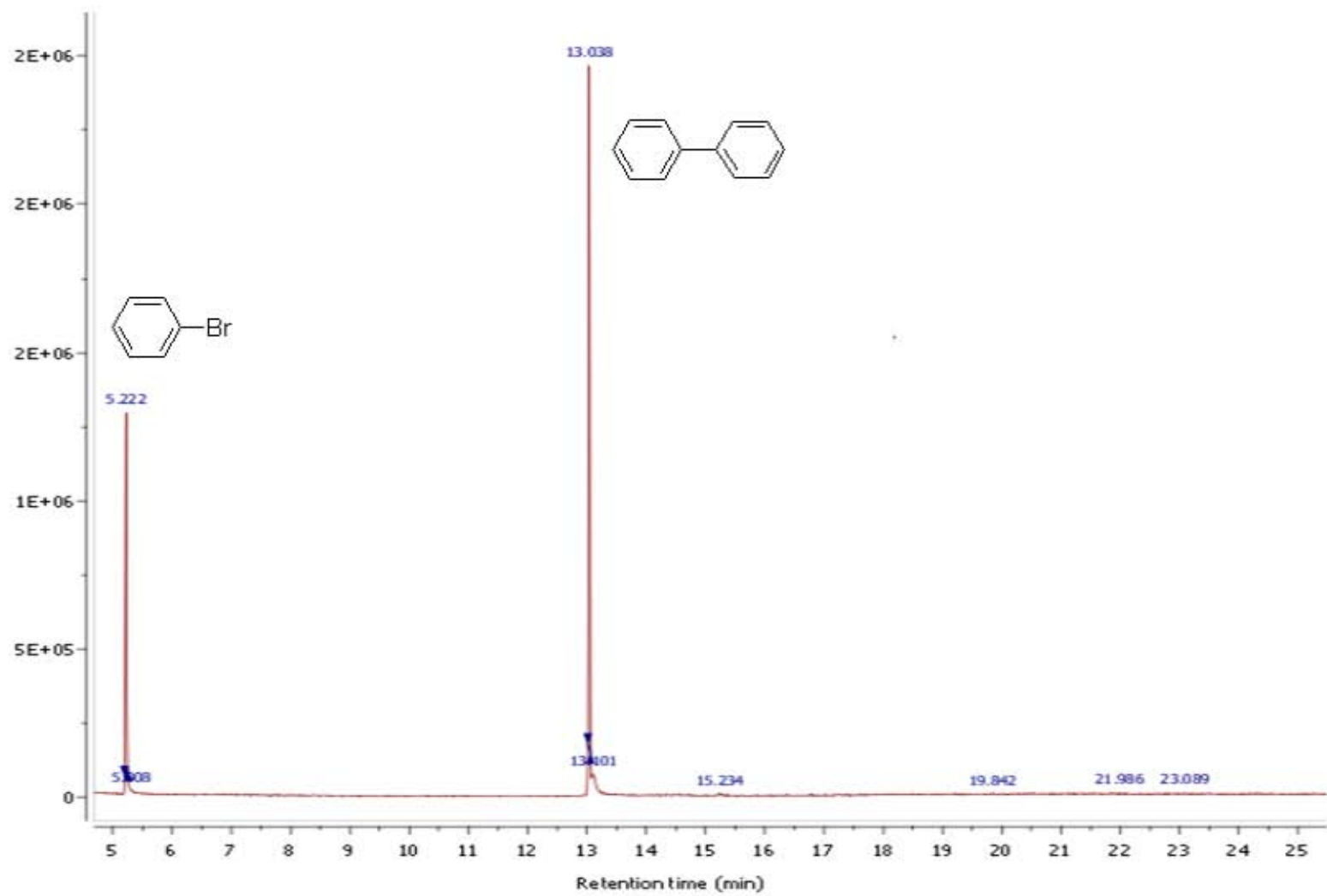


Figura B5. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenceno t=15min

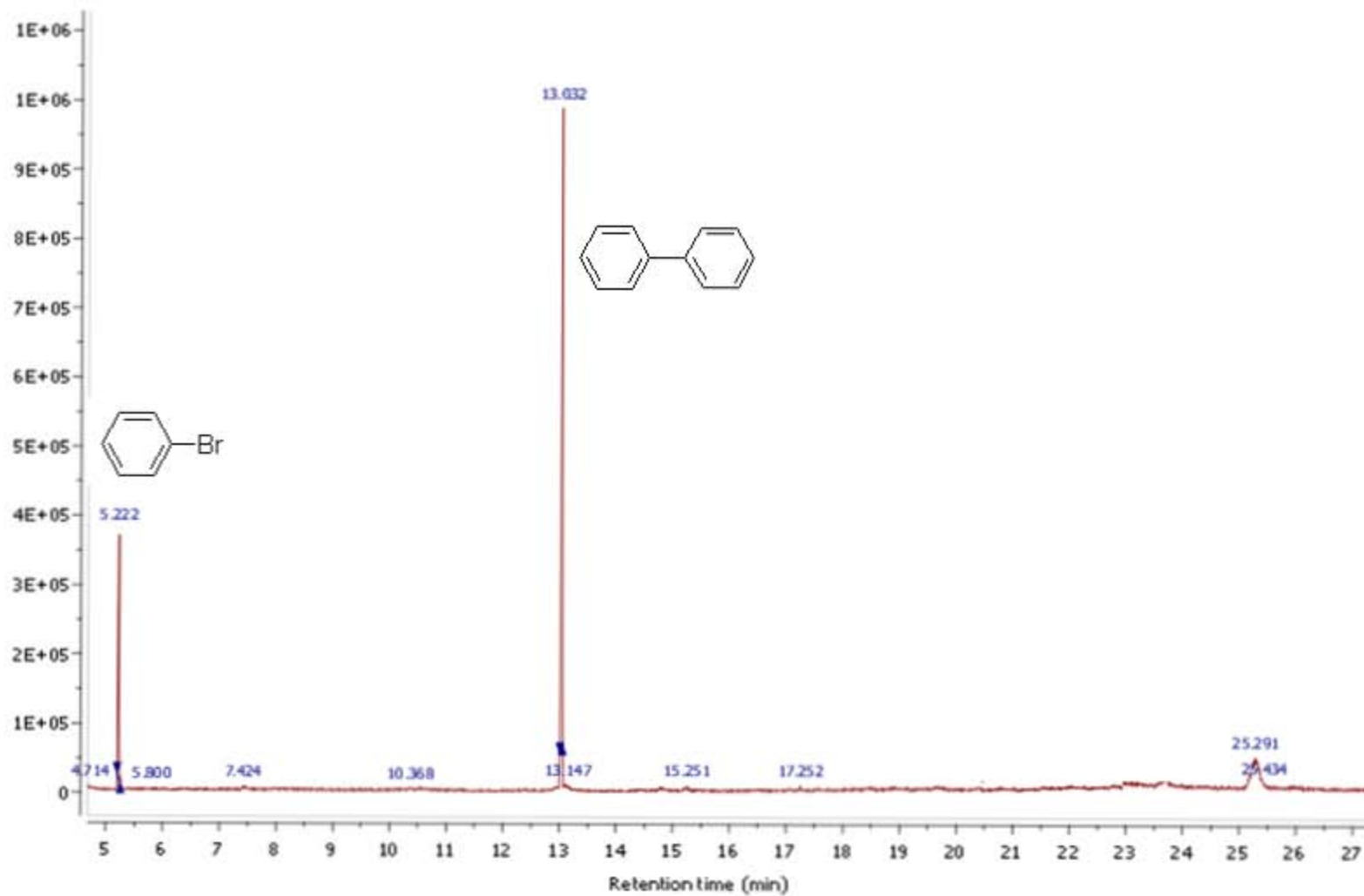


Figura B6. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenceno