



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

Instituto de Química

Complejos de Metales del Grupo 10 con Ligantes Ditiocarbamatos
Ditópicos

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

LIC. EDGAR MARÍN CARRILLO

ASESOR:

DR. DAVID MORALES MORALES



MÉXICO, D.F. 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al Dr. David Morales por permitirme ser parte de su grupo de trabajo, por su importante ayuda en la elaboración de este proyecto, por sus enseñanzas y su paciencia. A los técnicos del instituto de química: Lic. María de la Paz Orta Pérez, al M. en C. Simón Hernández Ortega, a la Lic. María del Rocío Patiño Maya por su gran apoyo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México-Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) por el financiamiento, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada: número de becario 336120 CVU 621540.

El trabajo fue realizado en el Instituto de Química de la UNAM, laboratorio 3 del departamento de química inorgánica.

A mis padres por su apoyo y cariño, y junto con ellos a mis hermanos Diego Marín y Laura Marín por su gran paciencia, a mi abuela Bertha Castro, mi abuela Dolores Becerra.

Gracias a toda mi familia, mis tíos: Antonio Marín, Silvia Hernández, Armando Marín, Norma Hernández, Gustavo Marín, Claudia Alarcón, Gabriela Marín, Beto Marín, Miguel Sandoval, Jaime Lima, Evita y mis primos. También en este grupo quiero incluir a Cuauhtli Huitrado y Eric Esaú, parte importante de mi familia.

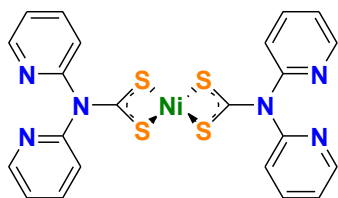
Un agradecimiento también muy importante a Dany Gordillo, la mujer que me ha hecho ser el hombre más feliz en este mundo, con la que compartiré mi vida entera y más, que amo con toda mi alma. También agradezco a su familia la Sra. Susana, El Sr. Rubén, Katia Gordillo y Leonardo Gordillo.

A mis amigos Rafa Noriega, Carlos Anaya, Ariana, José Luis Téllez, Julieta Campa, Andrés, Jorge Guerra.

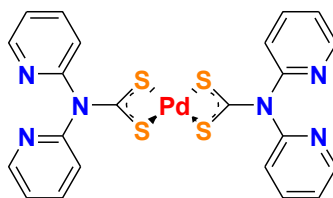
Abreviaturas

Å	Angstroms
ADN	Ácido desoxirribonucleico
g	Gramo
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
kJ	kilojoules
m/z	Relación masa-carga
mg	Miligramo
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
T.A.	Temperatura ambiente
°C	Grado Centígrado
ν	Frecuencia
δ	Desplazamiento químico
σ	Unión sigma
FAB ⁺	Fast Atom Bombardear (Bombardeo con Átomos Rápidos)
ESI	Electrospray ionization (Ionización por electrospray)
DTC	Ditiocarbamato

