



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

*Síntesis y caracterización de ligantes tipo pinza SNS y SCS derivados de tiofenoles clorados.
Estudio de su reactividad frente a metales del grupo 10 y evaluación catalítica de los
derivados de Pd(II) en reacciones de acoplamiento cruzado*

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. SHAREMY GOMEZ DORANTES

TUTOR: Dr. David Morales Morales
Instituto de Química

MÉXICO, D.F.

JULIO 2015



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 Evaluador

Presidente:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Facultad de Química, UNAM.

Vocal:

Dra. Larissa Alexandrova

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Vocal:

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Instituto de Química, UNAM.

Vocal:

Dra. Noemí Andrade López

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería-UAEH

Secretario:

Dr. José Guadalupe López Cortés

Instituto de Química, UNAM.

Tutor de tesis:

Dr. David Morales Morales

Instituto de Química, UNAM.

Sustentante:

Q. Sharemy Gómez Dorantes

Instituto de Química, UNAM.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México - Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) por el financiamiento a través del proyecto **IN201711-3** e **IN213214-3**

Al CONACyT por el financiamiento a través del proyecto **CB2010/154732** y por la beca otorgada (**Becario No. 288308**)

Al equipo técnico del Instituto de Química, UNAM; al I.Q. Luis Velasco Ibarra y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores por los análisis de espectrometría de masas DART-MS y FAB-MS, a la Q. María de la Paz Orta Pérez y a la M en C. Alejandra Núñez Pineda (CCIQS) por los análisis elementales; al Dr. Rubén Alfredo Toscano y al M en C. Simón Hernández Ortega por los análisis de difracción de rayos X de monocristal.

Al Dr. David Morales Morales por permitirme formar parte de su grupo de investigación y liderar con suma dedicación el presente proyecto.

A los miembros del jurado revisor la Dra. Silvia Elena Castillo Blum, la Dra. Larissa Alexandrova, el Dr. Noé Zúñiga Villarreal, la Dra. Noemí Andrade López y al Dr. José Guadalupe López Cortés por tomarse el tiempo de revisar y enriquecer este trabajo con sus observaciones gracias a su amplia experiencia.

A mis padres

Ma. Eugenia Dorantes y Roberto Gómez

Contenido

Índice de Esquemas	I
Índice de Tablas	II
Índice de Gráficas	IV
Índice de Figuras	V
Símbolos y Abreviaturas	1
Resumen	2
Ligantes Sintetizados	3
Complejos Obtenidos	4
Introducción	5
Antecedentes	6
Compuestos Tipo pinza.....	6
Compuestos tipo pinza con azufre como átomo donador.....	9
Reacciones de Acoplamiento Cruzado C-C.....	11
El uso de microondas como fuente de energía en reacciones de acoplamiento C-C.....	14
Hipótesis	18
Objetivos	19
Objetivo General.....	19
Objetivos Particulares.....	19
Síntesis y caracterización de los ligantes	21
Síntesis de los ligantes SCS.....	21
Síntesis de los ligantes SNS.....	21
Rendimiento, punto de fusión y análisis elemental de los ligantes 1-10.....	22
Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los ligantes 1-10.....	25
Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$	29
Espectrometría de masas (DART) de los ligantes 1 al 10.....	33
Difracción de rayos X de ligantes 1, 2, 4.....	37
Difracción de rayos X de los ligantes 6, 7, 8 y 10.....	45
Síntesis y caracterización de los complejos	56
Síntesis de los complejos SCS- Pd(II) y SNS- Pd(II).....	56
Rendimiento, punto de fusión y análisis elemental.....	57
Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	60

Resonancia magnética nuclear de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$	64
Difracción de rayos X de los complejos 5a y 10a.....	65
Estructura de rayos X del compuesto 7b.....	72
Evaluación catalítica	75
Pruebas preliminares.....	75
Evaluaciones preliminares de la serie de compuestos SCS-Pd(II).....	76
Evaluaciones preliminares de la serie de compuestos SNS-Pd(II).....	83
Evaluación catalítica de la serie de bromobencenos <i>para</i> sustituidos.....	89
Conclusiones	95
Sección Experimental	96
Reactivos y disolventes.....	96
Instrumentos.....	96
Procedimientos de síntesis.....	97
Síntesis de los ligantes SCS 1 - 5.....	97
Síntesis de los ligantes SNS 6 - 10.....	97
Síntesis de los complejos SCS-Pd(II) 1a - 5a.....	98
Síntesis de los complejos SNS-Pd(II) 6a - 10a.....	98
Procedimiento de la evaluación catalítica.....	99
Anexo I Espectros obtenidos para los análisis de RMN de ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, ^{19}F $\{^1\text{H}\}$, COSY, HSQC, EM-DART y EM-FAB ⁺	100

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representación general de un compuesto tipo pinza.	6
Esquema 2. Estructura de un compuesto tipo pinza derivado de paladio.	7
Esquema 3. Diversos ejemplos de compuestos tipo pinza de Pd(II) reportados en la literatura (a) (b) (c) (d) (e).	8
Esquema 4. Ejemplos de compuestos tipo pinza SCS reportados en la literatura (g)10 y (h)11.	9
Esquema 5. Ejemplos de métodos estequiométricos de formación de enlaces C-C.	11
Esquema 6. Esquema general de las principales reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por paladio.	12
Esquema 7. Estructura de Losartan y Valsartan.	13
Esquema 8. Perfil de temperatura según la fuente de energía: microondas (izquierda), baño de aceite (derecha).	15
Esquema 9. Resultados reportados para una reacción tipo Suzuki-Miyaura asistida por microondas.	16
Esquema 10. Condiciones para la evaluación catalítica del compuesto 4a	89
Esquema 11. Condiciones para la evaluación catalítica del compuesto 7a	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de los compuestos SCS 1 al 5.	22
Tabla 2. Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de los compuestos SNS 6 al 10.	23
Tabla 3. Datos de RMN de ^1H (δ en ppm) de los ligantes 1-10.	25
Tabla 4. Datos de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) de los ligantes 1-10.	29
Tabla 5. Picos principales (m/z) observados en los espectros EM-DART para los ligantes 1 al 5.	33
Tabla 6. Picos principales (m/z) observados en los espectros EM-DART para los ligantes 6 al 10.	35
Tabla 7. Datos cristalográficos de los ligantes 1, 2 y 4.	37
Tabla 8. Datos cristalográficos de los ligantes 6, 7, 8 y 10.	46
Tabla 9. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos SCS-Pd(II) 1a - 5a.	57
Tabla 10. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos SNS-Pd(II) 6a - 10a.	58
Tabla 11. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H (δ en ppm) de los complejos 1a al 10a.	60
Tabla 12. Datos cristalográficos de los compuestos 5a, 10a y 7b.	65
Tabla 13. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SCS- Pd(II) bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF, 1%cat.	76
Tabla 14. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SCS- Pd(II) bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF/H ₂ O 1:1, 1%cat.	77
Tabla 15. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SCS- Pd(II) bajo las condiciones: 5 minutos, 100°C, 90W, DMF/H ₂ O 1:1, 1%cat.	78
Tabla 16. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SCS- Pd(II) bajo las condiciones: 5 minutos, 100°C, 90W, DMF/H ₂ O 1:1, 0.1%cat.	79
Tabla 17. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica del compuesto 4a con una serie de bases bajo las condiciones: 5 minutos, 100°C, 90W, DMF/H ₂ O 1:1, 0.1% cat.	80
Tabla 18. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SNS- Pd(II) bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF, 1%cat.	84
Tabla 19. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SNS- Pd(II) bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF/H ₂ O 1:1, 1%cat.	85

Tabla 20. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica del compuesto 7a con una serie de bases bajo las condiciones: 15minutos, 100°C, 90W, DMF/H ₂ O 1:1, 1% cat.	86
Tabla 21. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica del compuesto 4a con una serie de bromobenzenos para sustituidos.	90
Tabla 22. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica del compuesto 7a con una serie de bromobenzenos para sustituidos.	92

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Representación de los datos contenidos en la Tabla 13	76
Gráfica 2. Representación de los datos contenidos en la Tabla 14	77
Gráfica 3. Representación de los datos contenidos en la Tabla 15	78
Gráfica 4. Representación de los datos contenidos en la Tabla 16	79
Gráfica 5. Representación esquemática de la conversión con el catalizador empleado.....	81
Gráfica 6. Representación de los datos contenidos en la Tabla 18	84
Gráfica 7. Representación de los datos contenidos en la Tabla 19	85
Gráfica 8. Representación esquemática de la conversión con el catalizador empleado.....	87
Gráfica 9. Representación esquemática de la conversión obtenida con el catalizador 4a las condiciones de la Figura 40	91
Gráfica 10. Representación esquemática de la conversión obtenida con el catalizador 7a las condiciones de la Figura 41	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Fragmento del espectro de RMN ^1H del ligante 1 (CDCl_3 , 300 MHz,t.a.) b) Comparación de espectros de RMN ^1H de los ligantes 2, 3, 4 y 5 (DMSO-d_6 , 300MHz, t.a.)	26
Figura 2. Comparación de espectros de RMN ^1H de los ligantes a) 8 y 10 (CDCl_3 , 300 MHz,t.a.) b) 6, 7 y 9 (DMSO-d_6 , 300MHz, t.a.).....	27
Figura 3. Comparación de los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz, t.a.) de los ligantes 1 al 5	30
Figura 4. a) Fragmento del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante 8 (CDCl_3 , 75 MHz, t.a.) b) Comparación de espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes 6,7,9 y 10 (DMSO-d_6 , 75 MHz, t.a.)	31
Figura 5. Estructura de los fragmentos principales de los ligantes SCS 1 al 5	34
Figura 6. Estructura de los fragmentos principales de los ligantes 6 al 10	36
Figura 7. Estructura molecular de los ligantes 1, 2 y 4 . Elipsoides son presentados al 30%.....	38
Figura 8. Interacciones $\pi\text{-}\pi^*$ de los anillos 2,3-diclorofenil en dirección a) del eje a y b) del eje c. c) Arreglo cristalino por interacciones $\pi\text{-}\pi$. Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.	40
Figura 9. Interacciones $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ de 1 , sólo se presentan los átomos de hidrógeno que intervienen en los enlaces de hidrógeno.	41
Figura 10. Representación de la interacción halógeno-halógeno en 1	42
Figura 11. Representación de las interacciones $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ y $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ formando un ciclo de 10 miembros y uno de 8 miembros en el ligante 2	42
Figura 12. Representación de interacción $\text{Cl}\cdots\pi$	43
Figura 13. Apilamiento por interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre los sistemas 3,4-diclorofenilos en el ligante 4 . Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.....	44
Figura 14. Arreglo laminar generado por las interacciones $\text{Cl1}\cdots\text{Cl3}$ y $\text{C6-H6}\cdots\text{Cl2}$ en el ligante 4	45
Figura 15. Estructura molecular de los ligantes 6, 7, 8 y 10 . Elipsoides presentados al 30%.....	47
Figura 16. Representación del arreglo bidimensional generado por las interacciones $\pi\text{-}\pi$ en el ligante 6	48
Figura 17. Interacciones $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ y $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ encontradas en el arreglo cristalino del ligante 6	48
Figura 18. Ciclo de 8 miembros generado por la interacción $\text{C-H}\cdots\text{N}$ en el ligante 6	49
Figura 19. Arreglo lineal generado por la interacción $\text{C-H}\cdots\pi$ en el ligante 7	50
Figura 20. Representación del arreglo generado por las interacciones $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ en el ligante 7	50
Figura 21. Representación del arreglo generado por las interacciones $\pi\text{-}\pi$, $\text{C11-H11}\cdots\pi$ y $\text{C3-H3}\cdots\pi$ en el ligante 8	51
Figura 22. Representación del arreglo generado por la interacción $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ y arreglo obtenido por combinación del arreglo lineal con la interacción $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ en el ligante 8 . Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.....	52
Figura 23. Interacciones $\text{C8-H8B}\cdots\pi(\text{C9-C14})$ y $\text{C18-H18}\cdots\pi$ en el ligante 8	53

Figura 24. Interacciones de enlace de hidrógeno débiles C5-H5···Cl4, C14-H14···Cl4 y C8-H8B···Cl1 generando arreglo paralelo al plano bc en el ligante 10	54
Figura 25. Representación de la interacción Cl··· π (C-Cl1··· π) en el ligante 10	54
Figura 26. Representación de la interacción C18-H18···S1 en el ligante 10	55
Figura 27. a) Fragmento del espectro de RMN de ^1H del complejo 2a (CDCl_3 , 300 MHz, t.a.) b) Comparación de espectros de RMN ^1H de los complejos 1a , 3a , 4a y 5a (DMSO-d_6 , 300MHz, t.a.).	61
Figura 28. Comparación de espectros de RMN de ^1H de los complejos 6a al 10a , (DMSO-d_6 , 300MHz, t.a.).	62
Figura 29. Comparación de espectros de RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 282 MHz, t.a.) de los ligantes 6 - 10	64
Figura 30. Estructura molecular del compuesto 5a , las elipsoides son presentadas al 30%. El desorden fue omitido para una mejor representación.	66
Figura 31. Interacciones π - π entre los sistemas 3,5-diclorofenilos de 5a	67
Figura 32. Interacciones de enlace de hidrógeno del átomo de cloro Cl1 en 5a	67
Figura 33. Representación de la interacción C4-H4···Cl4 y arreglo bidimensional generado por las interacciones C-H···Cl.	68
Figura 34. Estructura molecular del compuesto tipo pinza 10a , las elipsoides se presentan al 30%. Se presentan también las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del átomo de paladio.	69
Figura 35. Arreglo generado por las interacciones C10-H10···Cl1 y Cl2···Cl5 en 10a . Los átomos de hidrógeno que no intervienen en la interacción se omiten por claridad.	70
Figura 36. Interacciones del $[\text{BF}_4]$ con el catión a través de interacciones C-H···F en 10a	71
Figura 37. Estructura molecular del compuesto 7b , las elipsoides se presentan al 30%. Se presentan también las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del átomo de paladio.	72
Figura 38. Representación del arreglo lineal generado por C-H···Cl en 7b	73
Figura 39. Representaciones de las interacciones Cl···Cl en 7b	73
Figura 40. Espectro de Masas (DART) del ligante 1	101
Figura 41. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del ligante 1	101
Figura 42. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante 1	102
Figura 43. Espectro de Masas (DART) del ligante 2	103
Figura 44. Espectro de RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz) del ligante 2	103
Figura 45. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante 2	104
Figura 46. Espectro de Masas (DART) del ligante 3	105
Figura 47. Espectro de RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz) del ligante 3	105
Figura 48. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante 3	106
Figura 49. Espectro de Masas (DART) del ligante 4	107
Figura 50. Espectro de RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz) del ligante 4	107
Figura 51. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante 4	108
Figura 52. Espectro de Masas (DART) del ligante 5	109
Figura 53. Espectro de RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz) del ligante 5	109
Figura 54. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante 5	110
Figura 55. Espectro de Masas (DART) del ligante 6	111
Figura 56. Espectro de RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz) del ligante 6	111

Figura 57. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz) del ligante 6.....	112
Figura 58. Espectro de Masas (DART) del ligante 7.	113
Figura 59. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del ligante 7.	113
Figura 60. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz) del ligante 7.....	114
Figura 61. Espectro de Masas (DART) del ligante 8.	115
Figura 62. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del ligante 8.....	115
Figura 63. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz) del ligante 8.	116
Figura 64. Espectro de Masas (DART) del ligante 9.	117
Figura 65. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del ligante 9.	117
Figura 66. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz) del ligante 9.....	118
Figura 67. Espectro de Masas (DART) del ligante 10.	119
Figura 68. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del ligante 10.....	119
Figura 69. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz) del ligante 10.....	120
Figura 70. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 1a.	121
Figura 71. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del compuesto 2a.....	121
Figura 72. Espectro de Masas (FAB $^+$) del complejo 2a.....	122
Figura 73. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 3a.	122
Figura 74. Espectro de Masas (FAB $^+$) del complejo 3a.....	123
Figura 75. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 4a.	123
Figura 76. Espectro de Masas (FAB $^+$) del complejo 4a.	124
Figura 77. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 5a.	124
Figura 78. Espectro de Masas (FAB $^+$) del complejo 5a.....	125
Figura 79. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 6a.	126
Figura 80. Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 282 MHz) del compuesto 6a.....	126
Figura 81. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 7a.	127
Figura 82. Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 282 MHz) del compuesto 7a.....	127
Figura 83. Espectro de Masas (FAB $^+$) del complejo 7a.....	128
Figura 84. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 8a.	129
Figura 85. Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 282 MHz) del compuesto 8a.....	129
Figura 86. Espectro de Masas (FAB $^+$) del complejo 8a.....	130
Figura 87. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 9a.	131
Figura 88. Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 282 MHz) del compuesto 9a.....	131
Figura 89. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del compuesto 10a.....	132
Figura 90. Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 282 MHz) del compuesto 10a.....	132

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

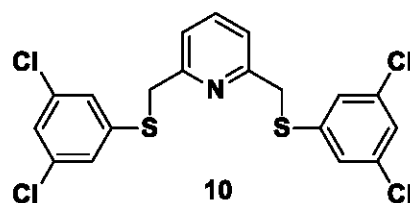
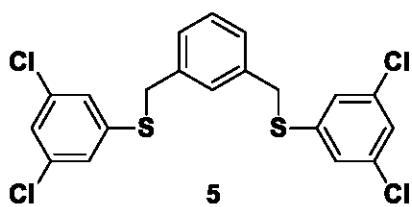
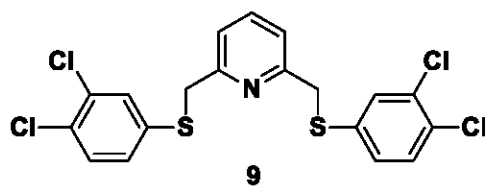
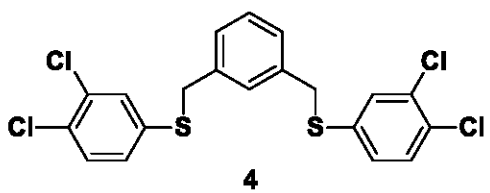
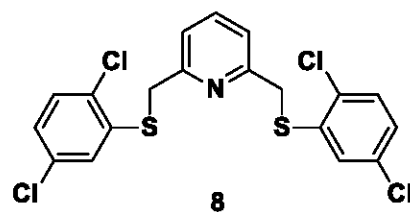
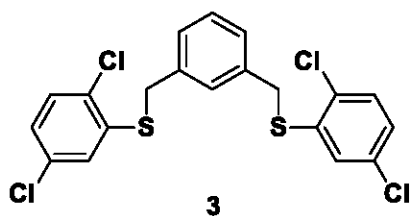
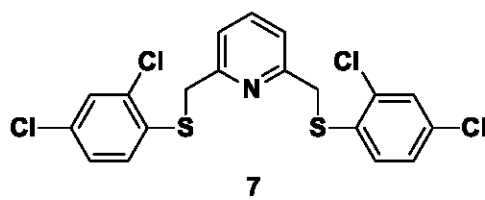
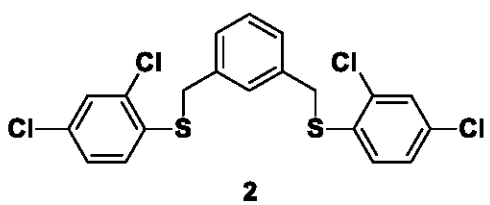
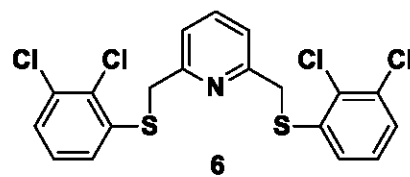
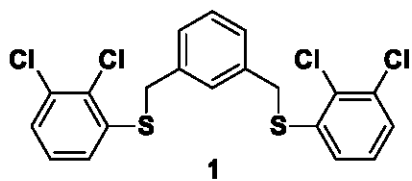
SNS	Sistema tipo pinza con átomos donadores azufre-nitrógeno-azufre
SCS	Sistema tipo pinza con átomos donadores azufre-carbono-azufre
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
MeCN	Acetonitrilo
THF	Tetrahidrofurano
DMF	Dimetilformamida
BF ₄ ⁻	Ion Tetrafluoroborato
OTf	Ion Triflato ó Trifluorometanosulfonato
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia magnética nuclear de carbono 13 desacoplada de protón
RMN ¹⁹ F{ ¹ H}	Resonancia magnética nuclear de flúor 19 desacoplada de protón
MHz	Mega Hertz
DART	Análisis directo en tiempo real
Δ	Desplazamiento Químico
TON	Número de conversiones (Turnover Number)
TOF	Frecuencia de conversiones (Turnover Frequency)
ppm	Partes por millón
°C	Grados Celsius
FAB ⁺	Bombardeo de átomos rápidos (iones positivos)
mmol	Milimol
TLC	Cromatografía en capa fina.

RESUMEN

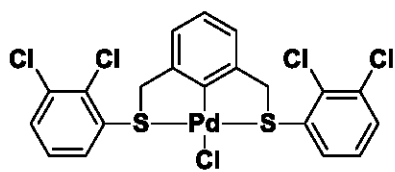
El presente trabajo describe la síntesis y caracterización de una serie de ligantes tipo pinza SNS y SCS derivados de la 2,6-bisclorometilpiridina o del α,α' -dibromo-*m*-xileno y bencentiolatos clorados. Así como el estudio de su reactividad frente a precursores metálicos del grupo 10.

Los compuestos tipo pinza SNS y SCS de Pd(II) obtenidos, se emplearon como catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura.

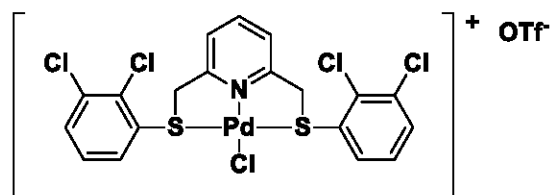
LIGANTES SINTETIZADOS



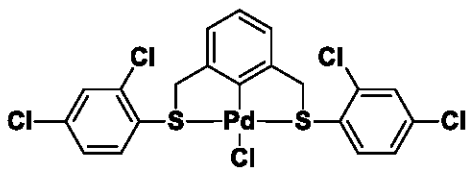
COMPLEJOS OBTENIDOS



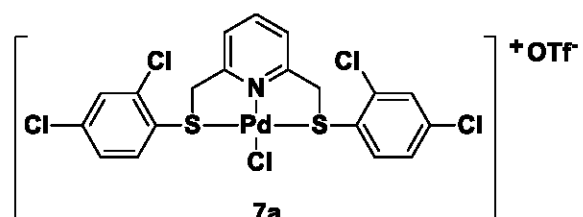
1a



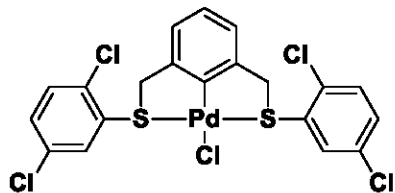
6a



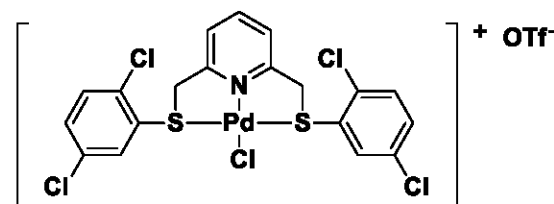
2a



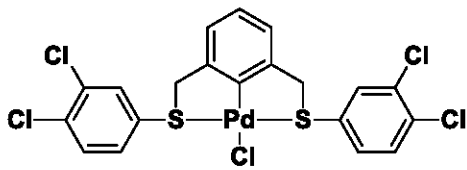
7a



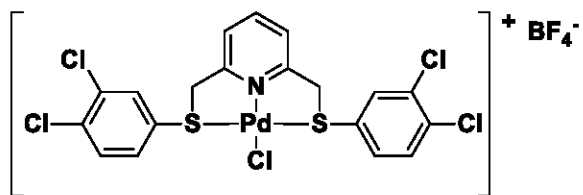
3a



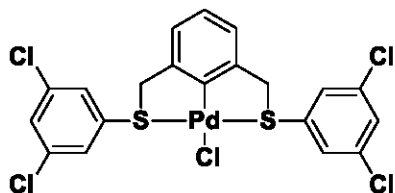
8a



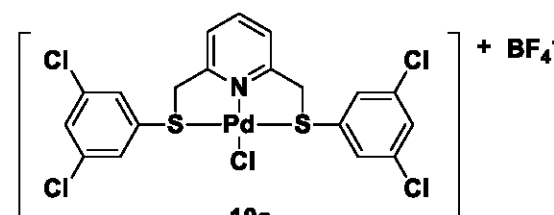
4a



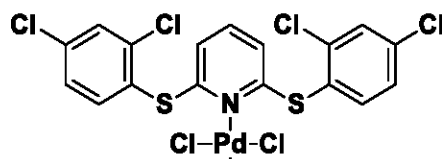
9a



5a



10a



7b

INTRODUCCIÓN

Las reacciones de acoplamiento C-C son de suma importancia para la síntesis orgánica, por lo que el desarrollo de nuevas metodologías así como la optimización de las ya existentes es fundamental para la química actual. Un ejemplo de ello es la reacción de acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura, que se utiliza en numerosos procesos industriales tanto en la síntesis de intermediarios de nuevos compuestos como en la síntesis directa de fármacos, siendo estas reacciones catalizadas principalmente por compuestos de paladio.

Por otro lado, en las últimas dos décadas el estudio de la actividad catalítica de los compuestos tipo pinza ha sido profuso, mostrando ser excelentes catalizadores debido a la versatilidad para modificar sus estructuras, gracias a la inclusión de diversos grupos funcionales en diferentes sitios del esqueleto de la molécula, además de su gran estabilidad térmica.

A su vez, una de las problemáticas que aquejan a la comunidad científica hoy en día es la optimización de recursos y el empleo de fuentes alternativas de energía en los procesos de síntesis, siendo las microondas una opción viable al ser una fuente de energía más limpia y económica que las utilizadas tradicionalmente.

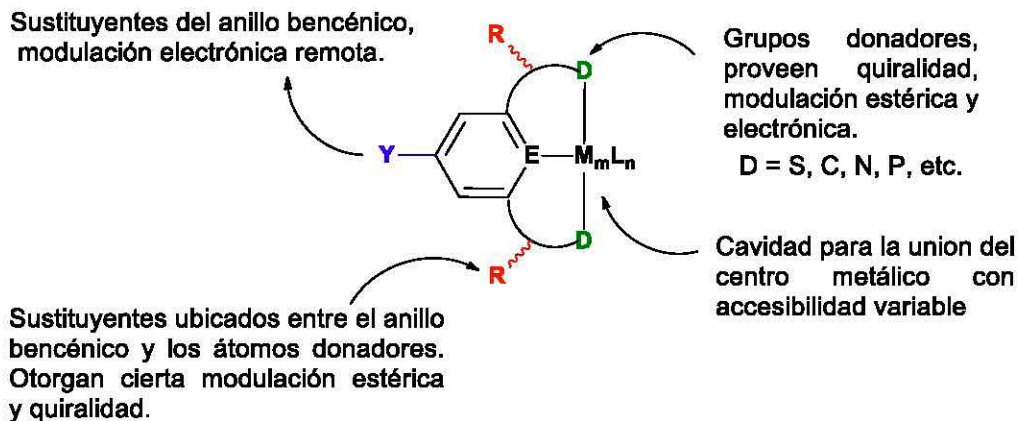
De esta forma, las características inherentes de los complejos tipo pinza, es decir, su resistencia al oxígeno, a la humedad y a las altas temperaturas los hace excelentes candidatos para ser empleados en procesos catalíticos asistidos por microondas.

De tal manera que, en el presente trabajo se sintetizan una serie de complejos tipo pinza SCS-Pd(II) y SNS-Pd(II) y se realiza la evaluación de su desempeño como catalizadores en acoplamientos tipo Suzuki-Miyaura utilizando microondas como fuente de energía.

ANTECEDENTES

Compuestos Tipo pinza

Desde que en 1976 Moulton y Shaw reportaron por primera vez los compuestos tipo pinza¹, nombrados así debido a la coordinación tan peculiar que el ligante adopta alrededor del centro metálico, una gran cantidad de científicos los han hecho su objeto principal de estudio. Gracias a que el esqueleto principal de un compuesto tipo pinza posee diversos sitios susceptibles de ser modificados, la modulación fina de las propiedades estéricas y electrónicas de dichos compuestos es posible (Esquema 1).



Esquema 1. Representación general de un compuesto tipo pinza.

La gran versatilidad estructural, además de las excelentes propiedades térmicas que presentan estos compuestos, algunos reportan puntos de fusión superiores a los 200°C², son algunas de las características que hacen atractivo su estudio, pero más aún la gran cantidad de áreas en las que pueden aplicarse, pues sus usos van desde precursores de nanomateriales³ hasta compuestos con potencial aplicación

¹ C. Moulton; B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 11, 1020-1024

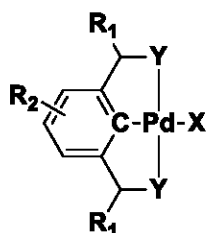
² D. Morales-Morales, *Mini-Rev. in Org. Chem.*, **2008**, 5, 141-152

³ P.A. Chase et al., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4016-4054

farmacéutica⁴, además de ser destacable su uso como catalizadores en múltiples transformaciones orgánicas.

Así, un gran avance para la química organometálica se dio con la fusión de la actividad catalítica de algunos metales de transición y la versatilidad de los ligantes tipo pinza, generando complejos que no sólo resultan interesantes desde el punto de vista estructural, sino que fungen como excelentes catalizadores en reacciones cruciales para la síntesis orgánica.

De entre estos compuestos podemos destacar a los derivados de paladio, especies que contienen al menos un enlace C-Pd y dos enlaces Y-Pd donde Y es un donador neutro (**Esquema 2**).



Y= NR₂, AsR₂, SR, SeR, etc

R₁, R₂= alquil, aril, etc.

X= Cl, Br, I, OTf, OAc, etc.

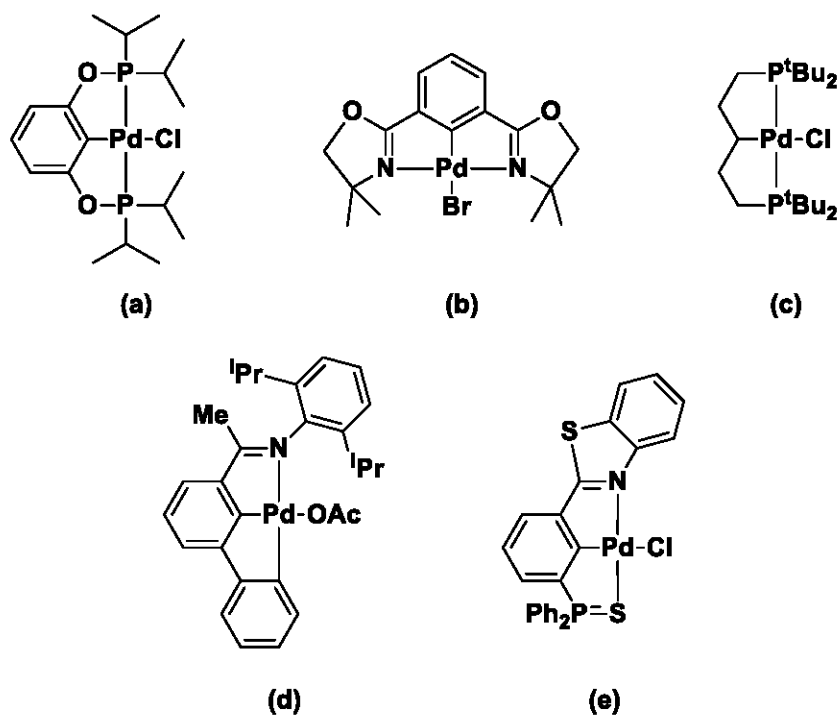
Esquema 2. Estructura de un compuesto pinza derivado de paladio.

En estos sistemas se distingue que el ligante es C-aniónico biquelatante donador de seis electrones⁵.

⁴ C.A. Kruithof et al. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6869 – 6877

⁵ J. Dupont, M. Pfeffer; *Palladacycles: Synthesis, Characterization and applications.*; **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA Weinheim.

Así, en la actualidad se puede encontrar una gran cantidad y variedad de compuestos tipo pinza CYC, reconociéndose entre los más comunes los del tipo SCS, NCN, CNC y PCP nombrados de acuerdo a la posición de los átomos donadores en el sistema de coordinación (**Esquema 3**).



Esquema 3. Diversos ejemplos de compuestos tipo pinza de Pd(II) reportados en la literatura (a)⁶ (b)⁷ (c)⁸ (d)⁹ (e)¹⁰.

Así, los compuestos tipo pinza ofrecen amplias posibilidades para el diseño de catalizadores, debido a que permiten construir una gran diversidad de sistemas cuya complejidad puede variar de acuerdo a la potencial aplicación del compuesto.

⁶ D. Morales-Morales.; C. Grause.; K. Kasaoka.; R. Redón.; R. E. Cramer.; C. M. Jensen. *Inorg. Chim. Acta*, 2000, 300-302, 958–963.

⁷ D. Morales-Morales; C.M. Jensen (Eds), *The chemistry of pincer compounds*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007.

⁸ A.L. Seligson; W.L. Trogler.; *Organometallics*, 1993, 12, 738–743.

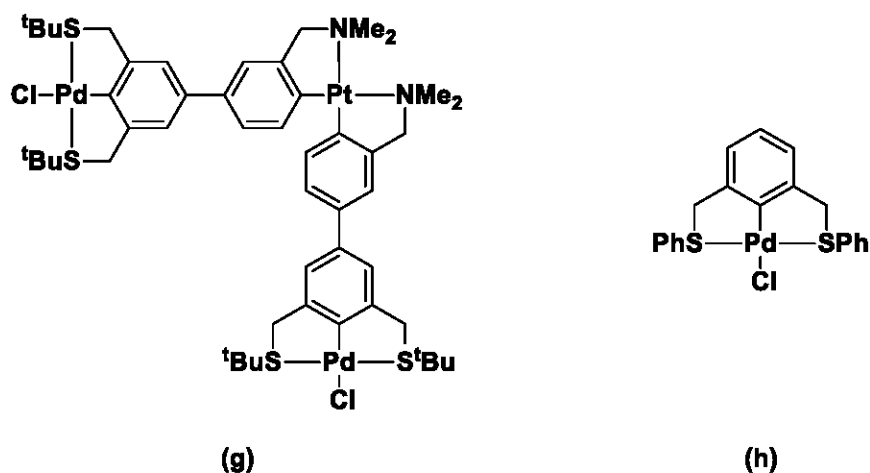
⁹ C. Bianchini.; G. Lenoble.; W. Oberhouser.; S. Parisel.; F. Zanobini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4794-4800.

¹⁰ V. A. Kozlov.; D.V. Aleksanyan.; Y.V. Nelyubina.; K.A. Lyssenko.; P.V. Petrovskii.; A.A. Vasil'ev.; I.L. Odinets. *Organometallics*, 2011, 30, 2920–2932.

Compuestos tipo pinza con azufre como átomo donador

Hasta hace algunos años, el uso de especies azufradas en reacciones catalizadas por paladio era muy limitado, pues el envenenamiento del catalizador, en particular por tioles y disulfuros, era un factor limitante ya que aún en pequeñas cantidades, estas especies pueden causar una desactivación significativa del catalizador debido a la formación de fuertes enlaces azufre-metal¹¹.

En la actualidad, esas limitantes han sido minimizadas y en su lugar se ha aprovechado la afinidad del azufre hacia los metales de transición para el diseño de catalizadores que presenten enlaces fuertes azufre-metal. De forma tal que hoy en día es posible encontrar sistemas de coordinación del tipo SCS, SNS SCP, etc.



Esquema 4. Ejemplos de compuestos tipo pinza SCS reportados en la literatura (g)¹² y (h)¹³.

Los compuestos tipo pinza SCS (**Esquema 4**) por ejemplo, son compuestos versátiles que pueden emplearse como bloques de construcción de materiales organometálicos¹² o como catalizadores altamente eficientes en transformaciones orgánicas¹³.

¹¹ J. Dunleavy, *Platinum Metals Rev.*, **2006**, 50 (2), 110

¹² C.H.M. Amijs.; G.P.M. Klink.; M.Lutz.; A.L. Spek.; G. Koten; *Organometallics* **2005**, 24, 2944-2958

¹³R.J.M.K. Gebbink; K.J. Szabó; M. Gagliardo.; N. Selander.; N.C. Mehendale.; G.V. Koten *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4800-4809

Además, los sistemas SCS de paladio han sido identificados como una de las especies más robustas de entre los compuestos tipo pinza¹⁴. Siendo estables frente al oxígeno y la humedad ambientales, así como a temperaturas elevadas, lo que los hace excelentes candidatos para procesos de catálisis asistida por microondas.

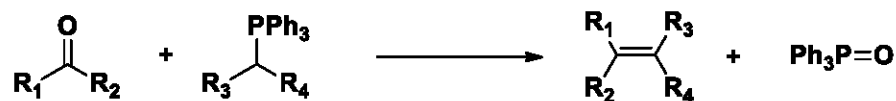
Si bien, es común encontrar compuestos tipo pinza con fósforo y nitrógeno como átomos donadores, la creación de sistemas que contengan enlaces S-Pd resulta atractiva por la gran diversidad de sustituyentes que pueden incluirse sobre el azufre. Dichas modificaciones permiten modular de manera fina las propiedades estéricas y electrónicas de los complejos, permitiendo evaluar posteriormente los efectos que tendrán sobre su actividad catalítica específicamente en reacciones de acoplamiento cruzado C-C.

¹⁴ C. A. Kruithof, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, R. J. M. Klein Gebbink, G. van Koten, *Organometallics* **2008**, *27*, 4928–4937

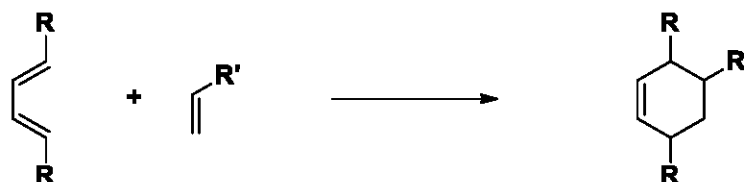
Reacciones de Acoplamiento Cruzado C-C

Desde que Kolbe reportó la primera formación de un enlace C-C en su síntesis de ácido acético en 1845, las reacciones que conllevan la formación de enlaces C-C han jugado un papel determinante en la síntesis orgánica. De entre los principales ejemplos, podemos encontrar las reacciones de Grignard, la reacción de Wittig, la Diels-Alder y otros procesos pericíclicos¹⁵ (**Esquema 5**). Sin embargo, estos métodos se ven limitados en términos de las especies que pueden participar en ellos.

Reacción de Wittig



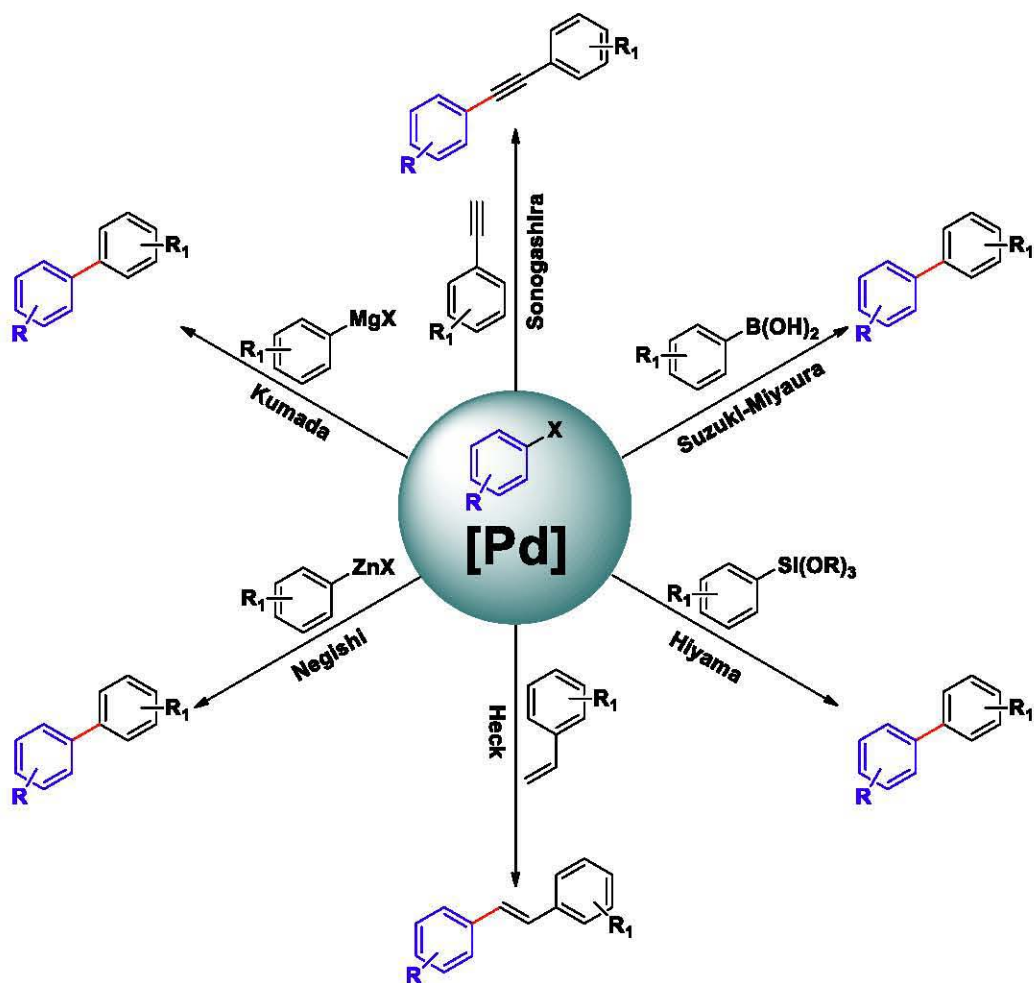
Reacción de Diels-Alder



Esquema 5. Ejemplos de métodos estequiométricos de formación de enlaces C-C.

Ante la necesidad de optimizar los procesos de formación de enlaces C-C surgieron las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio (**Esquema 6**). Las cuales se hicieron populares rápidamente al permitir el acoplamiento de una amplia gama de especies con distintos grupos funcionales, además de disminuir considerablemente el número de pasos con respecto a las reacciones estequiométricas tradicionales.

¹⁵ K. C. Nicolaou; P. G. Bulger; D. Sarlah. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442–4489

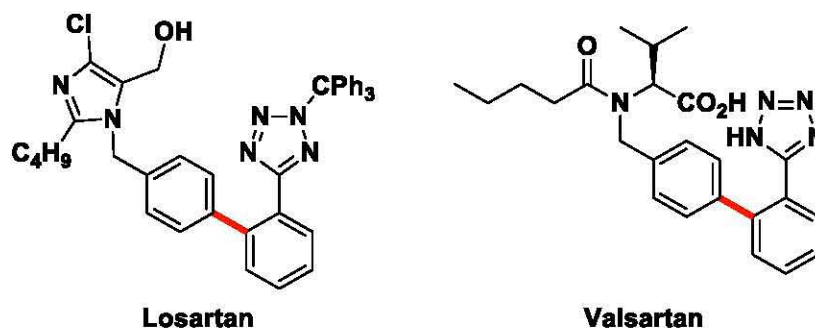


Esquema 6. Esquema general de las principales reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por paladio.

El impacto de las reacciones de acoplamiento cruzado C-C es tan grande, que en las últimas dos décadas, no ha habido otro método organometálico que haya sido transferido tan rápidamente de la escala de gramos en laboratorios académicos a la escala de producción de toneladas en las industrias farmacéutica y agroquímica¹⁶.

¹⁶ X.-F Wu.; P. Anbarasan.; H. Neumann.; M. Beller. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9047–9050

Como ejemplo podemos encontrar que la síntesis actual de algunos fármacos para el tratamiento de la hipertensión, como el Losartan (Merck) y el Valsartan (Novartis) se efectúa vía la reacción de Suzuki-Miyaura ¹⁷ (**Esquema 7**)



Esquema 7. Estructura de Losartan y Valsartan.

Más aun, este tipo de reacciones han adquirido tal importancia que en 2010 se le otorgó el premio nobel de química a los científicos japoneses Akira Suzuki, Ei-Ichi Negishi y al estadounidense Richard Heck por sus trabajos en reacciones de acoplamiento cruzado C-C catalizadas por paladio en síntesis orgánica.

Por todo lo anterior, se exalta la necesidad de construir sistemas catalíticos que sean eficientes en este tipo de reacciones y promuevan la optimización de las mismas. Tanto para el mejoramiento de procesos como para el avance general de la química organometálica.

¹⁷ Aulakh, G. K.; Sodhi, R. K.; Singh, M., *Life Sci.* **2007**, 81, 615-639.

El uso de microondas como fuente de energía en reacciones de acoplamiento C-C.

La química verde tiene como objetivo realizar un esfuerzo colectivo, por parte de todos los científicos actuales, para reducir al mínimo, o de ser posible eliminar por completo la contaminación desde su origen mediante el uso de procesos limpios y de bajo costo energético, con el fin de tener el menor impacto ambiental posible. Si bien se ha logrado un gran avance con la implementación de los procesos catalíticos, la optimización de los mismos se ha presentado ahora con el uso de microondas como fuente alternativa de energía.

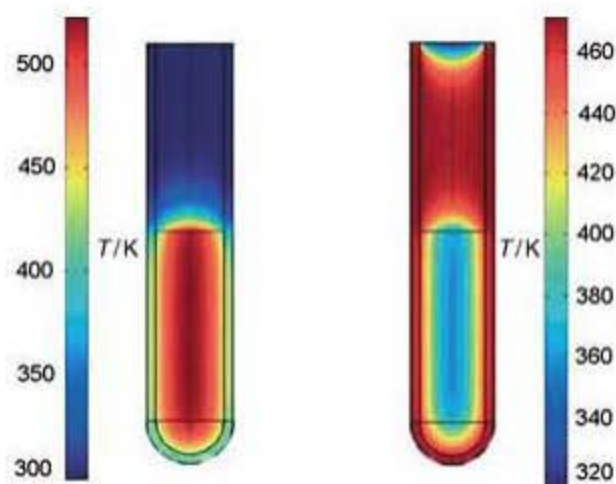
Aunque desde la década de los años 70 el uso de hornos de microondas domésticos resulta cotidiano, no fue hasta 1986 que aparecieron los primeros informes utilizando las microondas como fuente de energía para acelerar reacciones orgánicas¹⁸.

En el espectro electromagnético, las microondas se localizan entre la radiación infrarroja y las ondas de radio. Tienen longitudes de onda de 1mm-1m y corresponden a una frecuencia de 0.3 a 300GHz. Al ser radiación electromagnética de baja energía (0.037kcal/mol) resultan insuficientes para romper o generar enlaces covalentes, inducir promociones electrónicas o incluso vibraciones intramoleculares. A pesar de ello, son capaces de provocar rotaciones moleculares que se manifiestan en forma de aumento de temperatura de gran variedad de sustancias, pues el periodo de la rotación inducida es menor a su tiempo de relajación molecular.¹⁹

De esta forma, la radiación por microondas aumenta la probabilidad de colisión entre los reactivos debido al intenso movimiento inducido en las moléculas. Además, este tipo de radiación permite la formación de intermediarios y complejos activados necesarios para las transformaciones químicas.

¹⁸ B.A. Roberts, C.R. Strauss, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 653-661

¹⁹ A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, 3^{er} ed, Germany, **2002**



Esquema 8. Perfil de temperatura según la fuente de energía: microondas (izquierda), baño de aceite (derecha).

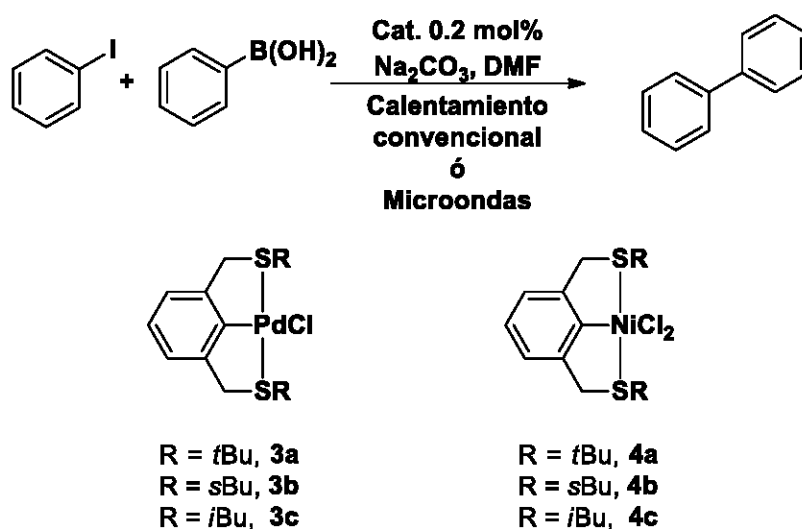
Al comparar los métodos de calentamiento térmico convencional como las canastillas, los baños de aceite o de arena y las parrillas frente a las microondas, éstos resultan significativamente más lentos y menos eficientes debido a que la transferencia de energía depende de la conductividad térmica del material que contenga a la mezcla de reacción, lo que provoca que la temperatura sea mayor en la superficie del material que en la reacción misma. De manera contraria, cuando se utilizan microondas como fuente de energía la radiación produce un calentamiento interno efectivo²⁰ (**Esquema 8**).