t=20min

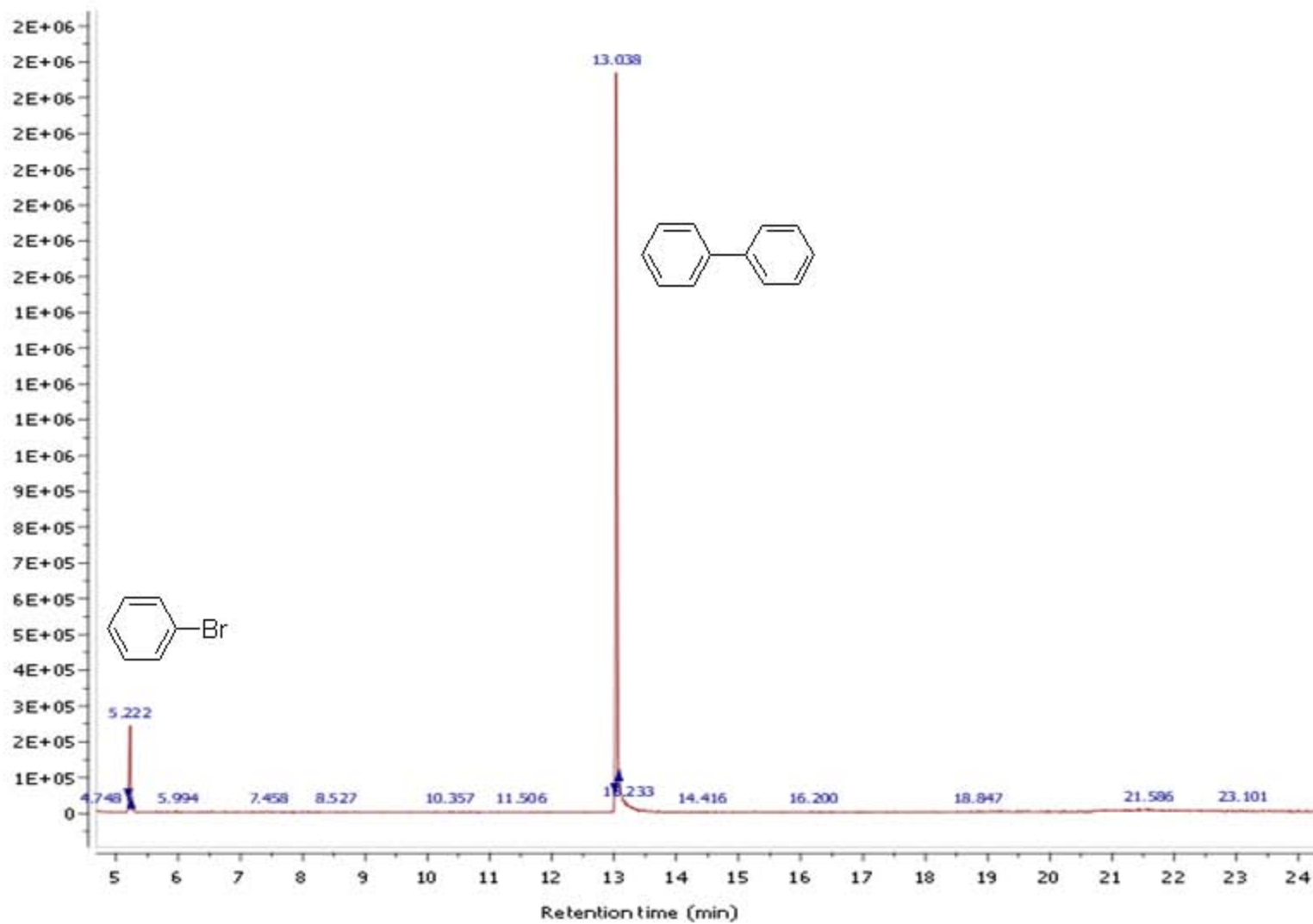


Figura B7. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenceno t=25min

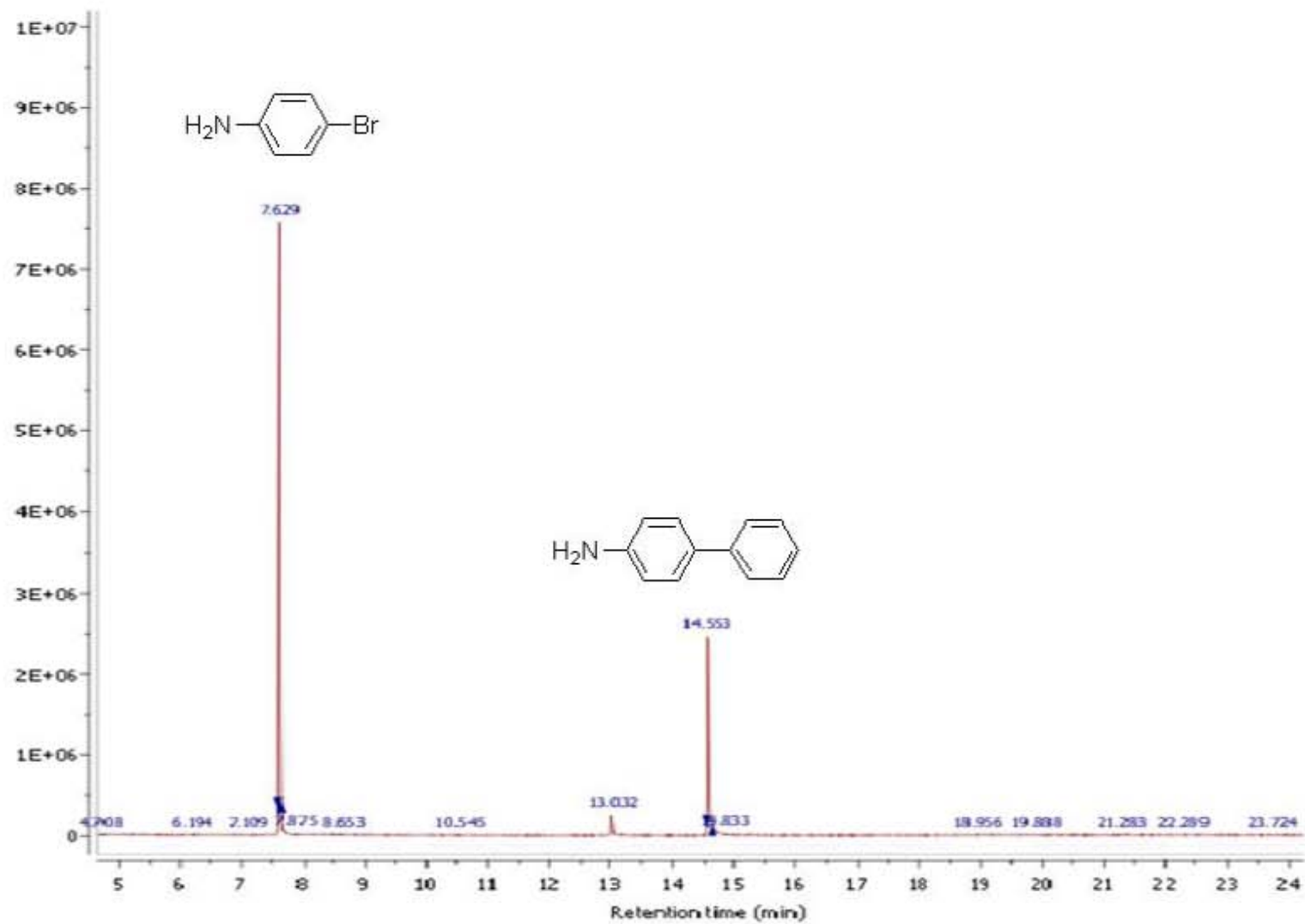