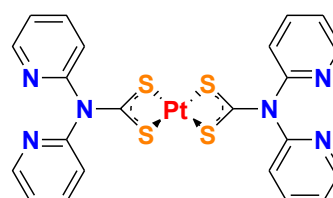
Compuestos Sintetizados



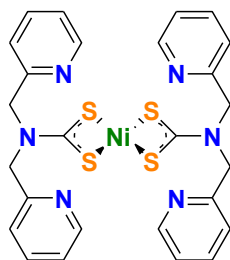
1



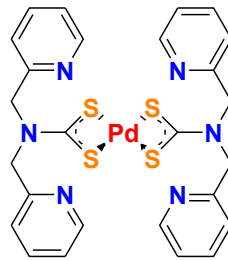
2



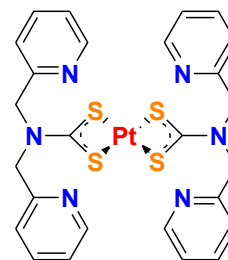
3



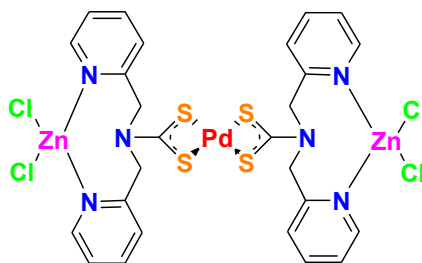
4



5



6



7

Índice General

1. Introducción	1
1.1 Ditiocarbamatos ditópicos	3
2. Objetivos	5
Objetivos particulares	5
3. Discusión de resultados	6
Conclusiones.....	17
Referencias	18

1. Introducción

En química de coordinación, los complejos que contienen ligantes azufrados han sido ampliamente estudiados por décadas. ⁽¹⁾ ⁽²⁾ En este grupo de ligantes encontramos los ditiocarbamatos (DTC). Los DTC pertenecen a una clase de compuestos que contienen dos átomos de azufre unidos a otro átomo. En la **Figura 1** se muestra de manera esquemática los distintos compuestos de este tipo que se han descrito, entre los cuales se incluyen los ditiolfosfatos, ditiolfosfinatos, ditiocarbimatos, entre otros ⁽³⁾

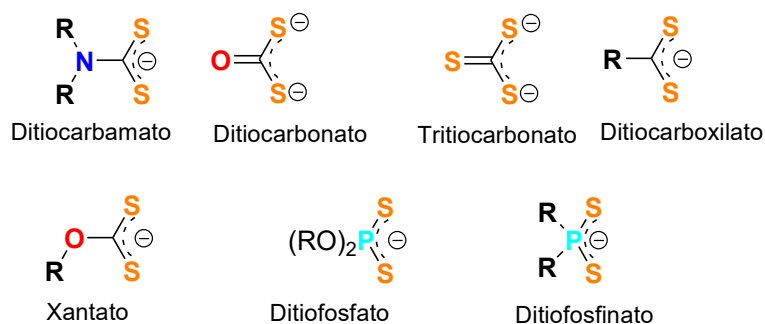
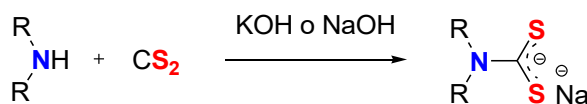


Figura 1. Principales tipo de 1,1-ditioles.

La síntesis de los DTC es conocida desde hace décadas. Ésta se realiza haciendo reaccionar el disulfuro de carbono CS_2 con una amina primaria o secundaria en presencia de una base tal como KOH o NaOH como se muestra en el **esquema 1**.



Esquema 1. Esquema general de síntesis de los DTC

La química de coordinación de los DTC es muy amplia, en el sentido que los DTC pueden coordinarse a centros metálicos en distintos modos. En la **Figura 2** se muestran algunos de ellos. ⁽⁴⁾ Sin lugar a dudas, los modos más estables, y que más ampliamente han sido descritos en las formas quelato **A** y **B**. ⁽³⁾ Sin embargo, modos tipo puente como la **D** o **F** también han sido reportadas para metales de transición. La forma de coordinación de los DTC dependerá en gran medida de las condiciones de reacción y del centro metálico empleado para la síntesis de los complejos.

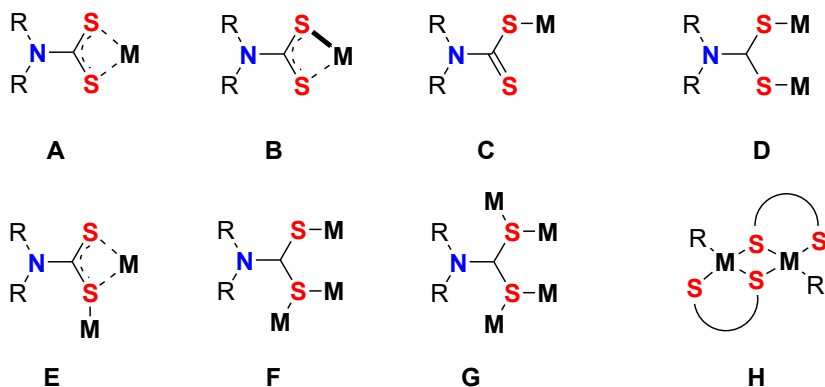


Figura 2. Principales modos de coordinación de los DTC.