Todas estas particularidades de las microondas se ven traducidas en un calentamiento más eficiente y una disminución en los tiempos de reacción. Ventajas que provocan que cada vez más y más procesos dejen atrás los métodos convencionales de calentamiento y empleen microondas como fuente de energía.

²⁰E. Langa.; P. de la Cruz.; A. de la Hoz.; A. Diaz-Ortiz.; E. Diez-Barra., *Contemp. Org. Synth.*, **1997**, 4, 373-386.

Las reacciones de acoplamiento cruzado C-C representan un avance en el mejoramiento de los procesos de antaño, pero con el uso de microondas como fuente de energía se convierten en procesos óptimos para las necesidades de la química actual.

Hoy en día podemos encontrar reportes de reacciones de acoplamiento C-C donde se compara el uso de microondas frente a métodos de calentamiento convencional observando la superioridad de las microondas al tener mejores porcentajes de conversión de las materias primas.²¹ (**Esquema 9**)



Entrada	Catalizador	Calentamiento (110°C, 10h)	% Conversión	
			Microondas (75W, 5min)	Microondas (75W, 10min)
1	3a	34.4	67.4	>99
2	3b	35.0	64.3	>99
3	3c	36.1	69.3	>99
4	4a-4c	<1	<1	<1

Esquema 9. Resultados reportados para una reacción tipo Suzuki-Miyaura asistida por microondas.²¹

²¹ M. Basauri-Molina, S. Hernández-Ortega, D. Morales-Morales *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4619–4625

Estos reportes indican que la química organometálica avanza por un buen camino. De forma tal, que una gran cantidad de científicos alrededor del mundo han ido modificando sus metodologías de investigación. Teniendo ahora procesos catalíticos que utilizan microondas como fuente de energía, haciendo así la química más amigable con el ambiente y las metodologías cada vez más eficientes.

HIPÓTESIS

Será posible sintetizar y caracterizar una serie de ligantes del tipo SCS y SNS derivados de tiofenoles clorados, así como sus correspondientes complejos de Pd(II). Los cuales, de acuerdo a investigaciones similares realizadas por el grupo de investigación, podrán ser buenos catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura utilizando una serie de bromobencenos *para*-sustituidos.

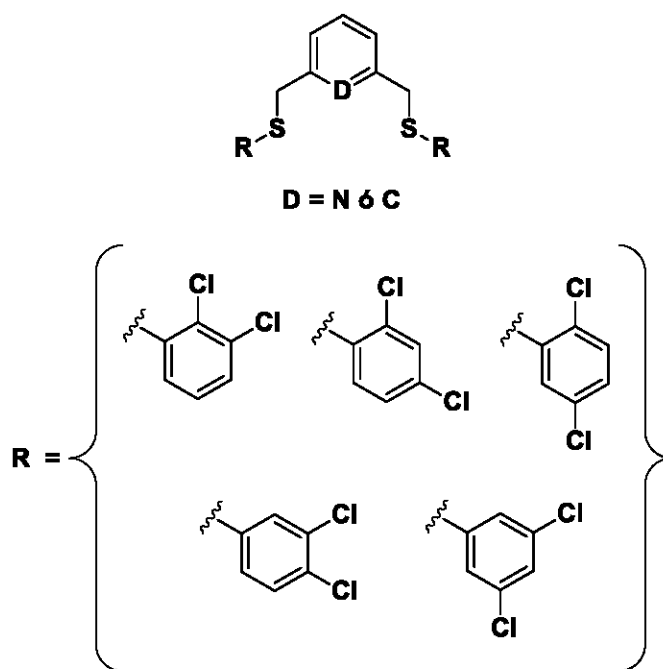
OBJETIVOS

Objetivo General

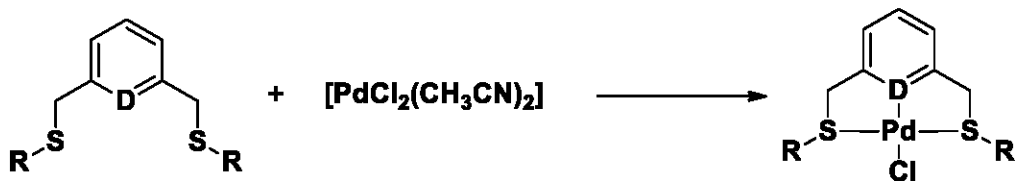
Llevar a cabo la síntesis de una serie de compuestos tipo pinza SNS-Pd(II) y SCS-Pd(II) derivados de la 2,6-bis(clorometil)piridina y del α,α' -dibromo-*m*-xileno respectivamente con el fin de evaluar su desempeño como catalizadores en la reacción de acoplamiento C-C Suzuki-Miyaura.

Objetivos Particulares

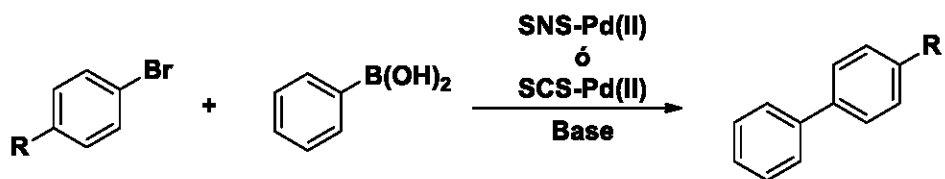
Llevar a cabo la síntesis y caracterización de los ligantes SNS y SCS



Evaluar la reactividad de los ligantes sintetizados frente a materias primas de Pd(II) para generar los complejos tipo pinza correspondientes ()



Realizar una evaluación catalítica de los complejos de Pd(II) sintetizados en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

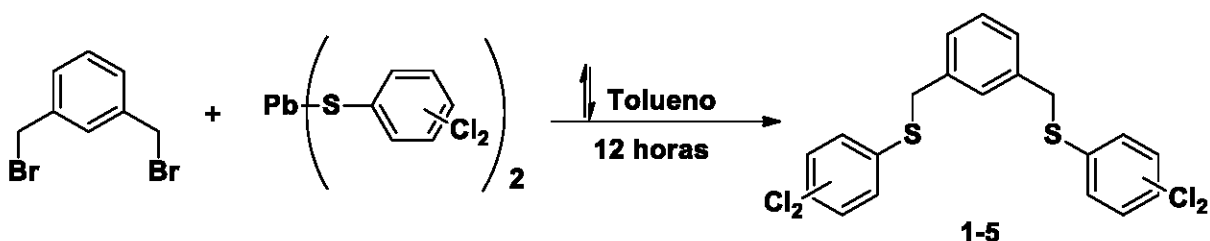


$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{COH}, \text{COCH}_3, \text{OCH}_3, \text{OH}, \text{CN}, \text{NH}_2, \text{NO}_2, \text{I}, \text{Cl}$

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANTES

Síntesis de los ligantes SCS

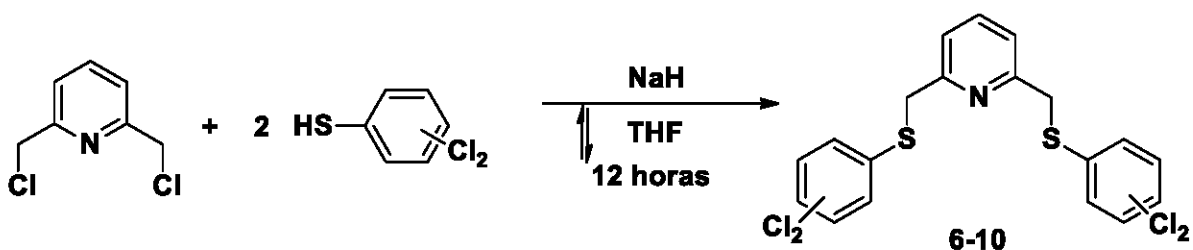
La síntesis de los ligantes SCS se llevó a cabo haciendo reaccionar el α,α' -dibromo-*m*-xileno directamente con el tiolato de plomo correspondiente utilizando tolueno como disolvente. Tras 12 horas de reacción se obtiene el ligante deseado.



Los compuestos **1-5** se obtuvieron como sólidos de color blanco con puntos de fusión superiores a los 55°C, y rendimientos superiores al 85% en todos los casos (**Tabla 1**).

Síntesis de los ligantes SNS

La síntesis de los ligantes pinza SNS se llevó a cabo mediante el tratamiento del diclorobencenotiol correspondiente con hidruro de sodio con el fin de promover la desprotonación del tiofenol. La posterior adición de la 2,6-bis(clorometil)piridina da lugar a los correspondientes ligantes **6-10**.



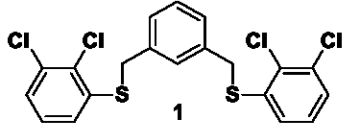
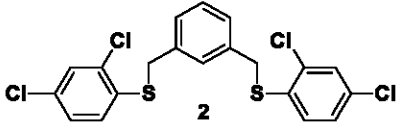
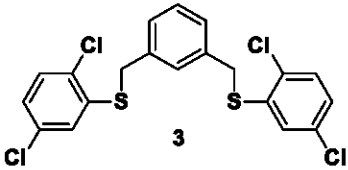
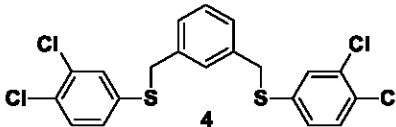
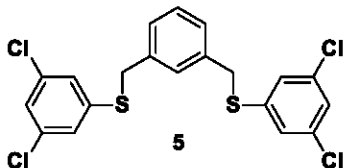
Siguiendo esta metodología se obtuvieron 5 compuestos distintos que se presentan en todos los casos como sólidos de color blanco. Todos exhiben puntos de fusión superiores a los 75°C y rendimientos de reacción superiores al 70% (**Tabla 2**).

Rendimiento, punto de fusión y análisis elemental de los ligantes 1-10

La serie de 10 ligantes obtenidos, fue caracterizada mediante las técnicas de análisis elemental (**Tablas 1 y 2**), espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, y para aquellos, donde se obtuvieron cristales adecuados, por la técnica de difracción de rayos X de monocristal.


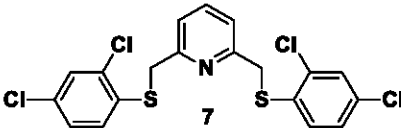
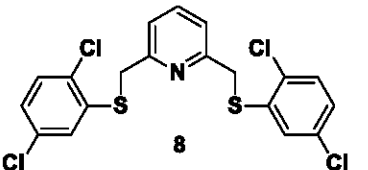
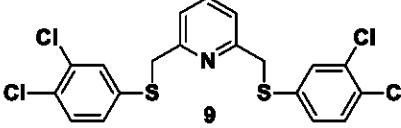
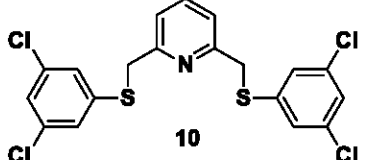
El conjunto de resultados obtenidos permite corroborar la estructura propuesta para cada uno de los compuestos sintetizados.

Tabla 1. Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de los compuestos SCS 1 al 5.

Ligante	Rendimiento (%)**	p.f. (°C)	Análisis elemental (%)		
			C (52.19%)*	H (3.07%)*	S (13.93%)*
	89	125-126	52.47	3.45	13.51
	86	78-79	51.82	3.39	13.62
	94	74-75	52.01	3.27	13.63
	87	69-70	51.88	3.13	13.91
	88	58-59	51.93	3.25	13.74

**Con respecto al α,α' dibromo-*m*-xileno inicial, *Corresponde al valor calculado

Tabla 2. Rendimientos, puntos de fusión y análisis elemental de los compuestos SNS 6 al 10.

Ligante	Rendimiento (%)**	Pf. (°C)	Análisis elemental (%)			
			C (49.47%)*	H (2.84%)*	N (3.04%)*	S (13.90%)*
 <p>6</p>	76	139-140	49.56	2.54	2.69	14.17
 <p>7</p>	78	115-116	49.69	3.12	2.83	13.72
 <p>8</p>	79	89-90	49.07	2.98	2.94	13.68
 <p>9</p>	78	136-137	49.66	2.88	2.64	13.93
 <p>10</p>	77	80-81	49.43	2.97	2.87	14.03

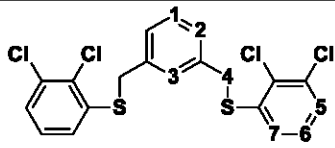
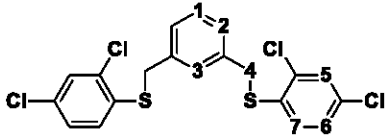
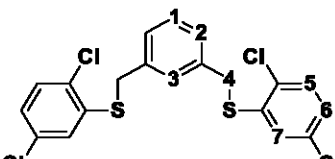
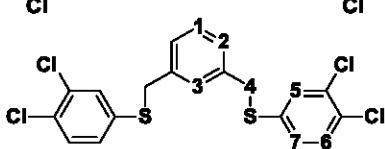
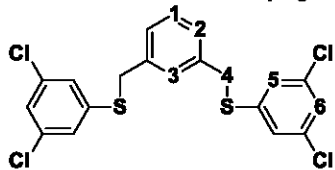
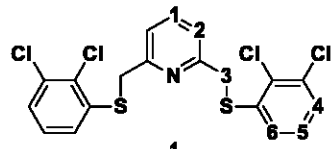
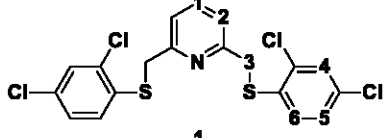
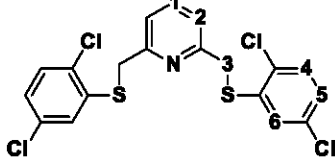
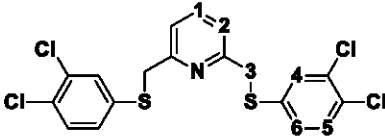
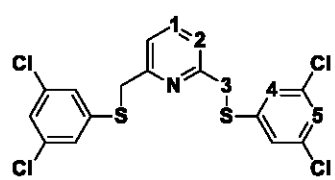
**Con respecto a la 2,6-bis(clorometil)piridina inicial, *Corresponde al valor calculado

De los datos contenidos en las tablas **1** y **2**, es posible destacar la diferencia en los rendimientos de reacción ya que para toda la serie de ligantes **1-5** son superiores al 85% mientras que para los ligantes derivados d **6-10** ninguno alcanza el 80%. Lo cual puede atribuirse en principio a la metodología de síntesis. Si bien ambas series se obtienen mediante una reacción de sustitución del halógeno en la materia prima, los ligantes **1** al **5** se obtienen al tratar directamente la materia prima con el tiolato de plomo correspondiente, teniendo como fuerza motriz la formación de PbBr_2 , especie de muy baja solubilidad y fácilmente separable. Sin embargo, esta metodología no funciona para la reacción con 2,6-bis(clorometil)piridina. Por lo que la síntesis de los ligantes **6** al **10** procede inicialmente mediante la desprotonación del tiofenol con NaH que, al generar las especies RS^- en el medio, permite la formación de disulfuros (RS-SR) provocando así una disminución en el rendimiento de la reacción para la formación del ligante SNS. Es por esto que el proceso de desprotonación debe efectuarse a baja temperatura para evitar al máximo la generación de estos subproductos RS-SR .

En todos los casos, los valores obtenidos en el análisis elemental se encuentran dentro del rango de aceptación ($\pm 0.4\%$), además de que el intervalo de los puntos de fusión es de 1°C en todos los casos, lo cual indica la pureza de los compuestos sintetizados.

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los ligantes 1-10

Tabla 3. Datos de RMN de ^1H (δ en ppm) de los ligantes 1-10.

Ligante	Asignación de núcleos de hidrógeno en la molécula						
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇
	7.28	7.20	7.00	4.06	7.22	7.01	7.19
	7.52	7.45	7.36	4.35	7.67	7.36	7.38
	7.49	7.46	7.22	4.36	7.33	7.42	7.33
	7.37	7.26	7.23	4.27	7.49	7.53	7.24
	7.42	7.34	7.26	4.33	7.34	7.26	-----
	7.84	7.43	4.48	7.53	7.27	7.51	-----
	7.86	7.37	4.84	7.67	7.48	7.62	-----
	7.60	7.01	4.29	7.23	7.19	7.35	-----
	7.85	7.31	4.45	7.63	7.47	7.40	-----
	7.55	7.19	4.19	7.16	7.06	-----	-----

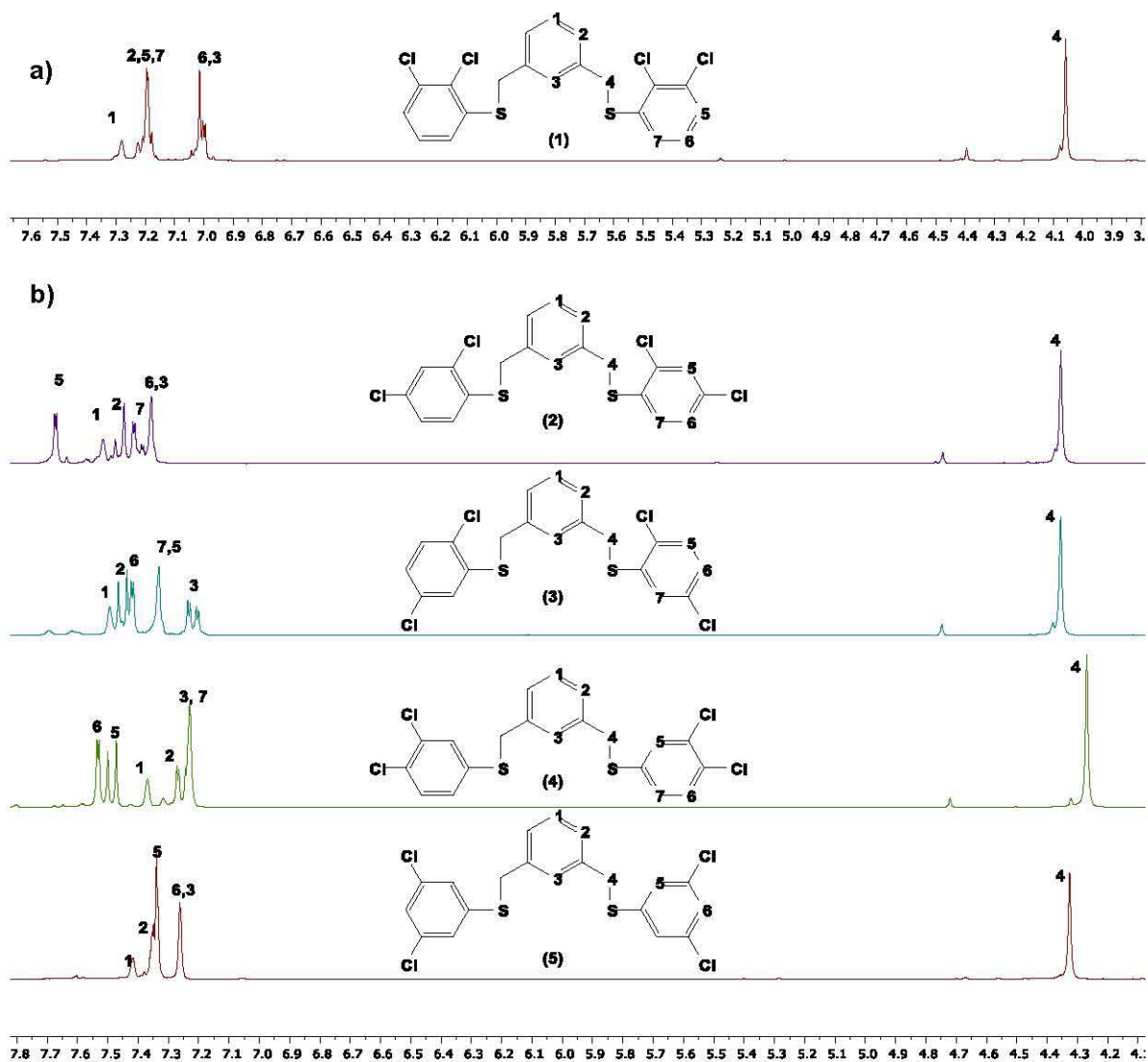


Figura 1. a) Fragmento del espectro de RMN ^1H del ligante 1 (CDCl_3 , 300 MHz, t.a.)
b) Comparación de espectros de RMN ^1H de los ligantes 2, 3, 4 y 5 (DMSO-d_6 , 300MHz, t.a.).

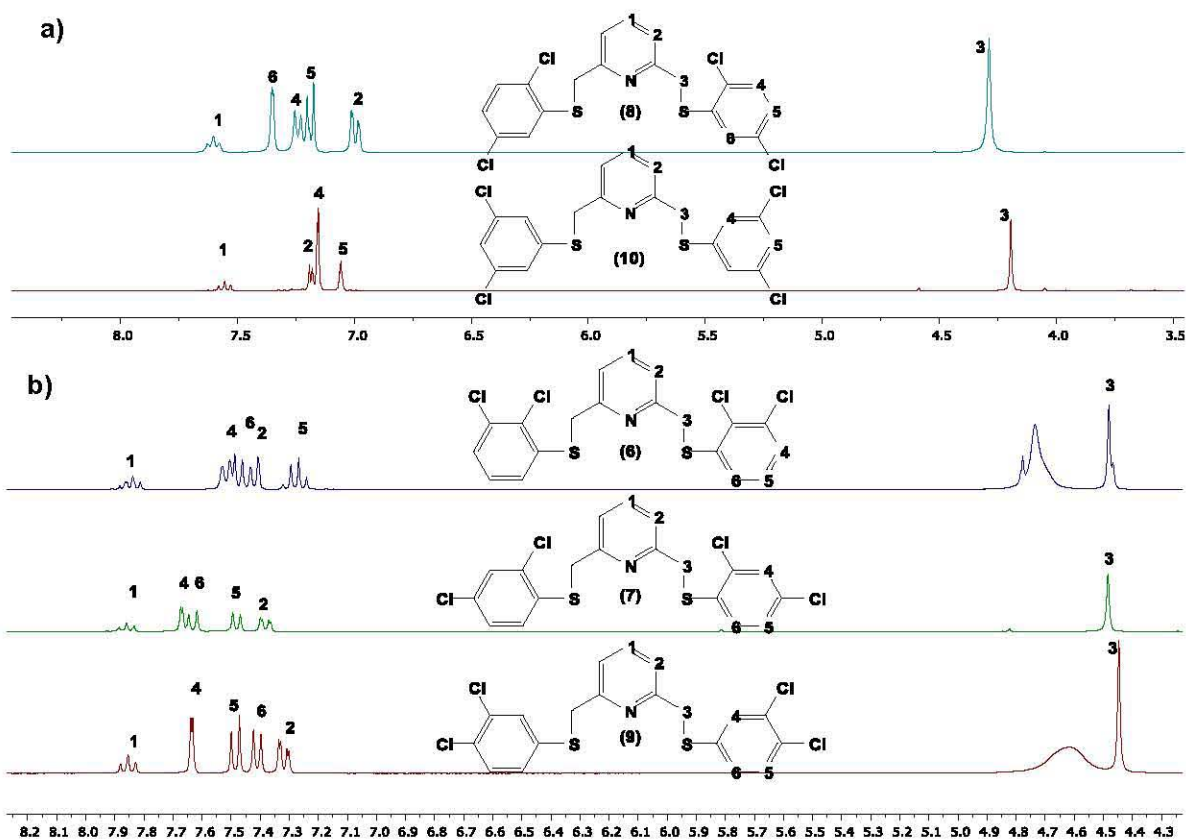


Figura 2. Comparación de espectros de RMN ^1H de los ligantes **a)** **8** y **10** (CDCl_3 , 300 MHz, t.a.) **b)** **6**, **7** y **9** (DMSO-d_6 , 300MHz, t.a.).

Como técnica espectroscópica inicial de identificación se utilizó la RMN de ^1H . Los desplazamientos químicos δ obtenidos para cada especie se presentan en la **Tabla 3**.

A partir de los valores de desplazamiento químico registrados y de la comparación de todos los espectros de la serie de ligantes se pueden destacar como generalidades: La presencia de una señal simple entre δ 4.84 - 4.06 ppm que corresponde a los hidrógenos de los grupos metileno de cada molécula, con una integración para 4 protones que concuerda con lo esperado para las estructuras propuestas.

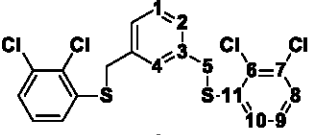
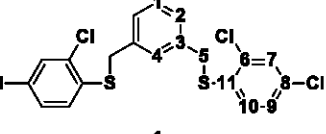
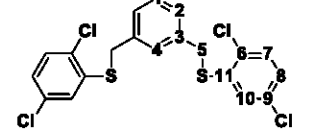
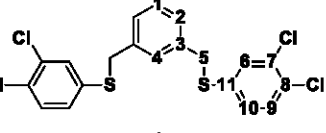
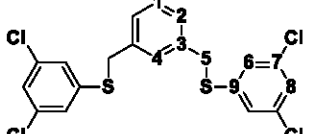
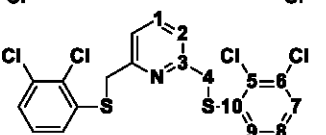
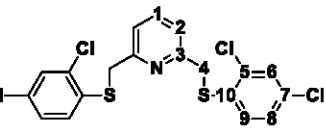
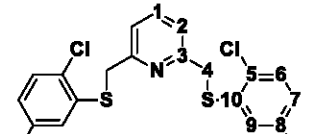
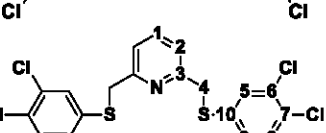
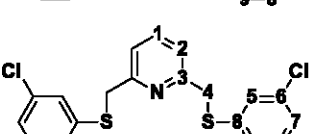
A su vez, en la zona que va de δ 7.9 a 7.1 ppm, se observa un conjunto de señales asignables a los hidrógenos de los anillos aromáticos debido a que la integración de estas señales corresponde a 10 protones para los ligantes del **1 - 5** y a 9 protones para los ligantes **6 - 10**. Siendo evidente que el desdoblamiento de las señales es distinto en cada caso debido a la posición de los sustituyentes cloro en los anillos aromáticos laterales y a la presencia del nitrógeno para el caso de la serie de piridina.

Una diferencia que resulta interesante al comparar los espectros de la serie de xileno con los de piridina, es que la señal que se encuentra a hacia frecuencias mayores es constante en la serie de ligantes SNS que corresponde en todos los casos, al hidrógeno en posición *para* al nitrógeno piridínico, la cual se presenta como una señal triple.

Para realizar la asignación de los hidrógenos en la molécula se utilizó como base el COSY del ligante **5** y gracias a su similitud con los demás compuestos, fue posible asignar los hidrógenos de los ligantes restantes por comparación.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$.

Tabla 4. Datos de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) de los ligantes 1-10.

Ligante	Asignación de núcleos de carbono en la molécula										
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
	127.04	128.32	136.63	129.14	36.36	132.66	129.80	128.99	128.03	128.45	139.12
	127.71	128.09	136.54	129.44	35,36	134.89	129.03	130.33	128.87	128.81	131.84
	126.63	126.97	138.99	131.13	35.59	132.66	129.33	128.68	129.59	127.86	136.80
	123.87	128.20	137.09	131.56	36.18	128.30	130.67	129.30	128.62	128.30	132.37
	125.61	127.98	136.93	129.27	35.66	128.69	134.36	125.15	140.86	-----	-----
	138.60	122.97	155.96	37.23	139.26	132.5	128.85	126.42	127.37	139.67	-----
	131.82	122.37	155.86	36.83	138.86	129.19	130.45	128.89	127.78	134.69	-----
	133.08	122.24	155.84	38.09	136.96	130.44	128.58	131.48	126.92	138.87	-----
	136.64	122.67	155.72	36.95	126.65	131.62	130.73	129.66	128.52	139.80	-----
	134.78	122.70	156.48	37.54	126.14	139.28	125.66	141.00	-----	-----	-----

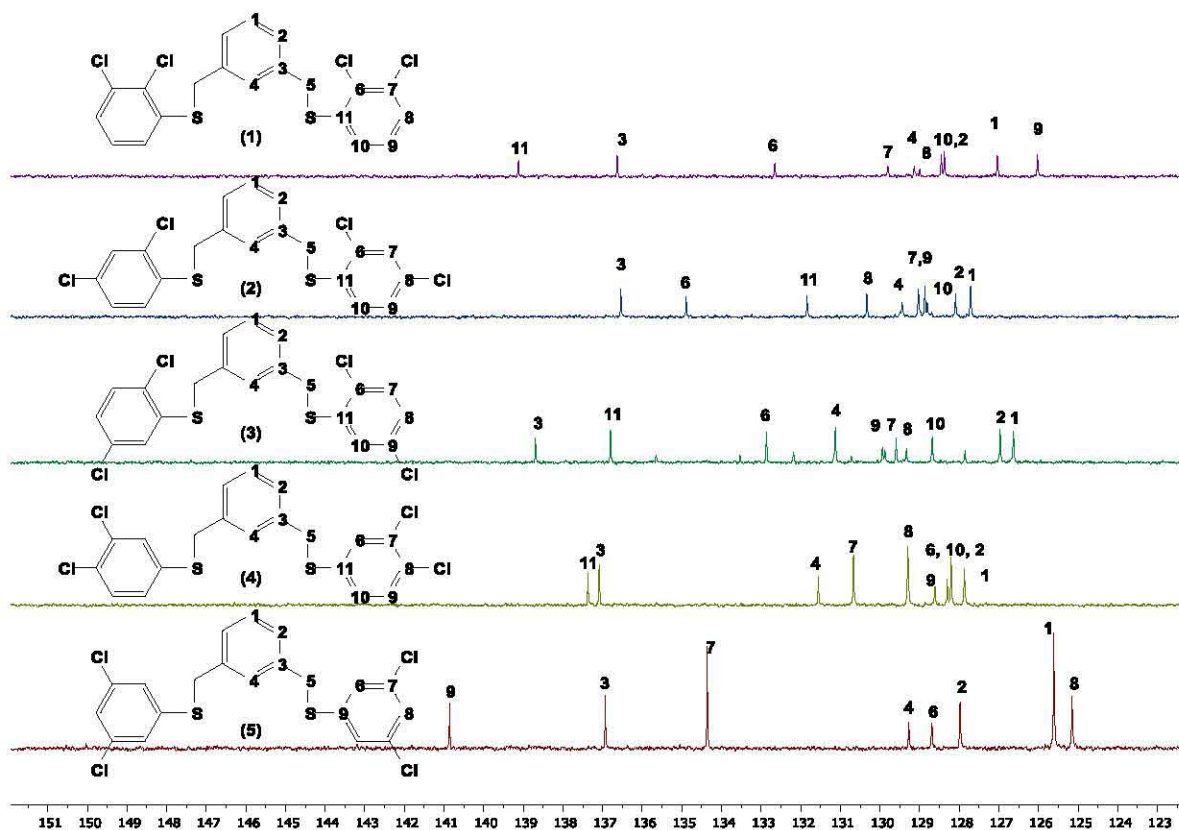


Figura 3. Comparación de los espectros de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz, t.a.) de los ligantes 1 al 5.

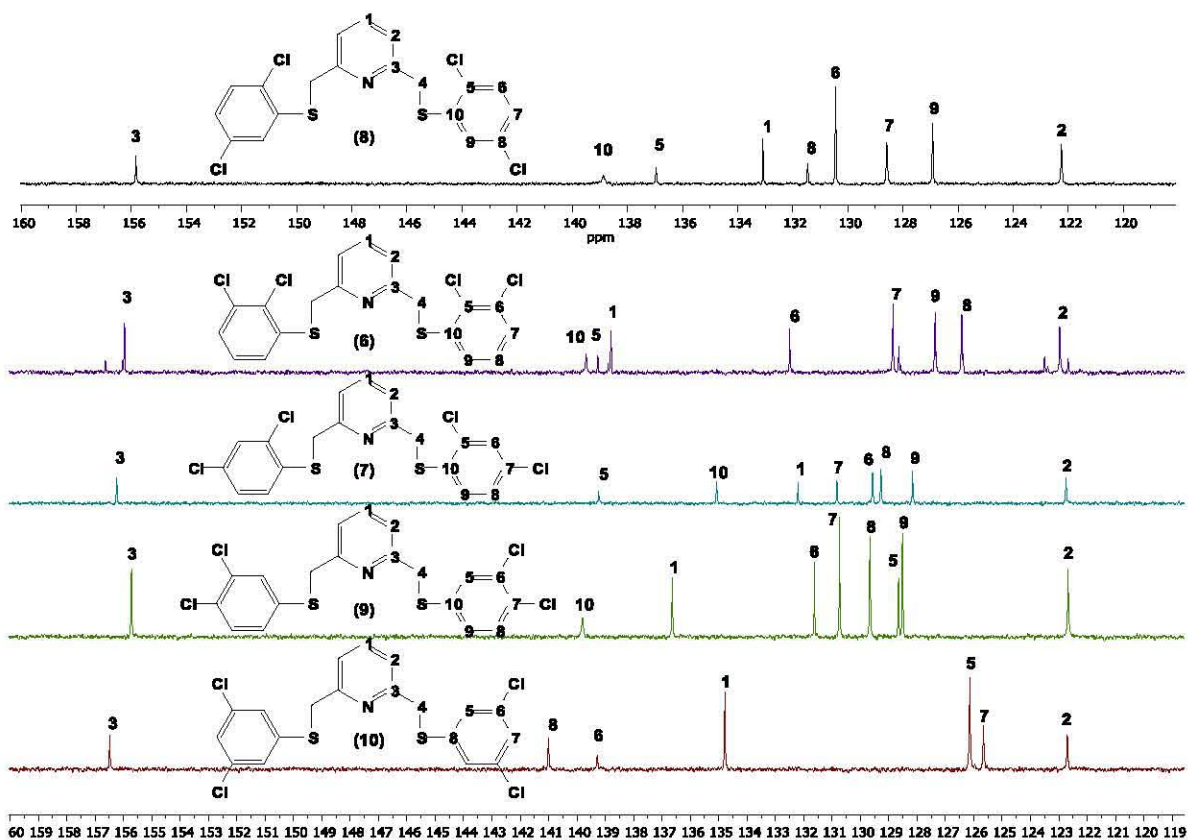


Figura 4. a) Fragmento del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante **8** (CDCl_3 , 75 MHz, t.a.) b) Comparación de espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes **6,7,9** y **10** ($\text{DMSO}-d_6$, 75 MHz, t.a.).

Al igual que en los espectros de RMN de ^1H , es posible notar a partir de los datos contenidos en la **Tabla 4**, que los espectros de **1-10** presentan dos generalidades principales. La presencia de una señal en un desplazamiento químico entre δ 38.0 y 35.5 ppm y posteriormente un conjunto de señales a mayor frecuencia entre δ 142.0 y 125.0 ppm.

Esta forma general de los espectros coincide con lo esperado para la estructura propuesta para todos los ligantes. Pues la señal que aparece a menor desplazamiento químico puede asignarse a los carbonos metilénicos de cada ligante. Mientras que las señales que aparecen a campo bajo corresponden a los carbonos de los sistemas aromáticos de cada ligante.

Una peculiaridad observada en los espectros obtenidos para los ligantes SNS es que el carbono que se encuentra hacia frecuencias mayores es en todos los casos el que se encuentra en la posición alfa al nitrógeno piridínico. Mientras que el carbono beta corresponde al menor desplazamiento químico δ .

Así, al comparar los resultados obtenidos para los ligantes SCS contra los SNS resulta notable que, si bien ambos presentan un conjunto de señales en la zona de carbonos aromáticos, de manera general los desplazamientos químicos para la serie de piridina son mayores que para la serie de xileno, lo cual coincide con lo esperado debido a la presencia de un heteroátomo en el anillo aromático central.

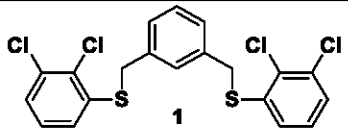
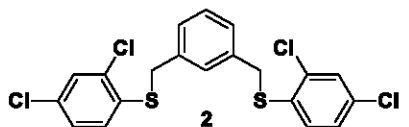
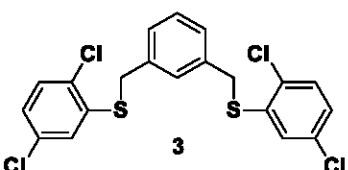
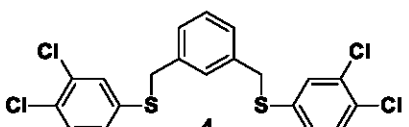
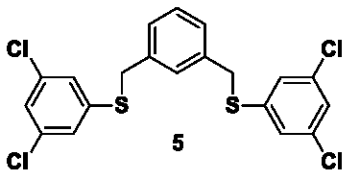
Para la asignación de los carbonos en las moléculas se utilizó como base el HSQC del ligante **5** y la asignación de los carbonos de los ligantes restantes se realizó por comparación.

Espectrometría de masas (DART) de los ligantes 1 al 10.

Al ser los compuestos **1-5** isómeros estructurales, se espera observar patrones de fragmentación muy similares, en el análisis por espectrometría de masas

Esa misma tendencia se espera para la serie de isómeros estructurales **6-10**.

Tabla 5. Picos principales (m/z) observados en los espectros EM-DART para los ligantes 1 al 5.

Ligante	Pico Base (m/z)	Ion Molecular [M] ⁺ (m/z)	Fragmentos principales (m/z)			
	461.88	461.88	----	317.93	183.06	117.07
	461.88	461.88	----	----	----	117.07
	461.88	461.88	425.91	317.93	----	----
	461.88	461.88	----	----	----	117.08
	461.88	461.88	----	317.93	----	----

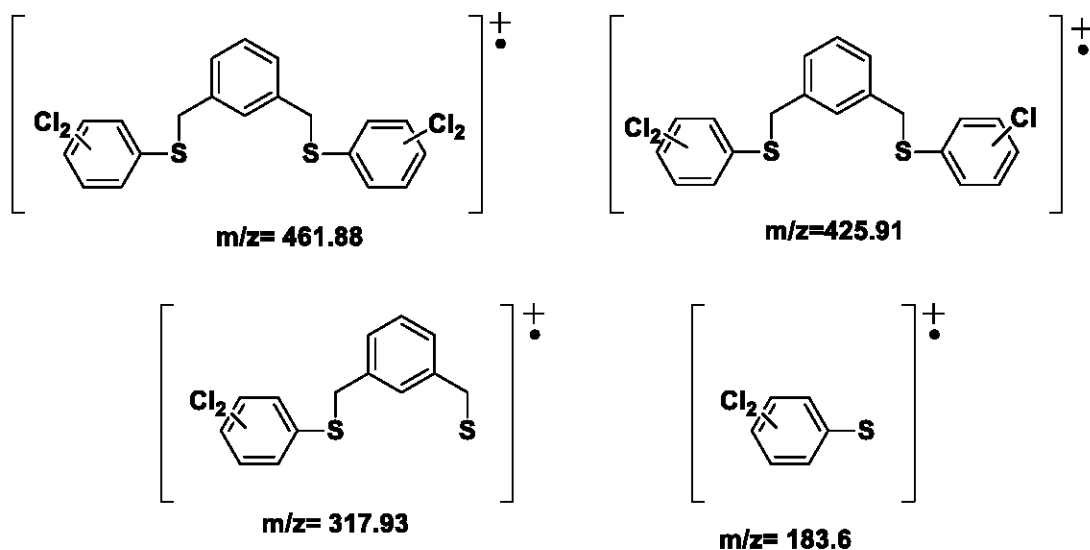
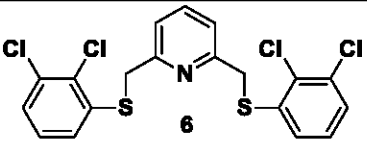
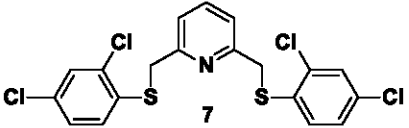
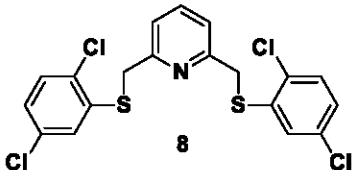
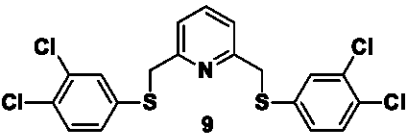
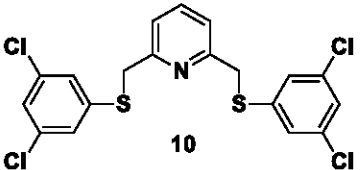


Figura 5. Estructura de los fragmentos principales de los ligantes SCS 1 al 5.

De este conjunto de datos es posible observar que después del pico correspondiente al ion molecular $[M]^{\dagger}$ 461.88 m/z existen fragmentos que aparecen en la mayoría de los espectros de la serie. Para el primero, se encuentra un pico en 425.91 m/z que puede asignarse a la pérdida de un átomo de cloro de la molécula. Seguido de éste, hay un pico correspondiente a un fragmento en 317.93 m/z que corresponde a la pérdida de una unidad aromática disustituida con átomos de cloro. Otro pico importante se observa en 183.06 m/z que corresponde al fragmento formado por un anillo aromático sustituido con 2 átomos de cloro y con un átomo de azufre (**Figura 5**).

Tabla 6. Picos principales (m/z) observados en los espectros EM-DART para los ligantes **6** al **10**.

Ligante	Pico Base (m/z)	Ion Molecular [M] ⁺ (m/z)	Fragmentos principales (m/z)					
 6	117.08	461.89	391.25	----	280.92	----	----	121.05
 7	280.97	460.89	----	282.96	----	244.99	184.96	121.05
 8	117.07	461.88	----	----	----	----	----	----
 9	117.08	460.89	----	282.97	280.97	----	----	121.05
 10	461.89	461.89	317.94	----	280.14	----	----	117.03

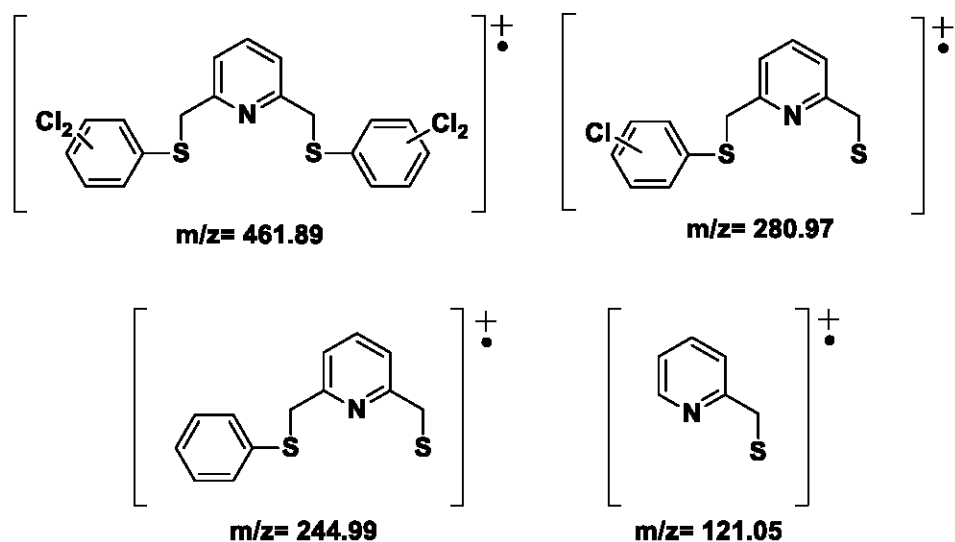


Figura 6. Estructura de los fragmentos principales de los ligantes **6** al **10**.

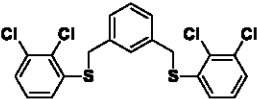
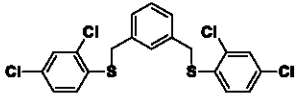
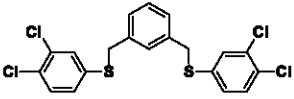
Para el caso de la serie de ligantes SNS **6** al **10**, se observa que después del ion molecular en 461.89 m/z, existe un pico en 280.97 m/z que se puede asignar a la pérdida de un anillo aromático y 3 átomos de cloro. Posteriormente, se encuentra un pico en 244.99 m/z que corresponde a la pérdida del último átomo de cloro en la molécula y finalmente en 121.05 m/z aparece una señal que puede asignarse a un anillo piridínico sustituido con un metileno unido a un átomo de azufre (**Figura 6**).

De manera general, para ambas series es notable que tanto el valor del ion molecular concuerda con el valor calculado para los ligantes.

Difracción de rayos X de ligantes 1, 2, 4

Los compuestos **1**, **2** y **4** fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal. Los tres compuestos cristalizaron en un sistema ortorrómbico y grupo espacial *P21/c*. La unidad asimétrica está compuesta por una molécula del compuesto, mientras que la celda unitaria presenta cuatro unidades del compuesto. Los datos cristalográficos se resumen en la **Tabla 7** y su estructura molecular se presenta en la **Figura 7**.

Tabla 7. Datos cristalográficos de los ligantes **1**, **2** y **4**

			
	1	2	4
Formula Química	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₄ S ₂	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₄ S ₂	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₄ S ₂
PM (g/mol)	460.23	460.23	460.23
Sistema cristalino	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Grupo espacial	P21/c	P21/c	P21/c
Temperatura (K)	298	298	298
a (Å)	7.0696(7)	5.8556(3)	7.6495(4)
b (Å)	36.908(4)	36.8769(18)	37.5263(18)
c (Å)	7.6169(8)	9.3129(5)	7.0650(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	91.780(2)	91.3230(7)	90.672(3)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	1986.5(4)	2010.46(18)	2027.92(18)
Z	4	4	4
Dcalc (Mg/m ³)	1.539	1.520	1.507
μ(mm ⁻¹)	0.808	0.799	0.792
F(000)	936	936	936
Tamaño de cristal (mm)	0.07 x 0.24 x 0.39	0.05 x 0.19 x 0.49	0.04 x 0.10 x 0.48
θ min, max (°)	2.2, 27.5	2.2, 27.1	1.1, 27.1
Reflexiones colectadas	19869	24859	25130
Reflexiones independientes	4544 (0.055)	4435, 0.044	4470, 0.105
R[F ² > 2σ ² (F ²)], wR(F ²), S	0.0668, 0.1148, 1.14	0.0411, 0.0862, 1.06	0.0683, 0.1623, 1.06
No. de reflexiones	4544	4435	4470
No. de parámetros	235	235	235
Δ>max, Δ<min (e Å ⁻³)	-0.31, 0.37	-0.28, 0.23	-0.29, 0.26

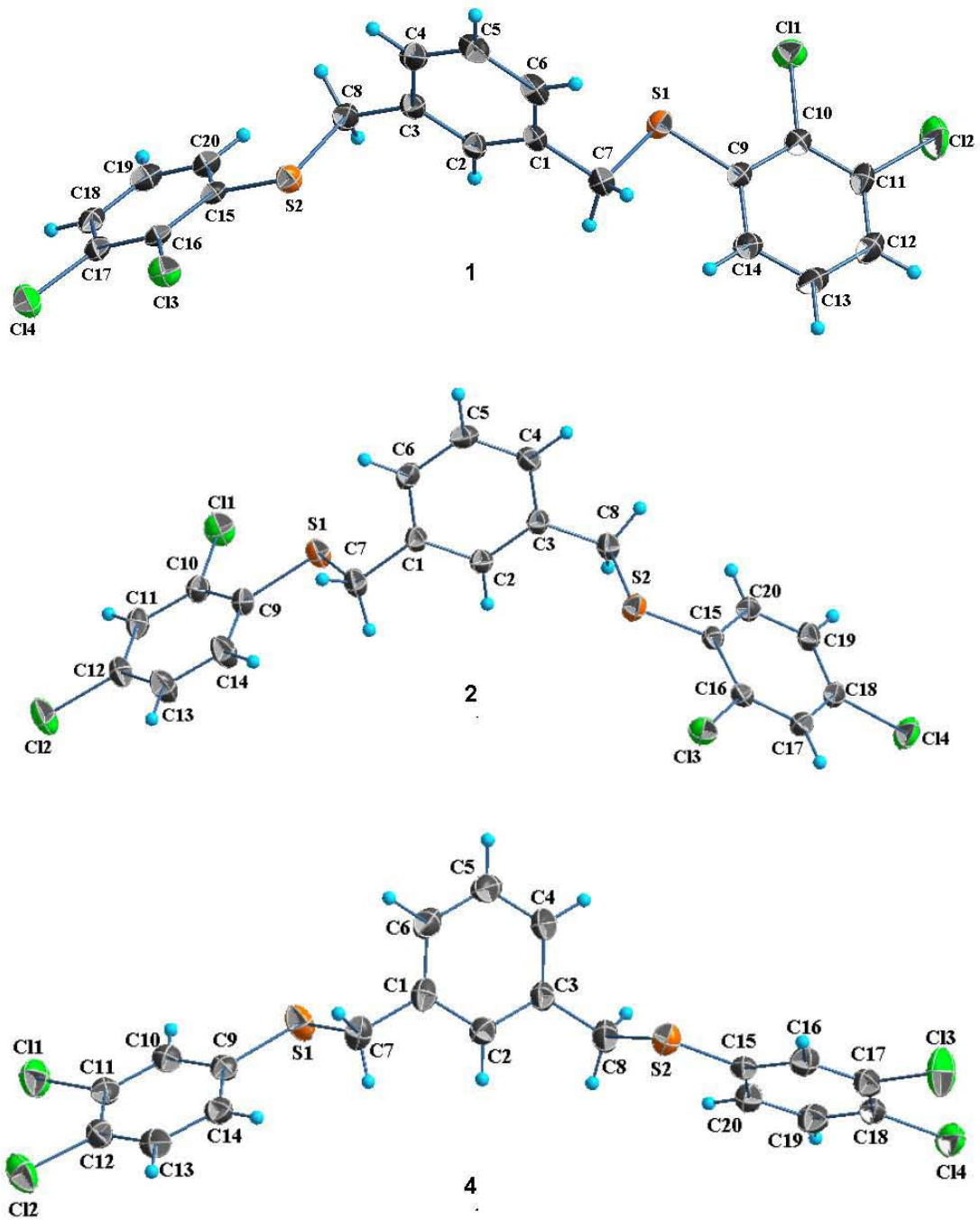


Figura 7. Estructura molecular de los ligandos 1, 2 y 4. Elipsoides son presentados al 30%.