Figura B8. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-Bromoanilina.

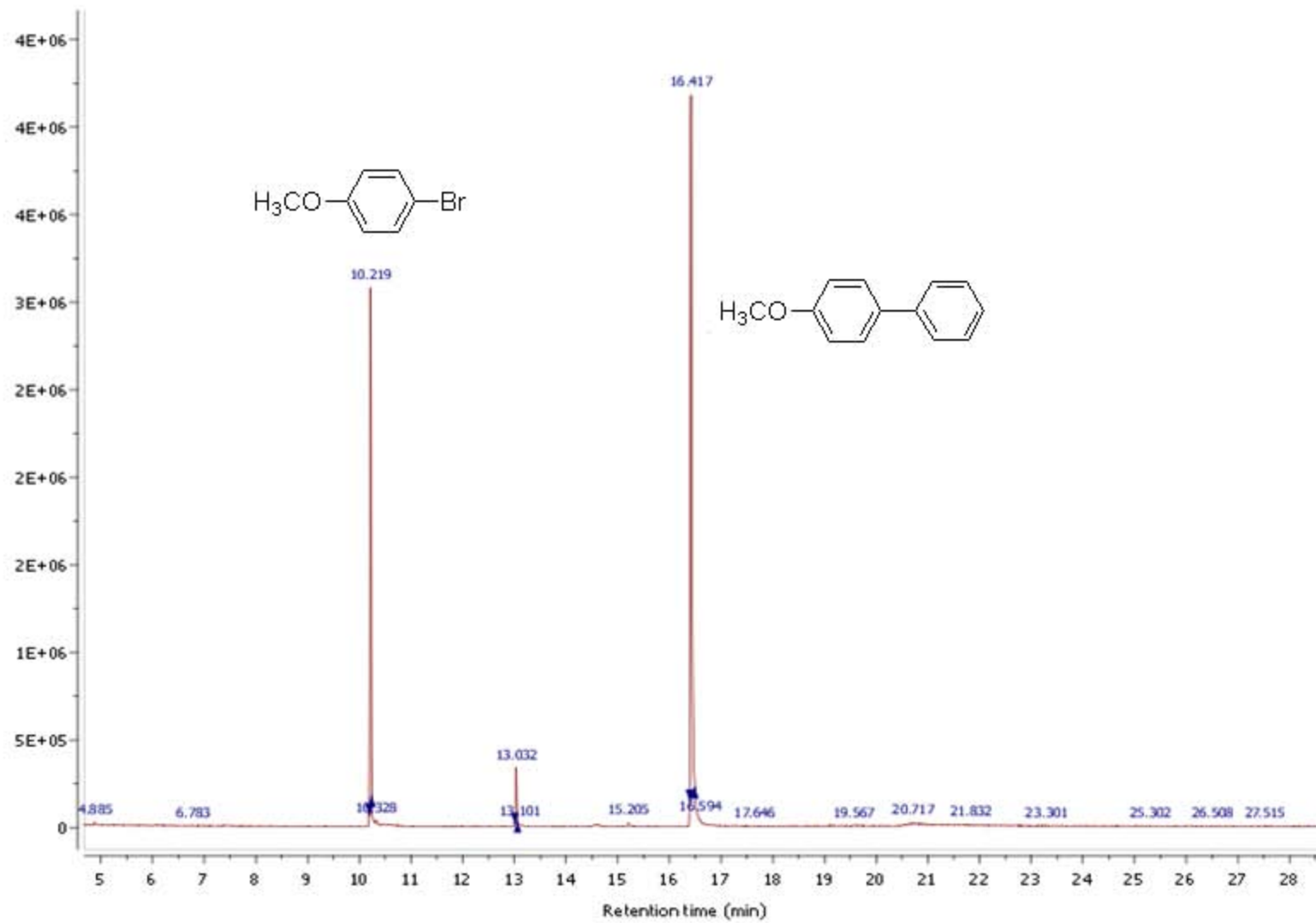


Figura B9. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo **(I)** con 4-Metoxi-bromobenceno