Además de la diversidad coordinativa que exhiben los DTC, estos ligantes poseen la capacidad de estabilizar centros metálicos en altos y bajos estados de oxidación.⁽³⁾ Esta propiedad es explicada mediante las distintas estructuras resonantes de los DTC. Como se muestra en la **Figura 3**, en la estructura resonante **L**, el nitrógeno posee una carga positiva, mientras que cada átomo de azufre se encuentra cargado negativamente, lo que facilita la donación sigma hacia el metal, como consecuencia, esta estructura es capaz de estabilizar centros metálicos en altos estados de oxidación,⁽³⁾ lo cual es muy importante desde el punto de vista de catálisis. Así mismo, la estructura **J** y **K** son capaces de estabilizar a centros metálicos en bajos estados de oxidación, al estar la carga negativa centrado sobre un solo átomo de azufre, reduciendo la fuerza de la donación sigma.

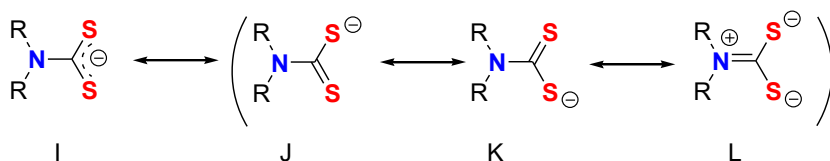


Figura 3. Distintas estructuras resonantes de los DTC.

El papel de los ligantes DTC ha sido explorado en el diseño de conductores eléctricos,⁽⁵⁾ debido a la estabilidad que estos ligantes proveen a los complejos formados con diversos metales de transición. Además, los DTC han sido empleados como ligantes estabilizadores para la formación de nanopartículas, principalmente de oro, que han tenido una gran utilidad en química medicinal.^{(6) (7)} Otra área en la que los DTC han ganado atención es en biología, esto debido al gran parecido que pose algunos de los complejos con los centros activos de las proteínas metal-azufre, las cuales son capaces de participar en una amplia variedad de procesos redox y de transferencia de electrones.

(1) (8)

1.1 Ditiocarbamatos ditópicos

Entre todos los ligantes descritos en la literatura, aquellos que son capaces de enlazar dos centros metálicos potencialmente diferentes han encontrado una gran utilidad en distintos campos. ⁽⁹⁾ Por ejemplo, algunos autores han descrito el uso de ligantes ditópicos para la preparación de especies moleculares discretas y ensamblajes moleculares, en los cuales la forma de la molécula puede ser controlada cuidadosamente mediante el empleo adecuado de un ligante ditópico en particular.

Por otro lado, se han preparado ligantes ditópicos con el objetivo de obtener complejos heterodimetálicos, los cuales han sido aplicados en procesos tipo *tándem*, donde tienen lugar varias reacciones en una sola operación sintética, permitiendo la obtención de moléculas complejas con una alta economía atómica ⁽¹⁰⁾ Esta consiste en que cada centro metálico realiza una reacción catalítica diferente en una secuencia sucesiva. Actualmente, numerosos grupos de investigación han centrado sus esfuerzos en obtener complejos heterometálicos para realizar este tipo de procesos.

Los DTC han encontrado un lugar especial para el desarrollo de ligantes ditópicos. Así, se han descrito algunos ejemplos en los cuales una misma molécula está enlazada a un fragmento DTC y por otro lado contiene átomos donadores, los cuales pueden permitir la coordinación de más fragmentos metálicos. En este sentido, se han descrito ligantes que además de poseer el fragmento DTC, contienen átomos como oxígeno, ⁽¹¹⁾ nitrógeno ⁽¹²⁾ y fósforo (**Figura 4**). ⁽⁹⁾ Sin embargo, uno de los mayores retos consiste en obtener tanto los ligantes y posteriormente los correspondientes complejos heterometálicos, debido a que reacciones de transmetalación generan mezclas complejas difíciles de separar.