En el ligante **1** los sistemas dicloro sustituidos presentan ángulos diedros entre planos de 78.4° [C1-C6/C15-C20] y 78.7° [C1-C6/C9-C14] con el anillo fenilo 1,3-disustituido, lo cual nos indica que se alejan de la perpendicularidad entre ellos. En el arreglo cristalino se observan 2 interacciones π - π entre los anillos 2,3-diclorofenilo. La interacción $\pi_{[C9-C14]}-\pi_{[C9-C14]}$ con distancia entre centroides $d(Cg-Cg)$ de $3.822(2)$ Å forma apilamientos a lo largo del eje *c* representado en la **Figura 8a**, mientras que la interacción $\pi_{[C15-C20]}-\pi_{[C15-C20]}$ se extiende en dirección paralela al eje *a* con distancias de $3.554(2)$ y $3.607(2)$ Å (**Figura 8b**). Estas interacciones se extienden para dar lugar al arreglo cristalino en las tres direcciones del espacio (**Figura 8c**).

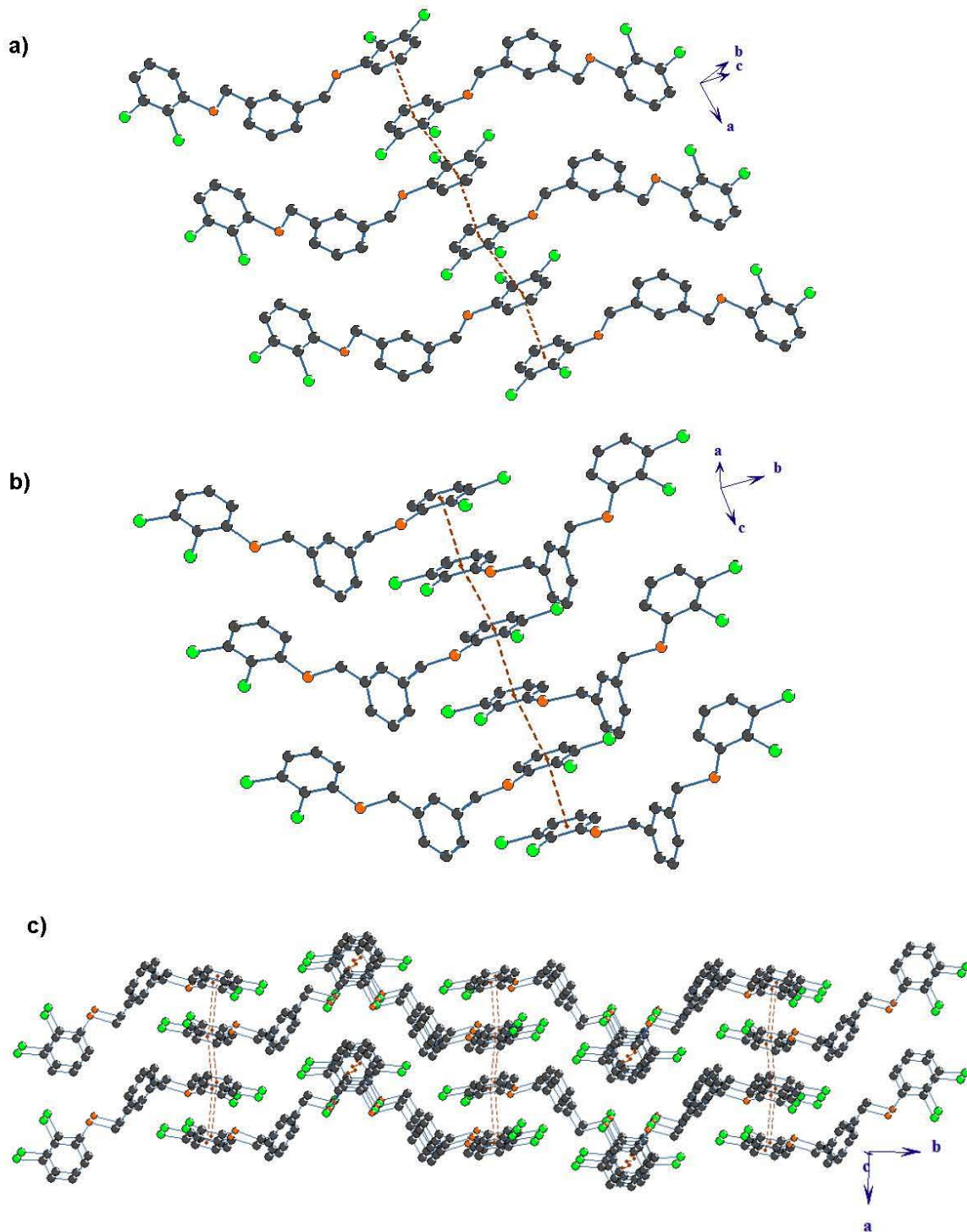


Figura 8. Interacciones π - π^* de los anillos 2,3-diclorofenil en dirección a) del eje a y b) del eje c. c) Arreglo cristalino por interacciones π - π . Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

El arreglo cristalino del ligante **1** generado por las interacciones π - π se complementa por enlaces de hidrógeno débiles del tipo C-H \cdots Cl, siendo las más destacadas C4-H4 \cdots Cl3, C8-H8A \cdots Cl4 y C7-H7B \cdots Cl. La interacción C4-H4 \cdots Cl3 genera macrociclos de 16 miembros y la interacción C8-H8A \cdots Cl4 genera macrociclos de 14 miembros, dichos ciclos se encuentran adyacentes entre ellos. La interacción C7-H7B \cdots Cl une estos ciclos para un arreglo unidimensional (Figura 9).

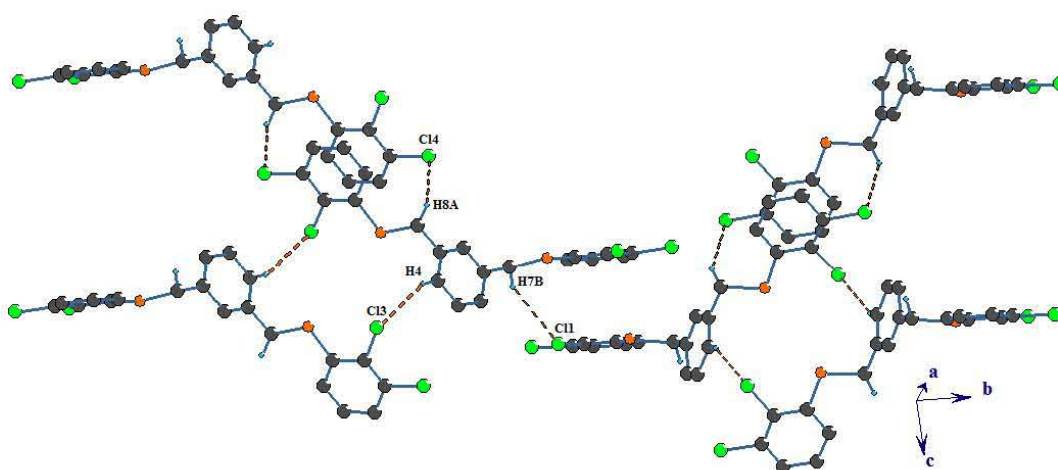


Figura 9. Interacciones C-H \cdots Cl de **1**, sólo se presentan los átomos de hidrógeno que intervienen en los enlaces de hidrógeno.

El compuesto 2,3-diclorofenil presenta un contacto del tipo halógeno-halógeno (Cl \cdots Cl) entre los átomos de cloro Cl2 y Cl4 con una distancia de interacción de 3.434 Å, dicho valor es ligeramente menor a la suma de radios de van der Waals de Cl-Cl (3.50 Å). Dicha interacción se representa en la **Figura 10**.

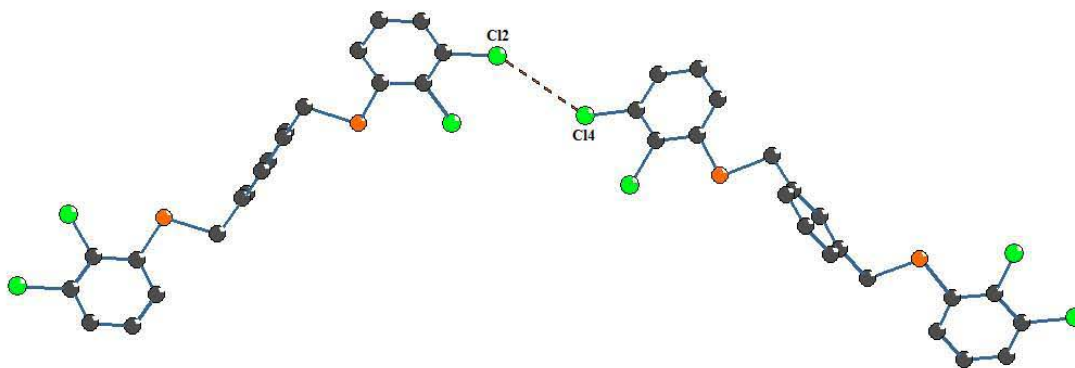


Figura 10. Representación de la interacción halógeno-halógeno en 1

El ligante **2** presenta ángulos diedros entre los sistemas aromáticos de 70.0° entre los planos de los anillos C1-C6 y el C15-C20, y de 80.5° entre los anillos C1-C6 y C9-C14. El arreglo cristalino se encuentra estabilizado por interacciones de enlace de hidrógeno débil (C-H \cdots Cl), interacciones halógeno-halógeno (Cl \cdots Cl) y fuerzas de Van der Waals. La interacción C13-H13 \cdots Cl2 genera un motivo de ciclo de 8 miembros (**Figura 11**). La interacción C11-H11 \cdots Cl4 junto con el contacto Cl1 \cdots Cl4 generan un ciclo de 10 miembros, la distancia de la interacción Cl \cdots Cl presenta un valor de 3.436 Å.

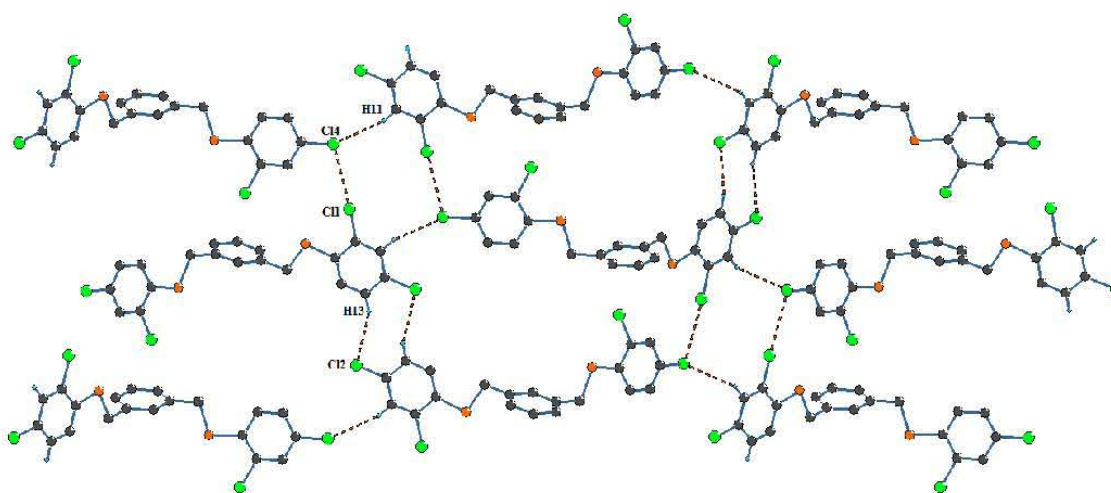


Figura 11. Representación de las interacciones C-H \cdots Cl y Cl \cdots Cl formando un ciclo de 10 miembros y uno de 8 miembros en el ligante **2**

El arreglo cristalino se complementa por la presencia de interacciones Cl- π entre el átomo de cloro Cl3 y el grupo bencil [C1-C6] con distancia entre el centroide y el átomo de cloro $d(cg-c)$ de 3.496 Å. Las distancias entre los átomos de carbono y cloro (C-Cl) están en el intervalo de 3.591 y 3.911 Å, valores superiores a la suma de radios de van der Waals cuyo valor es 3.45 Å.

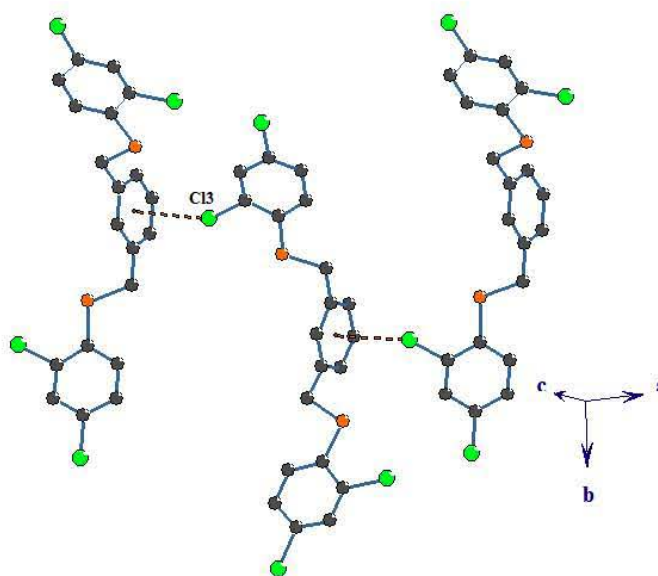


Figura 12. Representación de interacción Cl- π .

El ligante **4** presenta ángulos diedros de 67.1 y 69.1° entre los planos del fenilo 1,3-disustituido [C1-C6] y los dos anillos 3,4-diclorofenil [C9-C14, C15-C20]. Al igual que en el ligante **1**, el ligante **4** presenta un apilamiento π - π de los sistemas 2,3-diclorosustituídos en las direcciones de los eje *a* y *c* (**Figura 13**). En dirección del eje *a* se observan dos distancias entre los centroides de los anillos C15-C20, estas distancias son de valores 3.797(2) y 3.883(2) Å. Las interacciones π - π en dirección del eje *c* muestra la distancia de 3.574(2) Å entre los centroides del anillo [C9-C14]. La extensión de estas interacciones genera un arreglo en tres dimensiones.

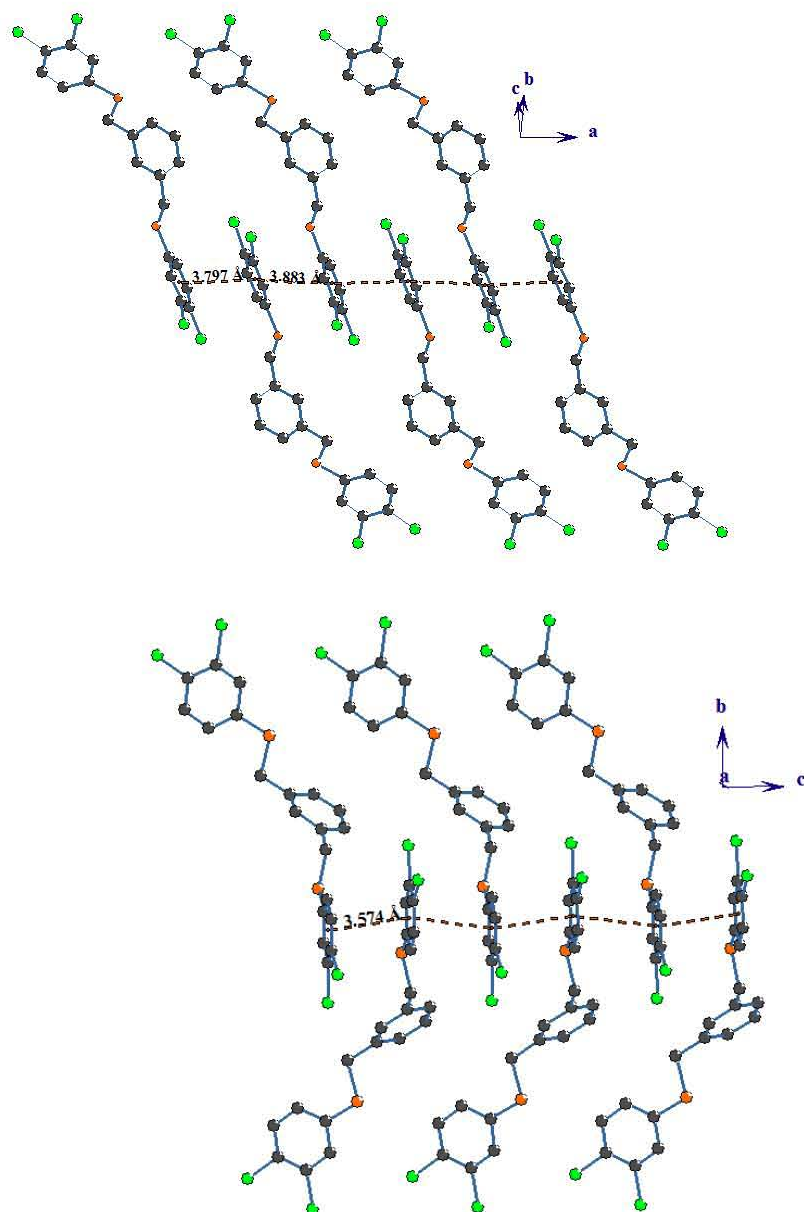


Figura 13. Apilamiento por interacciones π - π entre los sistemas 3,4-diclorofenilos en el ligante **4**. Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

El arreglo cristalino del compuesto 3,4-diclorofenilo se complementa por la presencia de interacciones C-H \cdots Cl y Cl \cdots Cl entre ellas se identificaron las interacciones Cl1 \cdots Cl3 y C6-H6 \cdots Cl2 las cuales generan un arreglo laminar (**Figura 14**).

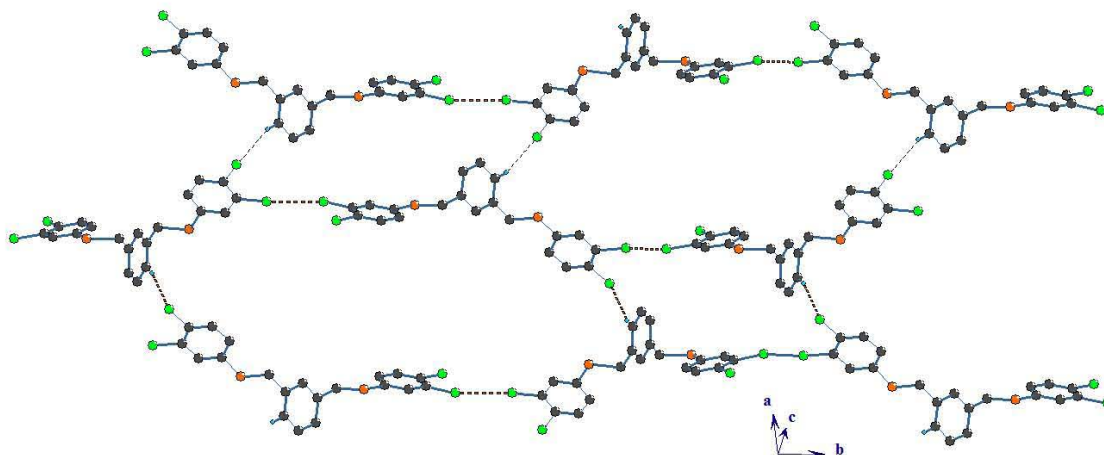


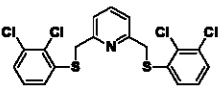
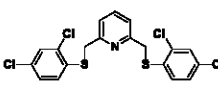
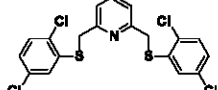
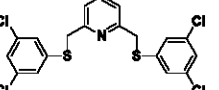
Figura 14. Arreglo laminar generado por las interacciones Cl1...Cl3 y C6-H6...Cl2 en el ligante **4**.

Difracción de rayos X de los ligantes **6**, **7**, **8** y **10**

Los ligantes **6**, **7**, **8** y **10** se caracterizaron por difracción de rayos X de monocristal, cuyos arreglos cristalinos se discuten a continuación. Los datos cristalográficos de dichas estructuras se encuentran resumidos en la **Tabla 8**, mientras que la estructura molecular se presenta en la **Figura 15**.

El ligante **6** cristalizó en un sistema triclínico y grupo espacial P-1 con una molécula en la unidad asimétrica. El ligante **10** también cristalizó en un sistema triclínico pero en un grupo espacial P1 y presentan una molécula en la unidad asimétrica y una en la celda unitaria. Los ligantes **7** y **8** cristalizaron en un sistema monoclinico con grupos espaciales C2/c y P21/c, respectivamente. Ambos compuestos presentan una molécula del ligante en la unidad asimétrica.

Tabla 8. Datos cristalográficos de los ligantes **6**, **7**, **8** y **10**

				
	6	7	8	10
Formula Química	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₄ N S ₂	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₄ N S ₂	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₄ N S ₂	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₄ N S ₂
PM (g/mol)	461.22	461.22	461.22	461.22
Sistema cristalino	triclínico	monoclínico	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	P-1	C2/c	P21/c	P1
Temperatura (K)	298	298	298	298
a (Å)	9.7886(3)	21.463(3)	14.9583(3)	4.4079(4)
b (Å)	10.1067(4)	4.2647(6)	8.6451(2)	11.3118(10)
c (Å)	11.3212(4)	41.993(6)	16.1264(3)	11.3882(10)
α (°)	96.274(1)	90	90	116.3348(15)
β (°)	114.748(1)	95.115(4)	100.028(1)	95.5125(17)
γ (°)	101.802(1)	90	90	97.2733(16)
V (Å ³)	971.42(6)	3828.5(9)	2053.54(7)	497.35(8)
Z	2	8	4	1
Dcalc (Mg/m ³)	1.577	1.600	1.492	1.540
μ(mm ⁻¹)	0.828	0.840	0.783	0.809
F(000)	468	1872	936	234
Tamaño de cristal	0.07 x 0.18 x 0.50	0.13 x 0.17 x 0.45	0.33 x 0.42 x	0.11 x 0.12 x
θ min, max (°)	2.0, 25.4	2.2, 27.1	1.4, 25.4	3.5, 27.6
Reflexiones colectadas	14418	17798	17473	8494
Reflexiones Independientes (Rint)	3562, 0.037	4219, 0.027	3767, 0.037	4228, 0.034
R[F ² > 2σ ² (F ²)], wR(F ²), S	0.0340, 0.0900, 1.07	0.0339, 0.0815, 1.05	0.0367, 0.1005, 1.05	0.0449, 0.0781, 1.06
No. of reflexiones	3562	4219	3767	4228
No. of parámetros	235	235	236	235
Δ>max, Δ<min (e Å ⁻³)	-0.48, 0.52	-0.35, 0.28	-0.33, 0.31	-0.31, 0.23

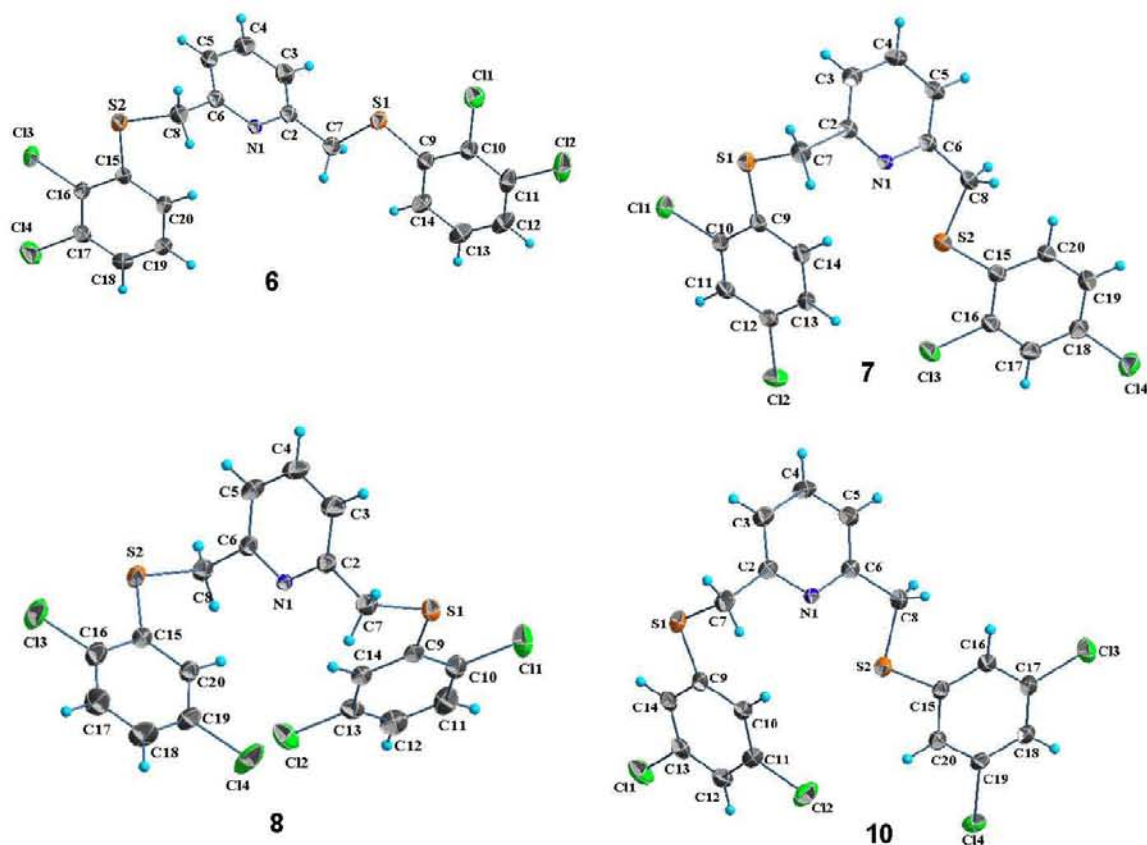


Figura 15. Estructura molecular de los ligandos **6**, **7**, **8** y **10**. Elipsoides presentados al 30%.

El ligante **6** presenta un arreglo cristalino estabilizado por las interacciones π - π e interacciones débiles como C-H \cdots N, C-H \cdots Cl, C-H \cdots π y Cl \cdots Cl. Las interacciones π - π entre los sistemas 2,3-diclorofenil generan un arreglo bidimensional como se muestra en la **Figura 16**. Las distancias entre centroides que se observan son 3.9779(13) [Cg(C₉-C₁₄)-Cg(C₉-C₁₄)], 3.7328(14) [Cg(C₉-C₁₄)-Cg(C₁₅-C₂₀)] y 3.7929(12) Å [Cg(C₁₅-C₂₀)-Cg(C₁₅-C₂₀)]. El arreglo laminar se complementa por las interacciones débiles C-H \cdots N, C-H \cdots Cl y Cl \cdots Cl (**Figura 17**). La interacción Cl \cdots Cl encontrada entre los átomos de cloro Cl₃ y Cl₂ tiene un valor de distancia de enlace de 3.457 Å, mientras que los enlaces de hidrógeno presentan distancias de 3.04, 3.03 y 2.97 Å para C₈-H_{8B} \cdots Cl₄, C₁₉-H₁₉ \cdots Cl₂ y C₃-H₃ \cdots Cl₂, respectivamente.

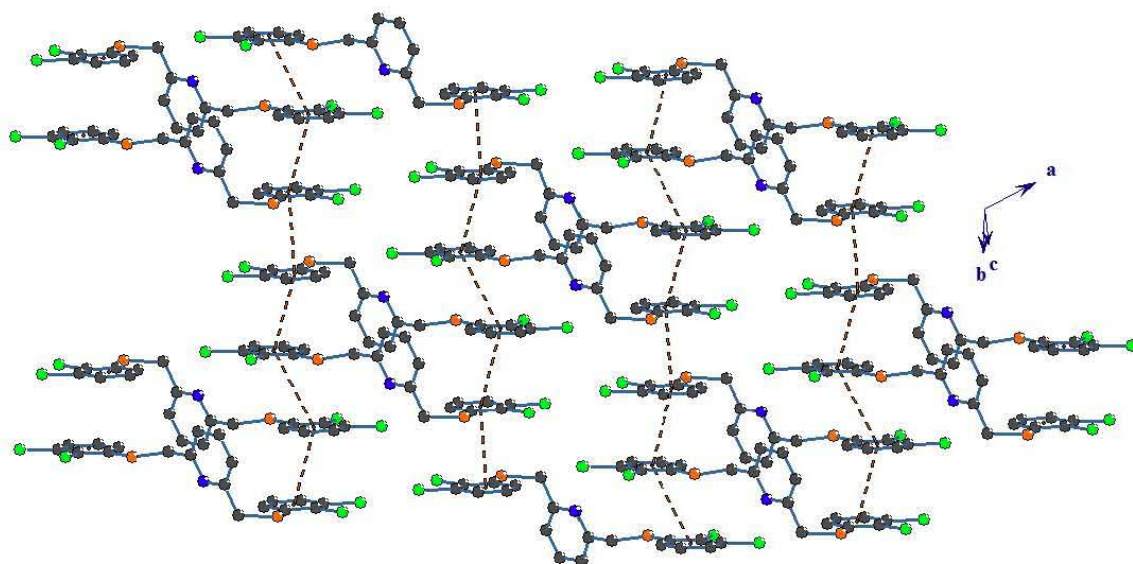


Figura 16. Representación del arreglo bidimensional generado por las interacciones π - π en el ligante 6.

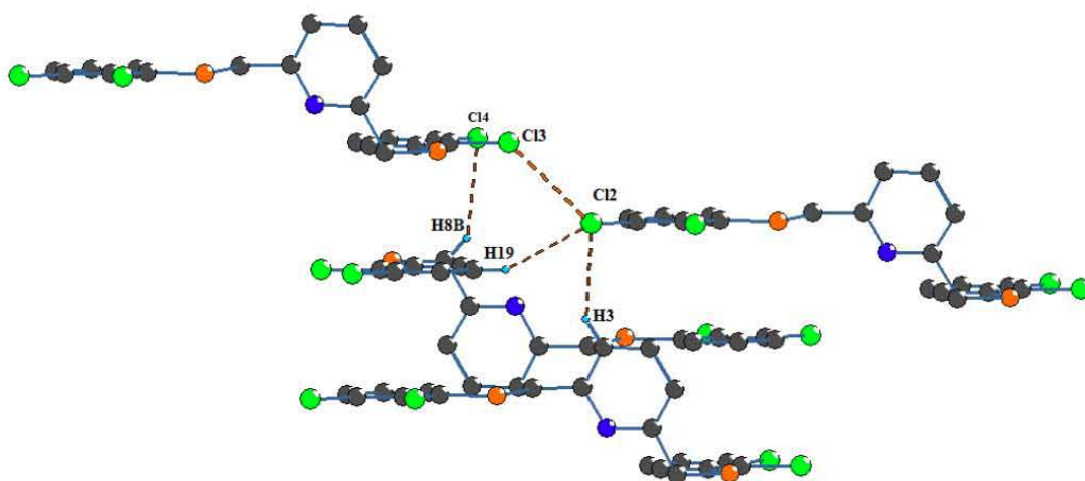


Figura 17. Interacciones C-H...Cl y Cl...Cl encontradas en el arreglo cristalino del ligante 6.

Debido a la presencia de un átomo de nitrógeno del sistema piridilo, se encontró una interacción C-H \cdots N dando origen a un macrociclo de 8 miembros formando así un arreglo de dímeros del ligante **6** (Figura 18).

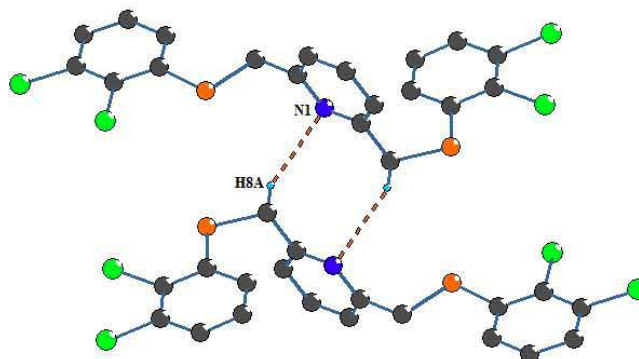


Figura 18. Ciclo de 8 miembros generado por la interacción C-H \cdots N en el ligante **6**.

El ligante **7** en su arreglo cristalino no presenta interacciones del tipo π - π como lo muestra el ligante **6**. Por lo tanto su arreglo cristalino únicamente está estabilizado por la presencia de interacciones débiles C-H \cdots Cl, C-H \cdots π y Cl \cdots Cl. La interacción C7-H7 \cdots π _[N1,C2-C6] se da entre un átomo de hidrógeno de un metileno y el anillo de piridilo, esta interacción presenta un valor de distancia de 2.851 Å y genera un arreglo lineal a lo largo del eje *b* (Figura 19). Se localizan dos interacciones Cl \cdots Cl [Cl1 \cdots Cl1, Cl2 \cdots Cl4], la interacción Cl2 \cdots Cl4 con una distancia de 3.482 Å genera macrociclos de 34 miembros, mientras que la interacción Cl1 \cdots Cl1 con distancia de enlace de 3.389 Å lleva a la unión de los macrocilos dando lugar así a la formación de un arreglo lineal (Figura 20). En este compuesto los contactos de C-H \cdots Cl presentan distancias superiores a 3.05 Å, lo que nos demuestra el carácter débil que presentan en el arreglo cristalino.

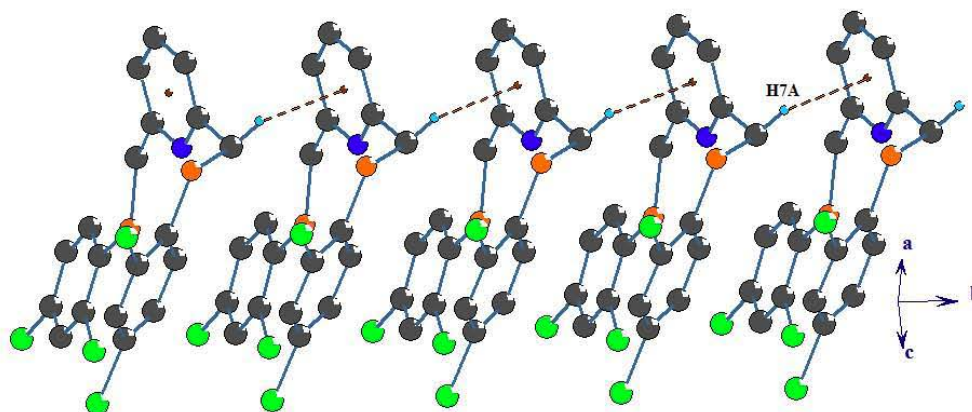


Figura 19. Arreglo lineal generado por la interacción C-H... π en el ligante 7.

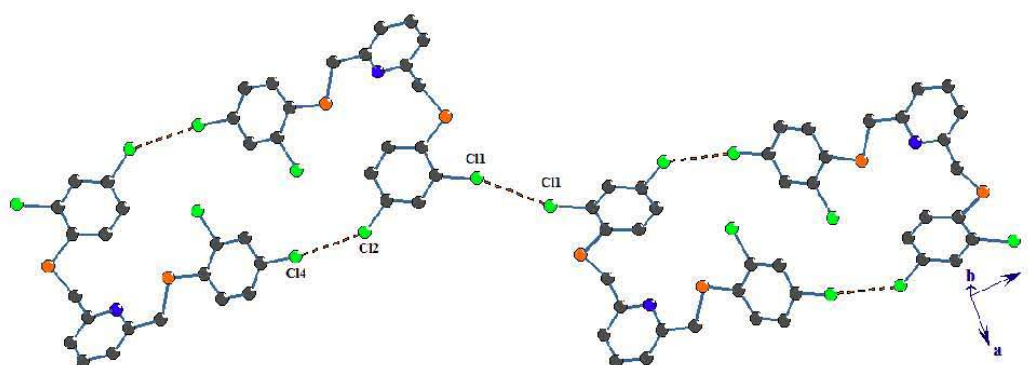


Figura 20. Representación del arreglo generado por las interacciones Cl...Cl en el ligante 7.

El ligante 8 en su arreglo supramolecular presenta una interacción π - π entre uno de los sistemas 2,5-diclorofenilo [C9-C14], esta interacción presenta una distancia entre centroides $d_{(Cg-Cg)}$ de 3.9851(13) Å y genera arreglos diméricos, dicho arreglo se ve complementado por la interacción C11-H11... π con una distancia de 2.88 Å entre el átomo de hidrógeno H11 y el centroide Cg(C9-C14) (Figura 21). Los dímeros se conectan a través de la interacción C3-H3... π _[C15-C20] dando lugar a la formación de un arreglo lineal en dirección del eje *b*, la interacción C3-H3... π presenta una distancia de 2.76 Å entre el átomo de hidrógeno y el centroide Cg(C15-C20).

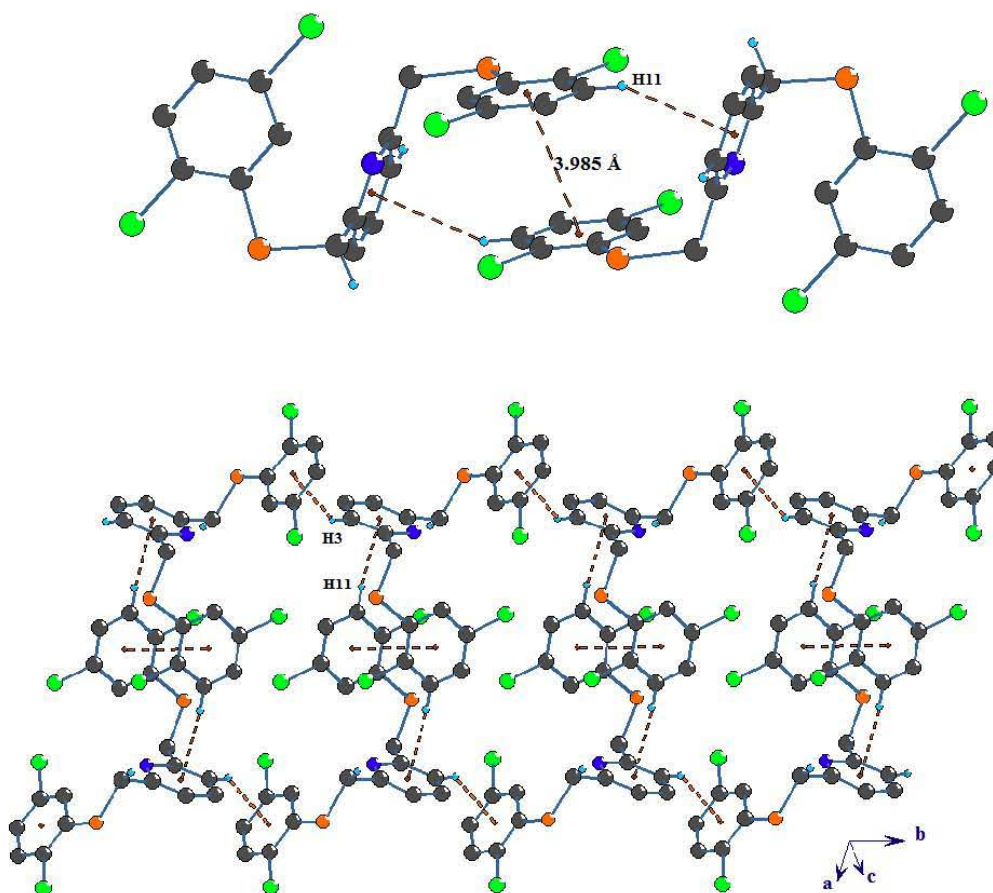


Figura 21. Representación del arreglo generado por las interacciones π - π , C11-H11 $\cdots\pi$ y C3-H3 $\cdots\pi$ en el ligante 8.

Los arreglos lineales a lo largo del eje *b* se unen entre sí por una interacción halógeno-halógeno entre los átomos de cloro Cl3 con una distancia Cl \cdots Cl de 3.379 Å, esta interacción da lugar a un crecimiento a lo largo del eje *a*. Por lo que se obtiene un arreglo laminar paralelo al plano *ab* (Figura 22). El arreglo cristalino se estabiliza en la tres direcciones del espacio cuando se combinan los arreglos laminares a través de las interacciones débiles C8-H8B $\cdots\pi$ _[C9-C14] y C18-H18 $\cdots\pi$. La interacción C18-H18 $\cdots\pi$ _[C9-C14] forma un motivo de ciclo de 8 miembros con una distancia de interacción de 2.91 Å, y la interacción C18-H18 $\cdots\pi$ _[C9-C14] presenta una distancia de 2.89 Å (Figura 23).

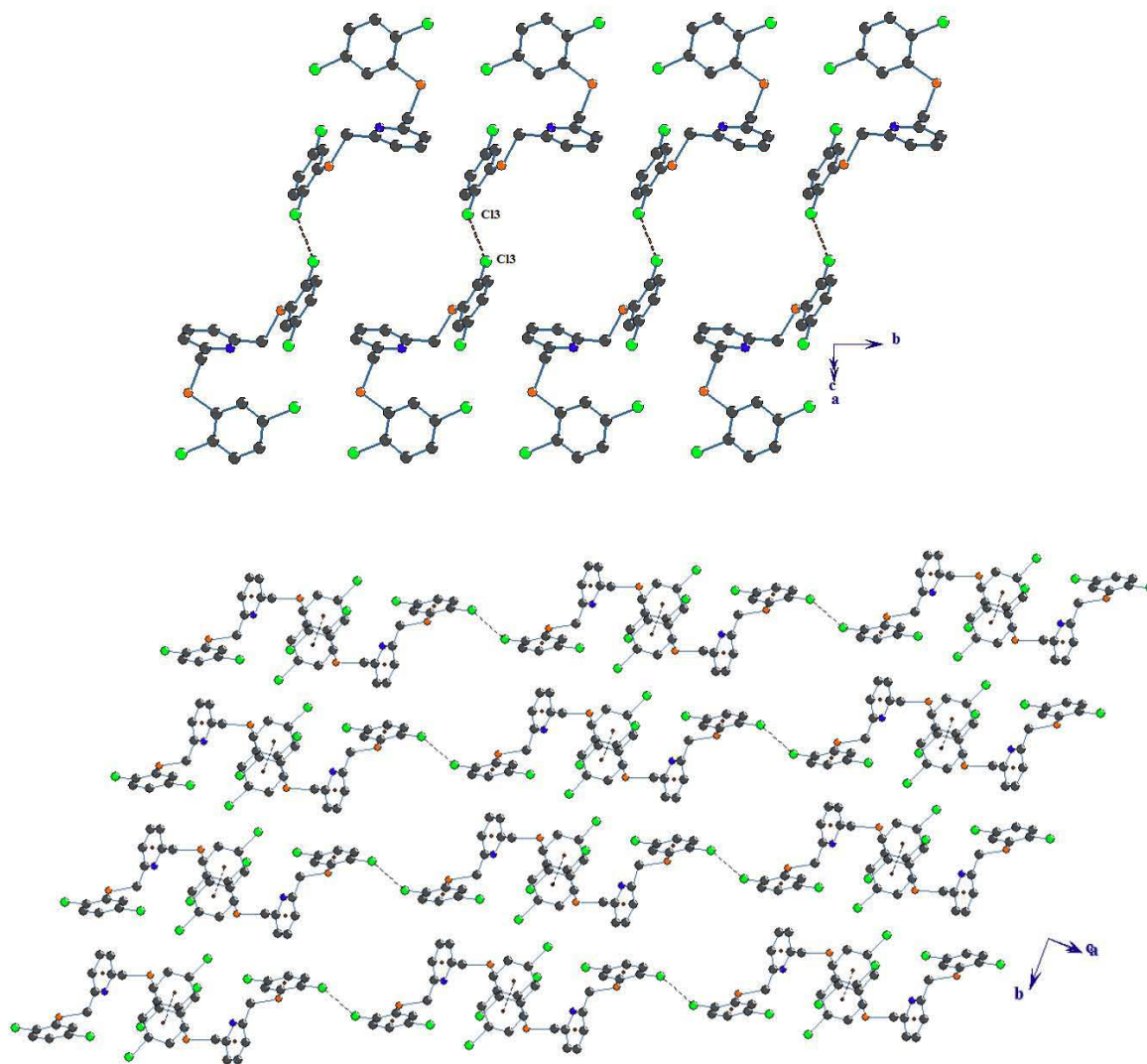


Figura 22. Representación del arreglo generado por la interacción $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ y arreglo obtenido por combinación del arreglo lineal con la interacción $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ en el ligante **8**. Los átomos de hidrógeno se omiten para una mejor claridad.

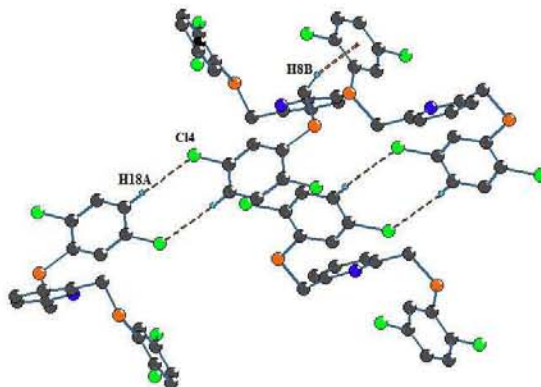


Figura 23. Interacciones C8-H8B $\cdots\pi$ (C9-C14) y C18-H18 $\cdots\pi$ en el ligante **8**.

Al igual que el ligante **7**, el ligante **10** no presenta interacciones π - π por lo que la red cristalina se encuentra dada por interacciones C-H \cdots Cl y C-Cl $\cdots\pi$. Tres interacciones de enlace de hidrógeno débiles C-H \cdots Cl dan lugar a un arreglo laminar en el plano *bc* (**Figura 24**), estas interacciones presentan valores de distancia de enlace de 2.967, 2.980 y 2.987 Å [C5-H5 \cdots Cl4, C14-H14 \cdots Cl4, C8-H8B \cdots Cl1]. En el arreglo cristalino también fue posible identificar una interacción Cl $\cdots\pi$ (C-Cl $\cdots\pi$) entre el átomo de cloro Cl1 y el sistema aromático C9-C14. La distancia Cl-Cg es de 3.666(3), esta interacción genera un arreglo lineal a lo largo del eje *a* (**Figura 25**). Otra interacción que se observa en este compuesto es el enlace de hidrógeno C18-H18 \cdots S1 con una distancia de 2.884 Å generando arreglos en forma de cadena (**Figura 26**).

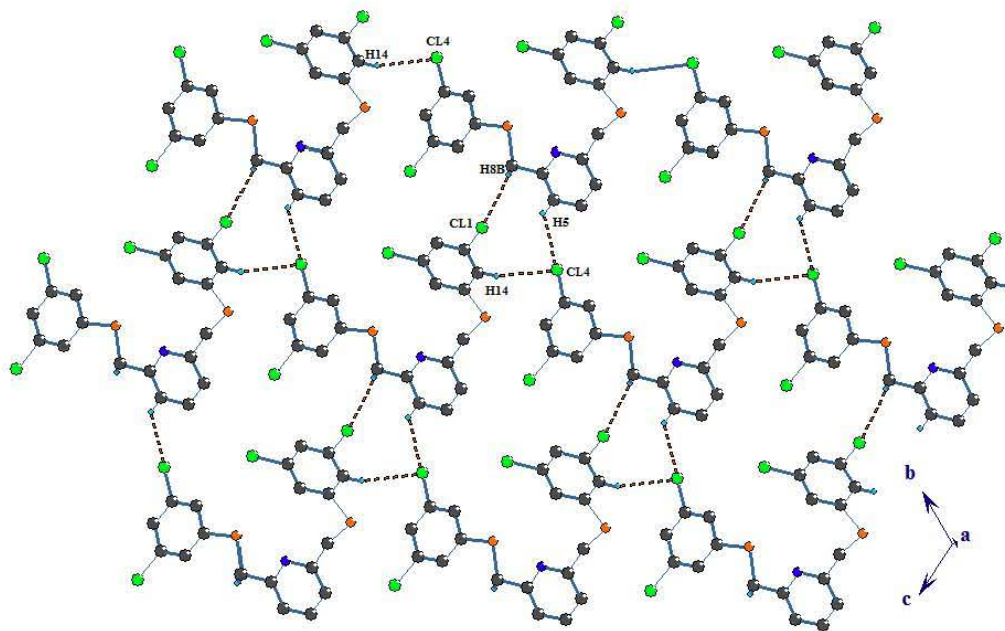


Figura 24. Interacciones de enlace de hidrógeno débiles C5-H5···Cl4, C14-H14···Cl4 y C8-H8B···Cl1 generando arreglo paralelo al plano bc en el ligante 10.