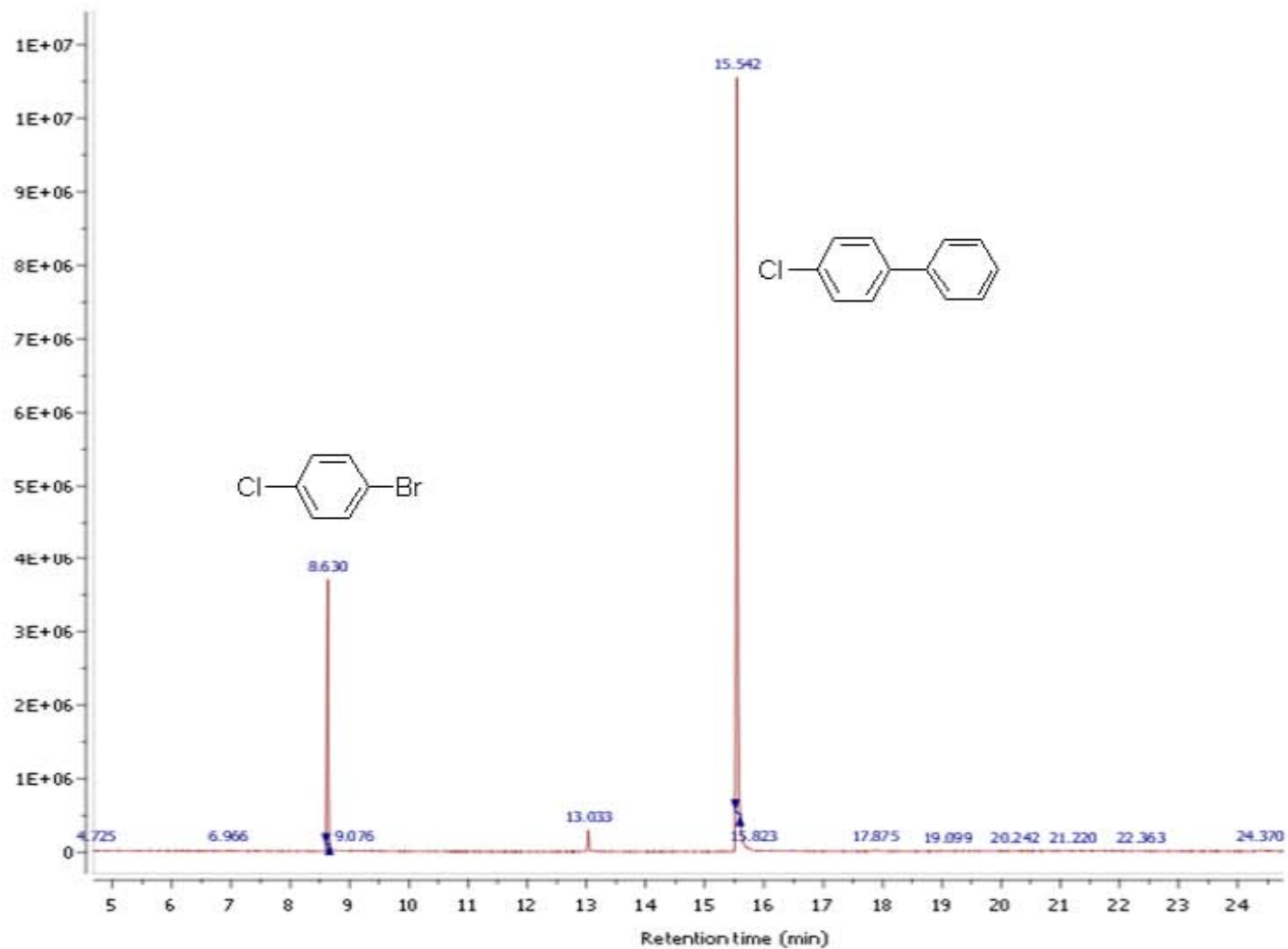


Figura B10. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 4-cloro-bromobenceno

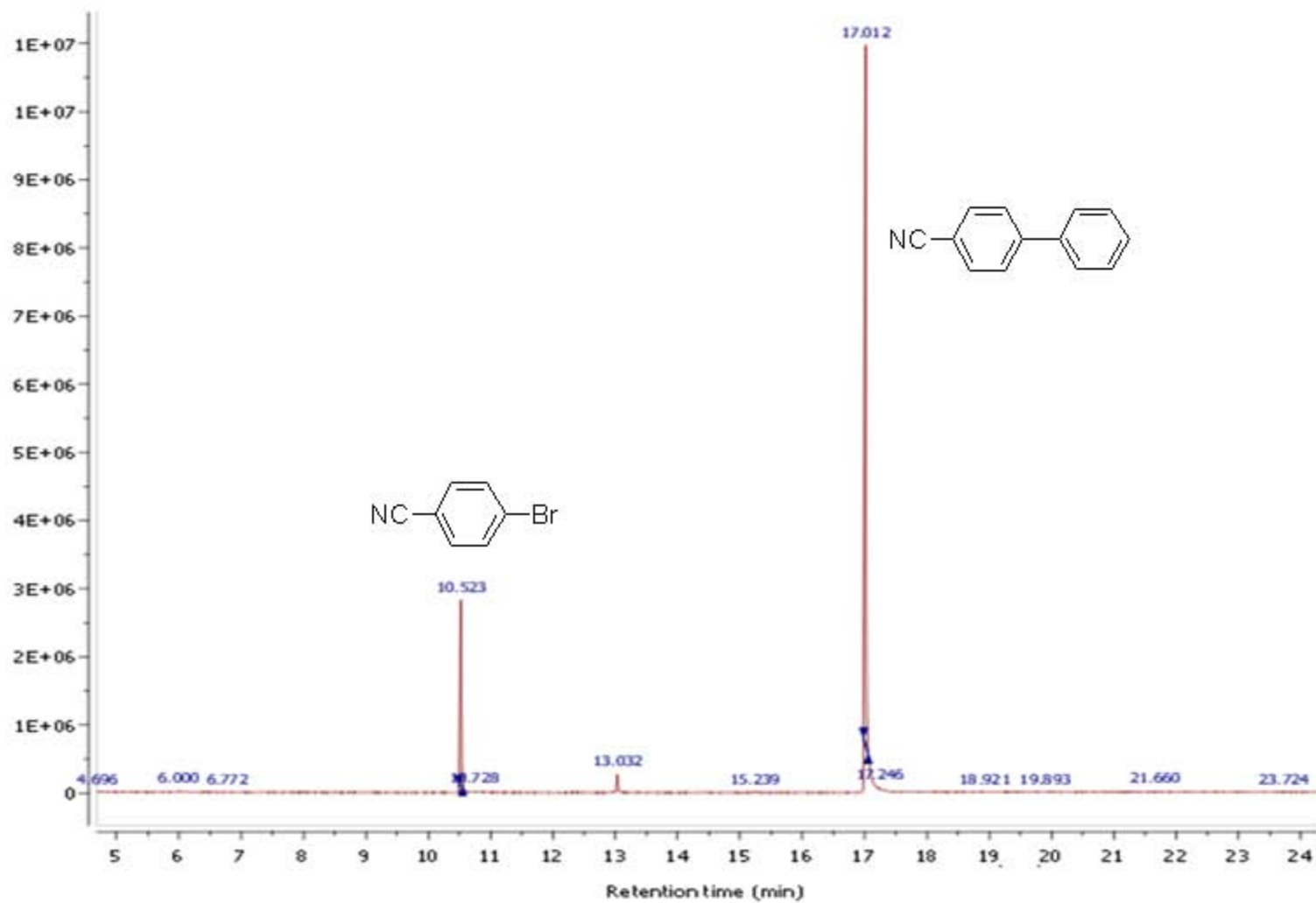


Figura B11. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo **(I)** con 4-Bromobenzonitrilo