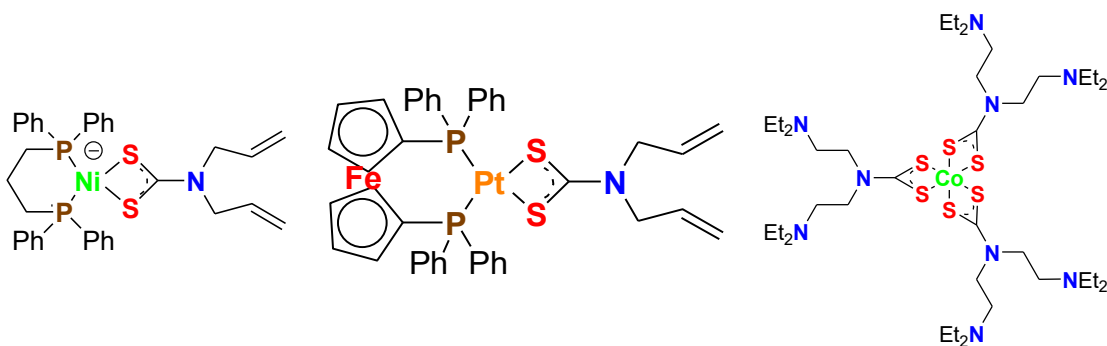


Figura 4. Ligantes con átomos de nitrógeno o fósforo además del fragmento DTC.

Recientemente, el grupo del profesor Wilton-Ely sintetizó y caracterizó un ligante DTC incorporando fosfinas. ⁽⁹⁾ A partir de este ligante ditópico se lograron obtener complejos heterometálicos. En la **Figura 5** se muestran algunos de estos compuestos, los cuales incorporan centros metálicos como renio, rutenio y platino.

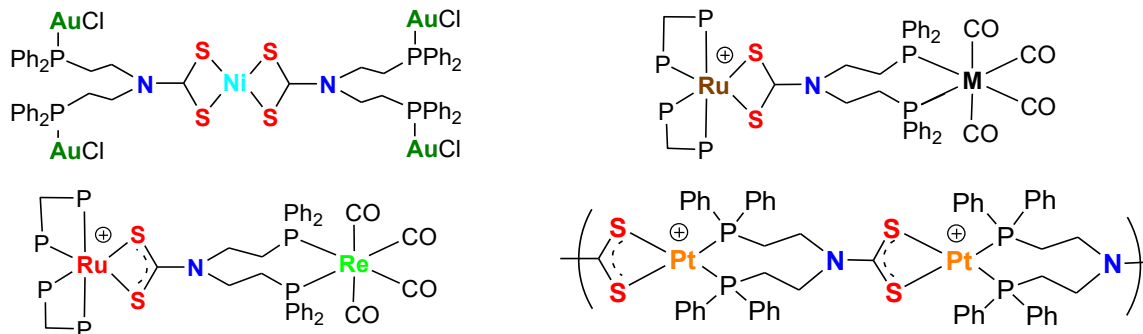


Figura 5. Complejos heterodimetálicos derivados de ligantes DTC ditópicos.

Dos ejemplos que han llamado la atención debido a su sencillez sintética y alto potencial para lograr obtener complejos heterodimetálicos fueron los descritos en 2013 y 2015 por los profesores Yamazaki y J. Roberts, respectivamente. Ellos prepararon los DTC derivados de la di-(2-picolil)amina y la 2,2-dipiridilamina (**Figura 6**), logrando obtener los respectivos complejos DTC de Fe(III),Co(III) ⁽¹³⁾ y Pt(II). ⁽¹²⁾ Sin embargo, los complejos heterodimetálicos derivados de estos ligantes no han sido descritos hasta ahora, por lo que sigue siendo un reto sintético debido a la posibilidad de que ocurran reacciones de transmetalación y/o oligomerización.