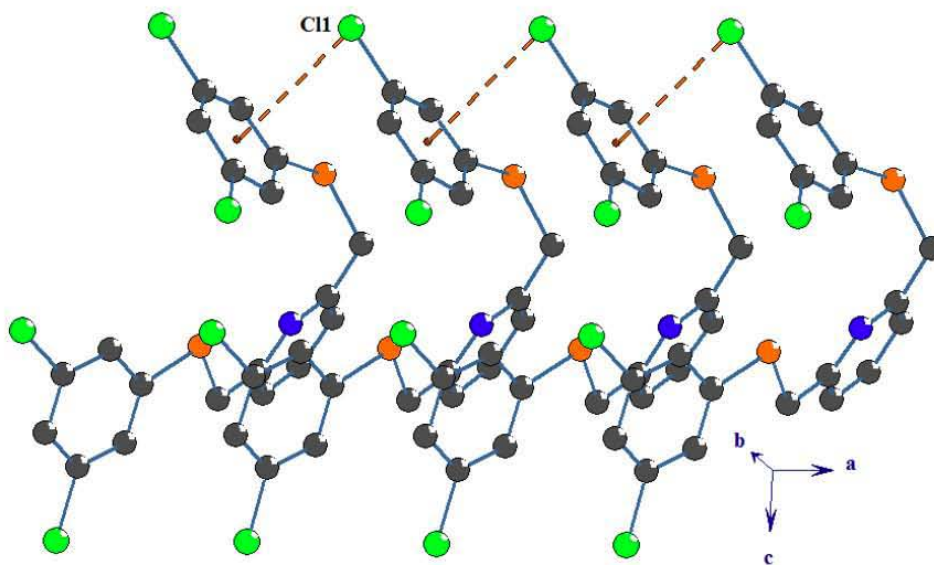


Figura 25. Representación de la interacción Cl··· π (C-Cl1··· π) en el ligante 10.

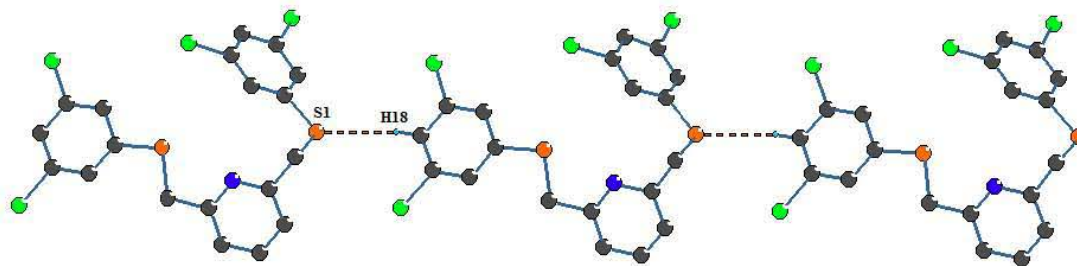


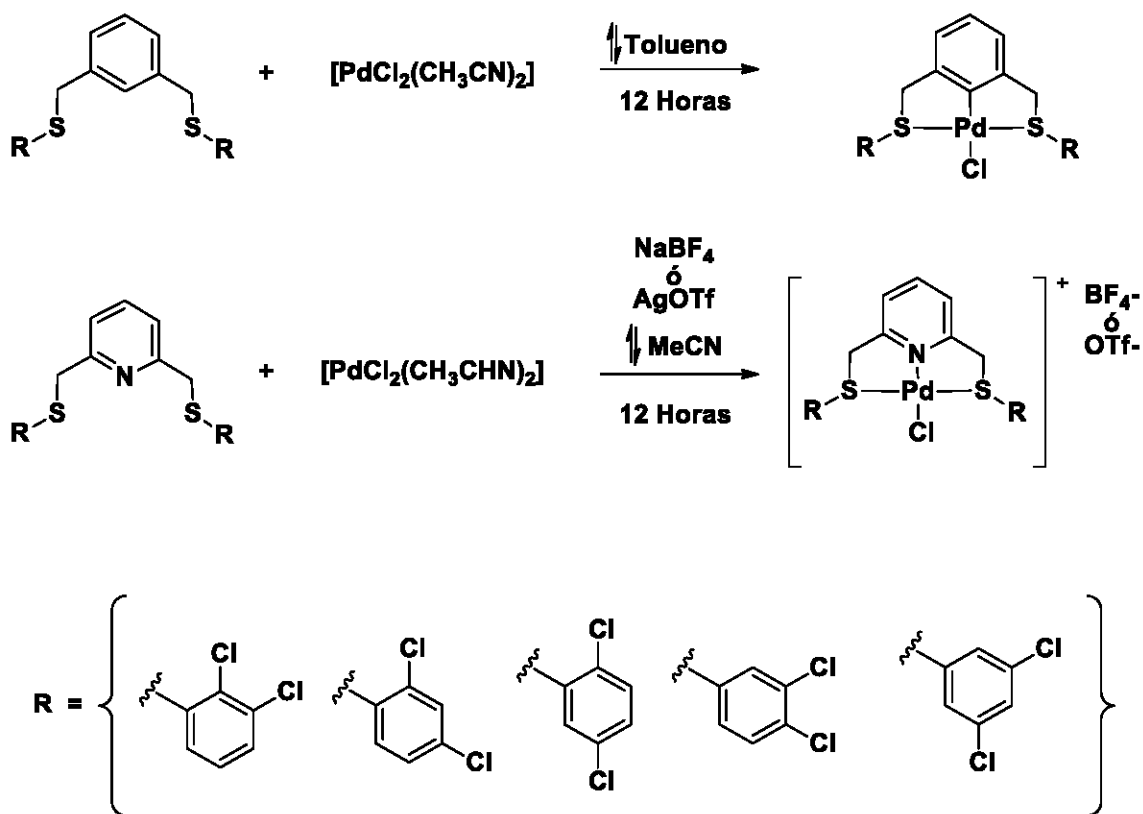
Figura 26. Representación de la interacción C18-H18...S1 en el ligante **10**.

A través de la difracción de rayos X de monocristal fue posible corroborar inequívocamente la estructura molecular de los ligantes sintetizados de cuyo arreglo cristalino podemos observar que se estabiliza por interacciones aromáticas de lo tipo apilamiento π - π , C-H... π y Cl... π . Los enlaces de hidrógeno resultan fundamentales para que se den estos arreglo así encontramos enlaces de hidrógeno de C-H...Cl, C-H...N y C-H...S y en estos sistemas se pudo observar que algunos compuestos presentaron interacciones halógeno-halógeno.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS

Síntesis de los complejos SCS- Pd(II) y SNS- Pd(II)

La síntesis de los complejos SCS-Pd(II) se llevó a cabo mediante la reacción de los ligantes correspondientes **1-5** con $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en tolueno. Mientras que los complejos SNS-Pd(II) se obtienen al tratar los respectivos ligantes **6-10** con $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en acetonitrilo y es necesario agregar NaBF_4 o AgOTf para sustituir al cloruro como contra-ion y dar lugar al correspondiente complejo iónico.

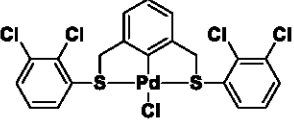
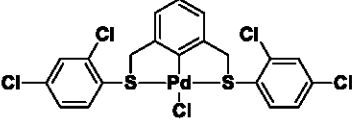
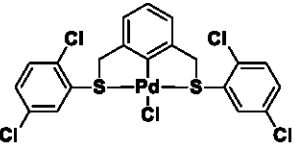
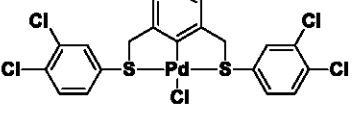
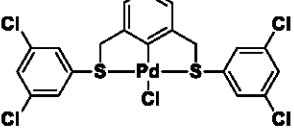


Siguiendo las metodologías descritas se obtuvo una serie de 10 complejos tipo pinza derivados del paladio, 5 del tipo SNS-Pd(II) y 5 del tipo SCS-Pd(II).

Rendimiento, punto de fusión y análisis elemental.

Los 10 complejos de paladio obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas de espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, y para aquellos que se obtuvieron cristales adecuados, difracción de rayos X de monocristal.

Tabla 9. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos SCS-Pd(II) **1a - 5a**.

Complejo	Rendimiento (%)**	p.f. (°C)	Análisis elemental (%)		
			C (39.96%)*	H (2.18%)*	S (10.67%)*
	48	228	39.68	2.65	10.53
	60	236	39.82	1.97	10.39
	54	230	40.21	2.37	10.94
	55	278	39.98	2.13	10.71
	64	295	40.07	2.56	10.44

**Con base en su respectivo ligante, *Corresponde al valor calculado

Tabla 10. Rendimientos y puntos de fusión de los compuestos SNS-Pd(II) **6a** - **10a**.

Complejo	Rendimiento. (%)**	p.d. (°C)	Análisis Elemental (%)			
			N (2.32%)*	C (37.84%)*	H (2.17%)*	S (10.63%)*
	54	234	2.67	38.16	2.09	10.71
	47	252	2.13	37.91	1.97	11.02
	57	272	2.48	37.74	2.45	10.55
	63	246	1.98	38.02	2.38	10.92
	60	264	2.46	37.69	2.26	10.38

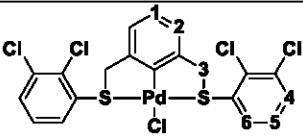
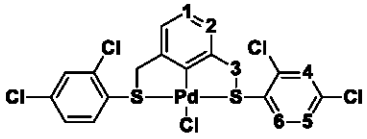
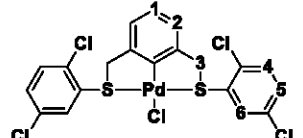
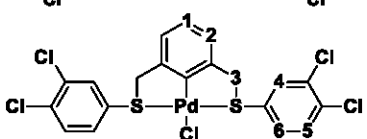
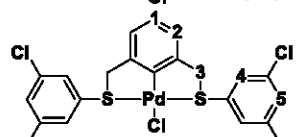
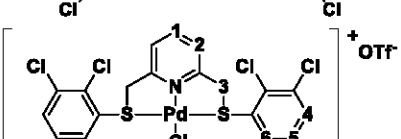
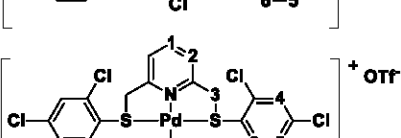
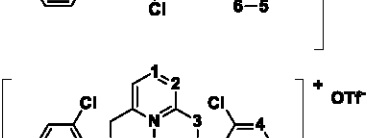
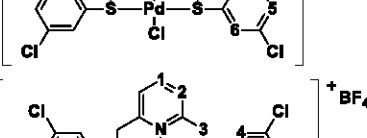
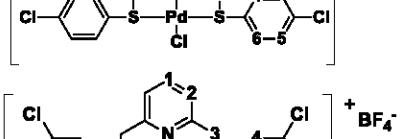
**Con base en su respectivo ligante, *Corresponde al valor calculado

En las reacciones efectuadas no se espera la formación de subproductos metalados, sin embargo en ninguna de ellas se supera el 65% de rendimiento, lo que se atribuye a diferentes causas. Por ejemplo, que la conversión no se lleva a cabo en su totalidad pues al seguir la reacción por TLC incluso después de completar el tiempo de reacción hay remanentes de las materias primas de la reacción. Otro factor importante es el control de la temperatura debido a que si el reflujo es muy intenso el precursor de paladio se descompone en *negro de paladio* provocando disminución en el rendimiento de reacción.

Por otra parte es interesante mencionar que los complejos son estables en temperaturas superiores a los 200°C. Lo cual concuerda con lo reportado para los sistemas tipo pinza, cabe destacar que se esperaba una tendencia similar a la de los ligantes, es decir, mayores temperaturas para la serie de piridina (**6a - 10a**) que para sus análogos derivados de xileno (**1a - 5a**). Debido a que los compuestos **1a - 5a** son neutros mientras que los **6a - 10a** son iónicos. Sin embargo, dicha tendencia no se observa para todos los compuestos pero si es posible notar que en la serie de xileno todos los compuestos funden mientras que para la serie de piridina los compuestos se descomponen.

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .

Tabla 11. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H (δ en ppm) de los complejos **1a** al **10a**.

Complejo	Asignación de núcleos de hidrógeno en la molécula					
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
	7.84	7.02	4.33	8.25	7.40	7.36
	8.40	6.96	4.21	7.70	7.52	7.32
	7.40	7.16	4.30	7.23	7.21	7.31
	7.76	7.05	4.27	7.54	7.51	7.32
	7.90	7.04	4.33	7.26	7.35	-----
	7.80	7.26	4.75	7.53	7.40	7.50
	7.70	7.30	4.39	7.61	7.55	7.37
	8.20	7.20	4.44	7.62	7.43	7.71
	8.21	7.64	4.37	7.92	7.86	7.77
	8.21	7.42	4.41	7.77	8.05	-----

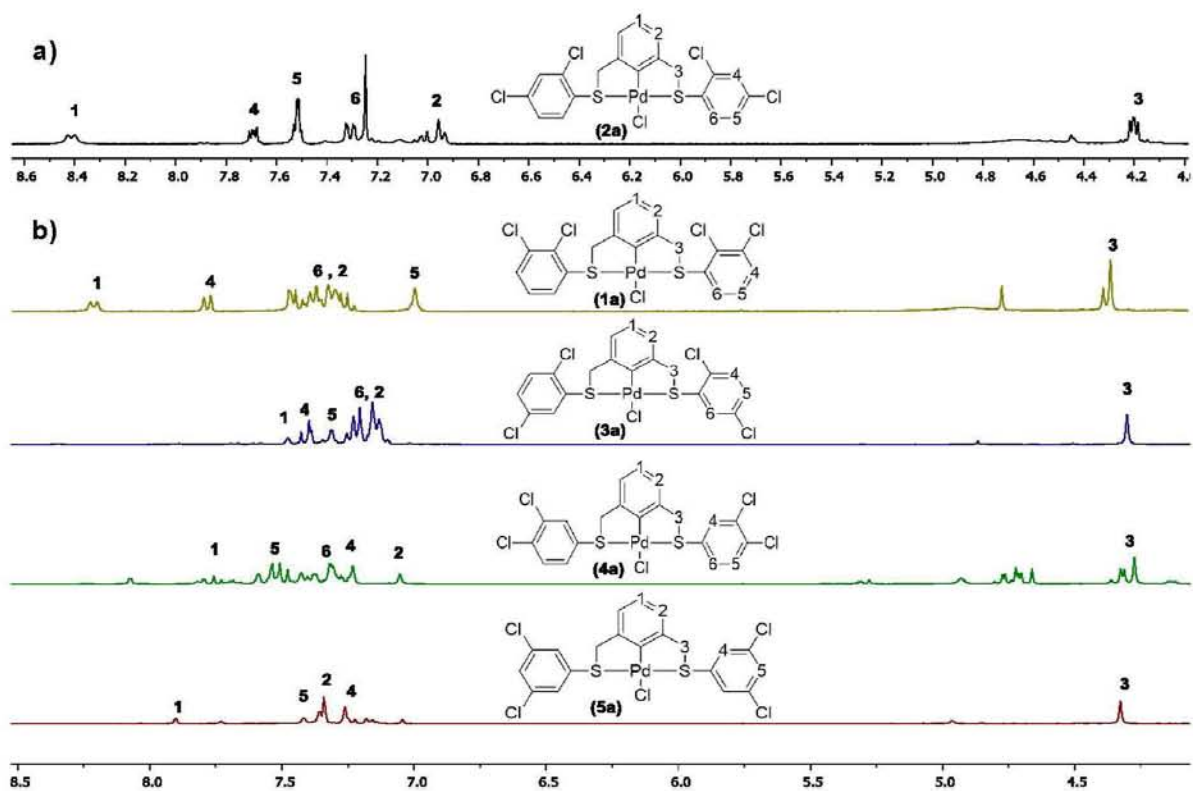


Figura 27.-a) Fragmento del espectro de RMN de ^1H del complejo **2a** (CDCl_3 , 300 MHz, t.a.) **b)** Comparación de espectros de RMN ^1H de los complejos **1a**, **3a**, **4a** y **5a** (DMSO-d_6 , 300MHz, t.a.).

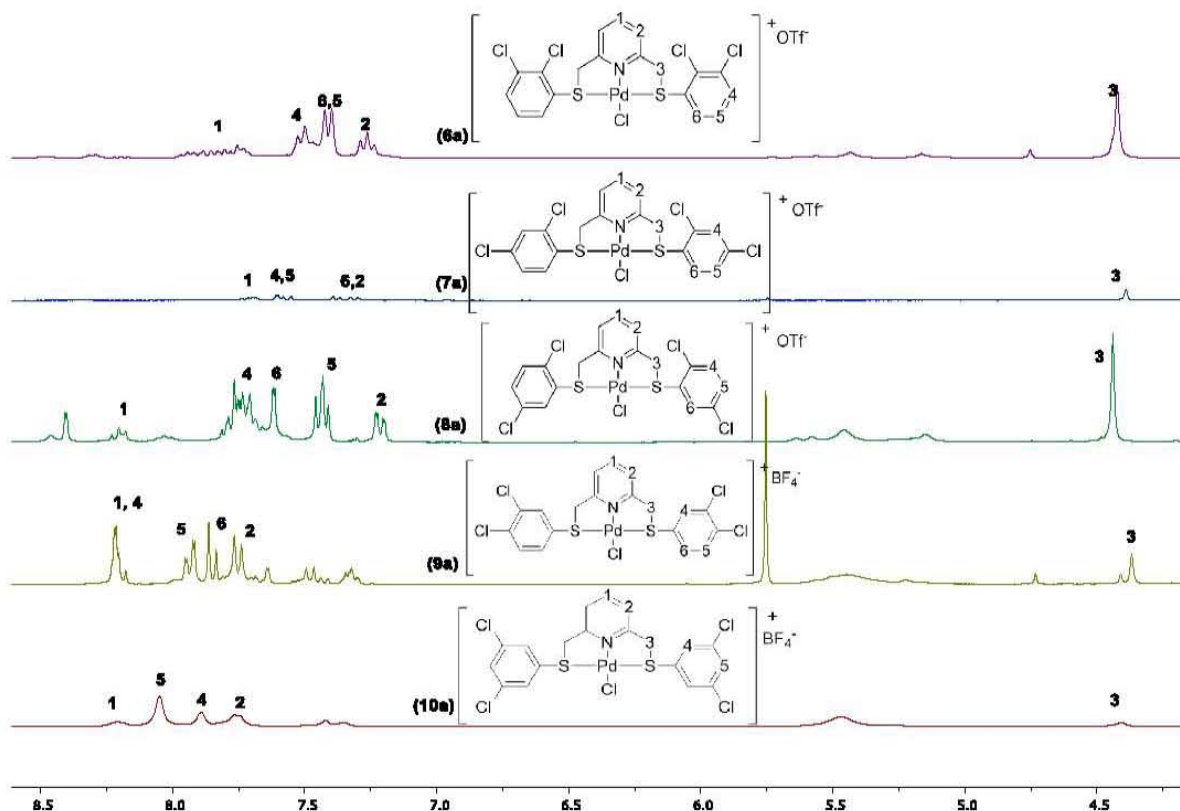


Figura 28. Comparación de espectros de RMN de ^1H de los complejos **6a** al **10a**, (DMSO- d_6 , 300MHz, t.a.).

Los resultados que se obtienen para los complejos **1a** - **10a** en RMN de ^1H son muy similares a los observados para sus ligantes precursores. Pues a pesar de que el desplazamiento químico δ de algunas señales se ve directamente afectado por la presencia de un centro metálico, no hay un cambio radical en las generalidades del espectro. Es decir, la aparición de una señal única entre δ 4.75 y 4.21 ppm y un conjunto de señales que van de δ 8.40 a 6.96 ppm correspondiente a los hidrógenos aromáticos.

Sin embargo, resulta notable que la gran mayoría de las señales en la zona de δ 8.5 a 7.0 ppm se encuentran hacia frecuencias mayores comparadas con las señales de su ligante precursor, lo cual es el primer indicio de que efectivamente el ligante se ha coordinado al metal.

A su vez, una diferencia destacable para los compuestos derivados de xileno con respecto a sus ligantes precursores SCS es la no aparición de la señal debida al hidrógeno del carbono ipso alfa a ambos sustituyentes del anillo bencénico central, pues este núcleo desaparece en los complejos al generarse el enlace C-Pd.

Cabe mencionar que debido a la baja solubilidad de los complejos el análisis por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se vio dificultado de forma tal que sólo se presentan los resultados obtenidos para la RMN de ^1H para todos los complejos y de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los complejos SNS-Pd(II).

Resonancia magnética nuclear de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$

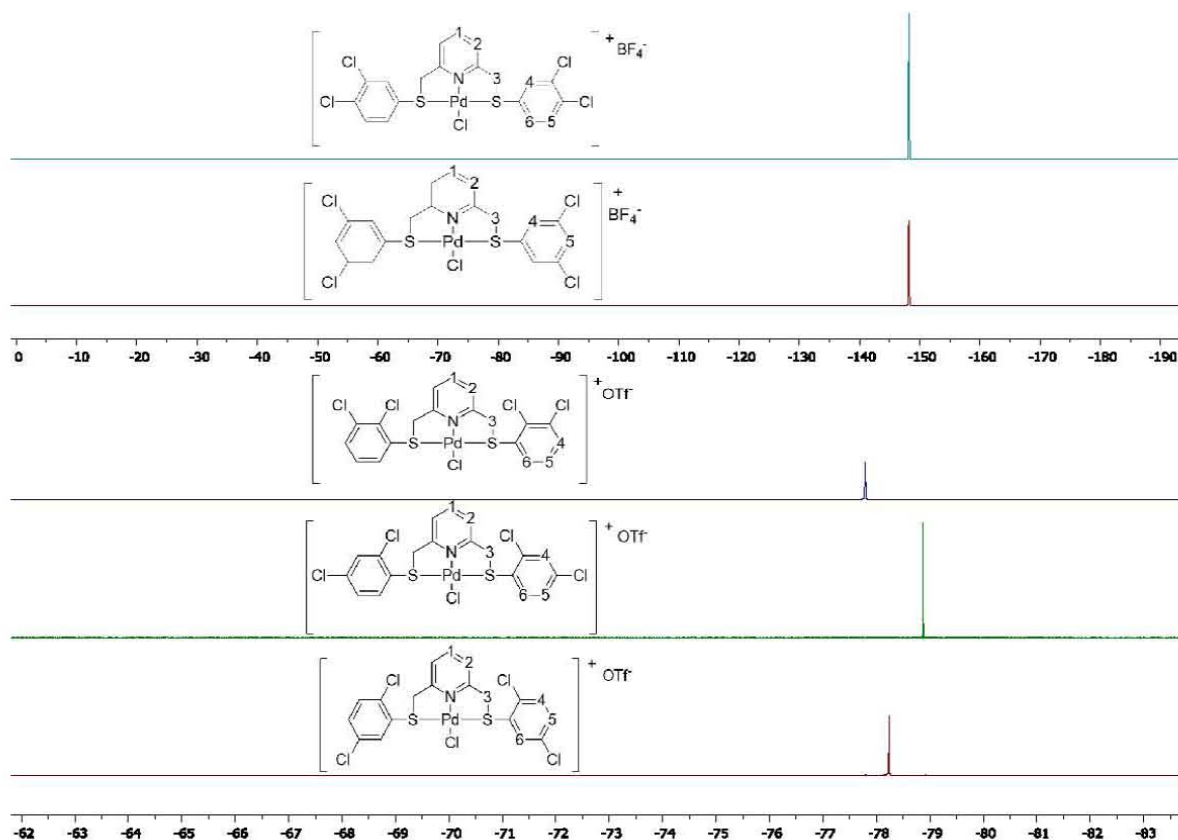


Figura 29. Comparación de espectros de RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 282 MHz, t.a.) de los ligantes 6 - 10.

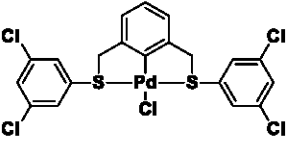
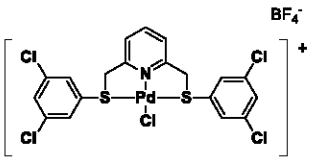
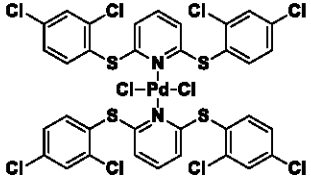
La técnica de RMN de ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ se empleó únicamente con los complejos derivados de piridina ya que al ser iónicos y con la finalidad de estabilizarlos, se les intercambiaron el ion cloruro por un contraión más voluminoso como BF_4^- u OTf^- .

La inclusión de estos aniones voluminosos trajo consigo la posibilidad de determinar si el intercambio de contraión se había llevado a cabo al contener átomos de flúor en su estructura. Para los complejos 6a - 8a se utilizó el anión OTf^- que presenta una señal simple en aproximadamente δ -78.5 ppm, mientras que para los complejos 9a y 10a al anión BF_4^- genera una señal simple en δ -148.5 ppm.

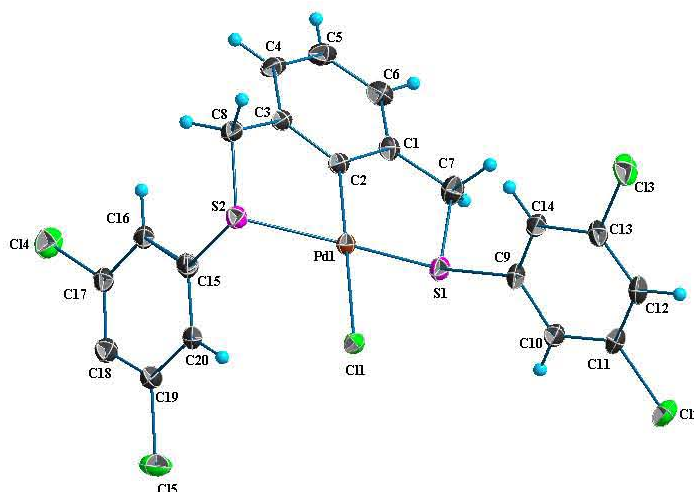
Difracción de rayos X de los complejos 5a y 10a

De los compuestos metalados **5a**, **10a** y **7b** se obtuvieron cristales adecuados para realizar su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos de estos compuestos se encuentran resumidos en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Datos cristalográficos de los compuestos **5a**, **10a** y **7b**.

			
	5a	10a	7b
Formula Química	C ₂₀ H ₁₃ Cl ₅ Pd S ₂	C ₁₉ H ₁₃ Cl ₅ N Pd S ₂ , B F ₄	C ₃₈ H ₂₆ Cl ₁₀ N ₂ Pd S ₄
PM (g/mol)	601.07	689.88	1099.75
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P21/c	C2/c
Temperatura (K)	298	298	298
a (Å)	7.5514(1)	19.5658(14)	8.8079(11)
b (Å)	7.9418(1)	15.2450(11)	14.7464(18)
c (Å)	18.0375(3)	8.2703(6)	32.417(4)
α (°)	92.1192(11)	90	90
β (°)	101.5529(11)	90.578(2)	91.134(3)
γ (°)	91.7533(13)	90	90
V (Å ³)	1058.30(3)	2466.7(3)	4209.7(9)
Z	2	4	4
Dcalc (Mg/m ³)	1.887	1.858	1.735
μ(mm ⁻¹)	1.711	1.504	1.308
F(000)	592	1352	2192
Tamaño de cristal (mm)	0.04 x 0.15 x 0.28	0.08 x 0.08 x 0.18	0.06 x 0.18 x 0.22
θ min, max (°)	1.2, 27.5	2.1, 27.1	2.5, 27.1
Reflexiones colectadas	10880	16211	20515
Reflexiones independientes (Rint)	4865, 0.030	5451, 0.048	4634, 0.109
R[F ² > 2σ ² (F ²)], wR(F ²), S	0.0421, 0.1198, 1.08	0.0543, 0.1248, 1.04	0.0582, 0.1023, 1.02
No. de reflexiones	4865	5451	4634
No. de parámetros	400	373	251
Δ>max, Δ<min (e Å ⁻³)	-0.56, 1.55	-0.70, 0.56	-0.55, 0.42

El compuesto **5a** cristalizó como un compuesto neutro en un sistema triclinico (P-1) con una molécula del complejo en la unidad asimétrica y dos por celda unitaria (Tabla 12). El compuesto presenta desorden en tres posiciones [0.399(3)/0.399(3)/0.204(3)] en el sistema 3,5-diclorofenilo (C15-C20). El átomo de paladio es tetracoordinado con una geometría cuadrada ligeramente distorsionada en donde la esfera de coordinación contiene al átomo de carbono C2, dos átomos de azufre de los grupos tiol y un átomo de cloro. El ligante está actúa como tridentado quelatando al ion Pd a través de los átomos C1, S1 y S2 formando dos anillos de cinco miembros. Los anillos quelato presentan un ángulo de 84.6 y 85.6 para S1PdC2 y S2PdC2, respectivamente (Figura 30).



Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Pd1 - Cl1	2.4239(11)	Cl1 - Pd1 - S1	95.90(4)
Pd1 - S1	2.2738(12)	Cl1 - Pd1 - S2	93.99(4)
Pd1 - S2	2.3160(12)	S1 - Pd1 - C2	84.65(13)
Pd1 - C2	1.978(4)	S2 - Pd1 - C2	85.57(12)

Figura 30. Estructura molecular del compuesto **5a**, las elipsoides son presentadas al 30%. El desorden fue omitido para una mejor representación.

En el arreglo cristalino de **5a** se observan interacciones π - π entre los sistemas 3,5-diclorofenilos para generar un arreglo en forma de cadena de zig-zag (**Figura 31**), las distancias entre centroides son de 3.483(4) y 3.925(4) para las interacciones π [C15-C20]- π [C15-C20] y π [C9-C14]- π [C9-C14] , respectivamente.

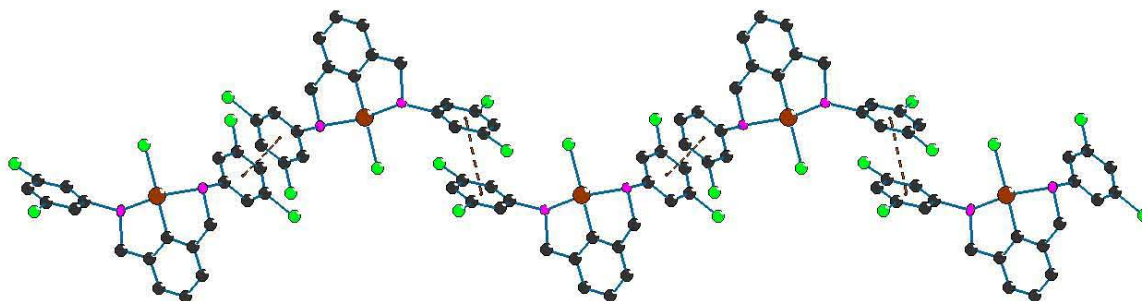


Figura 31. Interacciones π - π entre los sistemas 3,5-diclorofenilos de **5a**.

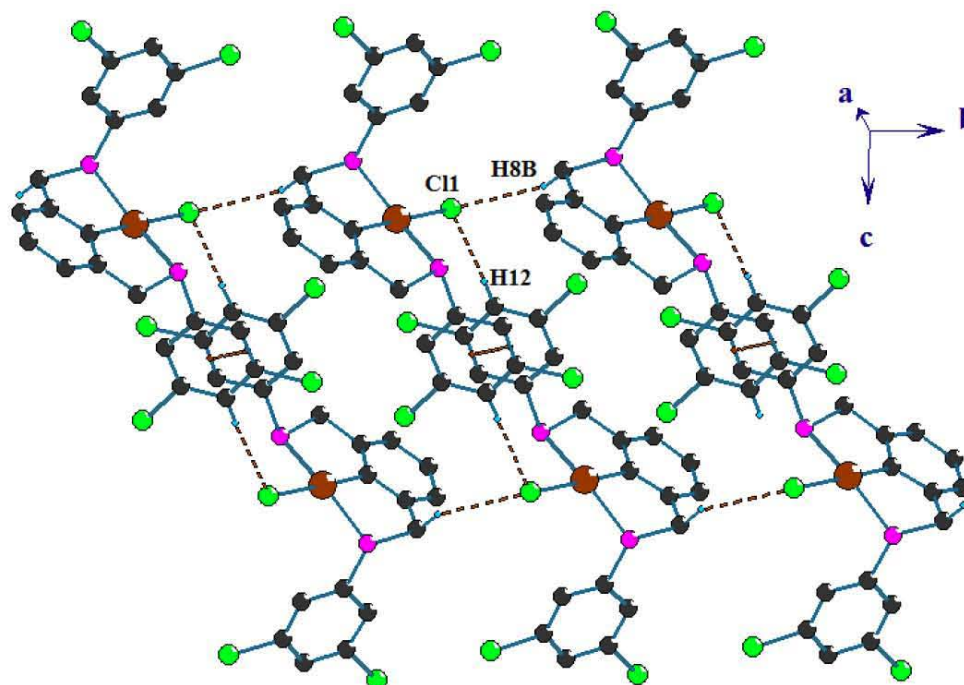


Figura 32. Interacciones de enlace de hidrógeno del átomo de cloro Cl1 en **5a**.

El átomo de cloro Cl1 enlazado al átomo de paladio presenta dos interacciones de enlace de hidrógeno débiles C-H...Cl, éstas interacciones se extienden a lo largo del eje *b* formando un arreglo lineal (**Figura 32**), las interacciones son C8-H8B...Cl1 y C12-H12...Cl1 con distancias de enlace de 2.85 y 2.79Å, respectivamente. El arreglo se ve complementado por interacciones π - π entre los anillos C9-C14.

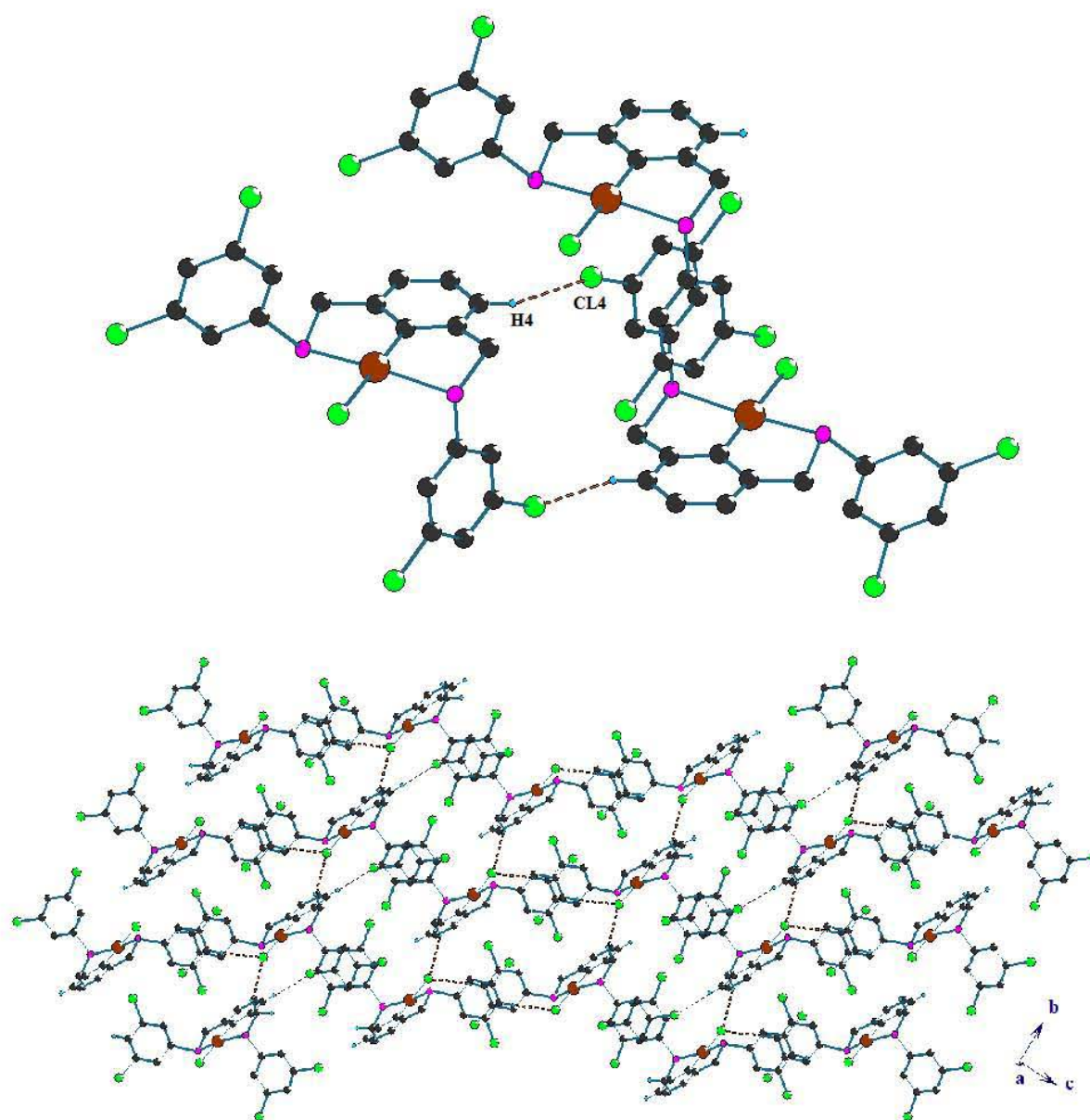
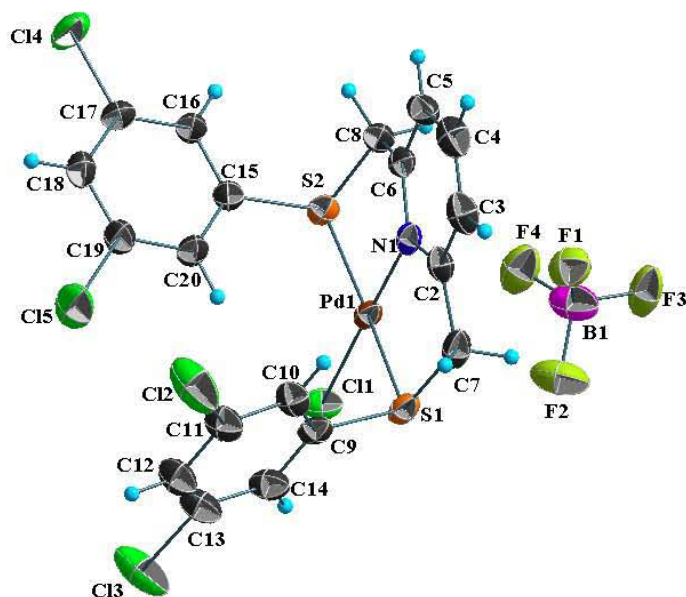


Figura 33. Representación de la interacción C4-H4...Cl4 y arreglo bidimensional generado por las interacciones C-H...Cl.

Dentro de las interacciones C-H \cdots Cl también se encuentran las formadas con los átomos de cloro en los grupos 3,5-diclorofelino. Así se encontró que la interacción C4-H4 \cdots Cl4 que da lugar a la formación de macrociclos de 18 miembros. Al combinarse las interacciones C-H \cdots Cl se forma un arreglo en 2D paralelo al plano *bc* (**Figura 33**)



		Distancias (Å)			Ángulos (°)
Pd1	- Cl1	2.2870(17)	Cl1	- Pd1 - S1	91.62(6)
Pd1	- S1	2.2796(15)	Cl1	- Pd1 - S2	94.88(6)
Pd1	- S2	2.2978(14)	S1	- Pd1 - N1	86.93(13)
Pd1	- N1	2.003(4)	S2	- Pd1 - N1	86.55(13)

Figura 34. Estructura molecular del compuesto tipo pinza **10a**, las elipsoides se presentan al 30%. Se presentan también las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del átomo de paladio.

La estructura del compuesto **10a** se caracteriza por ser de tipo pinza con paladio como centro metálico, este compuesto es iónico con [BF₄] como anión (**Figura 34**). El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico (P21/c) con un catión y un anión en la unidad asimétrica y cuatro unidades en la celda unitaria.

El átomo de paladio presenta una geometría de cuadrado ligeramente distorsionado con la esfera de coordinación compuesta por un átomo de nitrógeno (N1), dos átomos de azufre (S1, S2) y un átomo de cloro (Cl1). El ligante actúa como tridentado formando dos anillos de cinco miembros al coordinarse al paladio, estos anillos presentan ángulos de 86.5 y 86.9° [S2Pd1N1, S1Pd1N1]

De manera contraria al compuesto **5a**, el complejo **10a** no presenta interacciones π - π , por lo que la red cristalina está estabilizada por interacciones débiles como C-H \cdots Cl y Cl \cdots Cl. El átomo de cloro Cl1 coordinado al átomo de paladio, presenta la interacción C10-H10 \cdots Cl1 con una distancia de interacción de 3.005 Å. También se observa la interacción Cl2 \cdots Cl5 con una distancia de enlace de 3.568 Å. Ambas interacciones al combinarse generan un arreglo lineal que se extiende a lo largo del eje c, este arreglo se presenta en la **Figura 35**.

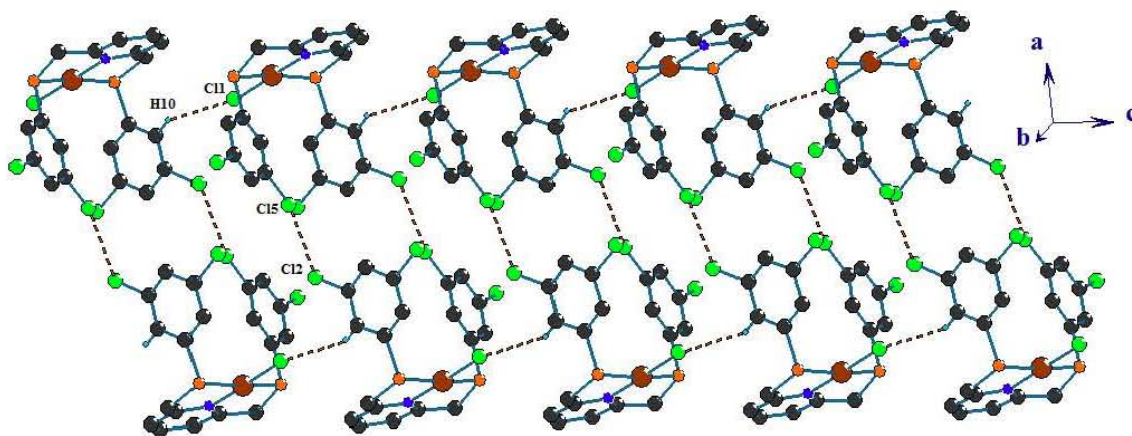


Figura 35. Arreglo generado por las interacciones C10-H10 \cdots Cl1 y Cl2 \cdots Cl5 en **10a**. Los átomos de hidrógeno que no intervienen en la interacción se omiten por claridad.

El anión $[\text{BF}_4]$ interactúa con el catión a través de contactos $\text{C-H}\cdots\text{F}$, dentro de ellos se identificaron los enlaces de hidrógeno $\text{C5-H5}\cdots\text{F3}$, $\text{C8-H8A}\cdots\text{F3}$ y $\text{C8-H8B}\cdots\text{F3}$. Las interacciones $\text{C5-H5}\cdots\text{F3}$, C8-H8B dan lugar a un ciclo de seis miembros mientras que las interacciones $\text{C8-H8A}\cdots\text{F3}$ y $\text{C8-H8B}\cdots\text{F3}$ forman un ciclo de cuatro miembros (**Figura 36**).

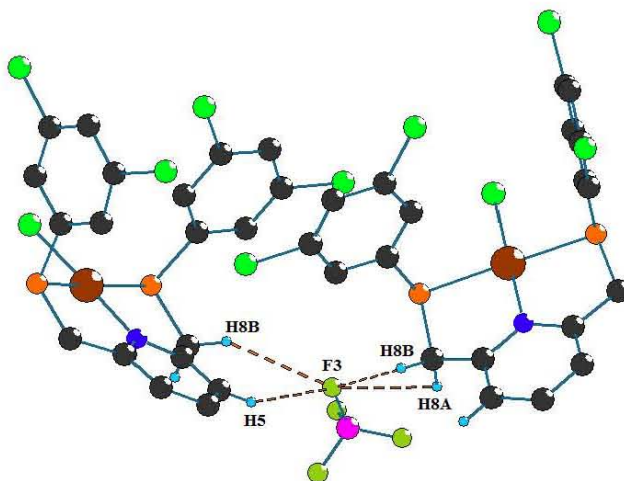
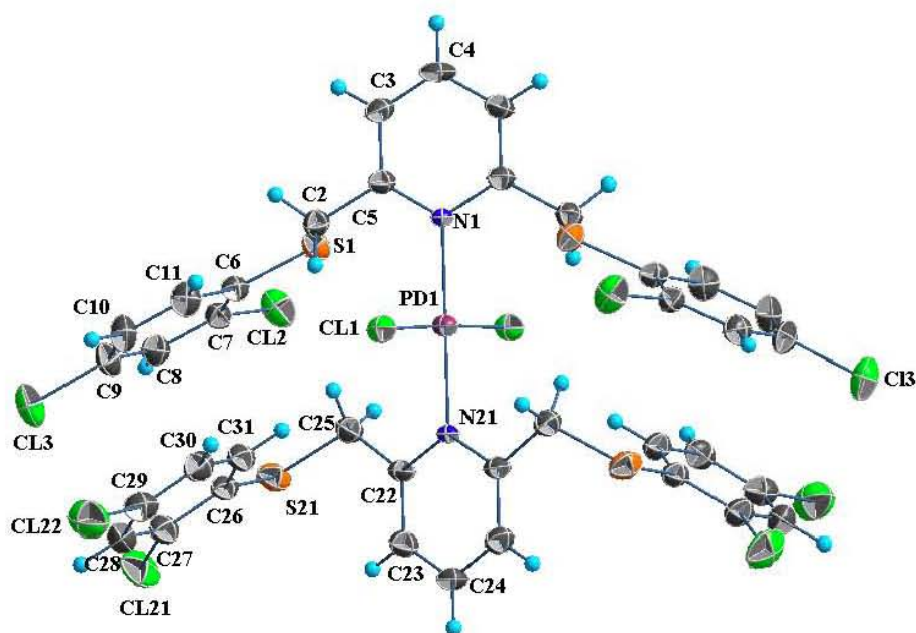


Figura 36. Interacciones del $[\text{BF}_4]$ con el catión a través de interacciones $\text{C-H}\cdots\text{F}$ en **10a**.

Estructura de rayos X del compuesto **7b**

El compuesto **7b** se obtiene un compuesto de coordinación neutro que cristalizó en un sistema monoclinico ($C2/c$) con la mitad de la molécula por unidad asimétrica, el resto de la molécula es generado por aplicación de un plano de reflexión. El complejo presenta al átomo de paladio con una geometría de coordinación de cuadrado ligeramente distorsionado. La esfera de coordinación está compuesta por dos átomos de cloro en posición *trans* y dos átomos de nitrógeno. La estructura molecular y los datos seleccionados de distancias y ángulos de enlace se presentan en la **Figura 37**.



		Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Pd1	- Cl1	2.2947(13)	Cl1 - Pd1 - N1	91.23(4)	
Pd1	- Cl1	2.2947(13)	Cl1 - Pd1 - N21	88.77(4)	
Pd1	- N21	2.041(6)	Cl1 - Pd1 - N1	91.23(4)	
Pd1	- N1	2.058(6)	Cl1 - Pd1 - N21	88.77(4)	

Figura 37. Estructura molecular del compuesto **7b**, las elipsoides se presentan al 30%. Se presentan también las distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación del átomo de paladio.

La red cristalina de **7b** está estabilizada por la presencia de interacciones débiles de enlace de hidrógeno C-H \cdots Cl y C-H \cdots π , y contactos Cl \cdots Cl. Las interacciones C4-H4 \cdots Cl1 y C30-H30 \cdots Cl2 forman arreglos lineales en dirección del eje *b*, la representación de este arreglo se presenta en la **Figura 38**. La interacción Cl1 \cdots Cl2 presenta una distancia de 3.30 Å, esta interacción da lugar a formar arreglos lineales paralelos al eje *a* (**Figura 39**).

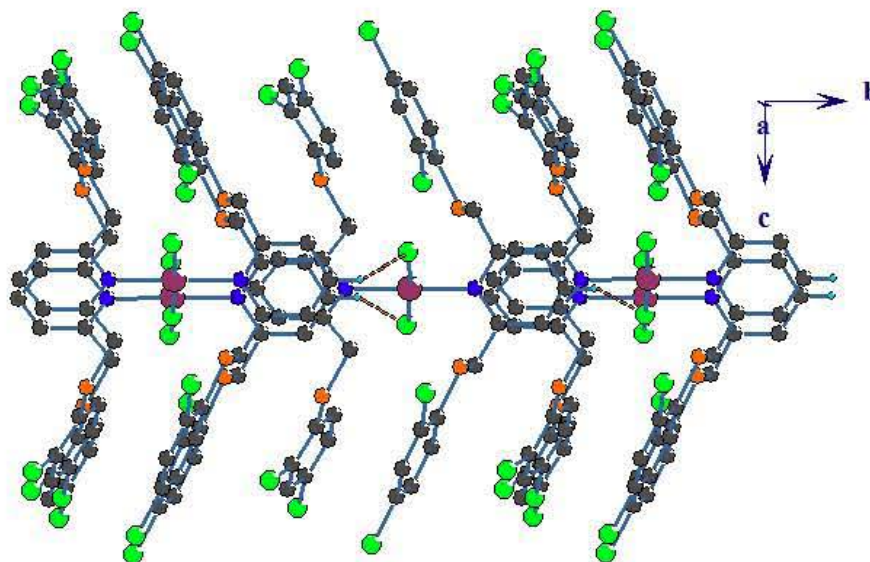


Figura 38. Representación del arreglo lineal generado por C-H \cdots Cl en **7b**.