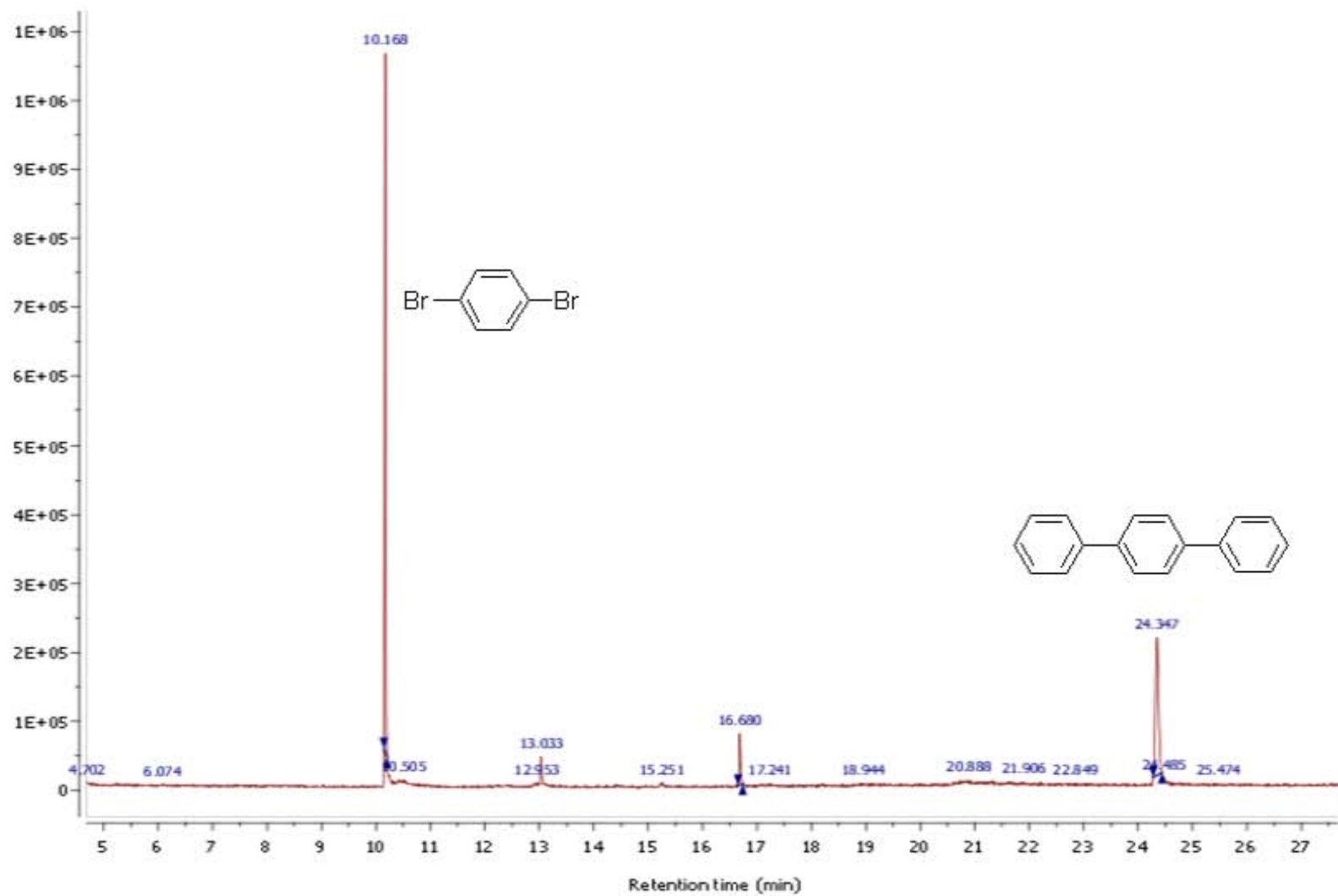


Figura B12. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (I) con 1,4-Bromobenceno