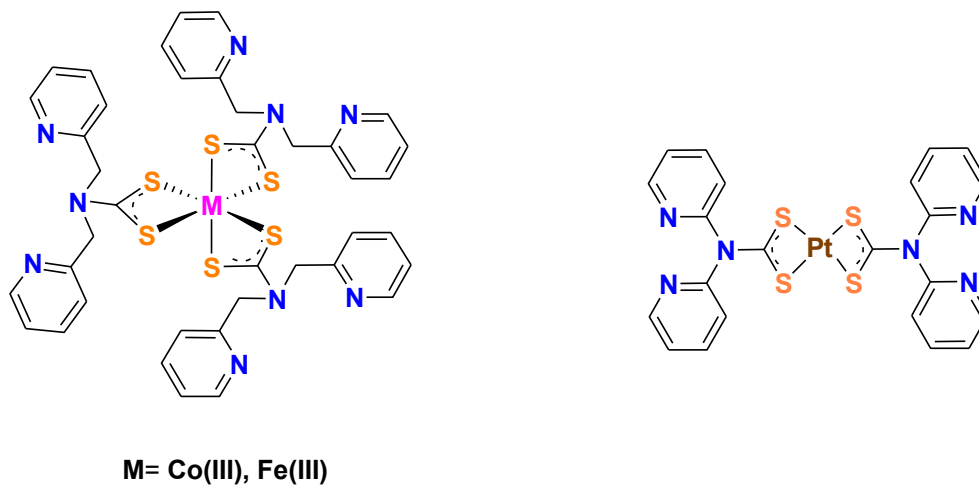


Figura 6. Complejos derivados de N,N-2,2'-dipicolilditiocarbamato y N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato.

Es por todo lo anterior que en este trabajo se plantea la posibilidad de generar compuestos heterodimetálicos derivados N,N-2,2'-dipicolilditiocarbamato y N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato.

2. Objetivos

Sintetizar y caracterizar derivados metálicos del grupo 10 con ligantes ditiocarbamatos ditópicos derivados de N,N-2,2'-dipicolilditiocarbamato y N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato, así como generar un complejo trimetálico, siendo el Zn el metal externo como se muestra en la **Figura 7**.

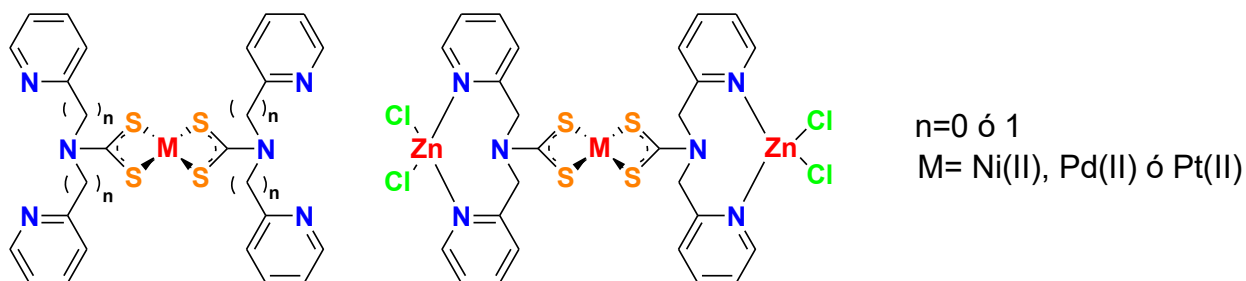


Figura 7 Compuestos propuestos para su síntesis.

Objetivos particulares

- 1) Explorar la reactividad de los ligantes N,N-2,2'-dipicolilditiocarbamato y N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato frente a precursores de metales del grupo 10.
- 2) Caracterizar los complejos obtenidos por diversas técnicas analíticas como resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia en el infrarrojo (FT-IR), espectrometría de masas, análisis elemental y cuando sea posible por difracción de rayos-X de monocristal.
- 3) Lograr sintetizar y caracterizar un complejo trimetálico, que sirva como punto de partida para poder generar, a futuro, complejos con una importante actividad catalítica y/o biológica al cambiar el metal empleado.