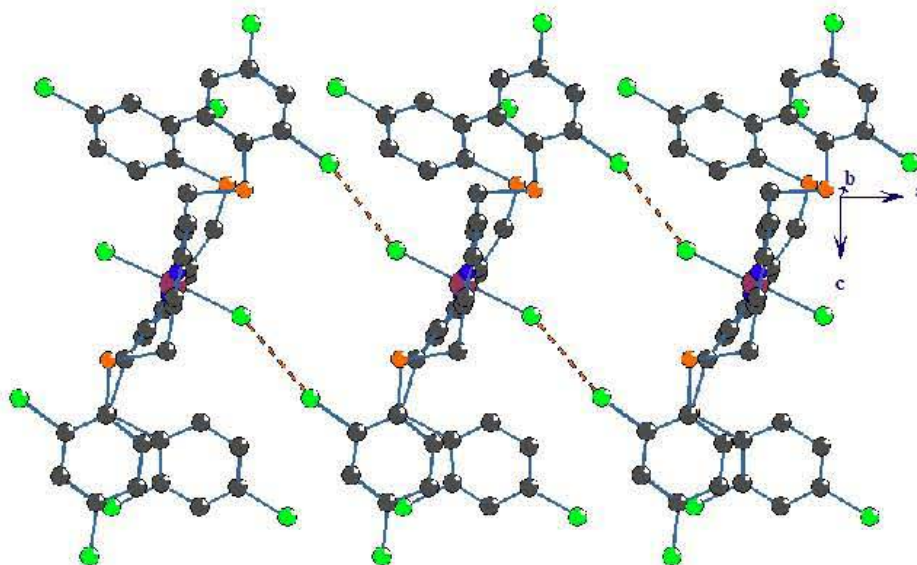


Figura 39. Representaciones de las interacciones Cl \cdots Cl en **7b**.

Cabe mencionar que, en un tratamiento inicial de los ligantes **6-10** en ausencia de un contraión voluminoso, como OTf o BF₄⁻, se obtuvo de manera sorpresiva el compuesto **7b**, el cual prefiere adoptar una coordinación monodentada frente a una tridentada, lo cual indica que la disponibilidad del par electrónico del azufre es baja por lo que la formación del quelato se ve menos favorecida, además de que las interacciones π-π de los anillos aromáticos laterales estabilizan la estructura ML₂Cl₂, frente a la formación de la pinza.

EVALUACIÓN CATALÍTICA

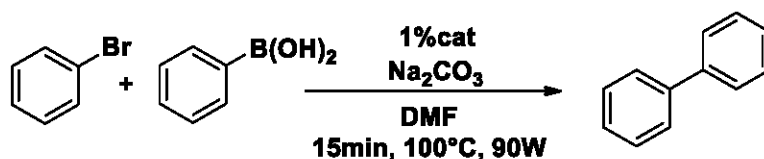
Una vez obtenidos y caracterizados los complejos **1a-10a**, se sometieron a una evaluación catalítica en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura.

Se efectuaron una serie de pruebas preliminares para determinar los mejores catalizadores que, una vez seleccionados, fueron evaluados en reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura utilizando una serie de 11 bromobencenos *para*-sustituídos y microondas como fuente de energía.

Pruebas preliminares

Inicialmente se efectuaron las pruebas pertinentes para identificar al mejor catalizador de cada serie, modificando los diversos factores que afectan a la reacción tales como el disolvente, el tiempo, la temperatura de reacción, la potencia del microondas y la carga de catalizador.

Se utilizó como base de evaluación la siguiente reacción:



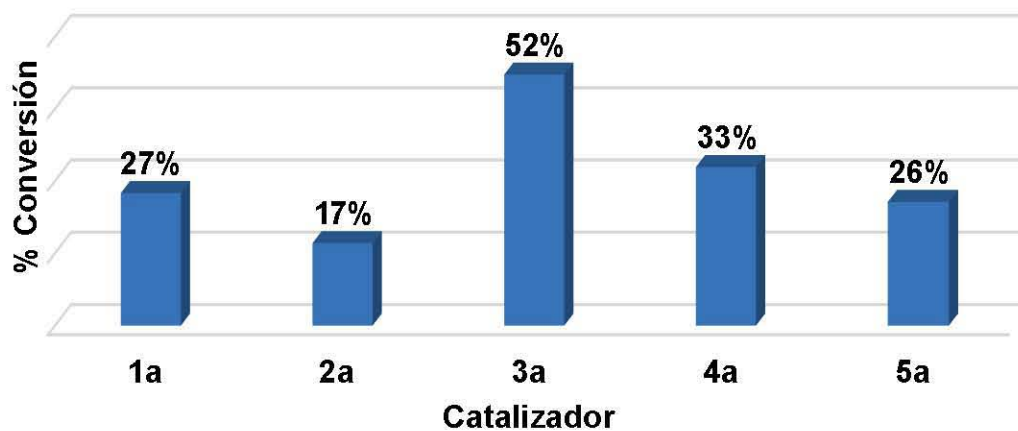
A partir de las condiciones señaladas se efectuaron las modificaciones pertinentes hasta optimizar las condiciones de reacción, a continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una de las pruebas.

Evaluaciones preliminares de la serie de compuestos SCS-Pd(II)

Tabla 13. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SCS-Pd(II) bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF, 1%cat.

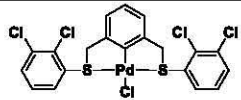

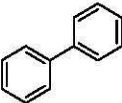
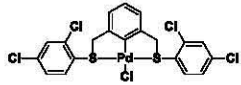

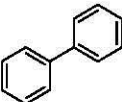
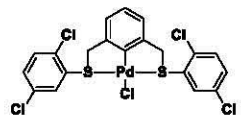

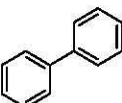
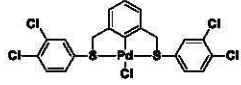

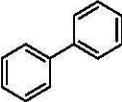
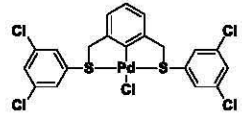

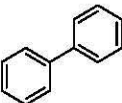
	Catalizador	Sustrato	Producto	% Conversión*
1a				27%
2a				17%
3a				52%
4a				33%
5a				26%

*Con base al bromobenceno residual.

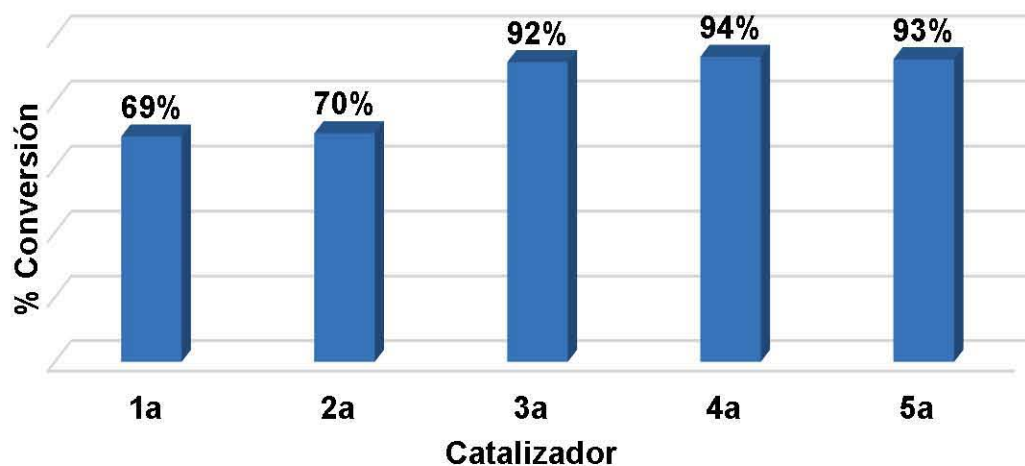


Gráfica 1. Representación de los datos contenidos en la **Tabla 13**

Tabla 14. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SCS-Pd(II) bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF/H₂O 1:1, 1%cat.

	Catalizador	Sustrato	Producto	% Conversión*
1a				69%
2a				70%
3a				92%
4a				94%
5a				93%

*Con base al bromobenceno residual.

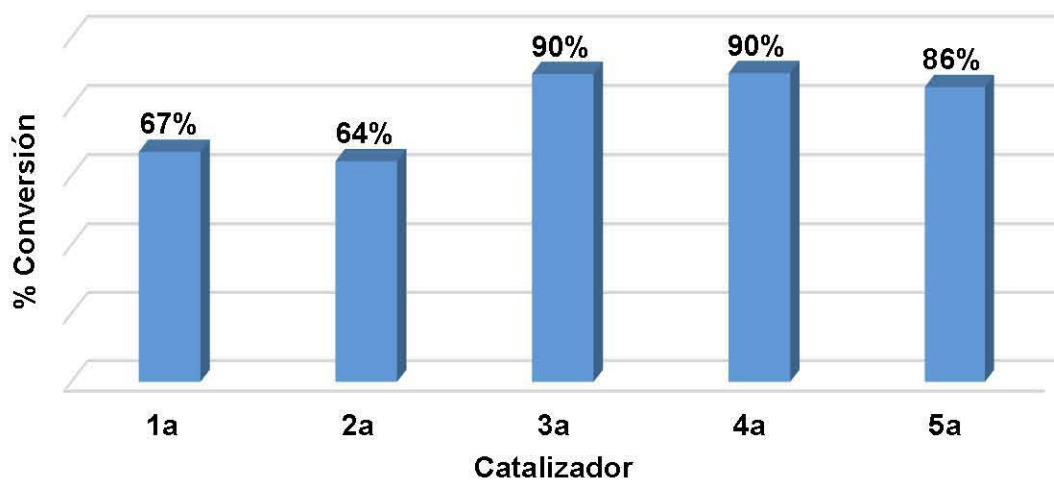


Gráfica 2. Representación de los datos contenidos en la **Tabla 14**

Tabla 15. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SCS-Pd(II) bajo las condiciones: **5 minutos**, 100°C, 90W, DMF/H₂O 1:1, 1%cat.

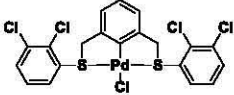

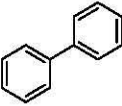
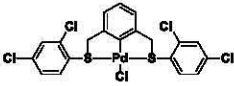

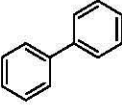
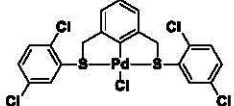

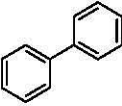
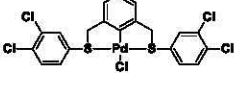

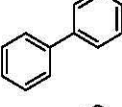
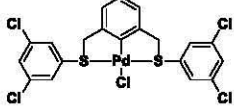

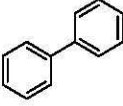
	Catalizador	Sustrato	Producto	% Conversión*
1a				67%
2a				64%
3a				90%
4a				90%
5a				86%

*Con base al bromobenceno residual.

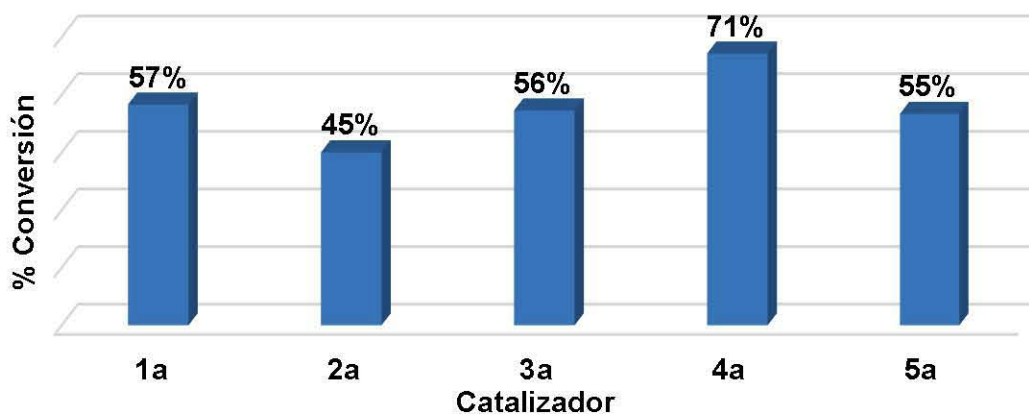


Gráfica 3. Representación de los datos contenidos en la **Tabla 15**

Tabla 16. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SCS-Pd(II) bajo las condiciones: 5 minutos, 100°C, 90W, DMF/H₂O 1:1, 0.1% cat.

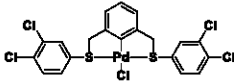

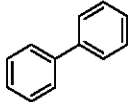
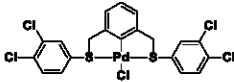

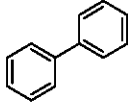
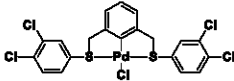

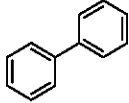
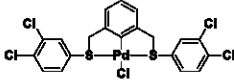

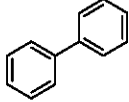
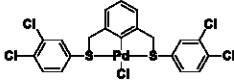

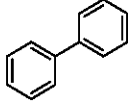
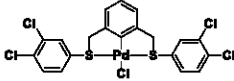

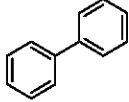
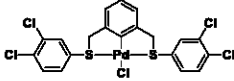

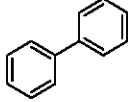
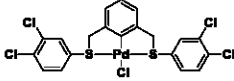

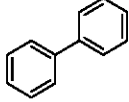
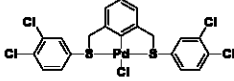

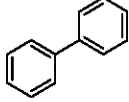
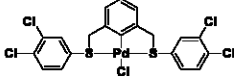

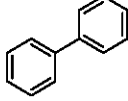
	Catalizador	Sustrato	Producto	% Conversión*
1a				57%
2a				45%
3a				56%
4a				71%
5a				55%

*Con base al bromobenceno residual.

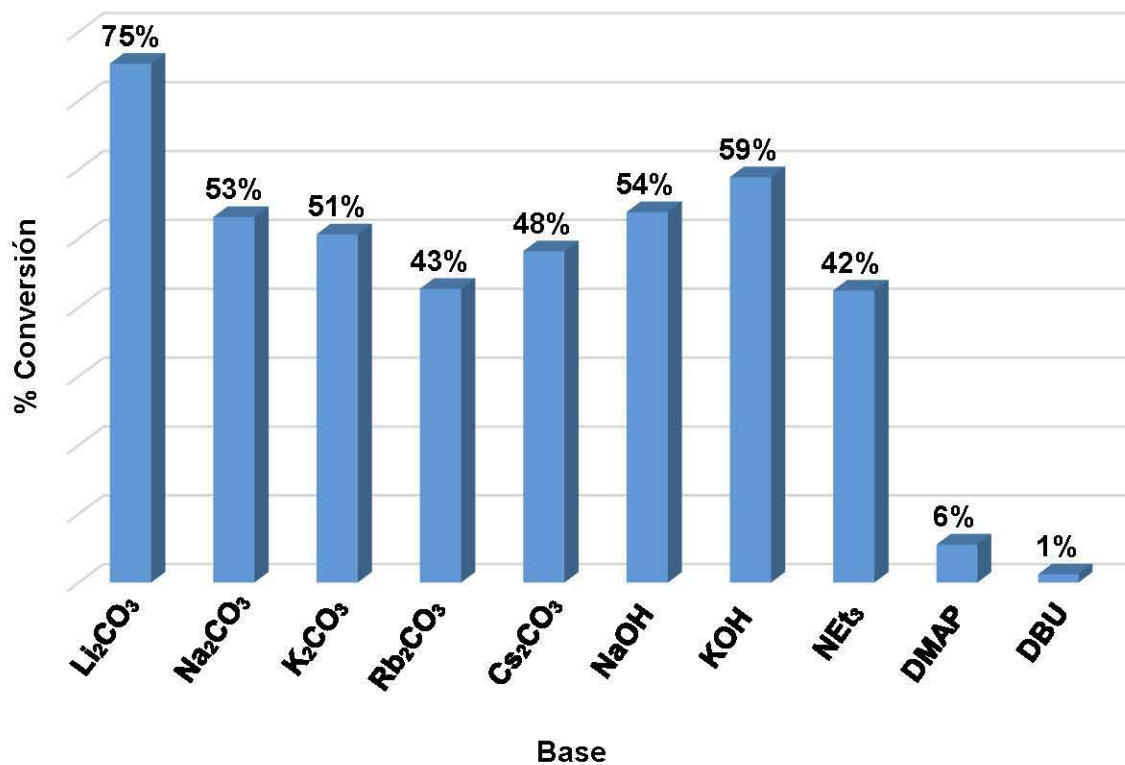


Gráfica 4. Representación de los datos contenidos en la **Tabla 16**

Tabla 17. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica del compuesto **4a** con una serie de bases bajo las condiciones: 5 minutos, 100°C, 90W, DMF/H₂O 1:1, 0.1% cat.

Base	Catalizador	Sustrato	Producto	% Conversión*
a) Li ₂ CO ₃				75%
b) Na ₂ CO ₃				53%
c) K ₂ CO ₃				51%
d) Rb ₂ CO ₃				43%
e) Cs ₂ CO ₃				48%
f) NaOH				54%
g) KOH				59%
h) NEt ₃				42%
i) DMAP				6%
j) DBU				1%

*Con base al bromobenceno residual.



Gráfica 5. Representación esquemática de la conversión con el catalizador empleado.

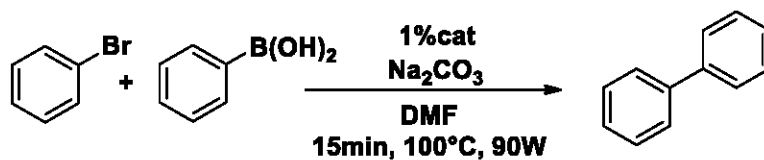
En los resultados de la evaluación inicial (**Tabla 13, Gráfica 1**) se distingue al compuesto **3a** como el mejor catalizador para las condiciones de reacción evaluadas, sin embargo se considera que el porcentaje de conversión puede mejorarse. Por lo que se modifica el medio de reacción a una mezcla DMF/H₂O 1:1 pues ha mostrado ser, en estudios previos similares efectuados por el grupo de investigación, un sistema eficaz para las reacciones de acoplamiento C-C del tipo Suzuki-Miyaura.

De acuerdo a lo esperado, la modificación del medio aumenta en gran medida el porcentaje de conversión para todos los catalizadores evaluados (**Tabla 14, Gráfica 2**) Dado que se requiere identificar al mejor de ellos, se reduce el tiempo de reacción esperando poder observar un catalizador que destaque sobre los demás. Sin embargo, aún con la reducción del tiempo de reacción, no hay una diferencia considerable para el grado de conversión observado (**Tabla 15, Gráfica 3**). De tal manera que se reduce la carga de catalizador del 1% al 0.1%, lo cual permite identificar al complejo **4a** como el mejor catalizador de la serie SCS-Pd(II), al mostrar el mayor grado de conversión de toda la serie (**Tabla 16, Gráfica 4**).

Una vez elegido el catalizador idóneo y las condiciones de tiempo de reacción, medio de reacción y carga de catalizador, se evalúan una serie de bases, tanto orgánicas como inorgánicas, para determinar con cuál de ellas se llevará a cabo la evaluación de la serie de bromobenzenos *para* sustituidos. Con base en los resultados observados en la **Tabla 17** y en la **Gráfica 5**. se elige al Li₂CO₃ al presentar el mayor grado de conversión de la serie de bases.

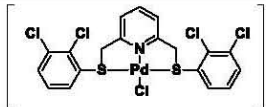

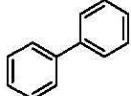
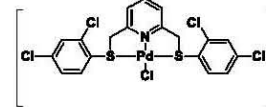

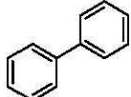
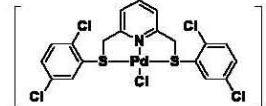

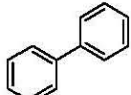
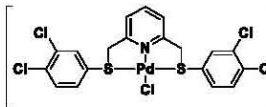

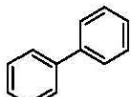
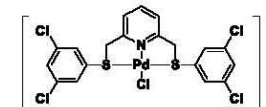

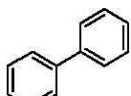
Evaluaciones preliminares de la serie de compuestos SNS-Pd(II)

La evaluación catalítica de los compuestos SNS Pd(II), de manera similar a la realizada para los compuestos SCS Pd(II), utiliza como reacción de partida:

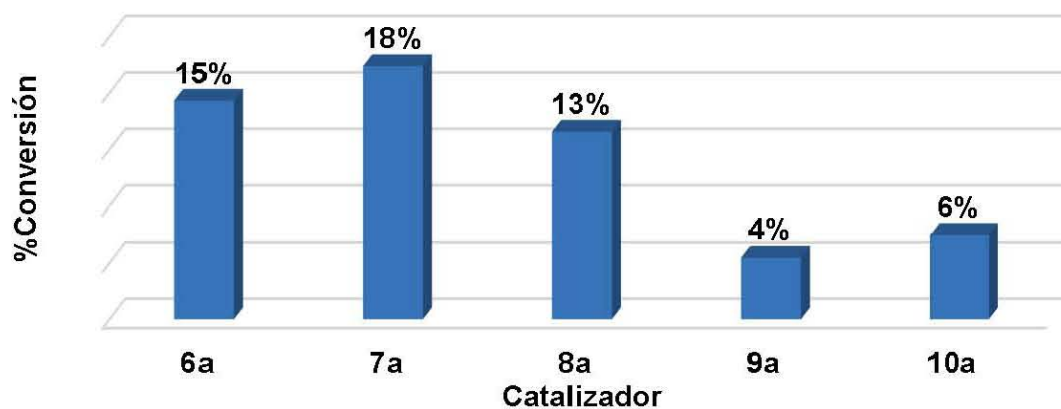


Y conforme a los resultados que se obtuvieron, se efectuaron las modificaciones pertinentes hasta optimizar las condiciones de reacción, a continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una de las pruebas.

Tabla 18. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SNS-Pd(II) bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF, 1%cat.

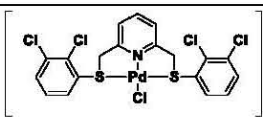

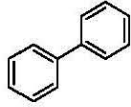
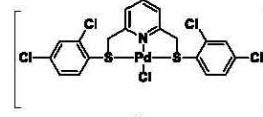

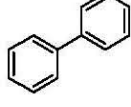
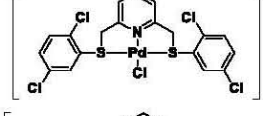

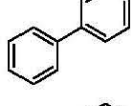
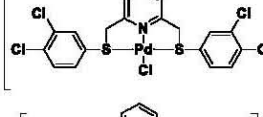

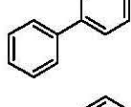
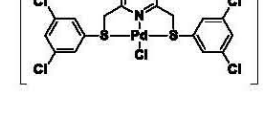

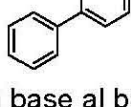
	Catalizador	Sustrato	Producto	%Conversión*
6a				15%
7a				18%
8a				13%
9a				4%
10a				6%

*Con base al bromobenceno residual.

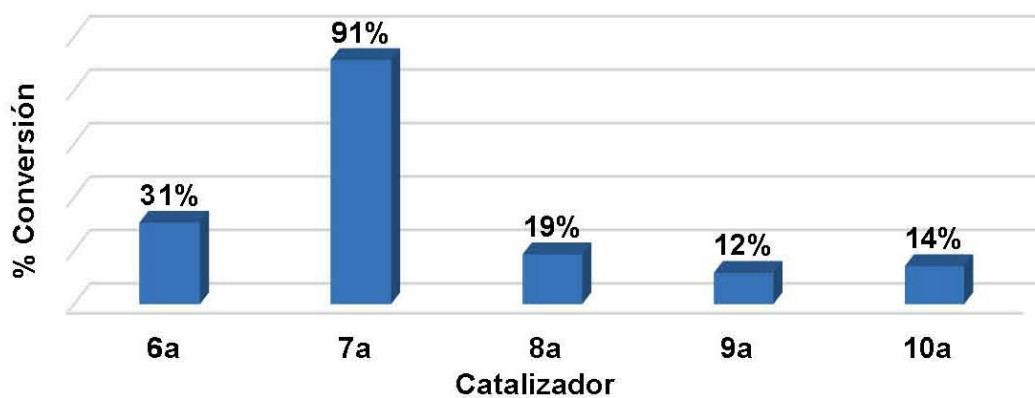


Gráfica 6. Representación de los datos contenidos en la **Tabla 18**

Tabla 19. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los compuestos SNS-Pd(II) bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF/H₂O 1:1, 1%cat.

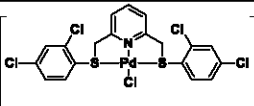

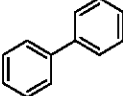
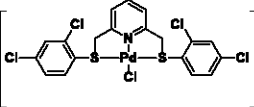

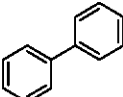
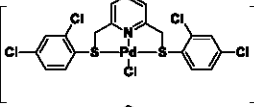

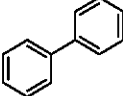
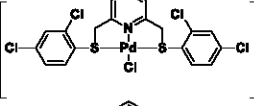

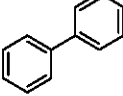
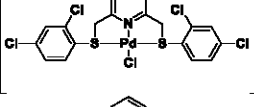

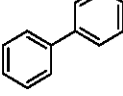
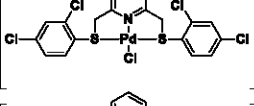

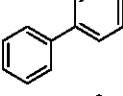
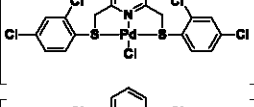

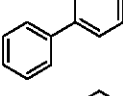
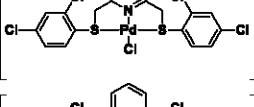

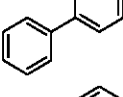
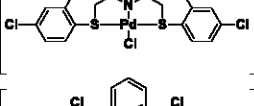

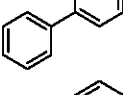
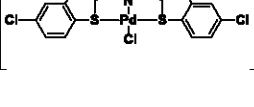

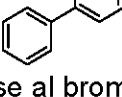
	Catalizador	Sustrato	Producto	% Conversión*
6a	 + OTf			31%
7a	 + OTf			91%
8a	 + OTf			19%
9a	 + BF ₄ ⁻			12%
10a	 + BF ₄ ⁻			14%

*Con base al bromobenceno residual.

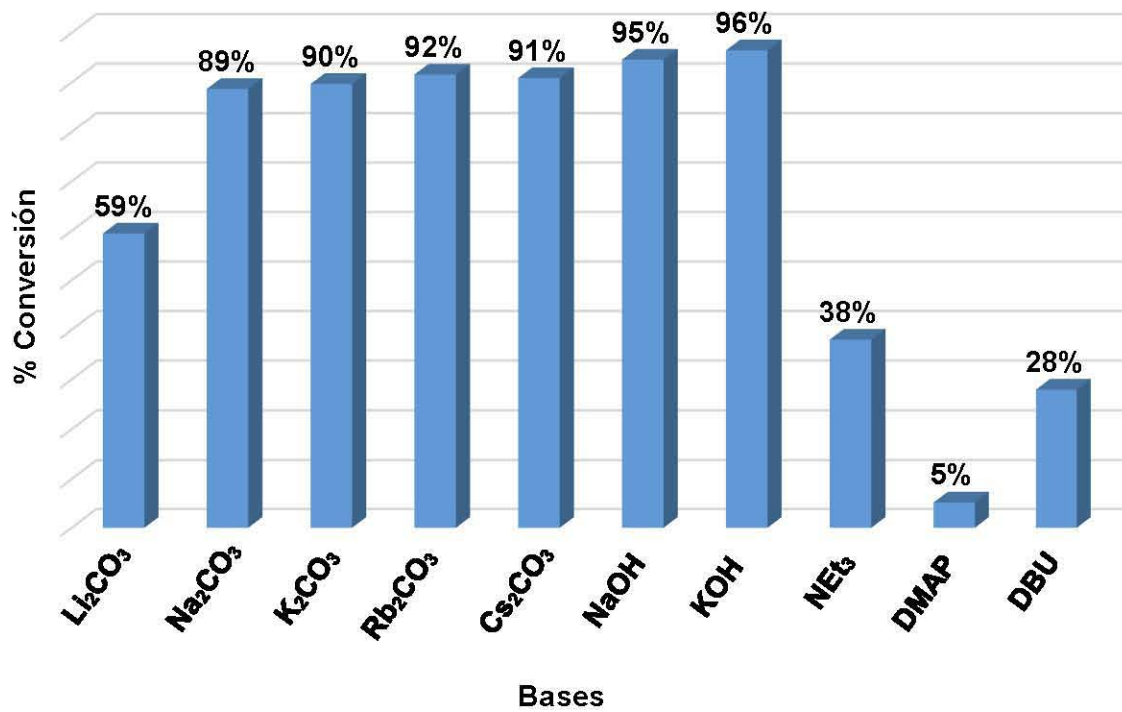


Gráfica 7. Representación de los datos contenidos en la **Tabla 19**

Tabla 20. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica del compuesto **7a** con una serie de bases bajo las condiciones: 15 minutos, 100°C, 90W, DMF/H₂O 1:1, 1% cat.

	Base	Catalizador	Sustrato	Producto	% Conversión*
a)	Li ₂ CO ₃	 + OTf			59%
b)	Na ₂ CO ₃	 + OTf			89%
c)	K ₂ CO ₃	 + OTf			90%
d)	Rb ₂ CO ₃	 + OTf			92%
e)	Cs ₂ CO ₃	 + OTf			91%
f)	NaOH	 + OTf			95%
g)	KOH	 + OTf			96%
h)	NEt ₃	 + OTf			38%
i)	DMAP	 + OTf			5%
j)	DBU	 + OTf			28%

*Con base al bromobenceno residual.



Gráfica 8. Representación esquemática de la conversión con el catalizador empleado.

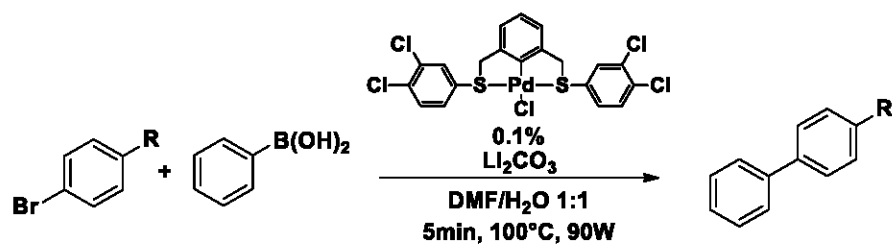
Los resultados de la evaluación inicial para la serie de catalizadores SNS-Pd(II) muestran un porcentaje de conversión bajo en todos los casos (**Tabla 18, Gráfica 6**) por lo que, de la misma manera que se hizo en la evaluación de la serie de complejos SCS-Pd(II), se modifica el medio de reacción a una mezcla DMF/H₂O 1:1, observando resultados favorables pues el grado de conversión se incrementa en todos los casos (**Tabla 19, Gráfica 7**). Con estos resultados se identifica fácilmente que el catalizador idóneo de la serie SNS-Pd(II) es el compuesto **7a** al presentar superioridad frente a los demás complejos.

Una vez identificadas las condiciones de reacción, se evalúan una serie de bases tanto orgánicas como inorgánicas para seleccionar la que se utilizará en la evaluación de la serie de bromobencenos *para* sustituidos. De acuerdo a los resultados registrados en la **Tabla 20** y en la **Gráfica 8** se elige al KOH de entre las bases evaluadas.

Evaluación catalítica de la serie de bromobencenos *para* sustituidos

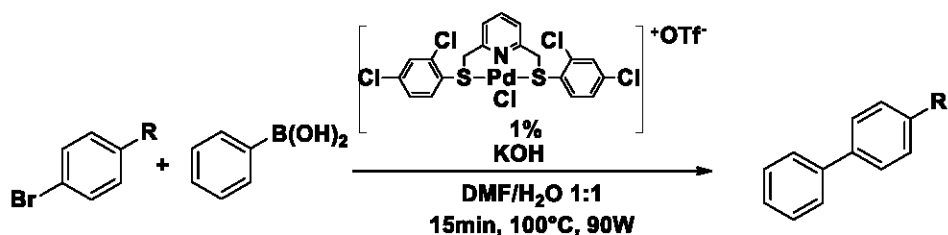
Con los datos obtenidos de las pruebas catalíticas preliminares, se identificaron las condiciones óptimas para efectuar la evaluación de una serie de bromobencenos *para* sustituidos en la reacción de acoplamiento C-C tipo Suzuki-Miyaura.

Para la serie de complejos SCS-Pd(II) se utilizan las condiciones presentadas en el **Esquema 10**.



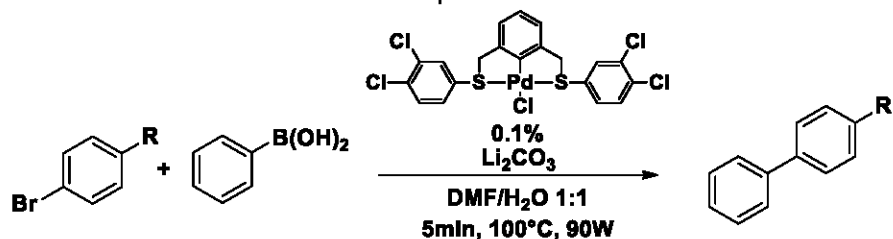
Esquema 10. Condiciones para la evaluación catalítica del compuesto **4a**.

Las condiciones establecidas para la evaluación catalítica de los complejos SNS-Pd(II) se muestra en el **Esquema 11**.



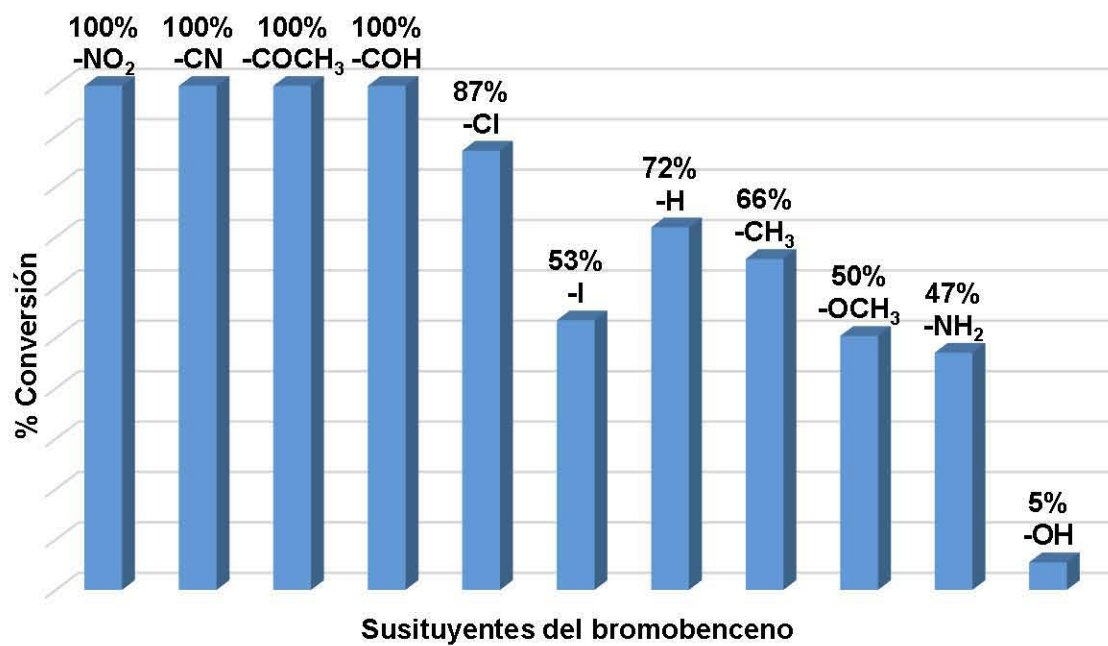
Esquema 11. Condiciones para la evaluación catalítica del compuesto **7a**.

Tabla 21. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica del compuesto **4a** con una serie de bromobencenos para sustituidos.



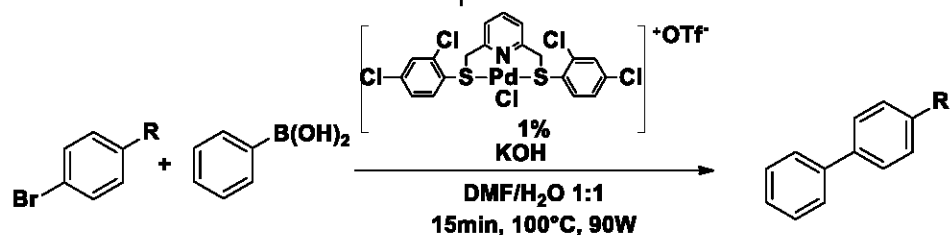
	<i>Sustrato</i>	<i>Producto</i>	<i>% Conversión*</i>	<i>TON</i> (ciclos)	<i>TOF</i> (Ciclos/h)
I			100%	1000	12000
II			100%	1000	12000
III			100%	1000	12000
IV			100%	1000	12000
V			87%	872	10458
VI			53%	535	6418
VII			72%	719	8632
VIII			66%	657	7880
IX			50%	504	6047
X			47%	471	5647
XI			5%	55	655

*Con base al correspondiente sustrato residual.



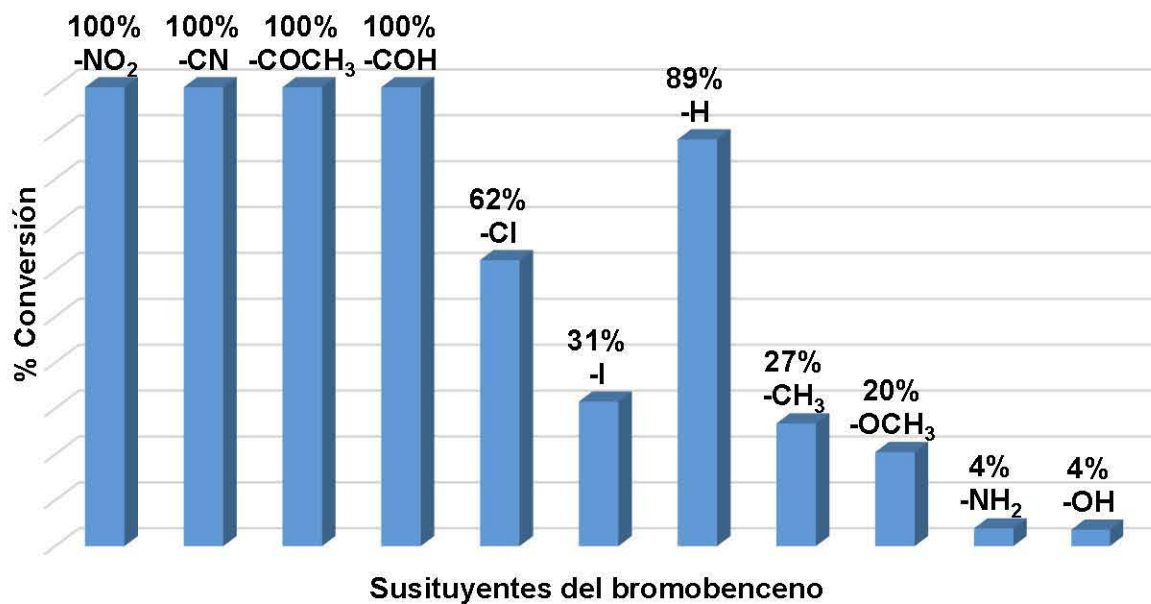
Gráfica 9. Representación esquemática de la conversión obtenida con el catalizador **4a** las condiciones de la **Figura 40**.

Tabla 22. Resultados obtenidos para la evaluación catalítica del compuesto **7a** con una serie de bromobencenos para sustituidos.



	<i>Sustrato</i>	<i>Producto</i>	<i>% Conversión*</i>	<i>TON</i> (ciclos)	<i>TOF</i> (Ciclos/h)
I			100%	100	400
II			100%	100	400
III			100%	100	400
IV			100%	100	400
V			62%	62	249
VI			31%	31	126
VII			89%	89	355
VIII			27%	27	107
IX			20%	20	82
X			4%	4	15
XI			4%	4	14

*Con base al correspondiente sustrato residual.



Gráfica 10. Representación esquemática de la conversión obtenida con el catalizador **7a** las condiciones de la **Figura 41**.

Los parámetros más importantes a evaluar en un catalizador son la actividad y la eficiencia, los cuales pueden describirse mediante el TON normalmente referido a moles de producto obtenido por mol de catalizador y el TOF que es el TON por unidad de tiempo. De forma tal que mientras mayores sean los valores de TON y de TOF la actividad y eficiencia del catalizador serán mayores.

La evaluación del catalizador **4a** mostré buenos valores de TON y TOF en todos los casos (**Tabla 21, Gráfica 9**). Mientras que para el catalizador **7a**, los valores de TON y TOF se consideran buenos para la conversión de los primeros ocho bromobencenos *para* sustituidos, sin embargo para los últimos tres el valor de ambos parámetros se encuentra por debajo de 100 (**Tabla 22, Gráfica 1**). Dicha disminución no se atribuye al catalizador sino a la naturaleza del sustrato.

Tanto para el catalizador **4a** como para el **7a**, es posible observar que el grado de conversión va disminuyendo, de manera general, conforme aumenta el carácter electrodonador del sustituyente, lo cual concuerda con lo esperado si se hace una analogía con el efecto que presentan los sustituyentes en posición *para* de acuerdo a la ecuación de Hammet (σ_x), la cual cuantifica la habilidad de un grupo funcional a afectar la distribución de la densidad electrónica de un grupo arilo.

De esta forma es posible identificar, no sólo que los catalizadores **4a** y **7a** son eficientes y con buena actividad bajo las condiciones en las que fue evaluado cada uno de ellos, sino que siguen las tendencias esperadas en la evaluación de los bromobencenos *para* sustituidos.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron una serie de 10 ligantes del tipo SCS y SNS. Del estudio de la reactividad de estos ligantes **1-10** frente a $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ se concluye que es posible la obtención de complejos tipo pinza de Pd(II) que presentan dos anillos quelato de 5 miembros con una geometría cuadrada alrededor del centro metálico y en donde los ligantes libres tienen un comportamiento tridentado, confiriendo a los complejos una robustez y estabilidad tal que permite su participación en reacciones de catálisis asistida por microondas

De la evaluación catalítica de los compuestos de Pd(II) en la reacción de acoplamiento cruzado C-C del tipo Suzuki-Miyaura, se concluye que los catalizadores derivados de xileno exhiben una actividad y eficacia mayores a los derivados de piridina, además de que las condiciones óptimas de reacción para los complejos derivados de xileno se alcanzan más fácilmente que para sus análogos de piridina.

Cabe mencionar que, de entre los compuestos de xileno, se destaca como el más eficiente y más activo de la serie al complejo **4a** siendo, por lo tanto, el mejor catalizador de los 10 estudiados.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Reactivos y disolventes.

La 2,6-bis(clorometil)piridina, el α,α' -dibromo-*m*-xileno, la serie de los 10 tiofenoles empleados así como los disolventes deuterados DMSO- d_6 y $CDCl_3$ fueron adquiridos comercialmente y pertenecen a la marca Sigma-Aldrich Chemical Co.

Todos los disolventes utilizados fueron adquiridos comercialmente, tolueno, THF, DMF, éter etílico y acetonitrilo de grado reactivo mientras que CH_2Cl_2 y la acetona utilizados fueron grado cromatográfico, todos ellos de la marca J.T. Baker. El THF fue sometido a un tratamiento de secado con sodio en una línea de nitrógeno utilizando benzofenona como indicador.

Instrumentos

Los análisis de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{19}F\{^1H\}$ fueron efectuados en un equipo Bruker Avance III 300 en disolventes deuterados.

El análisis por espectrometría de masas fue efectuado en un equipo MStation JMS-700 bajo la técnica DART (Análisis directo en tiempo real).

Los análisis cristalográficos se llevaron a cabo bajo la técnica de difracción de rayos X de monocristal en un equipo Bruker Smart Apex II equipado con radiación de Mo ($\lambda=0.7173\text{Å}$), detector bidimensional CCD y dispositivo de baja temperatura.

La evaluación catalítica se efectuó en un reactor emisor de microondas (μW) CEM Discover acoplado a un sistema robótico CEM Explorer.

El porcentaje de conversión durante la evaluación catalítica fue obtenido mediante el uso de un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N Network acoplado a un espectrómetro de masas Agilent Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector con una columna DB-IMS-30m, utilizando para todos los casos CH_2Cl_2 como disolvente de las muestras y una mezcla 1:1 acetona/ CH_2Cl_2 para los lavados de columna.

Procedimientos de síntesis

Síntesis de los ligantes SCS 1 - 5

En un matraz bola de 100 mL provisto con un agitador magnético, se colocan 200 mg (0.7576 mmol) de α,α' -dibromo-*m*-xileno y se agregan 25 mL de tolueno seco, se agita la disolución y una vez que se ha disuelto la materia prima se adicionan 425.7 mg (0.7576 mmol) del tiolato de plomo correspondiente, con esto se obtiene una suspensión amarilla.

Se mantienen las condiciones de reflujo durante 12 horas, al cabo de las cuales se observa la formación de un precipitado blanco en una disolución incolora, posteriormente se hace pasar el producto de la reacción a través de una columna de celita la cual se lava con CH_2Cl_2 , la disolución que se obtuvo de la columna se evapora dando lugar a un sólido blanco, el cual se enjuaga con éter etílico y corresponde al ligante deseado.

Síntesis de los ligantes SNS 6 - 10

Todas las reacciones de síntesis de los ligantes **6** al **10** fueron efectuadas en una línea doble de vacío/gas inerte, utilizando N_2 de alta pureza.

Se purga un matraz Schlenk de 100 mL con una barra de agitación magnética en su interior y se coloca en un baño de hielo, se agregan 54 mg (2.272 mmol) de NaH y se adicionan 25 mL de THF seco, a la suspensión formada se adicionan lentamente 406 mg (2.272 mmol) del tiofenol clorado, una vez que se observa la disolución del sólido suspendido, se agregan 200 mg (1.136 mmol) de 4,6-bisclorometilpiridina, se lleva a condiciones de reflujo durante 12 horas al cabo de las cuales se filtra por gravedad y se evapora la disolución obtenida, se lava con éter etílico el cual al evaporarse da paso a la formación de un sólido blanco correspondiente al ligante de interés.

Síntesis de los complejos SCS-Pd(II) 1a -I 5a

En un matraz bola se colocan 28 mg (0.1086 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y se añaden 25 mL de tolueno seco, se lleva a reflujo bajo agitación hasta observar una disolución roja/naranja a la cual se le adicionan 50 mg (0.1086 mmol) del correspondiente ligante previamente disueltos en la mínima cantidad de CH_2Cl_2 , se deja reaccionar durante 12 horas, se filtra la mezcla de reacción y se evapora la disolución, obteniendo polvos rojizos/naranjas los cuales se lavan con acetona para eliminar posibles remanentes de materias primas.

Síntesis de los complejos SNS-Pd(II) 6a - 10a

En un matraz bola se colocan 29 mg (0.1089 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y se añaden 25 mL de tolueno seco, a su vez se agregan 24 mg (0.2722 mmol) de NaBF_4 se agita la mezcla con un agitador magnético y se lleva el sistema a condiciones de reflujo hasta observar una disolución roja/naranja, posteriormente se adicionan 50 mg (0.1089 mmol) del ligante correspondiente previamente suspendido en la mínima cantidad de tolueno, se mantienen las condiciones de reacción durante 12 horas al cabo de las cuales se filtra y se evapora la disolución obteniendo polvos rojizos/naranjas, se lavan con acetona para eliminación de materias primas remanentes.

Procedimiento de la evaluación catalítica.

Para la evaluación catalítica inicial de los compuestos **1a – 5a** se colocan 73.02 mg de ácido fenilborónico, 105.79 mg de Na₂CO₃ y 78.23 mg de bromobenceno en un tubo especial (capacidad de 10 mL) para utilizarse en el reactor emisor de microondas, se coloca también una barra de agitación magnética adecuada, se agregan 3 mL de DMF y 3 mg del catalizador a evaluar y se coloca en el reactor emisor de microondas bajo las siguientes condiciones: 100 °C, 15 minutos, 90W.

El procedimiento para los catalizadores **6a - 10a** es el mismo pero las cantidades iniciales corresponden a 72.77 mg de ácido fenilborónico, 105.44 mg de Na₂CO₃ y 78.09 mg de bromobenceno.