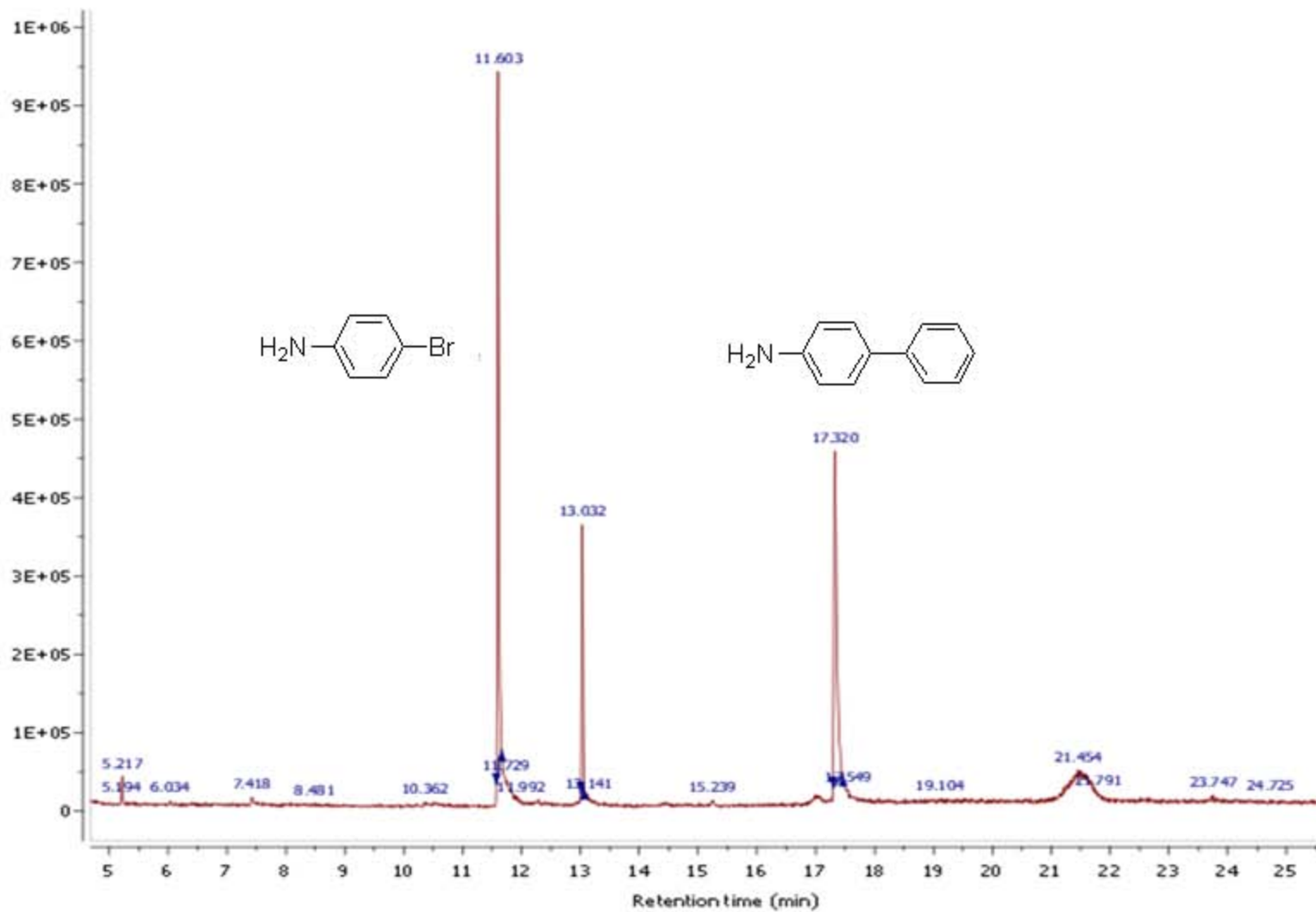


Figura B13. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-Bromoanilina

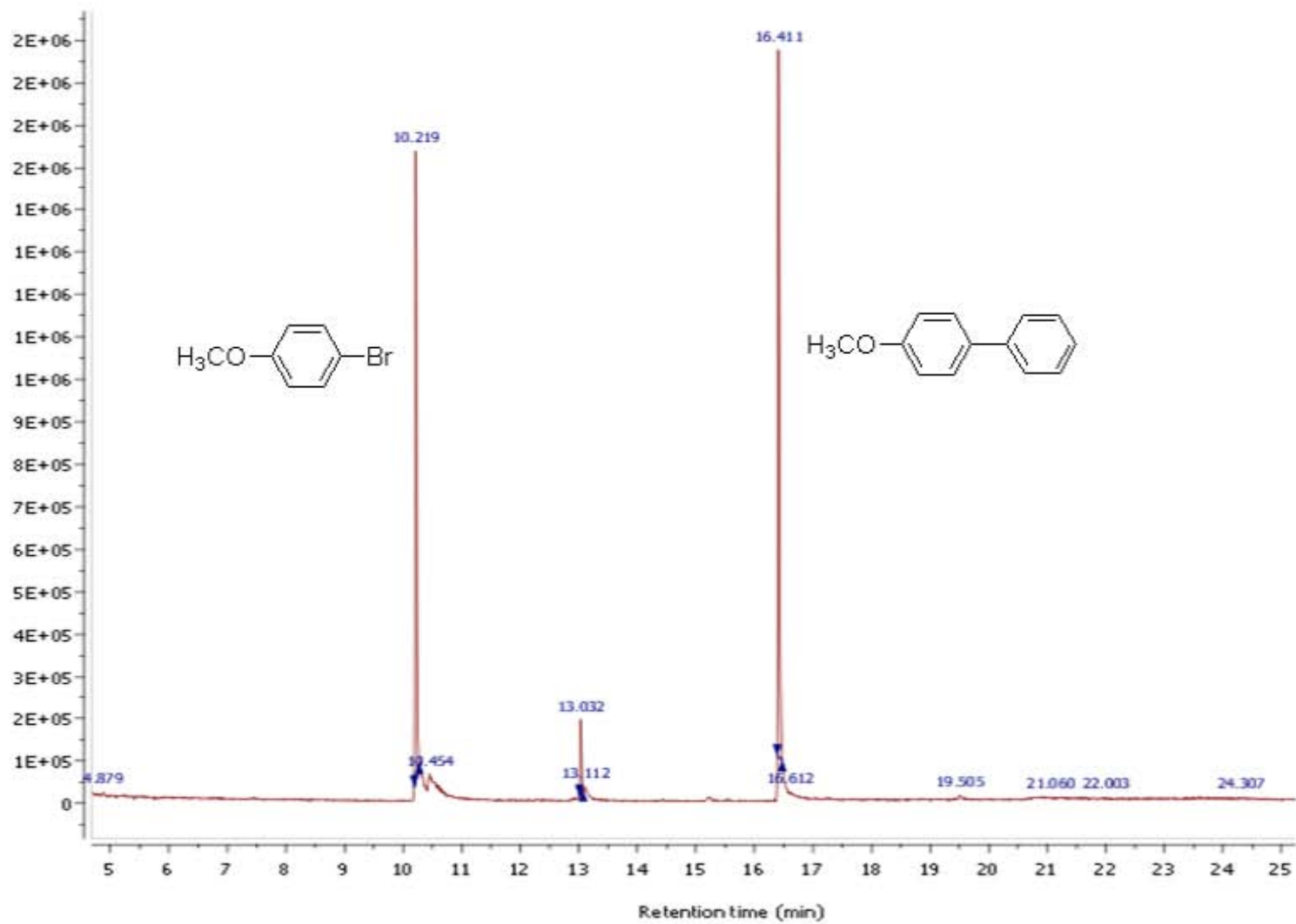


Figura B14. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-Metoxi-Bromobenceno

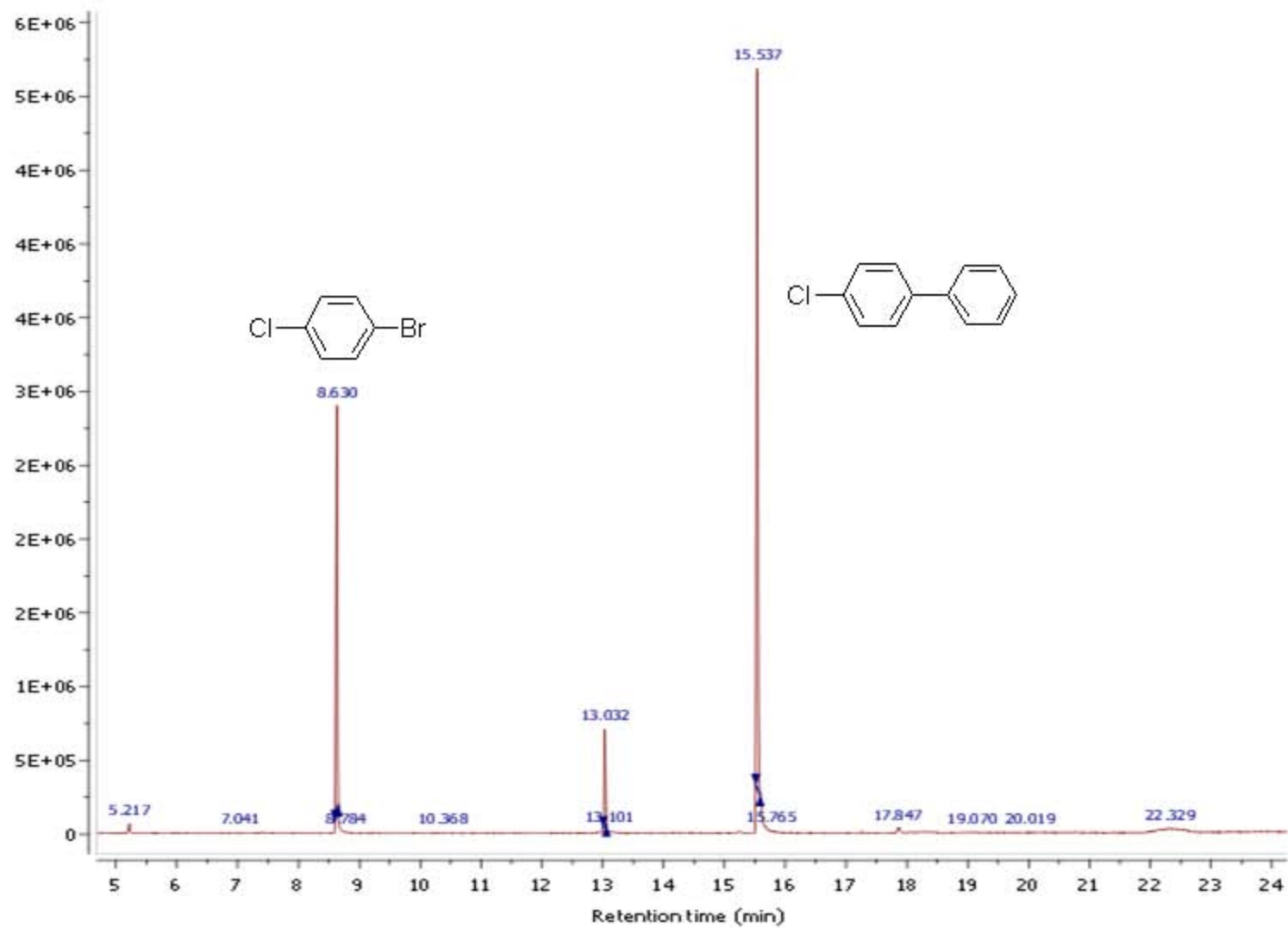


Figura B15. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-cloro-bromobenceno