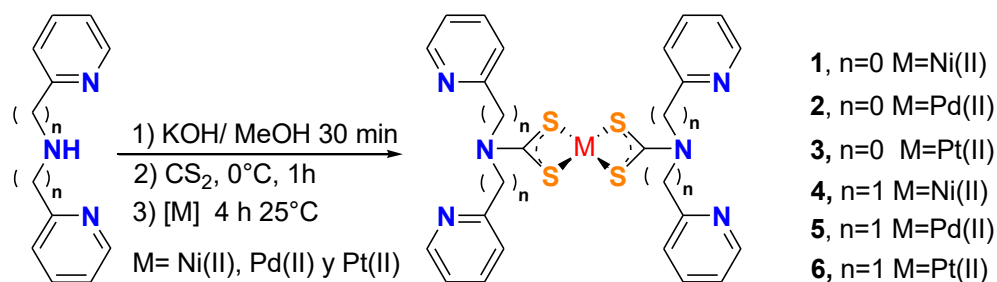
El complejo trimetálico se generará a partir de un centro metálico de paladio a través del DTC, he introduciendo en los extremos, como segundo metal, zinc(II), con lo que se

busca evitar una reacción de transmetalación con el paladio. Otro punto importante por el cual se utilizó zinc, es debido a la importancia que este tiene en el área médica como anticancerígeno y bactericida, donde se encontró que el ligante N,N-2,2'-dipicolilamina coordinado a zinc presenta una mayor actividad citotóxica que sus similares de cobalto(II), cobre(II) y níquel(II) ⁽¹⁴⁾. Otro factor importante tomado en cuenta para optar por este metal es su bajo costo.

3. Discusión de resultados

Síntesis de los complejos monometalados

Como se muestra en el **Esquema 2**, la síntesis de los complejos derivados de la N,N-2,2'-dipicolilditiocarbamato y N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato se realizó en dos pasos. El primero consiste en la reacción de la amina correspondiente con el disulfuro de carbono en condiciones básicas, generando el respectivo DTC intermediario. Posteriormente, se añade el precursor metálico, obteniéndose el complejo deseado, con rendimientos que van de 75-80%. Para el caso del complejo de níquel se utilizó $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, mientras que para los complejos de paladio y platino se emplearon los precursores de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ y $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$, respectivamente.

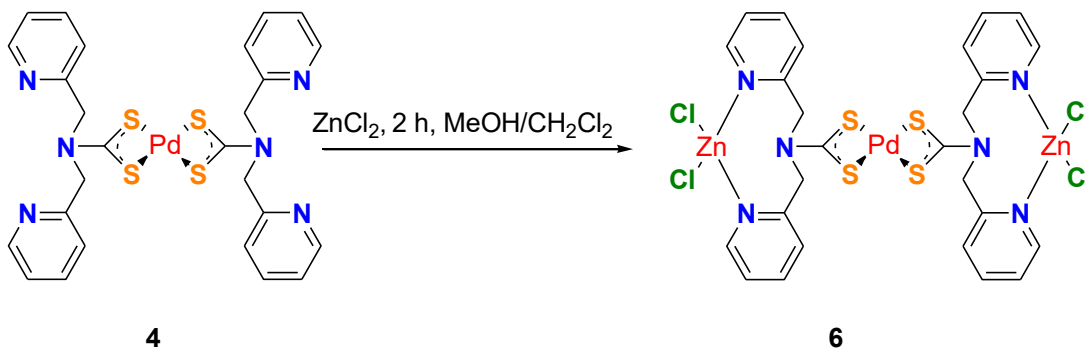


Esquema 2. Reacción general de la síntesis de los ligantes ditiocarbamatos ditópicos

En el año 2015 fue descrita la síntesis del complejo **3** por el grupo de investigación del profesor J. Roberts a partir del ligante N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato, usando como precursor metálico $\text{PtCl}_2(\text{tht})_2$, en obteniendo un precipitado amarillo. ⁽¹²⁾ En este reporte la obtención de **3** tardaba 2 días y con bajo rendimiento. Sin embargo, utilizando el método desarrollado en nuestro equipo de trabajo, el mismo compuesto **3** se obtiene en sólo 4 horas a temperatura ambiente y con rendimiento del 75%.