Una vez concluidas las reacciones se retira el tubo del aparato y se agregan 3 mL de CH₂Cl₂, se agita vigorosamente la mezcla y se deja reposar hasta observar claramente la separación de las fases, se extrae la fase de CH₂Cl₂ y se hace pasar a través de una columna de Na₂SO₄ anhidro y posteriormente por columna de celita, se colectan 0.5 mL y se llevan a 2 mL con CH₂Cl₂. Esta muestra se inyecta en el cromatógrafo para conocer el porcentaje de conversión obtenido.

Una vez obtenidos los resultados se efectúan las modificaciones pertinentes a la evaluación inicial para encontrar las condiciones óptimas de reacción, tales como cambio en el medio de reacción, se reemplaza DMF por una mezcla DMF/H₂O 1:1, el tiempo total de la evaluación, la identidad y carga del mejor catalizador. Una vez encontradas las condiciones idóneas se evalúan una serie de bases, tanto orgánicas como inorgánicas y finalmente la serie de bromobencenos *para*-sustituídos es evaluada con las cantidades correspondientes de los demás reactivos.

Todas las pruebas catalíticas fueron efectuadas por triplicado.

ANEXO I

**ESPECTROS OBTENIDOS PARA LOS ANÁLISIS DE RMN DE ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$,
 ^{19}F $\{^1\text{H}\}$, COSY, HSQC, EM-DART Y EM-FAB⁺.**

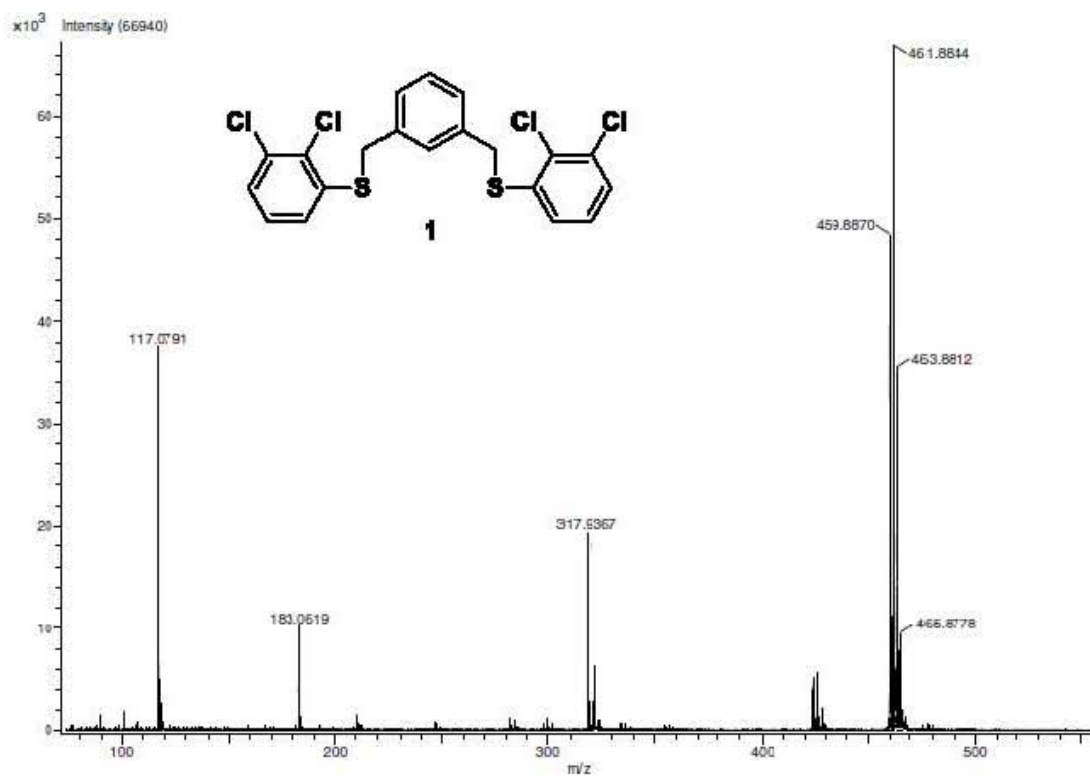


Figura 40. Espectro de Masas (DART) del ligante 1.

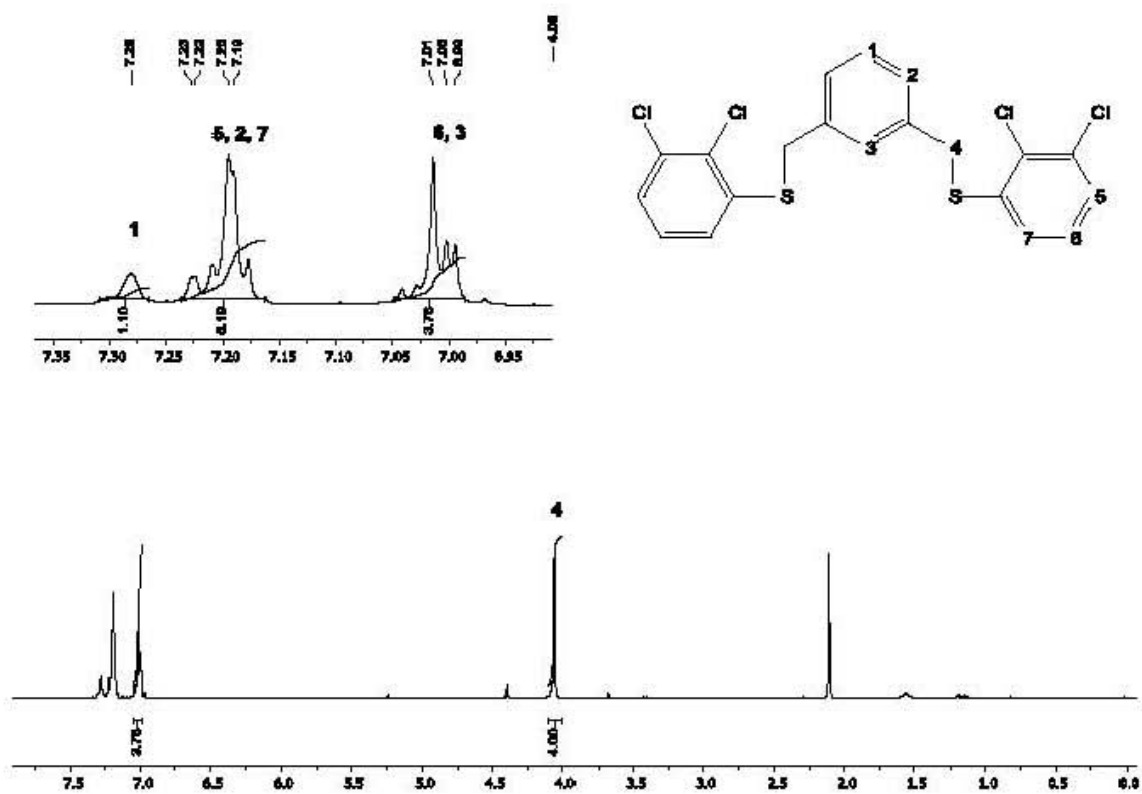


Figura 41. Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) del ligante 1.

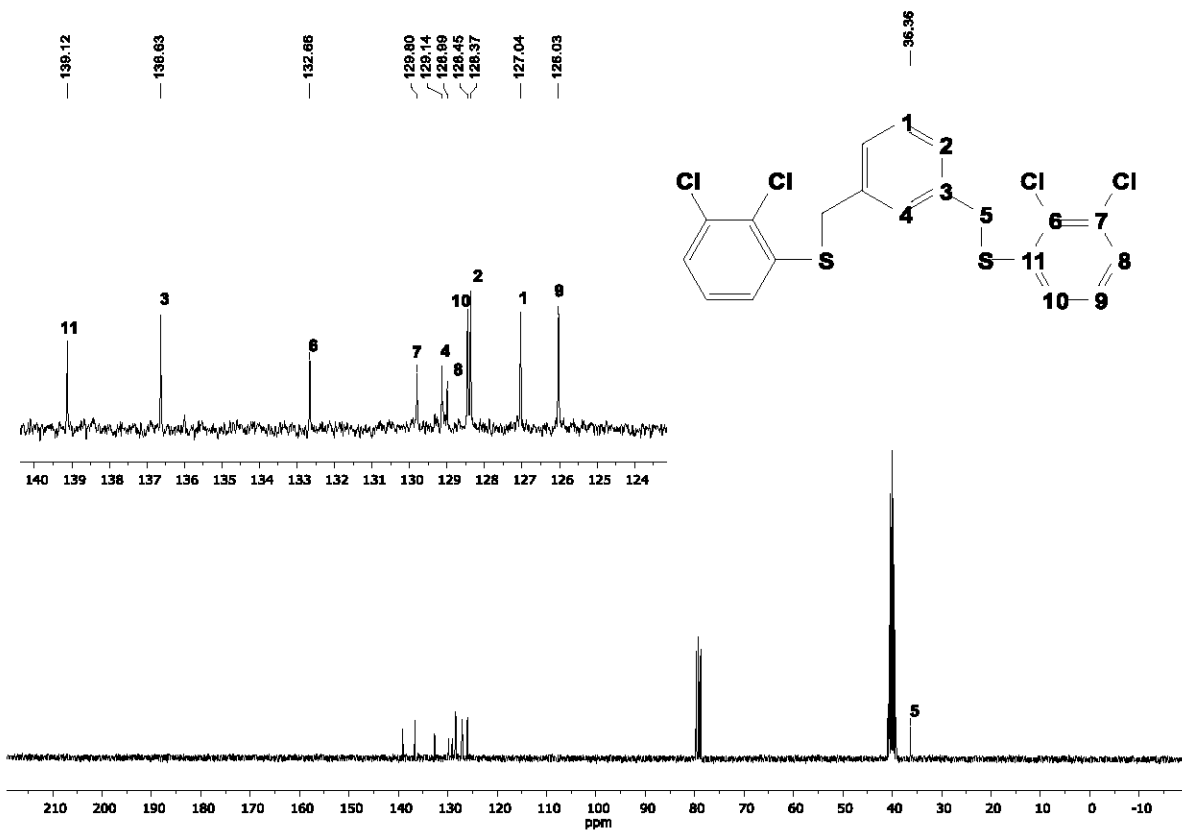


Figura 42. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz) del ligante 1.

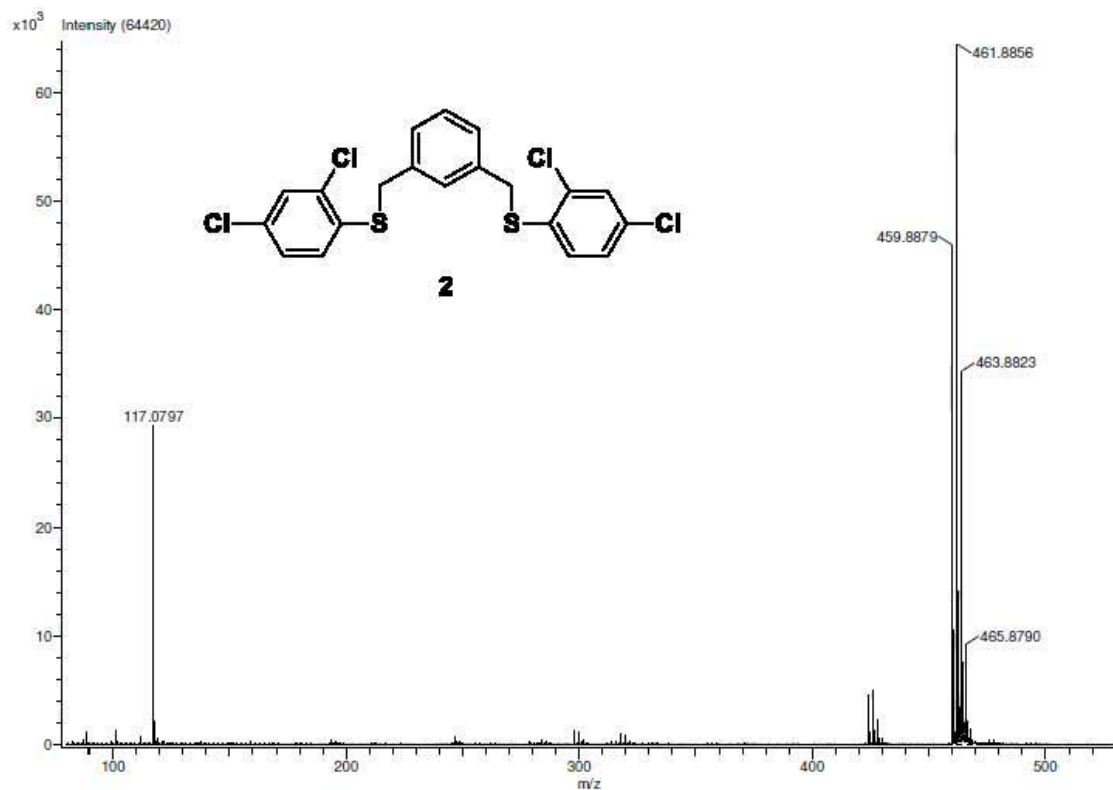


Figura 43. Espectro de Masas (DART) del ligante 2.

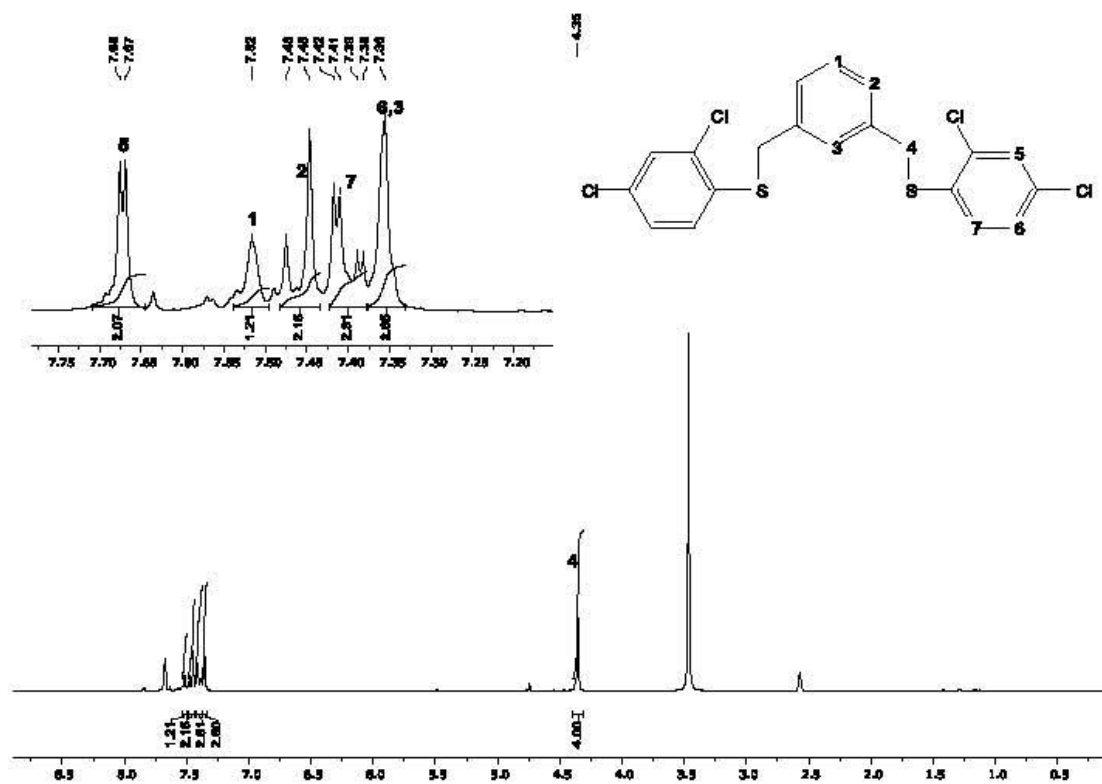


Figura 44. Espectro de RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) del ligante 2.

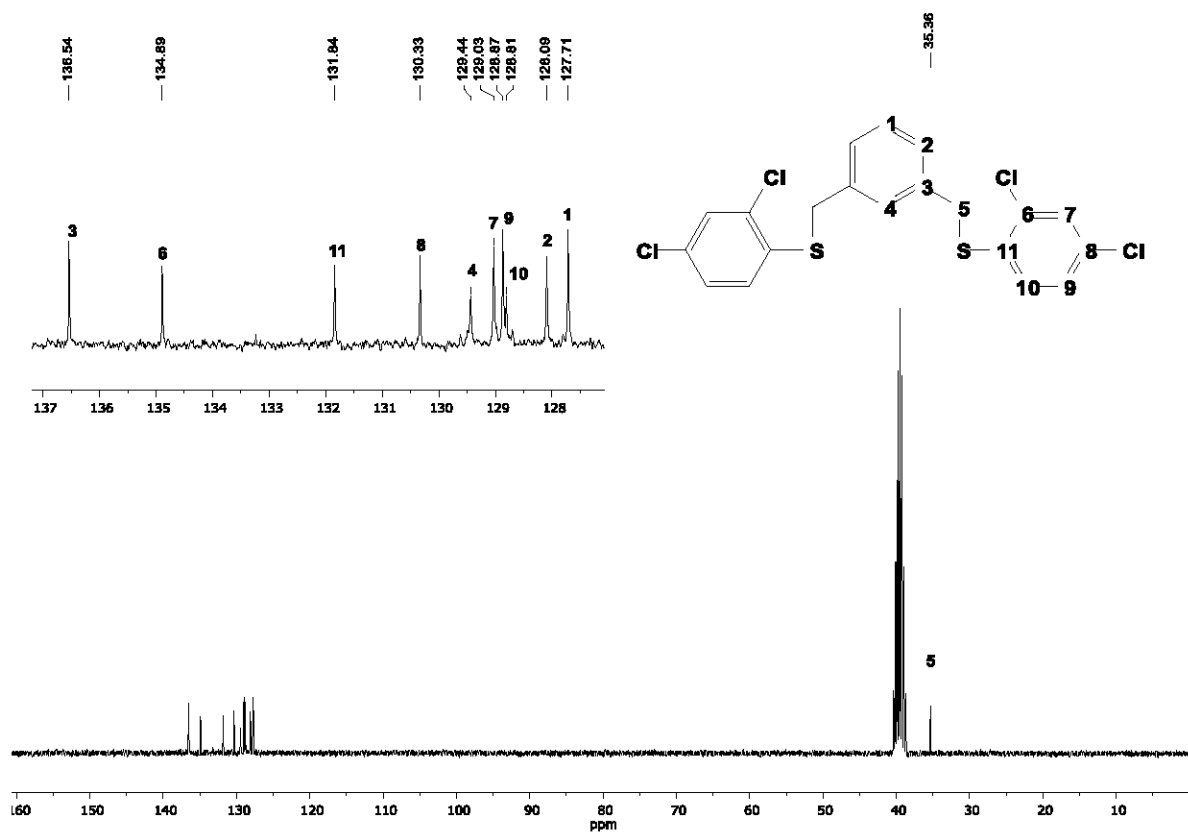


Figura 45. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 75 MHz) del ligante 2.

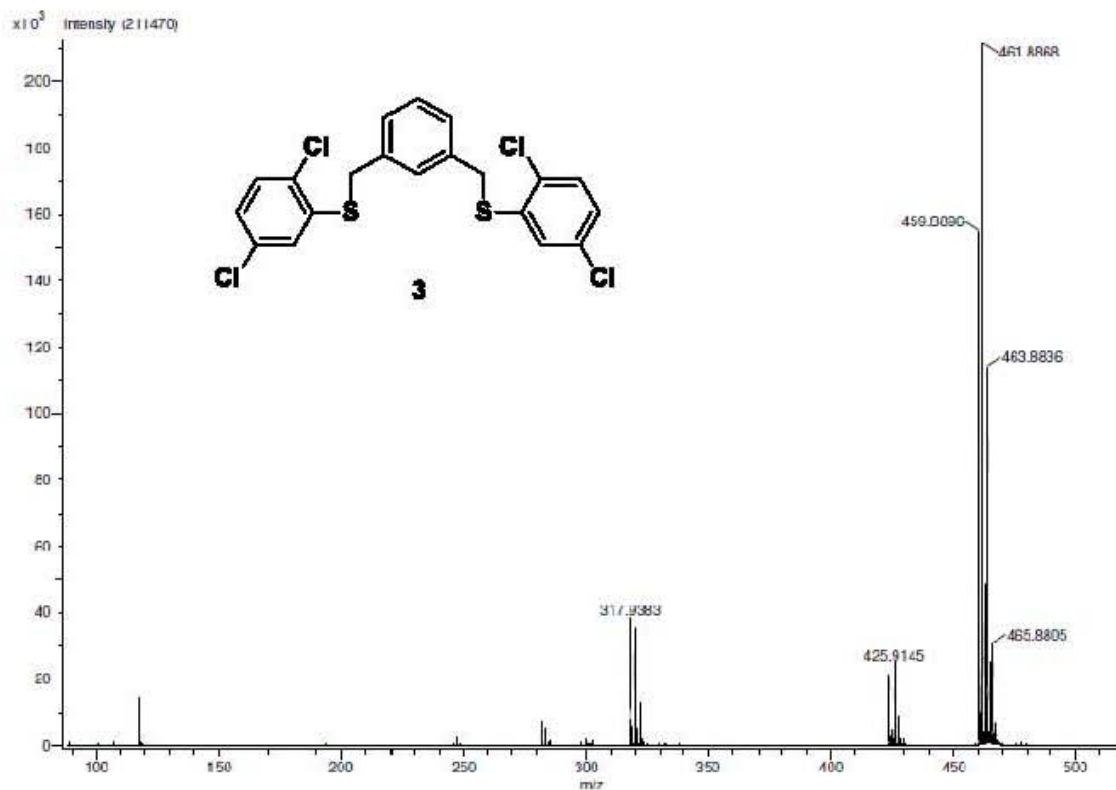


Figura 46. Espectro de Masas (DART) del ligante 3.

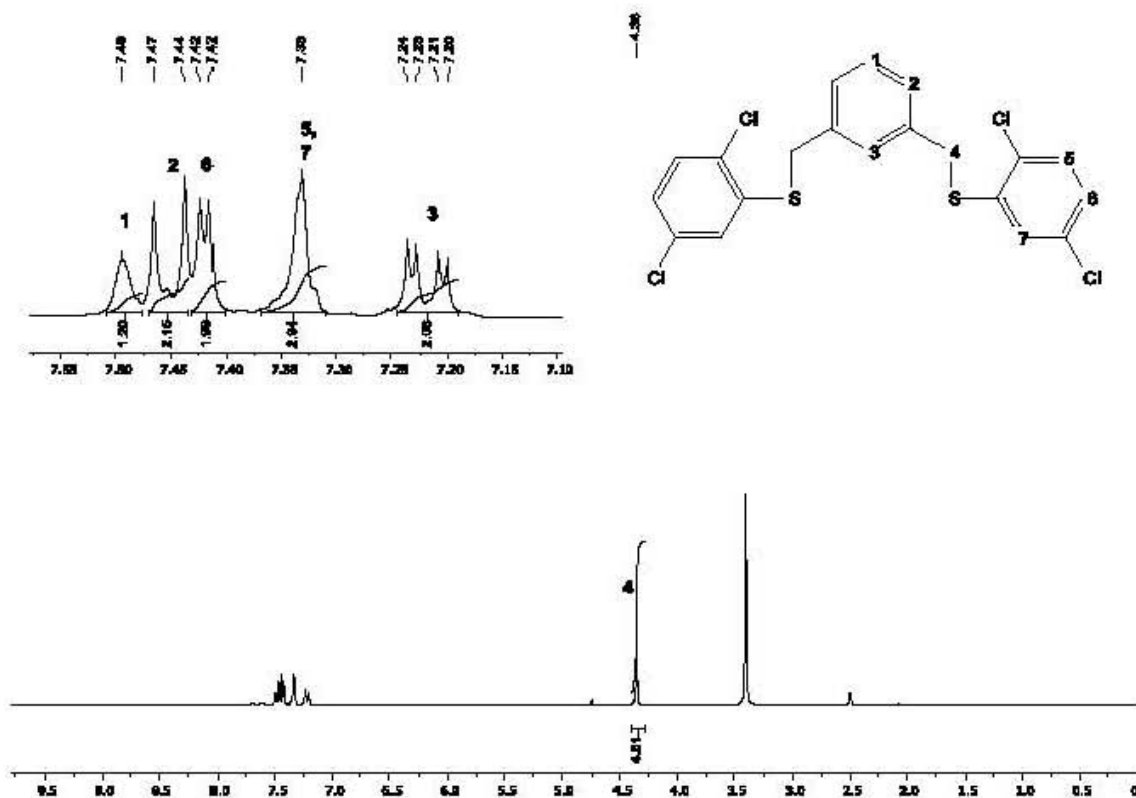


Figura 47. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del ligante 3.

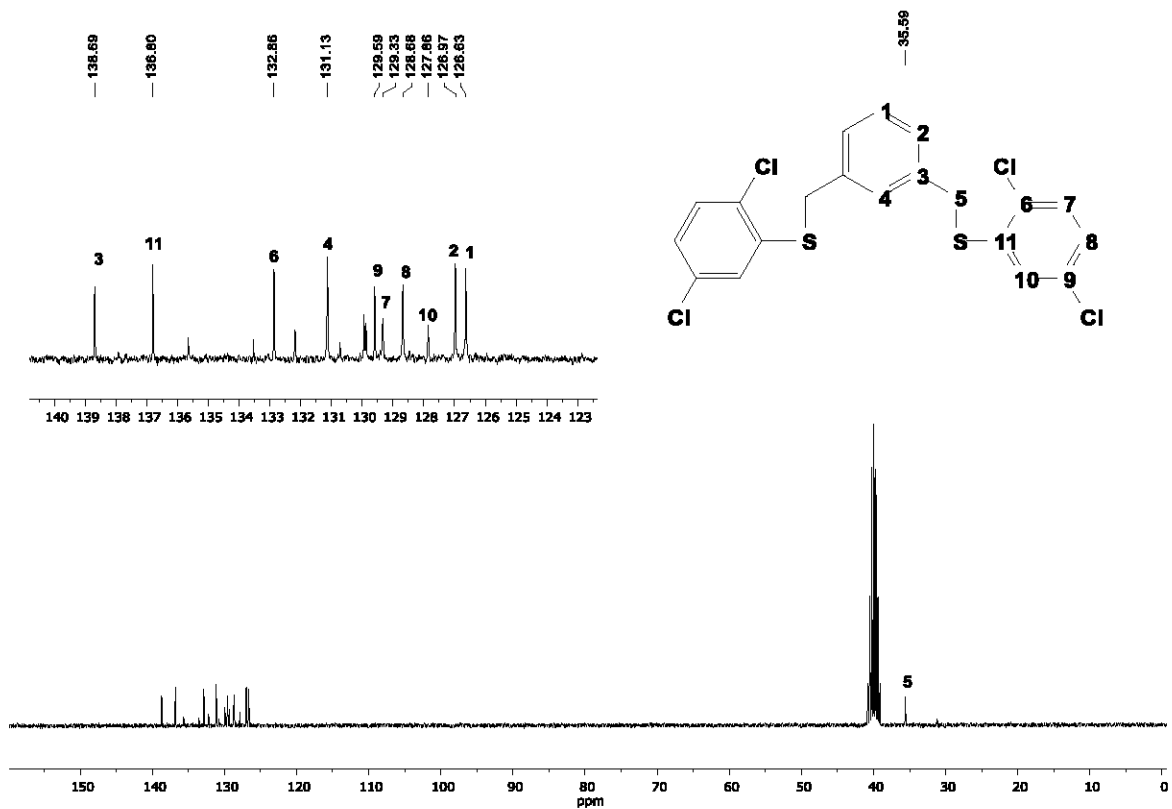


Figura 48. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante **3**.

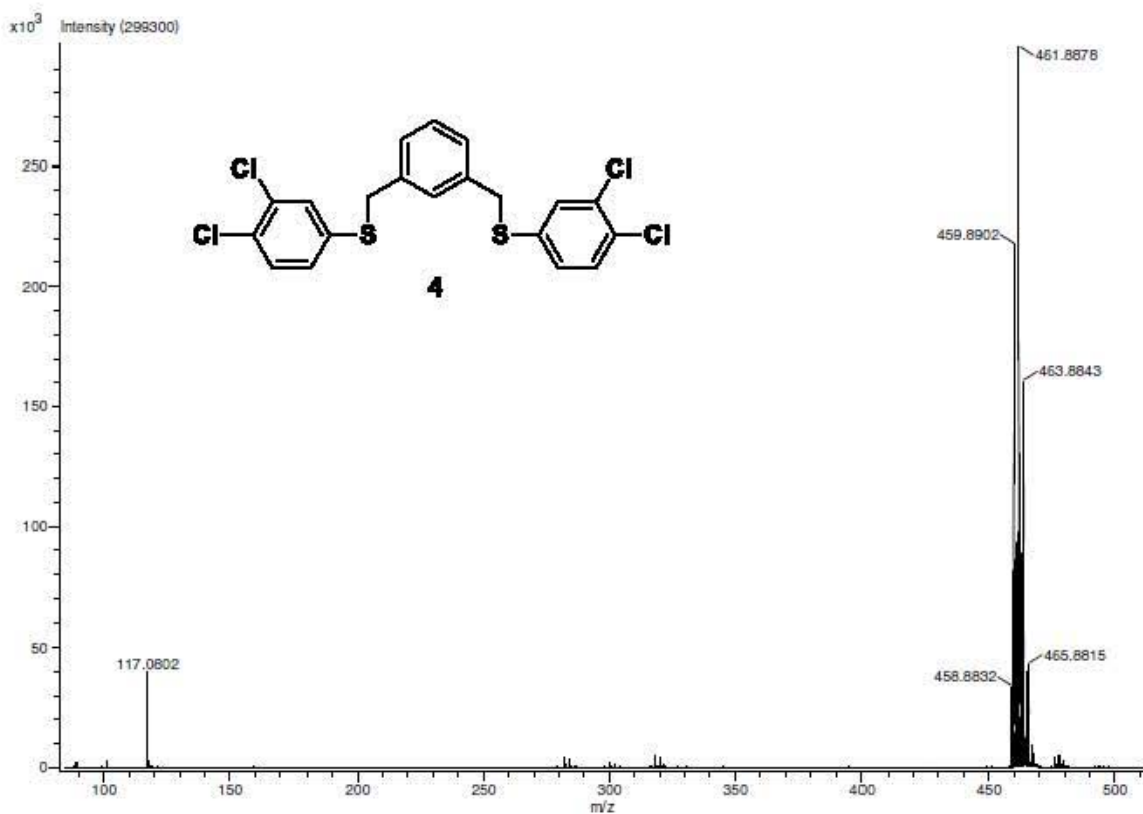


Figura 49. Espectro de Masas (DART) del ligante 4.

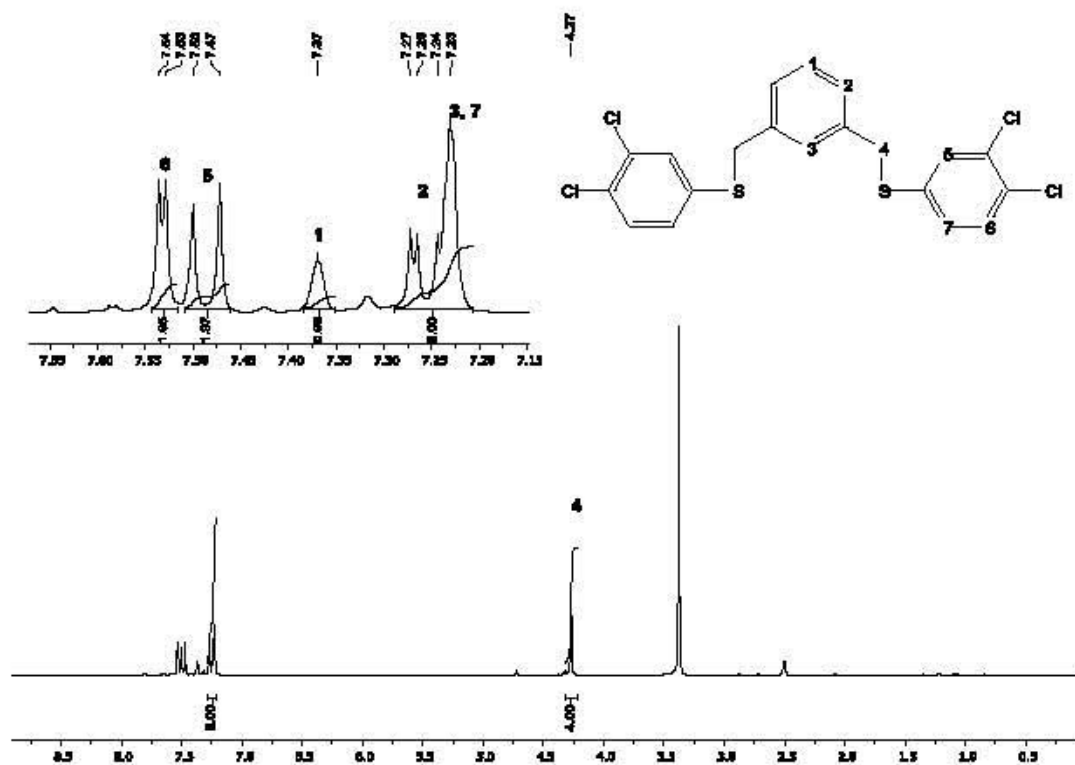


Figura 50. Espectro de RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) del ligante 4.

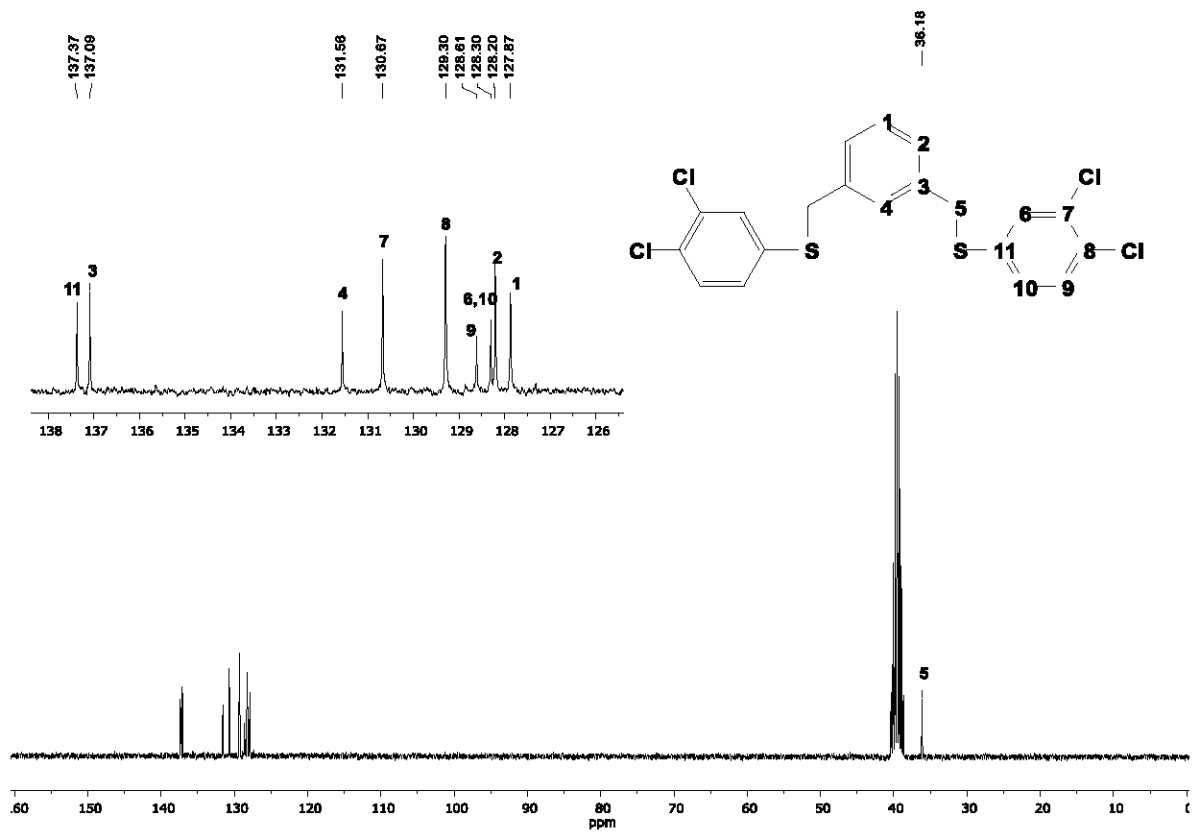


Figura 51. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante 4.

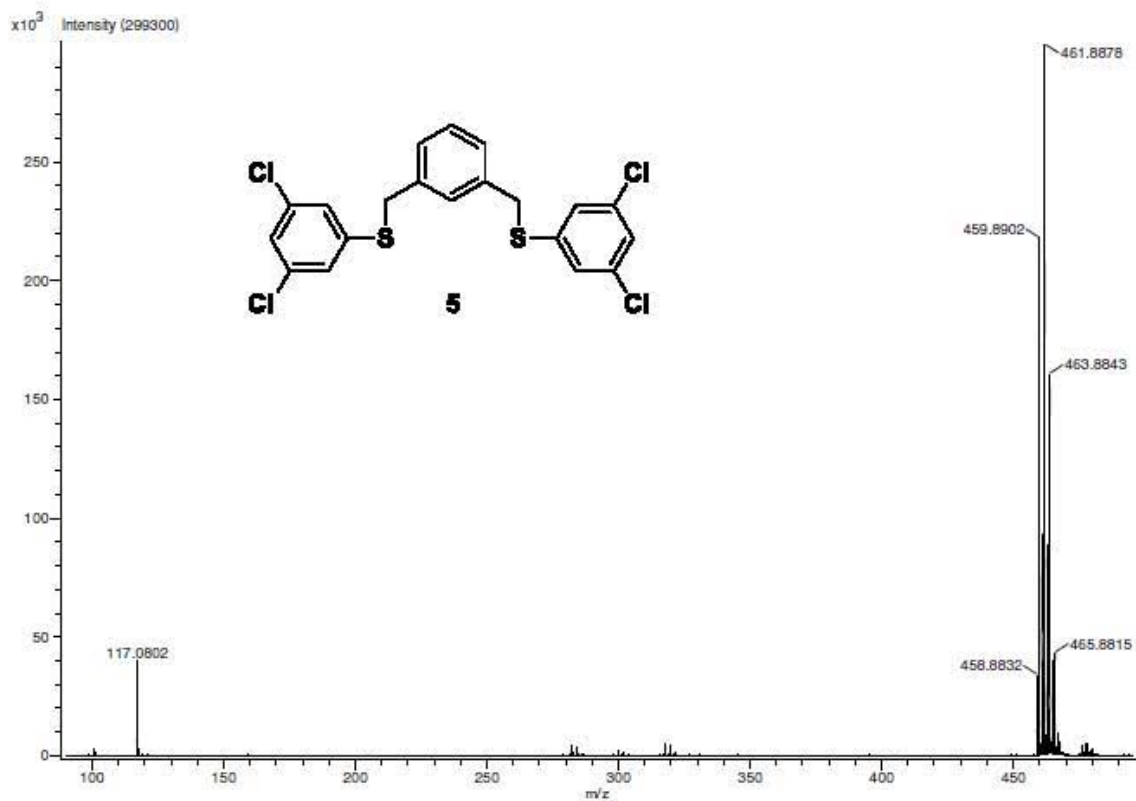


Figura 52. Espectro de Masas (DART) del ligante 5.

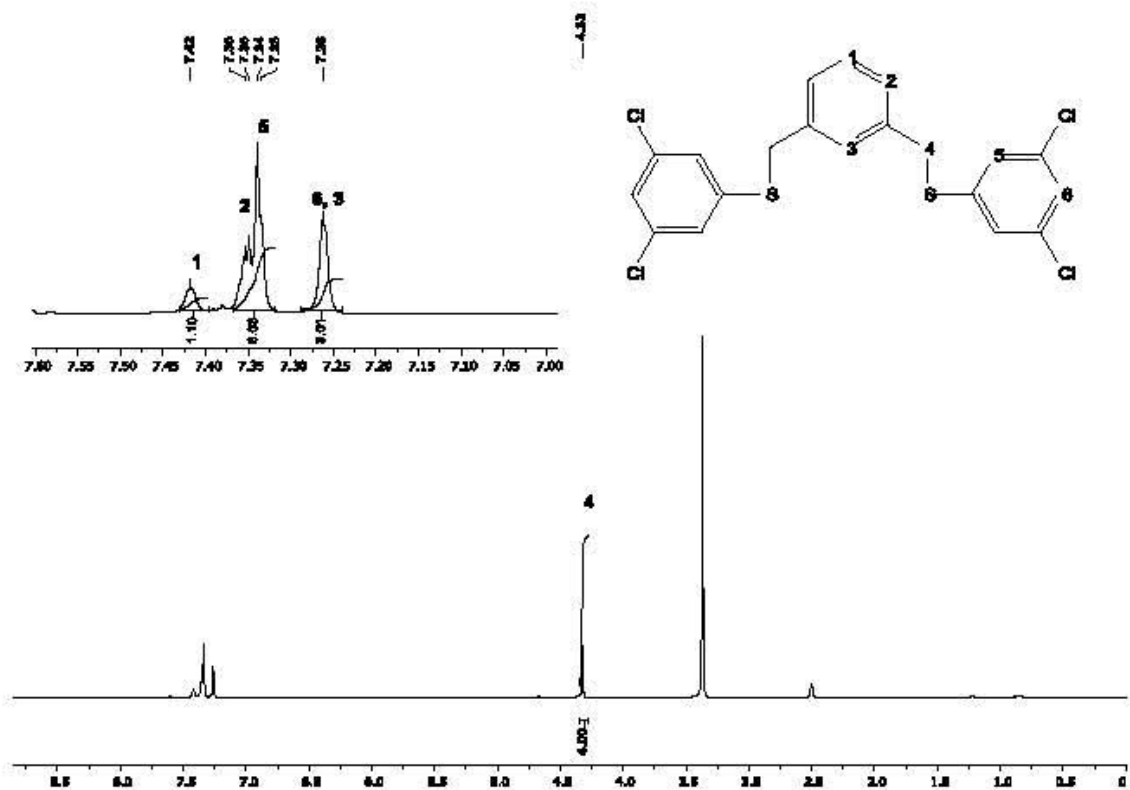


Figura 53. Espectro de RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) del ligante 5.

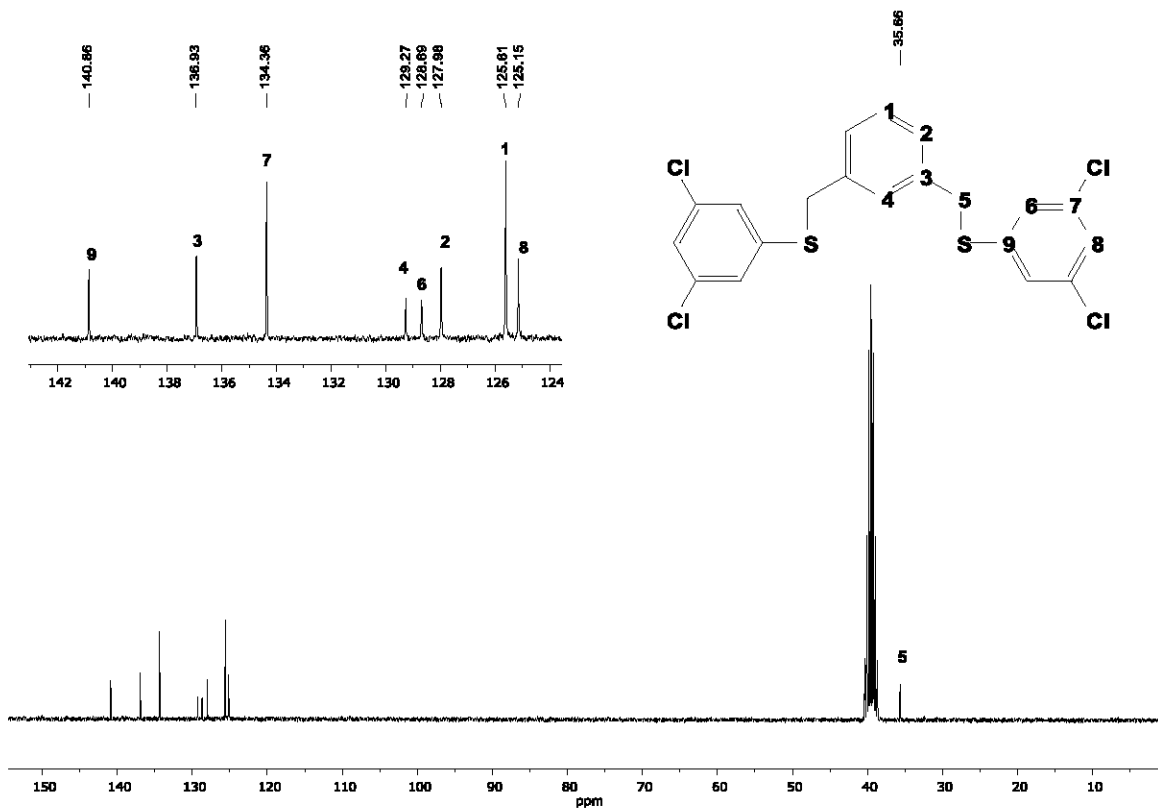


Figura 54. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante **5**.

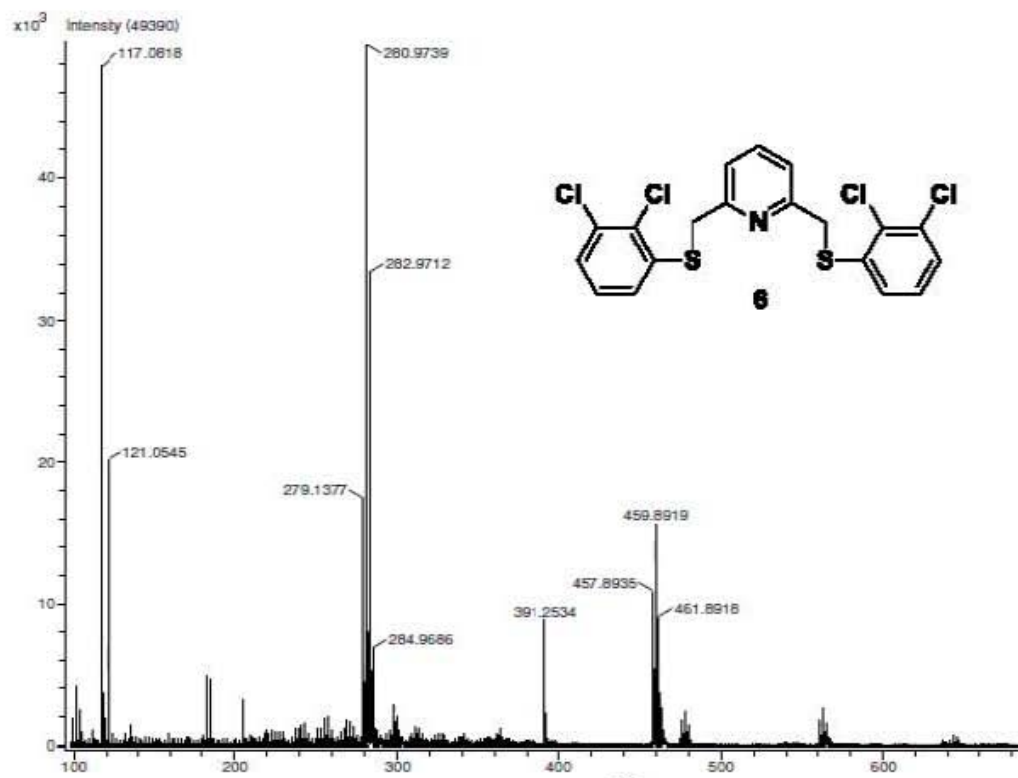


Figura 55. Espectro de Masas (DART) del ligante 6.

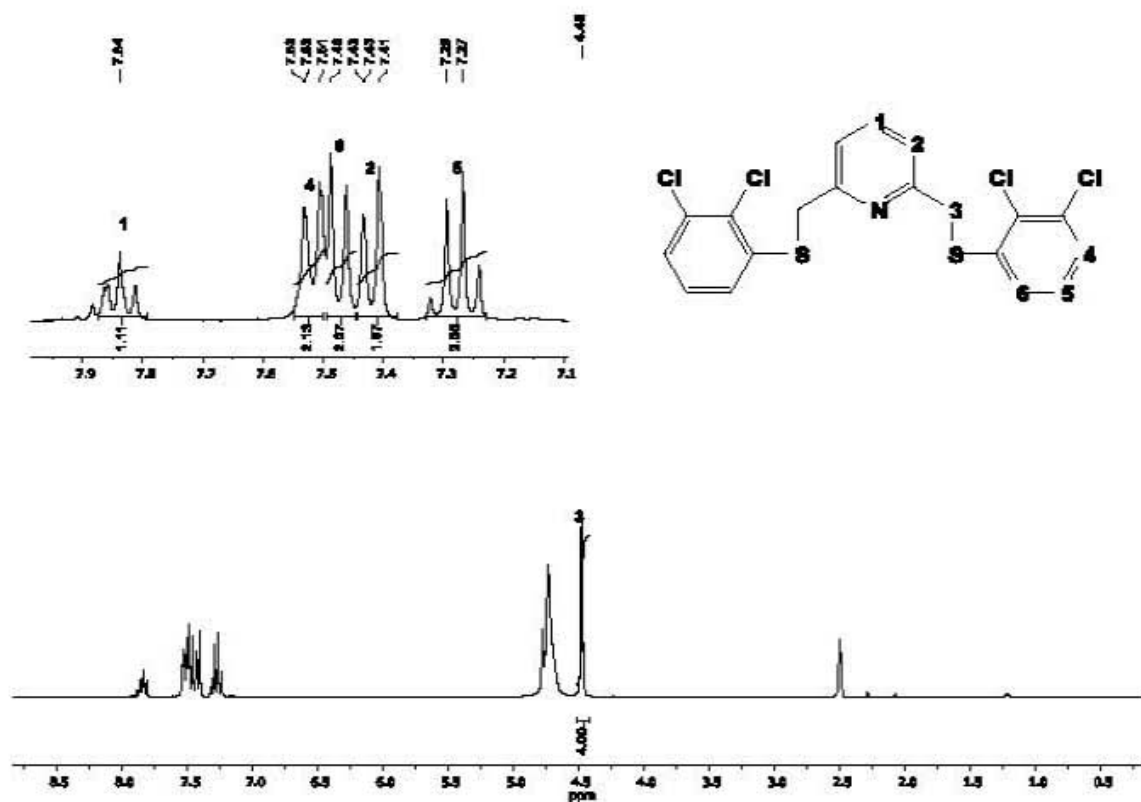


Figura 56. Espectro de RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz) del ligante 6.