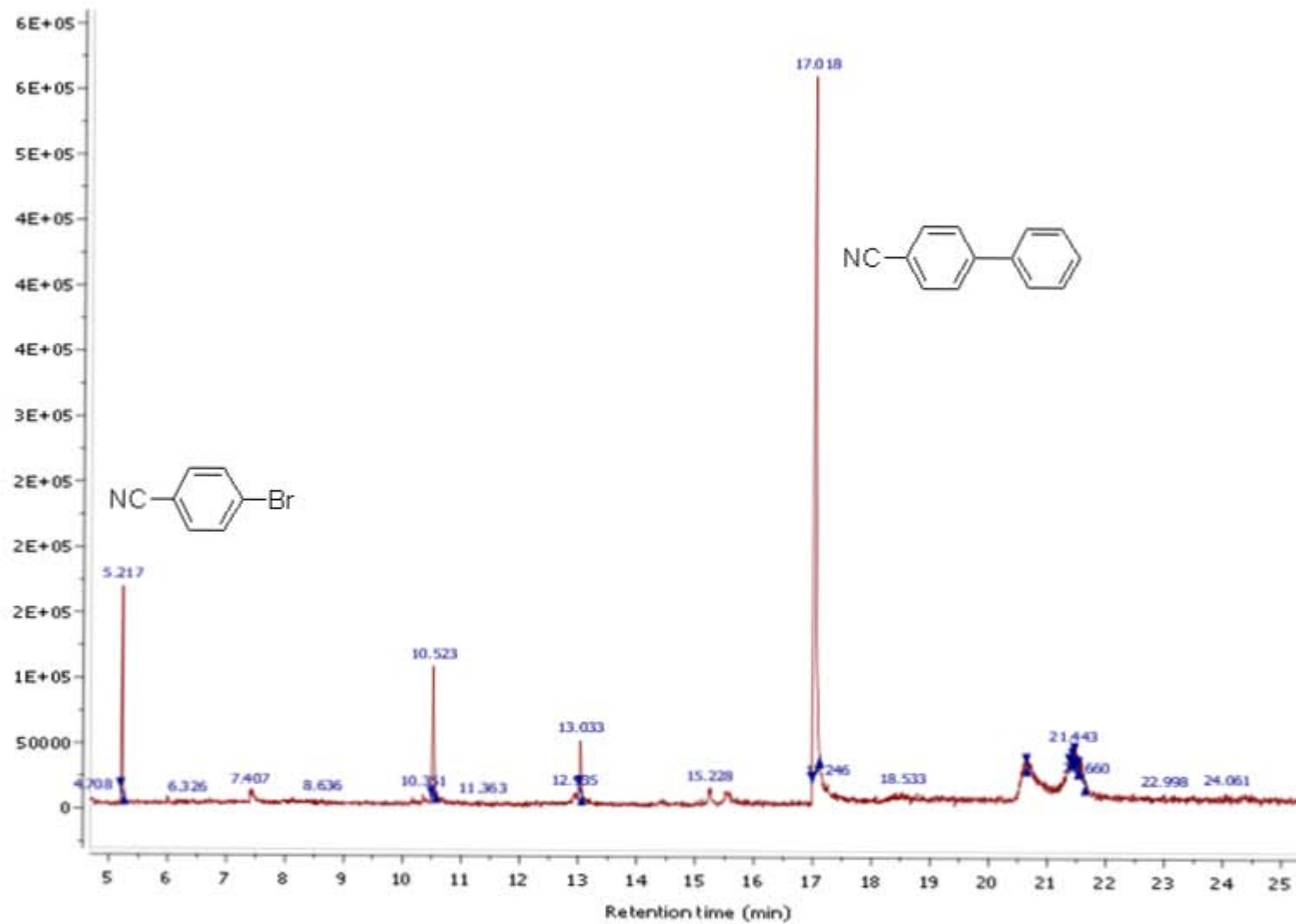


Figura B16. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenzonitrilo

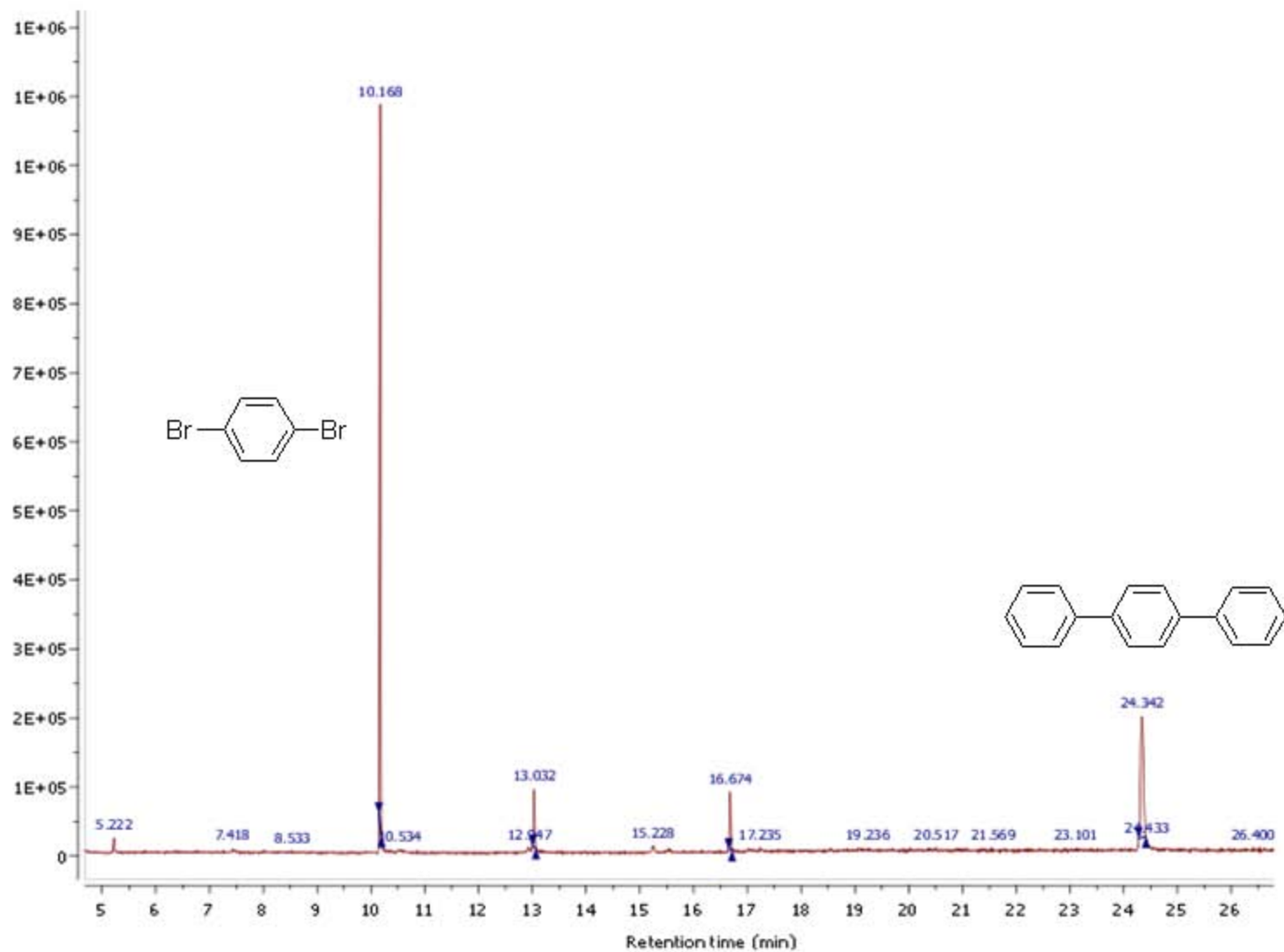


Figura B17. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo **(II)** con 1,4-bromobenceno

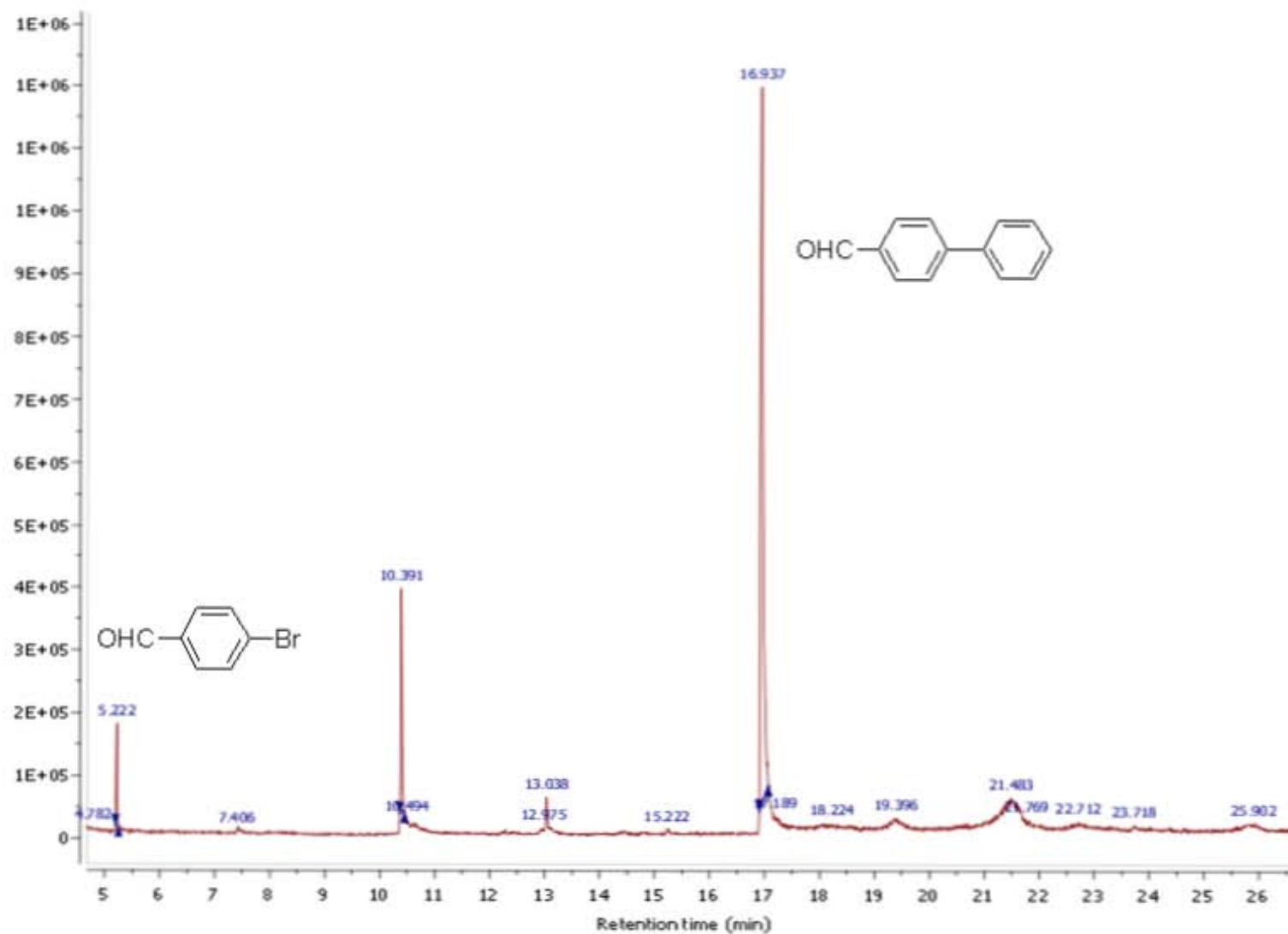


Figura B18. Cromatograma de catálisis Suzuki-Miyaura para el complejo (II) con 4-bromobenzaldehído

C. Datos Cristalográficos de los compuestos

trans-[PdCl₂(C₅H₄N-3-CH₂OH)₂] y *trans*-[PdCl₂(C₅H₄N-2-NH₂)₂].

	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-3-CH ₂ OH) ₂]	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (C ₅ H ₄ N-2-NH ₂) ₂]
Cristal		
Fórmula	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ Pd	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ Pd
P. M. (g/mol)	395.55	365.54
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> 1	Triclínico, <i>P</i> 1
Temperatura (K)	298	298
<i>a</i> (Å)	4.1471 (16)	6.0386 (18)
<i>b</i> (Å)	8.396 (3)	6.739 (2)
<i>c</i> (Å)	10.213 (4)	8.568 (3)
α (Å)	91.786 (5)	71.478 (4)
β (Å)	93.628 (5)	88.467 (4)
γ (Å)	101.651 (5)	74.403 (4)
<i>V</i> (Å ³)	347.2 (2)	317.78 (16)
<i>Z</i>	1	1
Radiación	Mo <i>K</i> α	Mo <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	1.72	1.86
Tamaño del cristal (mm)	0.43 × 0.09 × 0.06	0.17 × 0.16 × 0.13
Datos de colección		
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.715, 0.946	0.810, 0.860
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] reflections	2833, 1242, 1206	2518, 1144, 965
<i>R</i> _{int}	0.030	0.129
(sin Θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.603	0.600
Refinamiento		
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.026, 0.068, 1.04	0.029, 0.047, 1.08
No. de reflexiones	1242	1144
No. of parámetros	91	85
No. of restricciones	2	2
Δ _{max} , Δ _{min} (e Å ⁻³)	0.67, -0.60	1.36, -2.44