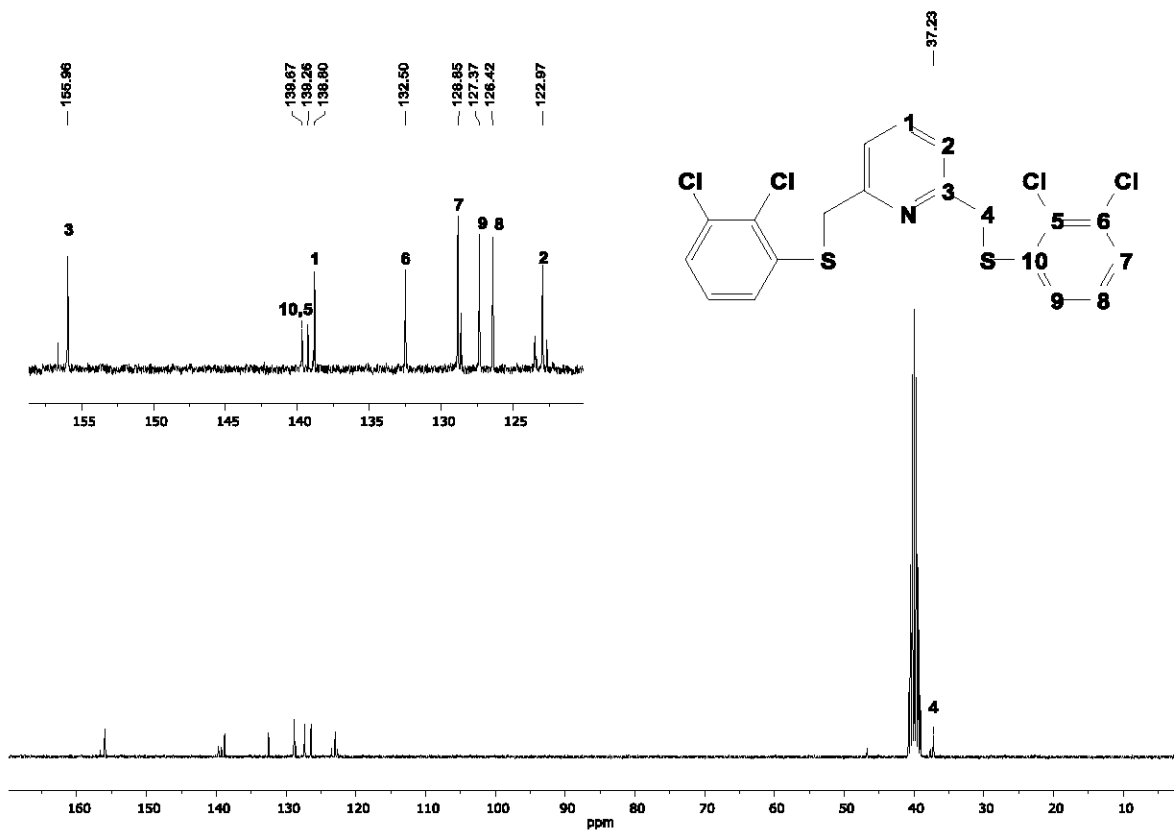


Figura 57. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante **6**.

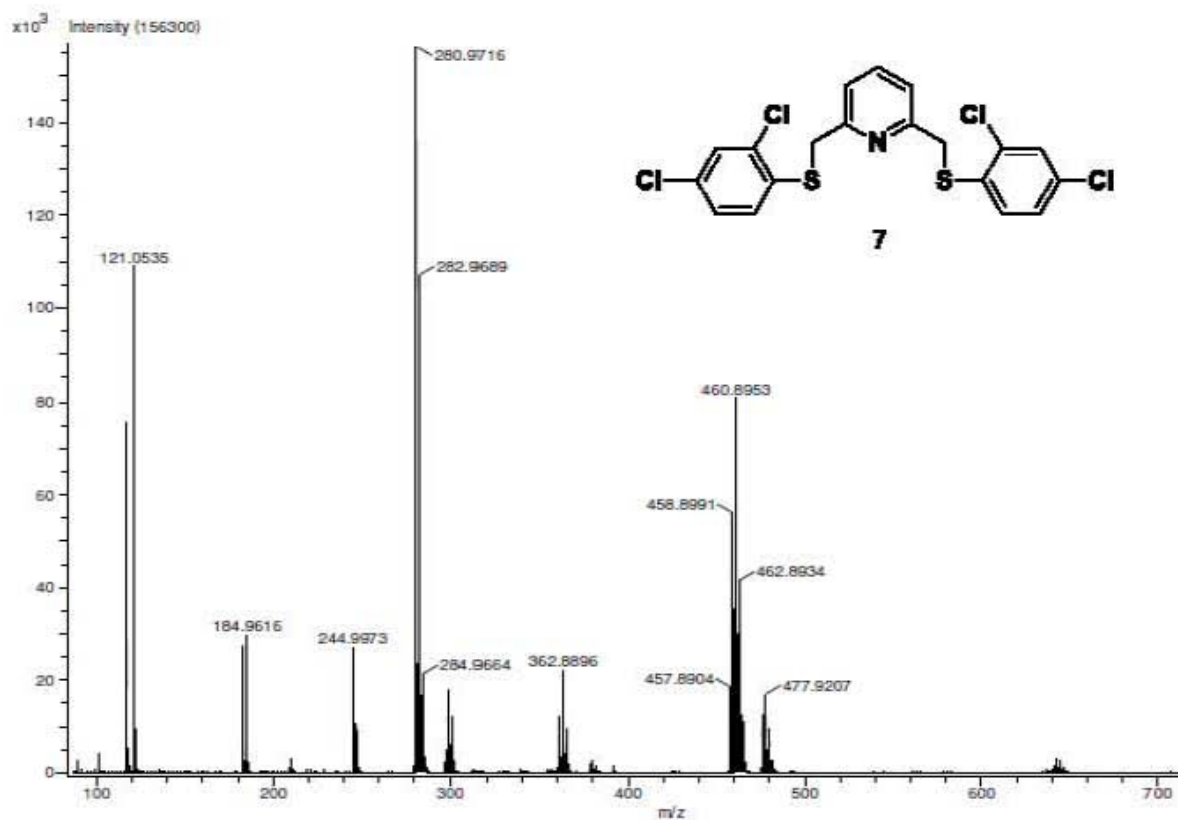


Figura 58. Espectro de Masas (DART) del ligante 7.

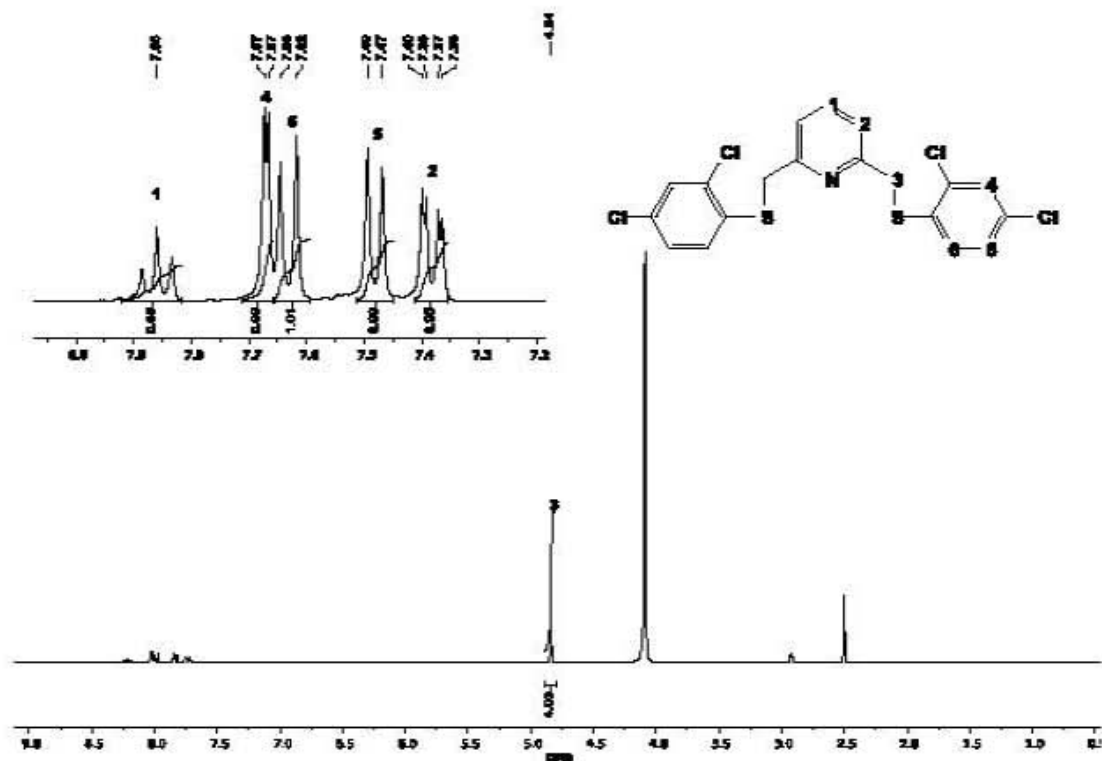


Figura 59. Espectro de RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) del ligante 7.

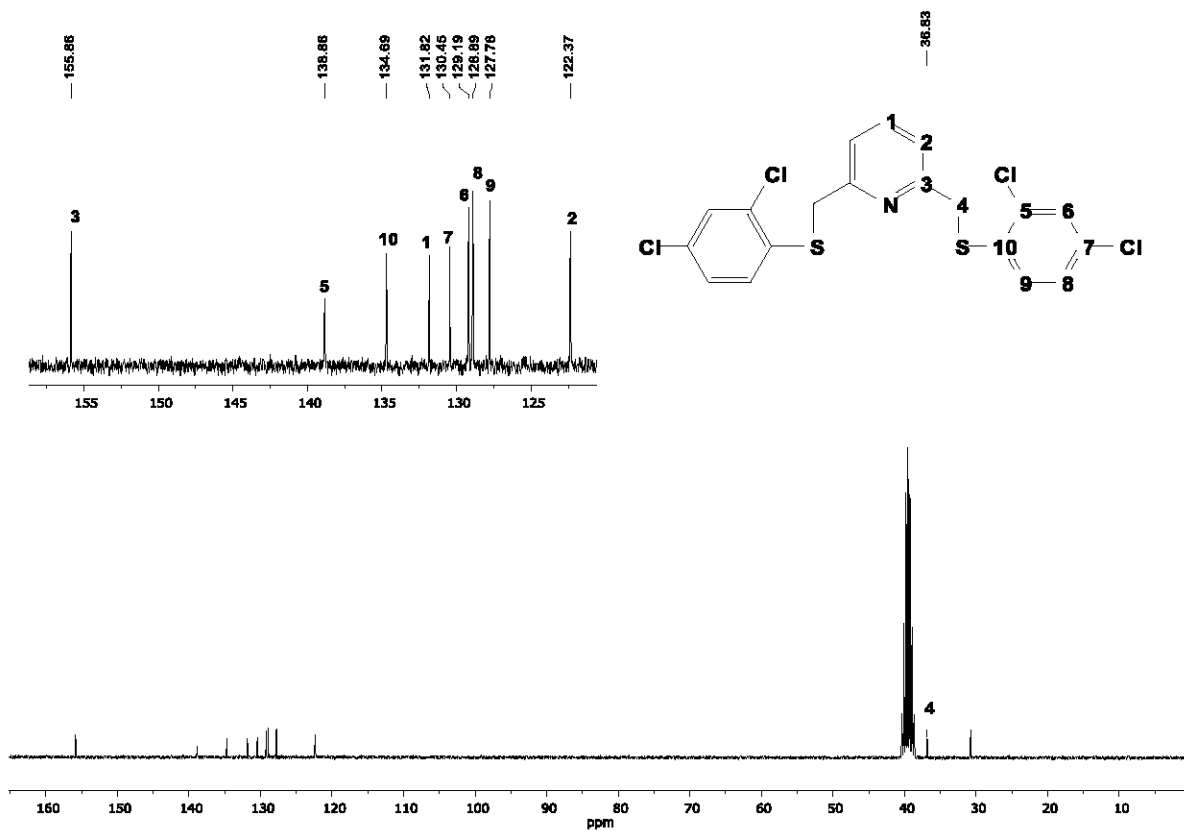


Figura 60. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante 7.

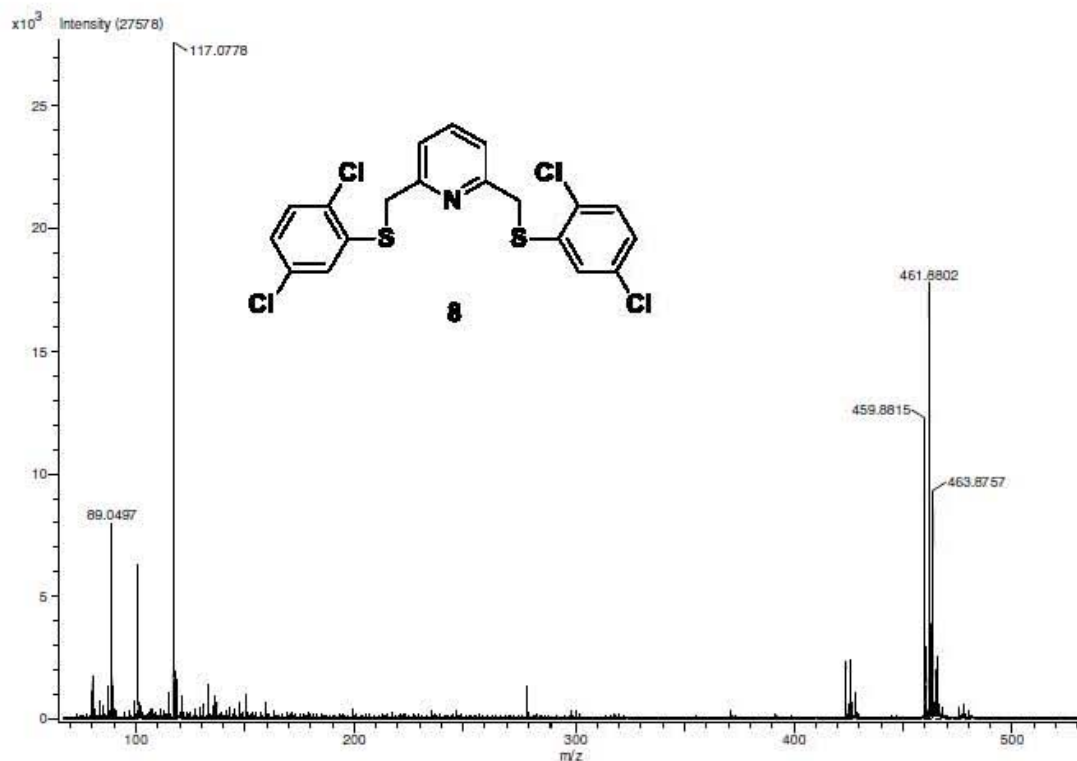


Figura 61. Espectro de Masas (DART) del ligante 8.

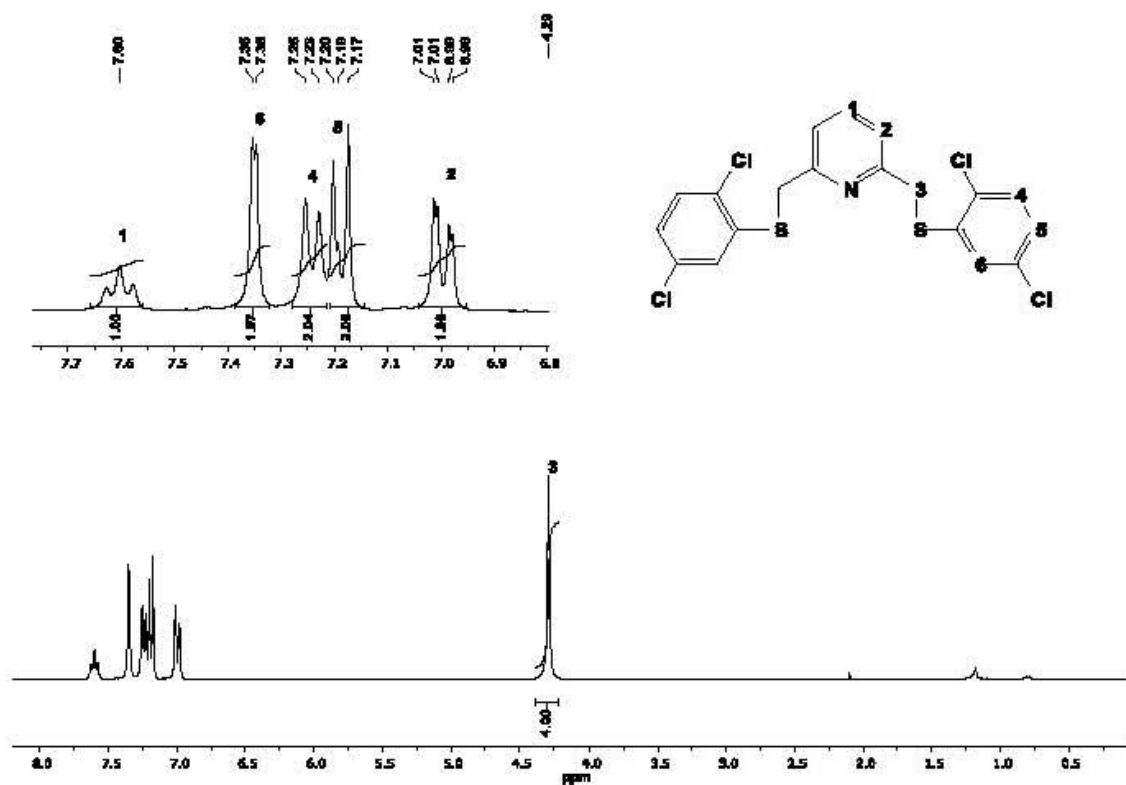


Figura 62. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del ligante 8.

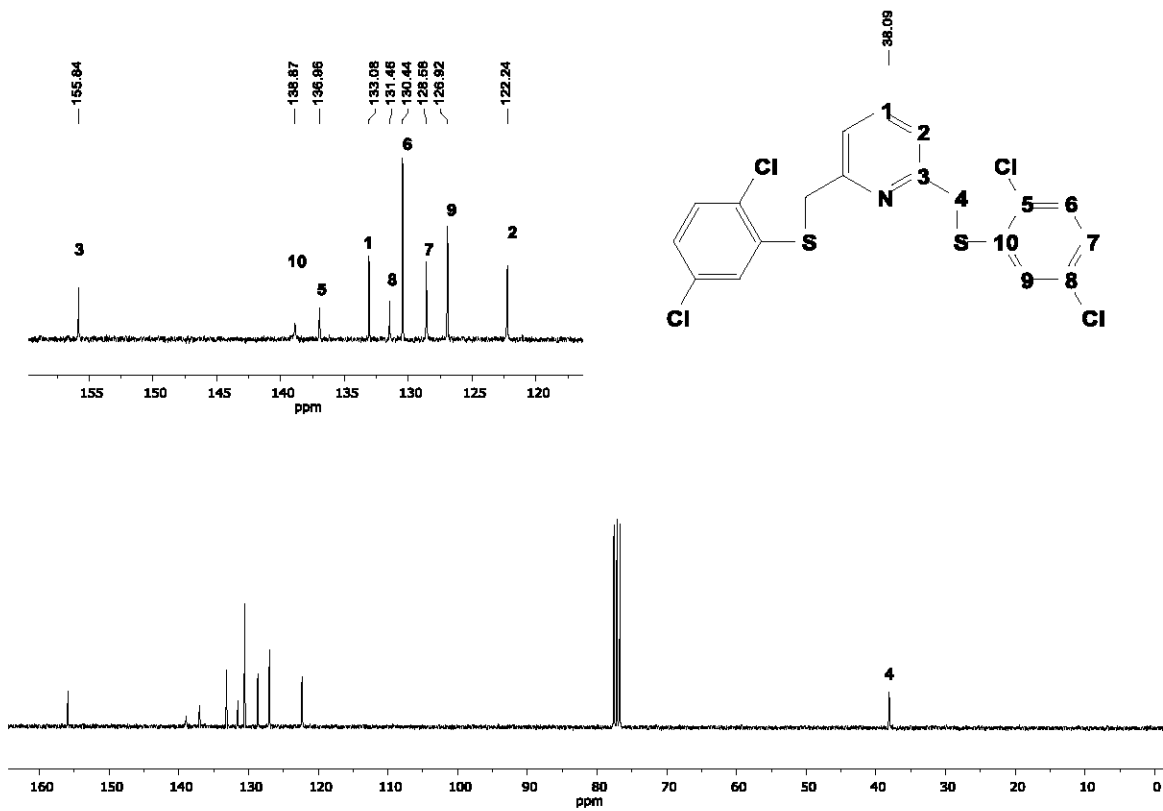


Figura 63. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75 MHz) del ligante **8**.

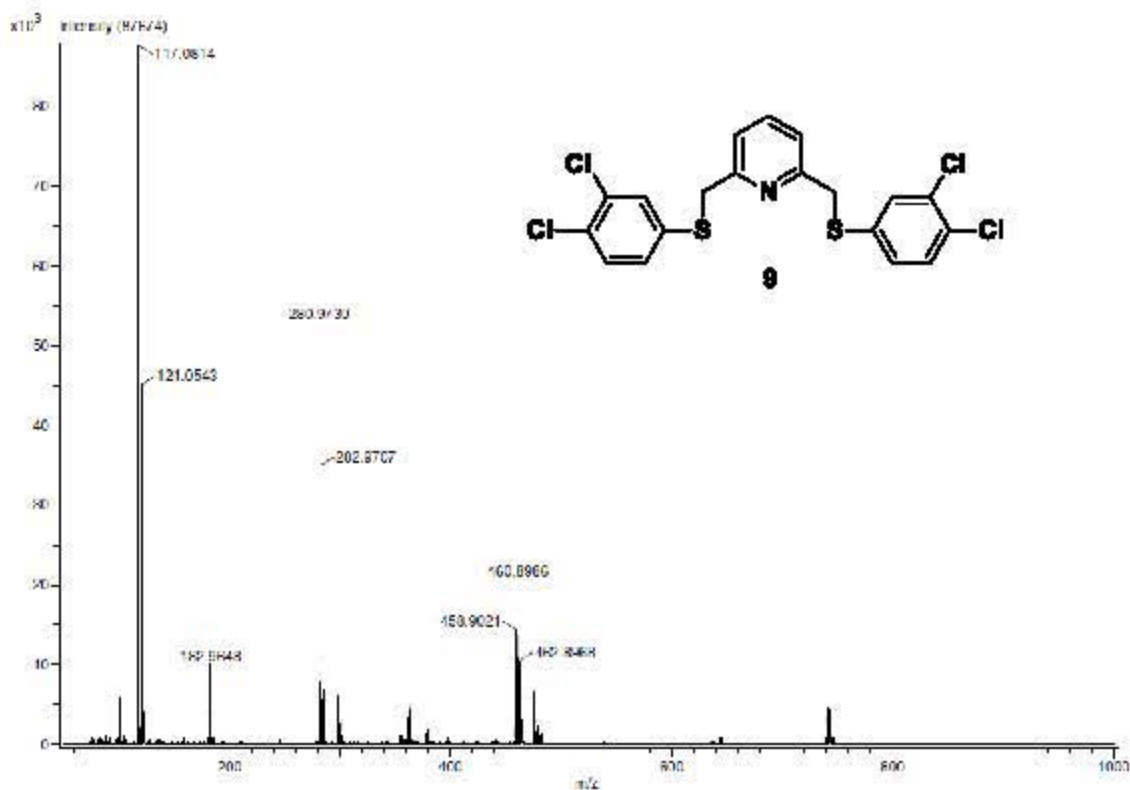


Figura 64. Espectro de Masas (DART) del ligante 9.

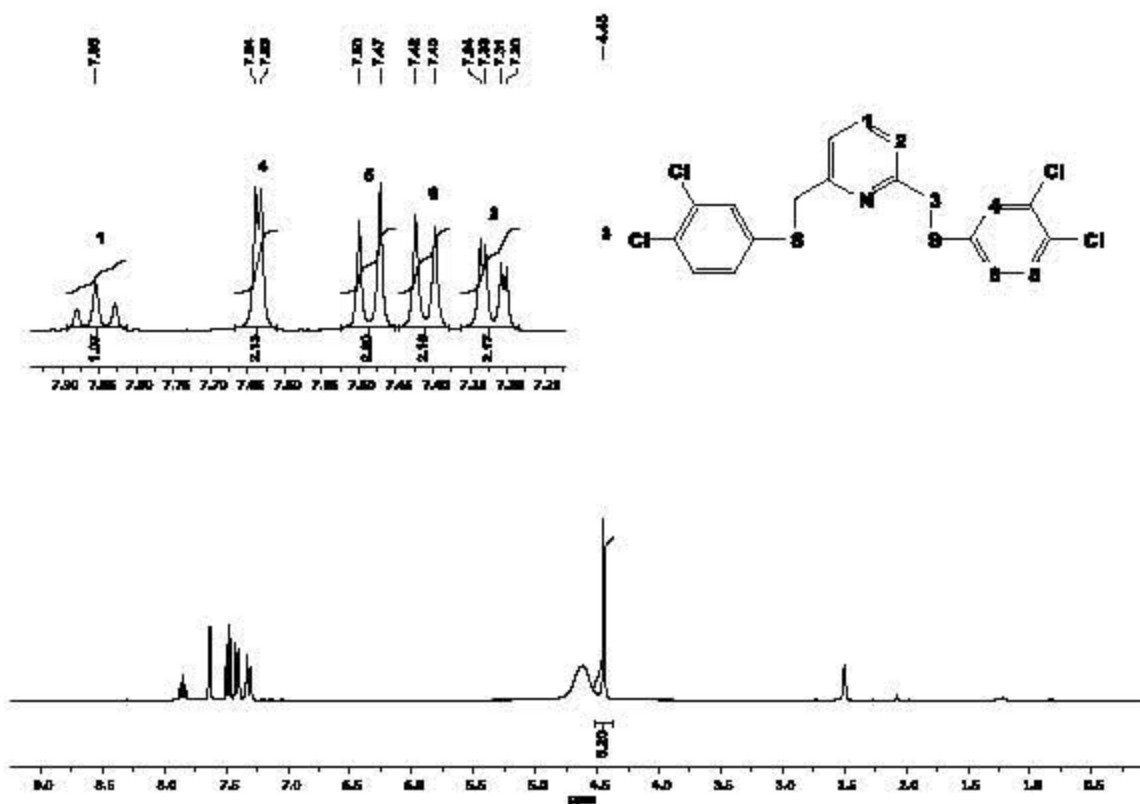


Figura 65. Espectro de RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) del ligante 9.

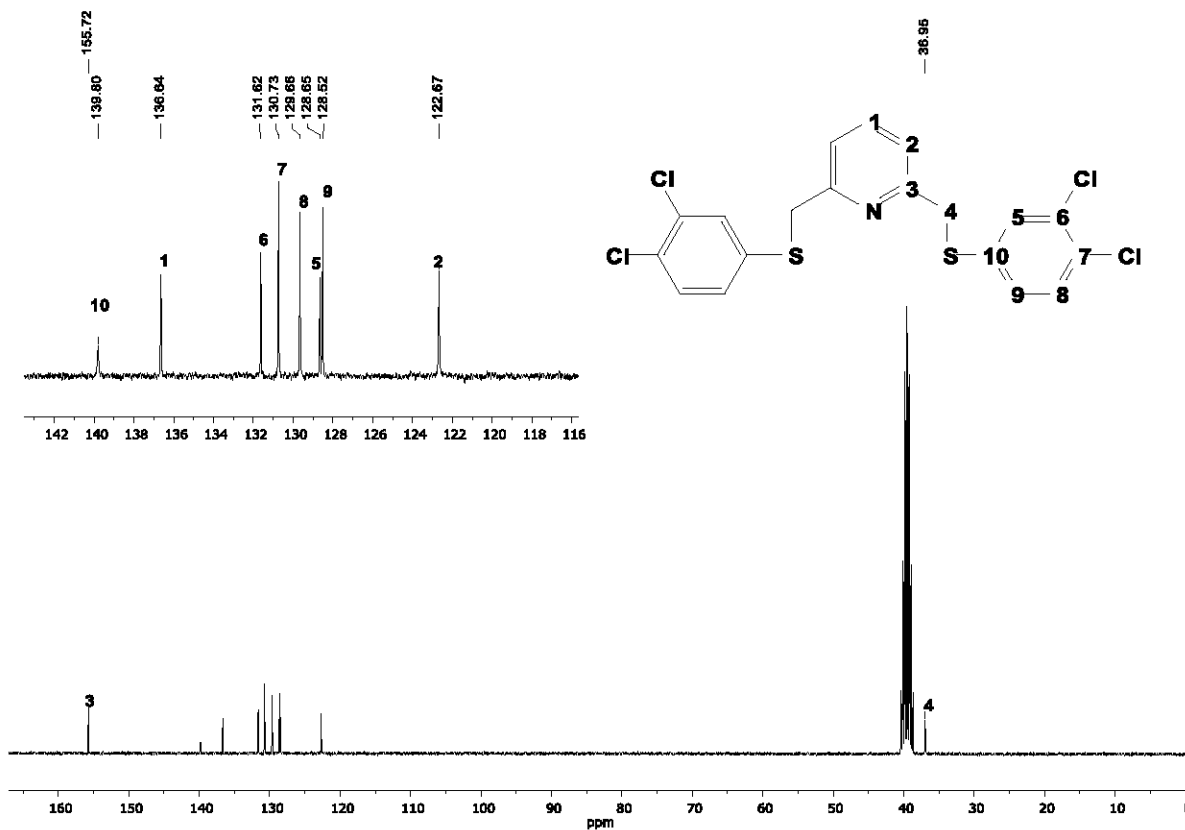


Figura 66. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante **9**.

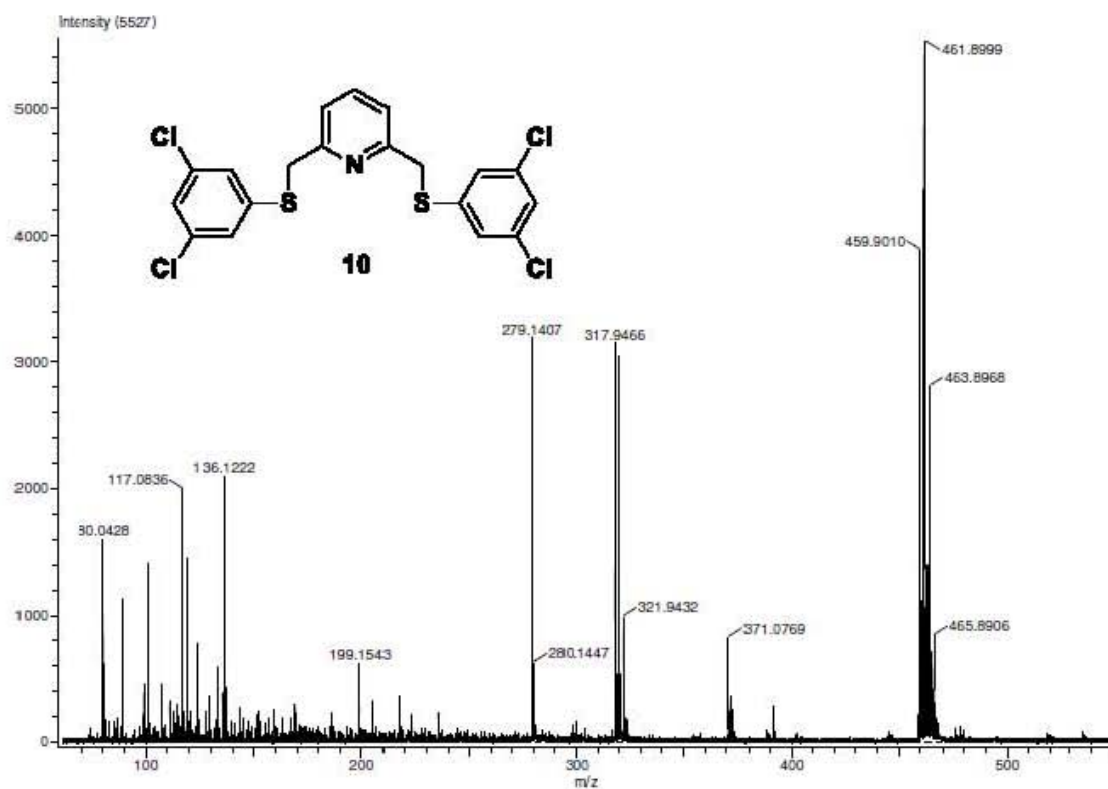


Figura 67. Espectro de Masas (DART) del ligante 10.

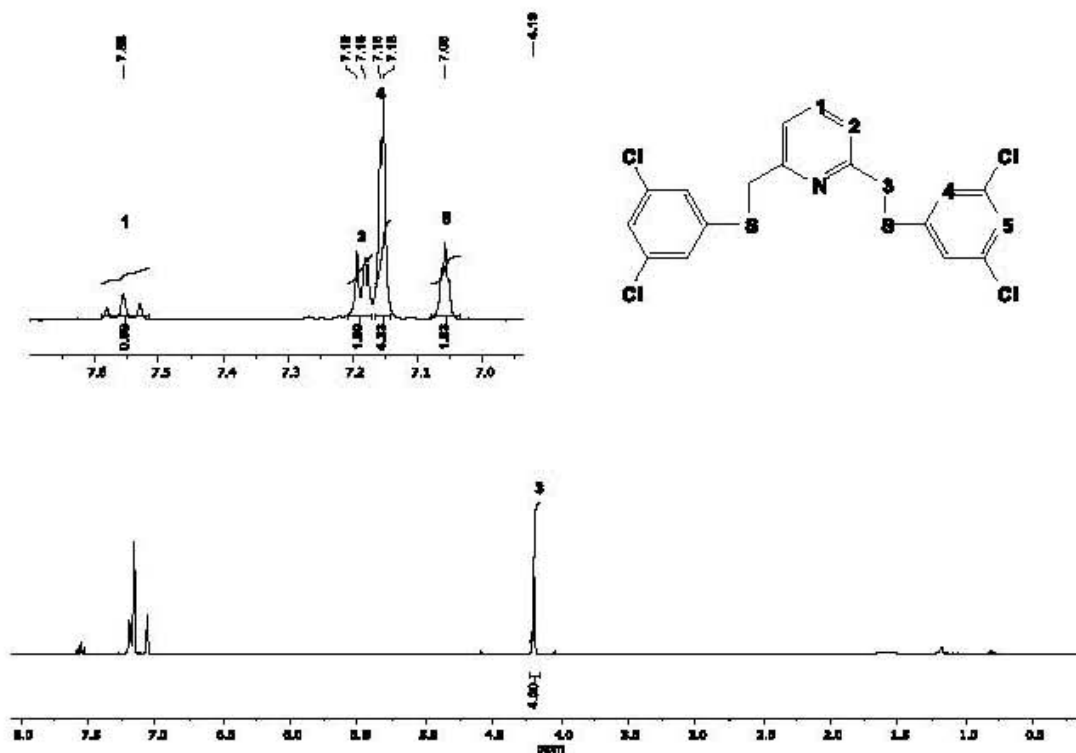


Figura 68. Espectro de RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz) del ligante 10.

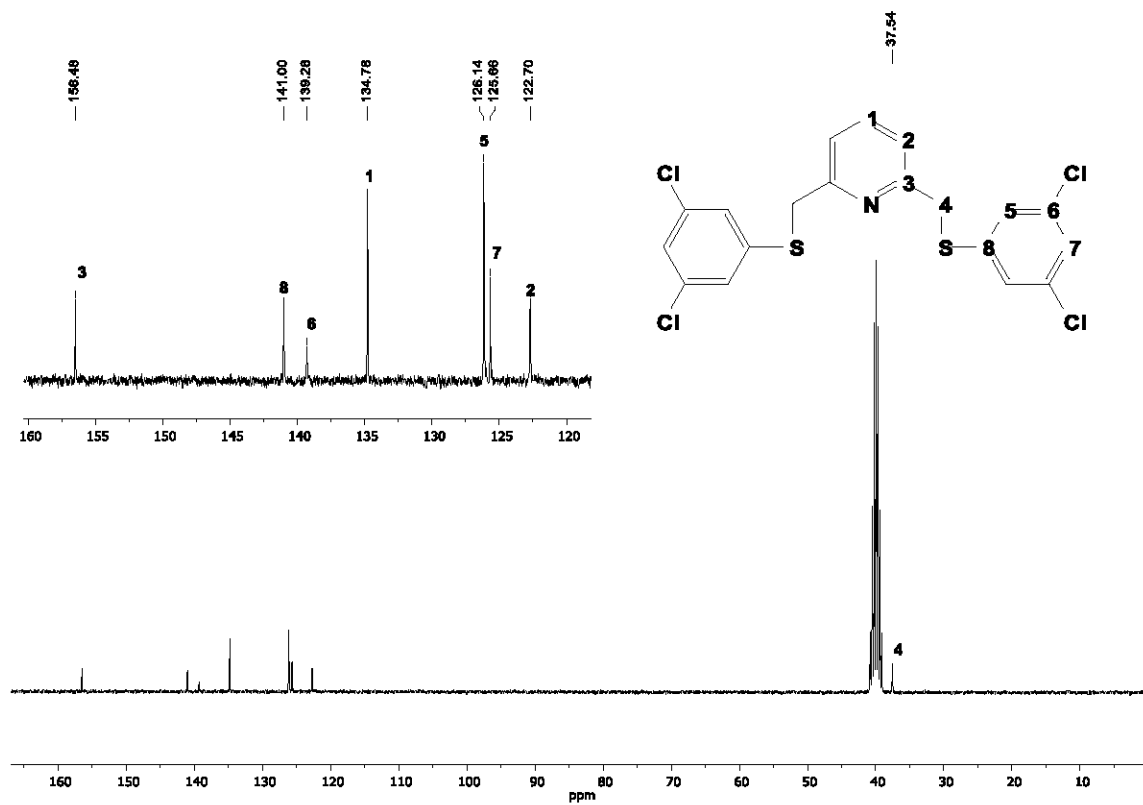


Figura 69. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO-d_6 , 75 MHz) del ligante **10**.

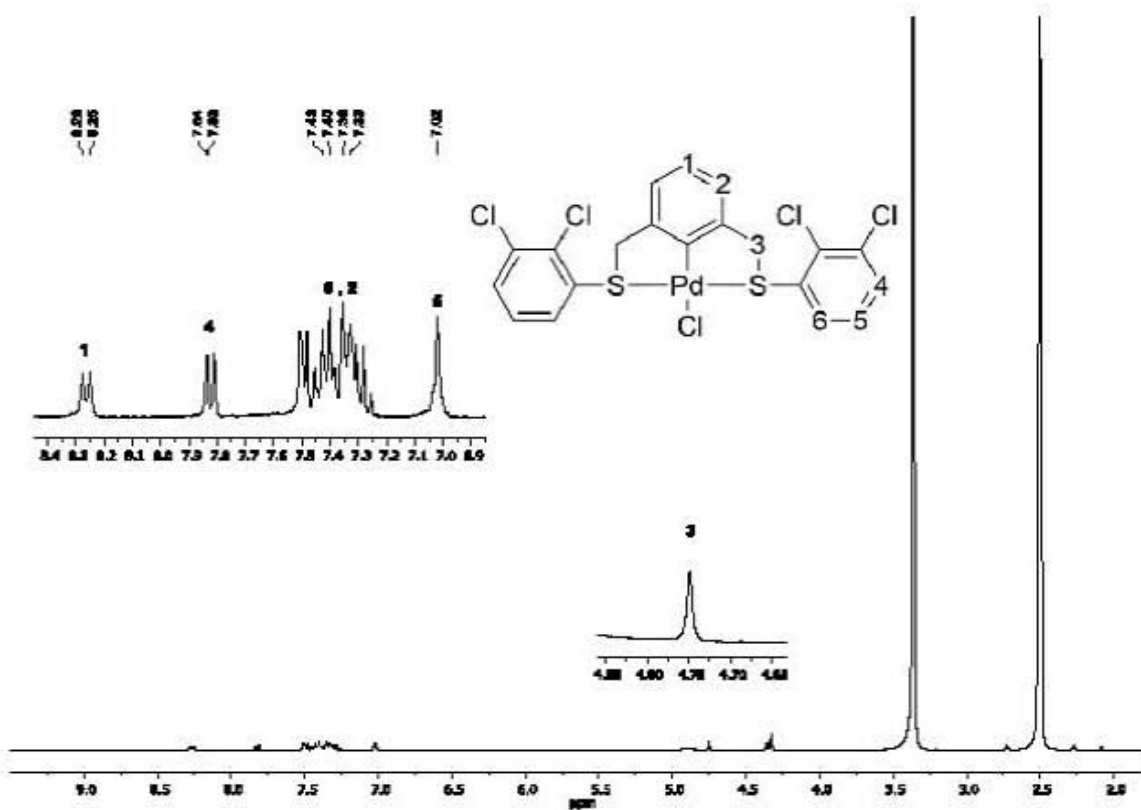


Figura 70. Espectro de RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) del compuesto 1a.

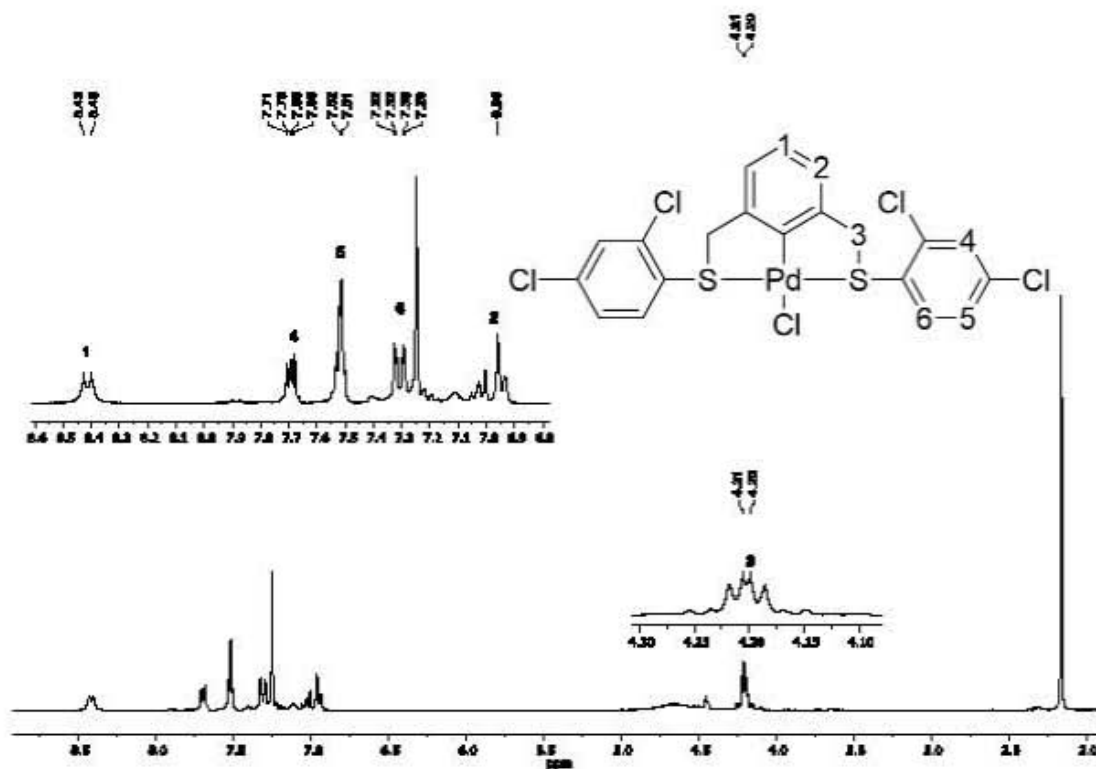


Figura 71. Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) del compuesto 2a.

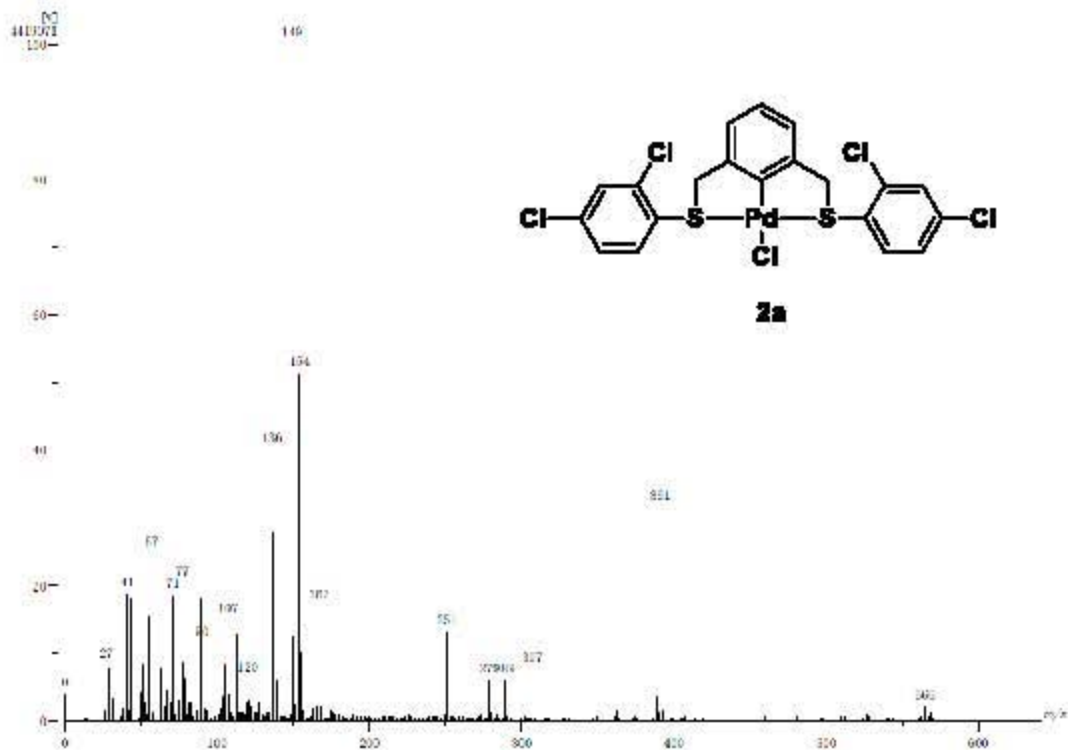


Figura 72. Espectro de Masas (FAB⁺) del complejo **2a**.

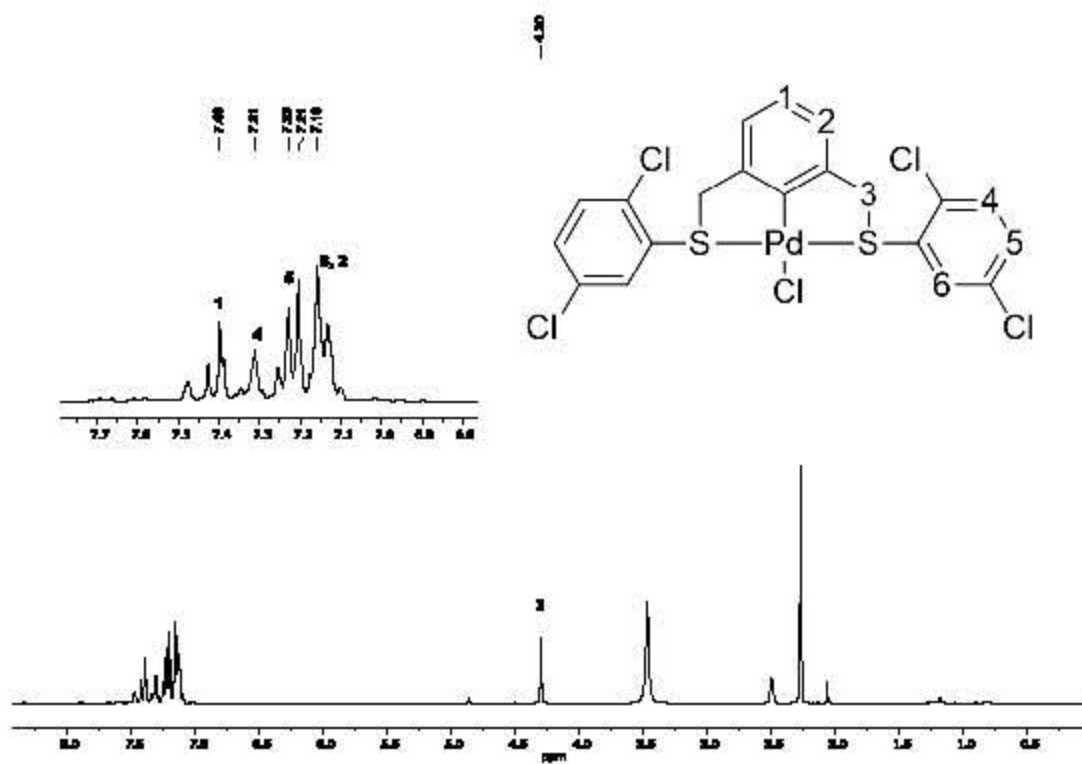
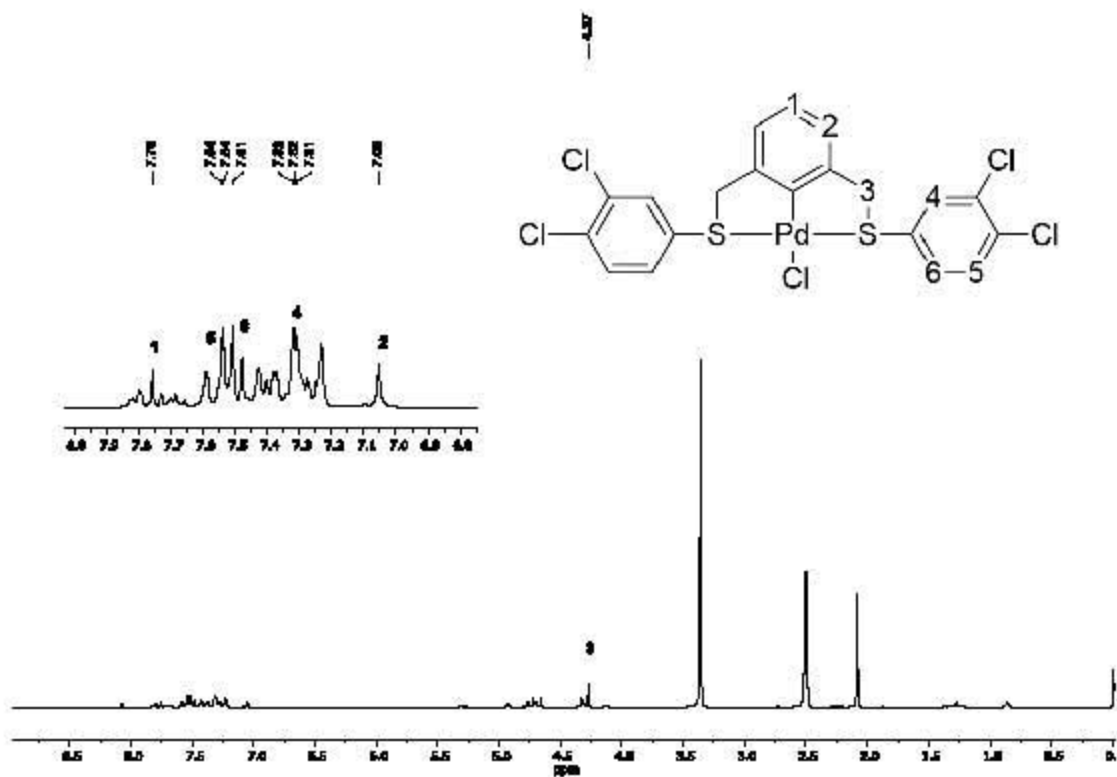
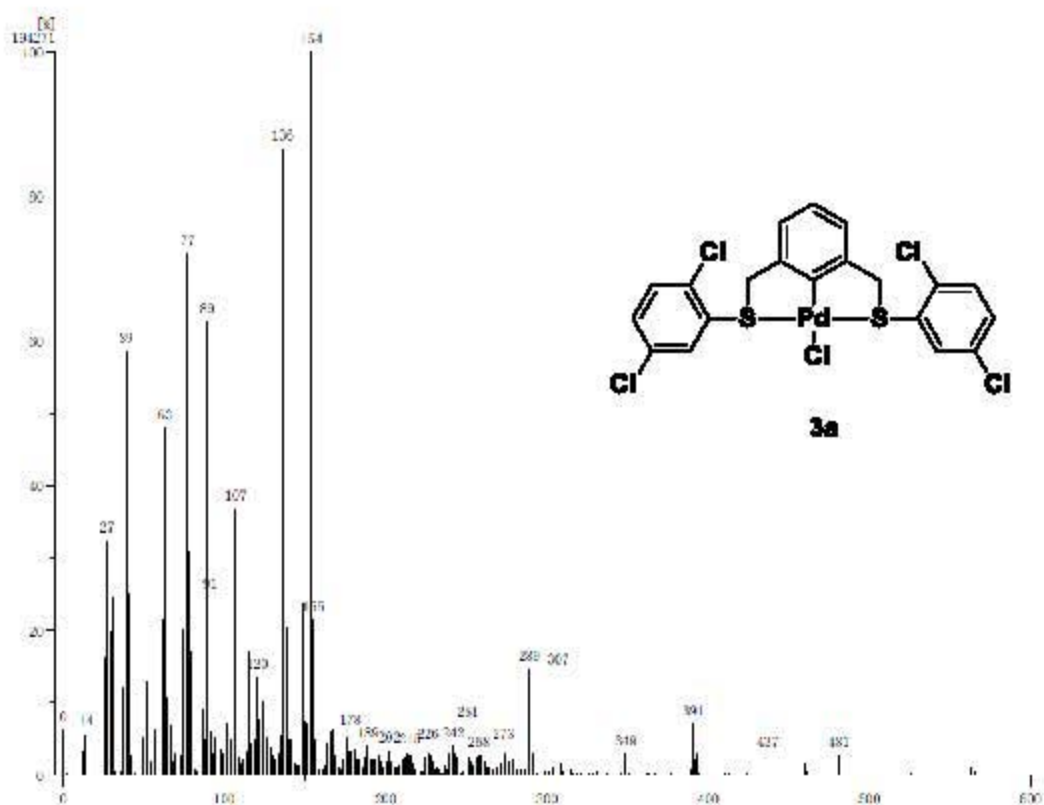


Figura 73. Espectro de RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) del compuesto **3a**.



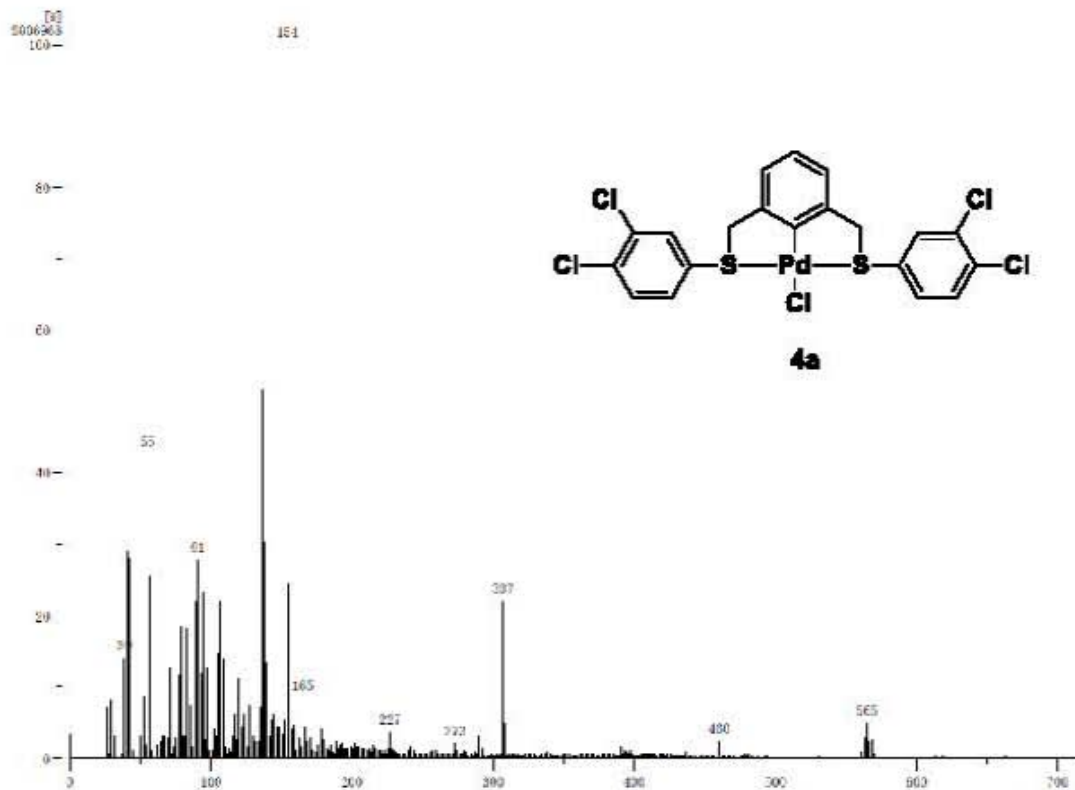


Figura 76. Espectro de Masas (FAB+) del complejo 4a.

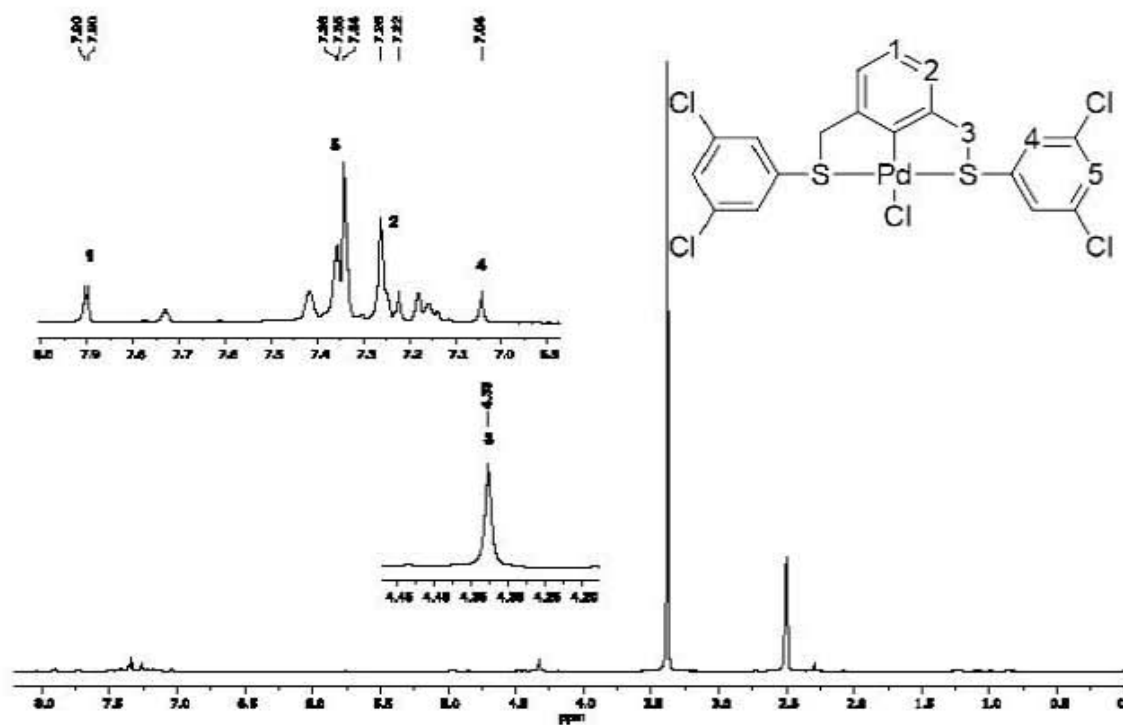


Figura 77. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 5a.

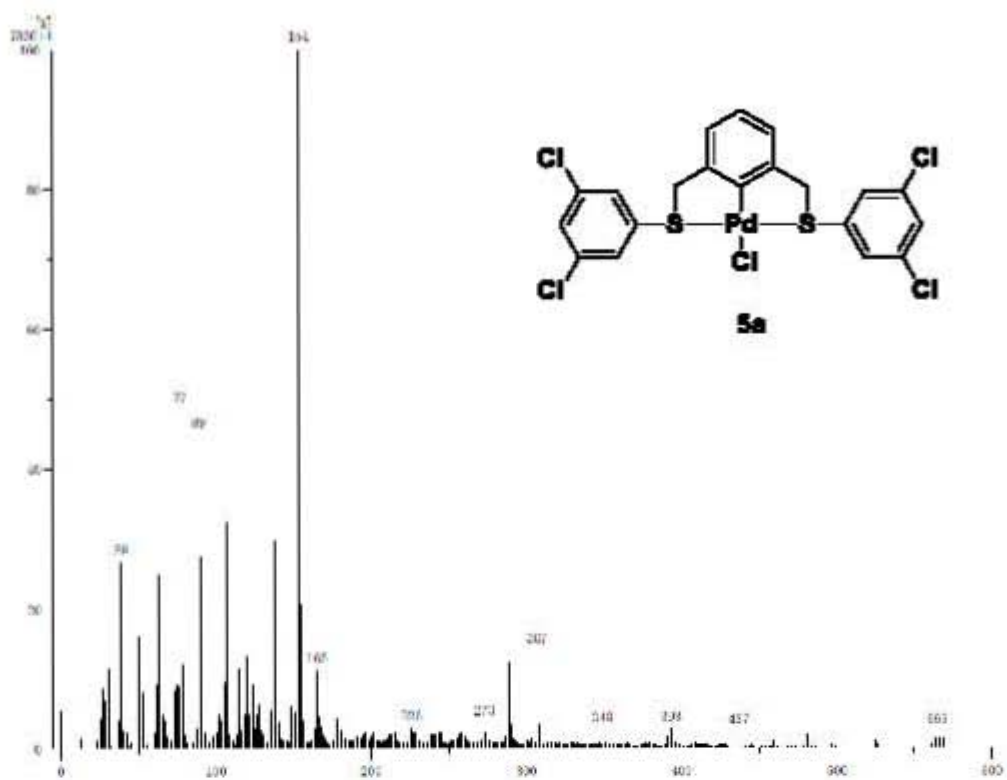


Figura 78. Espectro de Masas (FAB+) del complejo 5a.

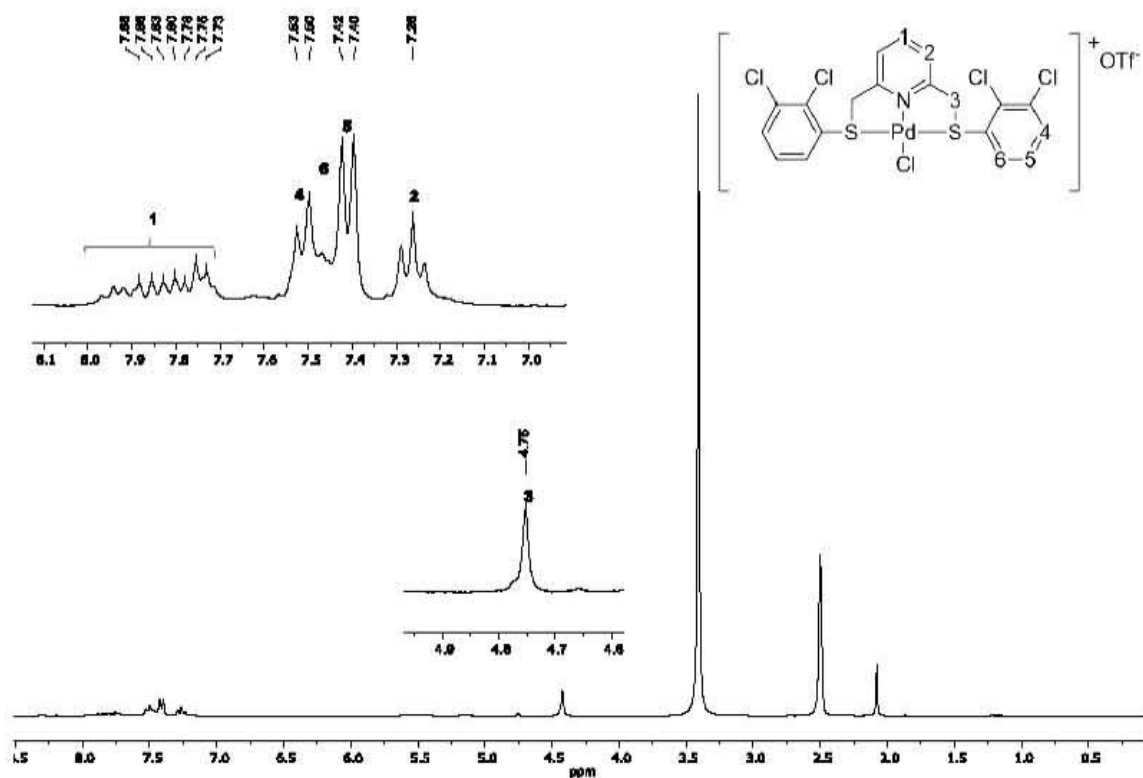


Figura 79. Espectro de RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) del compuesto 6a.

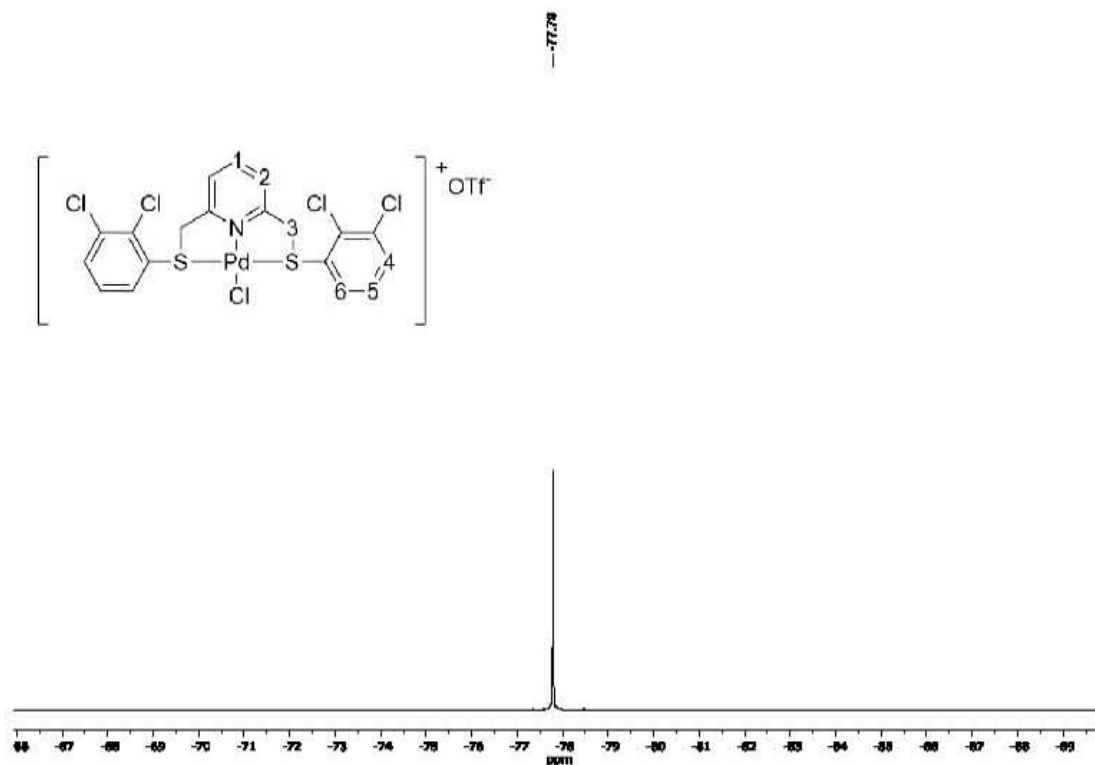


Figura 80. Espectro de RMN ¹⁹F {¹H} (DMSO-d₆, 282 MHz) del compuesto 6a.

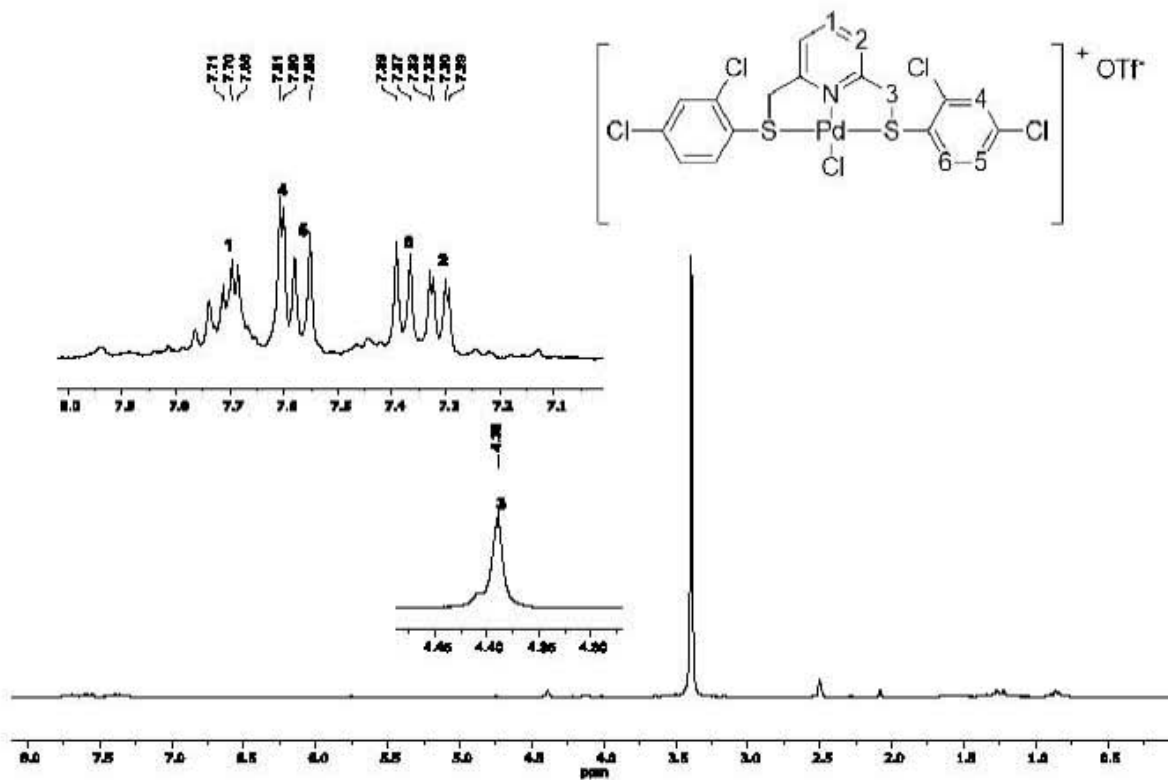


Figura 81. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 7a.

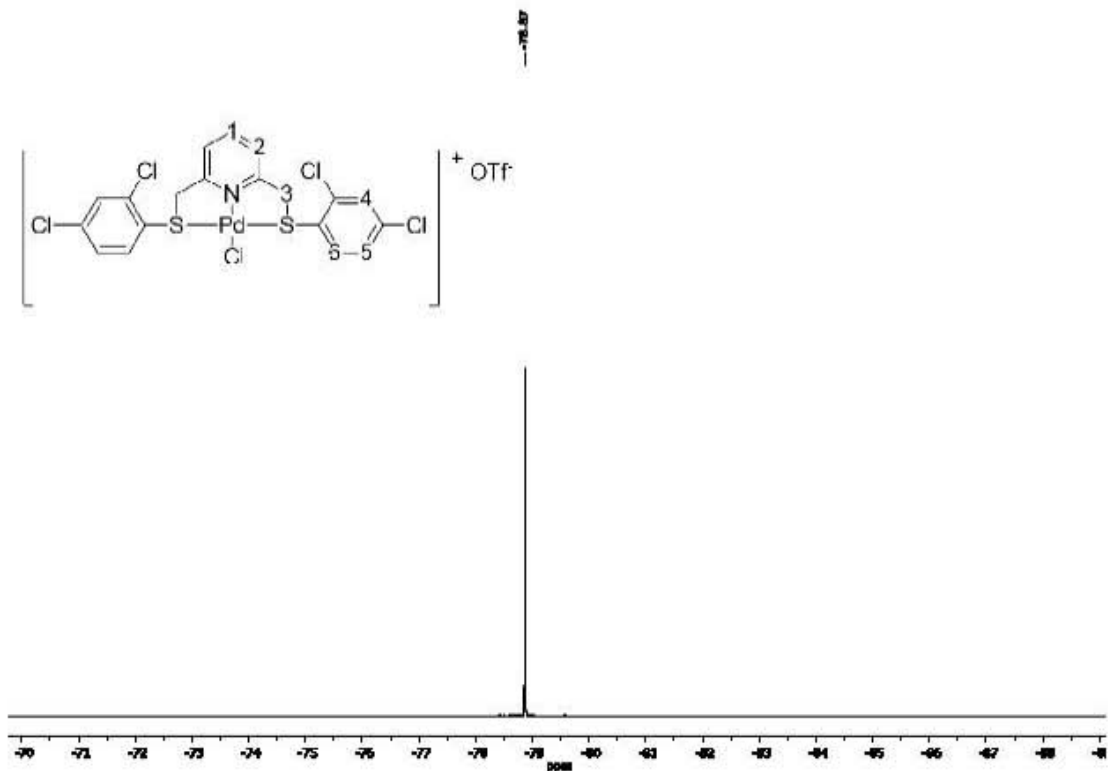


Figura 82. Espectro de RMN ^{19}F $\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , 282 MHz) del compuesto 7a

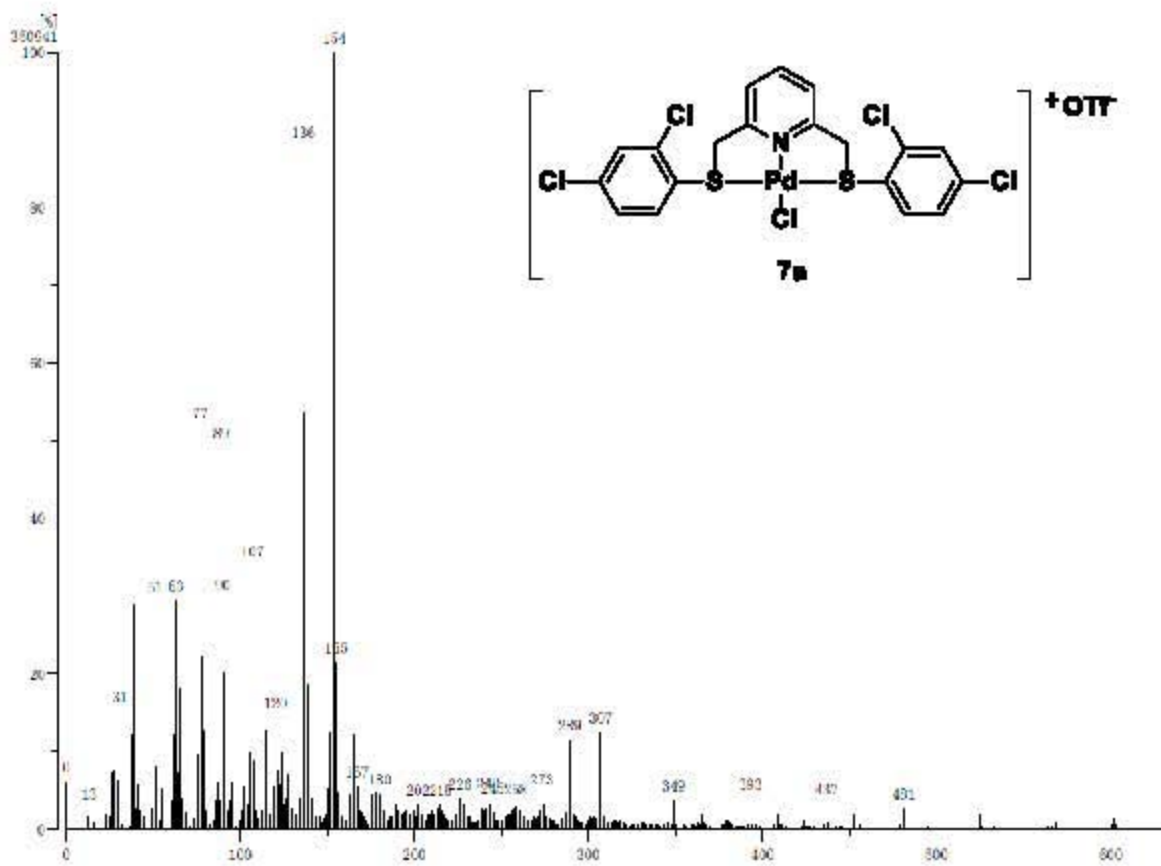


Figura 83. Espectro de Masas (FAB+) del complejo 7a.

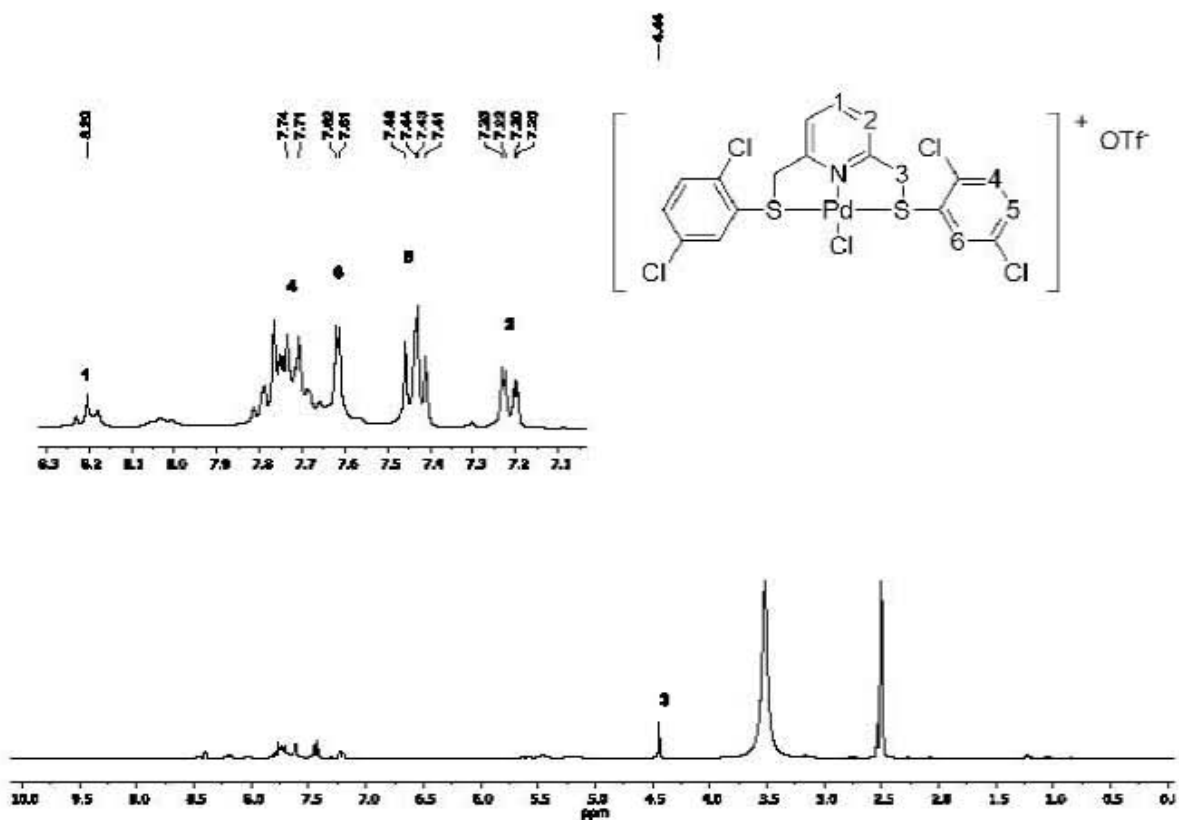


Figura 84. Espectro de RMN ^1H (DMSO-d_6 , 300 MHz) del compuesto 8a.

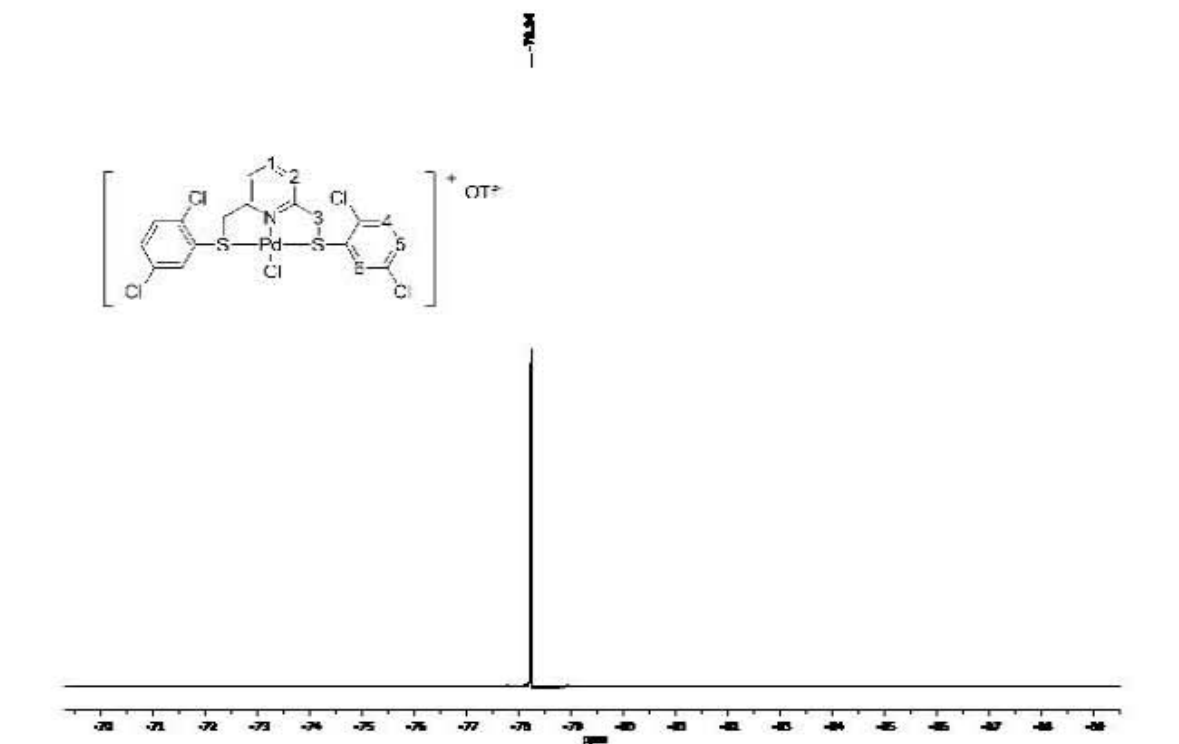


Figura 85. Espectro de RMN ^{19}F (DMSO-d_6 , 282 MHz) del compuesto 8a.

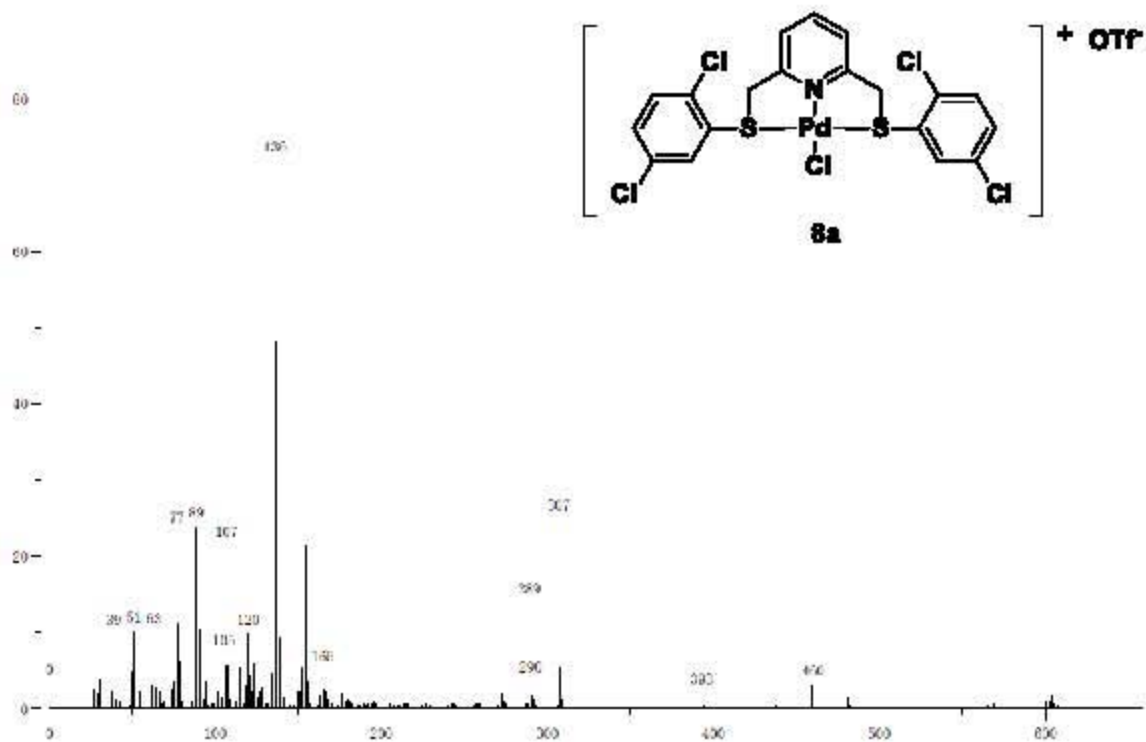


Figura 86. Espectro de Masas (FAB⁺) del complejo **8a**.

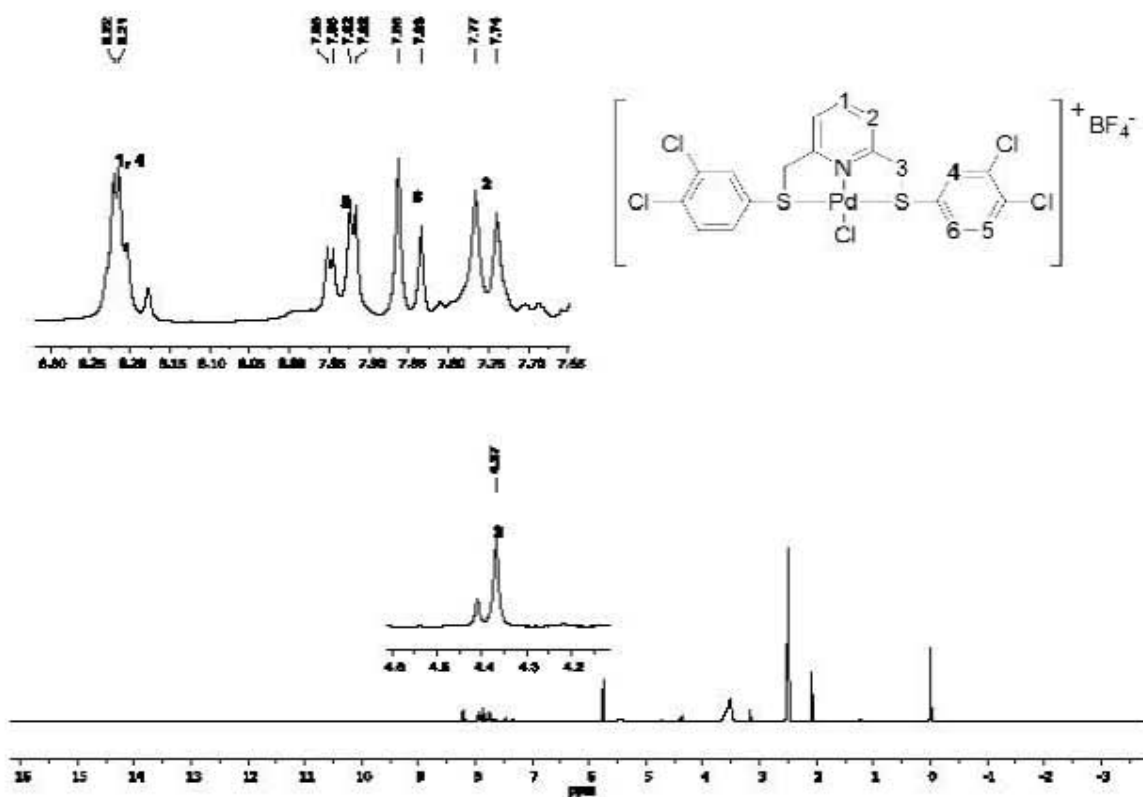


Figura 87. Espectro de RMN ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz) del compuesto 9a.

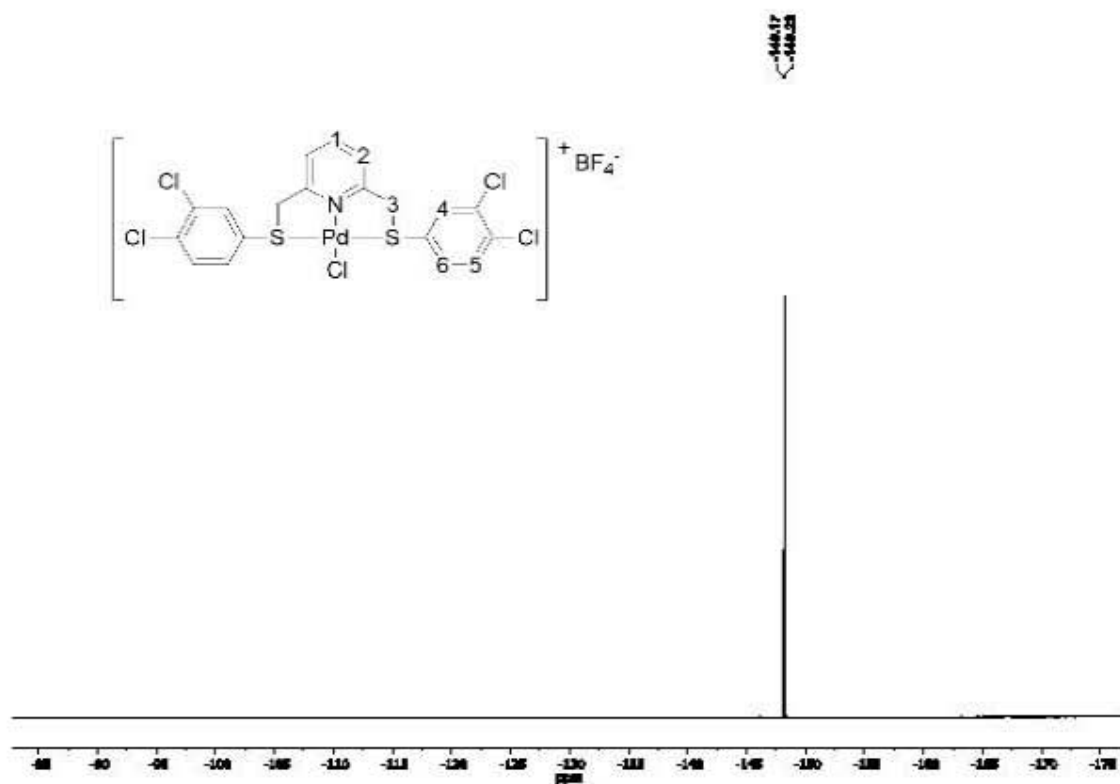


Figura 88. Espectro de RMN ^{19}F [^1H] (DMSO- d_6 , 282 MHz) del compuesto 9a.

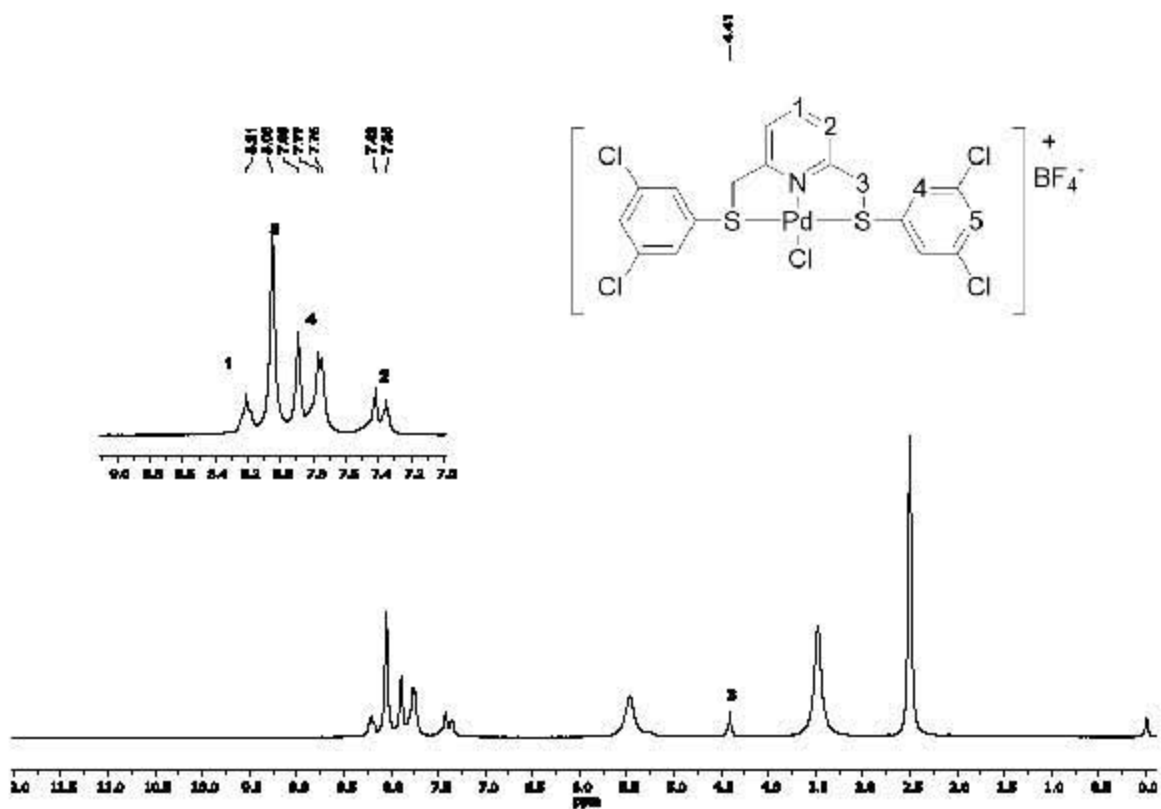


Figura 89. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) del compuesto **10a**.

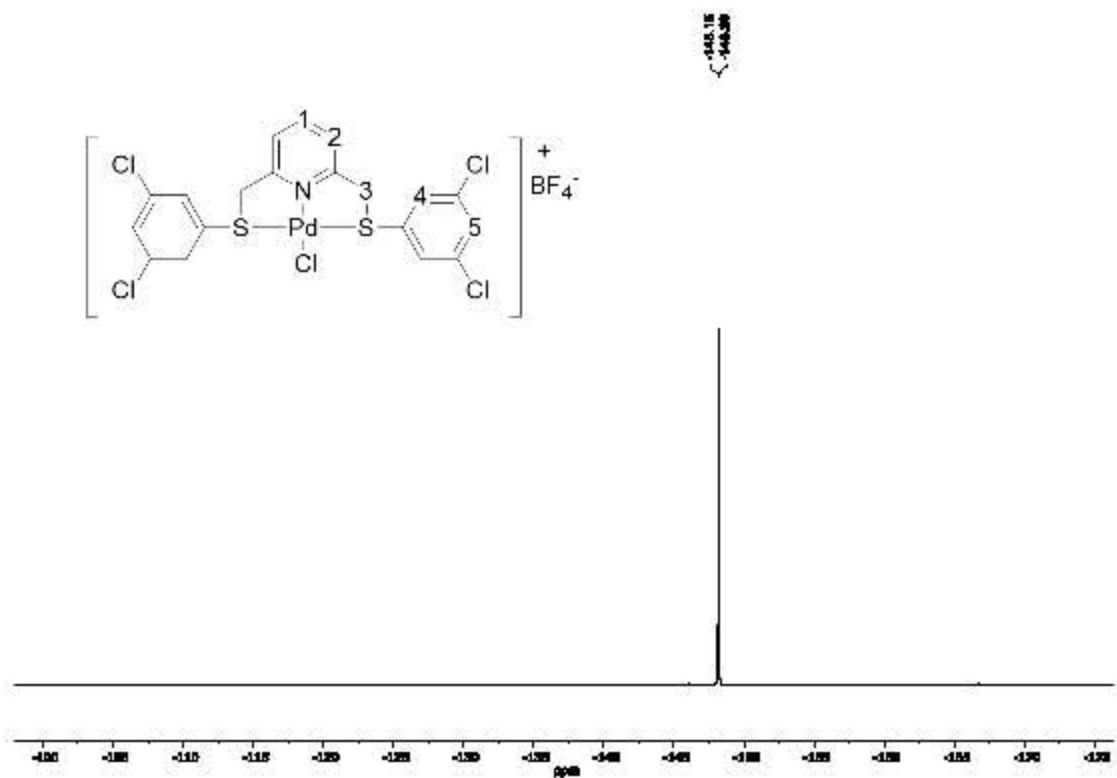


Figura 90. Espectro de RMN ^{19}F (^1H) (DMSO-d_6 , 282 MHz) del compuesto **10a**.