Síntesis del compuesto dimetálico (trinuclear).

Como se muestra en el **Esquema 3**, la síntesis del complejo trinuclear **7**, se realizó mediante la reacción de **5** con $ZnCl_2$ en una mezcla metanol/diclorometano. Después de 2 horas a temperatura ambiente y agitación, se obtuvo un precipitado amarillo pálido con un rendimiento de 80%.



Esquema 3. Síntesis del compuesto trinuclear.

Todos los complejos fueron caracterizados por diferentes técnicas, como resonancia magnética nuclear de 1H , espectroscopia de infrarrojo FT-IR, espectrometría de masas (ESI, DART y FAB^+), análisis elemental, y cuando fue posible por difracción de rayos X de monocristal.

3.1 Caracterización de compuestos derivados de N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato.

RMN de 1H de los complejos **1**(Ni), **2**(Pd) y **3**(Pt)

En la **Figura 8** se muestran los espectros de RMN de 1H de los complejos **1**, **2** y **3**. En ellos se observan las señales de los hidrógenos correspondientes al sistema aromático del ligante N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato. El espectro sólo muestra la región comprendida desde $\delta = 4.2$ ppm hasta $\delta = 9.4$ ppm. Las señales observadas corresponden con las esperadas para los complejos **1**, **2** y **3**. Para el complejo **1**, se observa en $\delta = 6.84$ ppm una señal triplete que corresponde a los hidrógenos marcados como H_1 con una constante de acoplamiento de $^3J_{H-H} = 5.2$ Hz. En $\delta = 7.63$ ppm se encuentra otro triplete que corresponde a los hidrógenos marcados como H_3 con una

constante de acoplamiento de ${}^3J_{H-H} = 7.2$ Hz, en $\delta = 7.77$ ppm y $\delta = 8.22$ ppm se encuentran dos dobletes que corresponden a los hidrógenos marcados como H₂ y H₄, y cuyas constantes de acoplamiento son ${}^3J_{H-H} = 8.1$ Hz y ${}^3J_{H-H} = 4.0$ Hz, respectivamente. Para el complejo **2**, se observa en $\delta = 7.30$ ppm la misma señal triplete que el complejo **1** para los hidrógenos en posición *para* H₁, los cuales se desplazaron 0.44 ppm hacia campo bajo, esto es debido al aumento en el radio iónico al pasar de Ni(II) a Pd(II), el paladio se enlaza al fragmento DTC de manera más efectiva que el níquel, generando con ello un efecto de desprotección más significativo por parte del paladio hacia los hidrógenos H₁, la constante de acoplamiento de estos hidrógenos para el complejo **2** es ${}^3J_{H-H} = 7.27$ Hz. Los hidrógenos en posición *orto* marcados como H₂ se encuentran en $\delta = 7.80$ y 7.56 ppm para **2** y **3**, respectivamente, y generan una señal doblete, que para el caso del complejo **2**, tiene una constante de acoplamiento a tres enlaces de ${}^3J_{H-H} = 7.77$ Hz, mientras que para el complejo **3**, esta señal no se encuentra bien resuelta debido a que se solapa con los hidrógenos en posición *meta* marcados como H₃. Por último, en $\delta = 8.5$ ppm y $\delta = 8.2$ ppm se observa una señal doblete correspondiente a los hidrógenos H₄ cuyas constantes de acoplamiento a tres enlaces son de ${}^3J_{H-H} = 8.5$ Hz y ${}^3J_{H-H} = 8.27$ Hz, respectivamente.

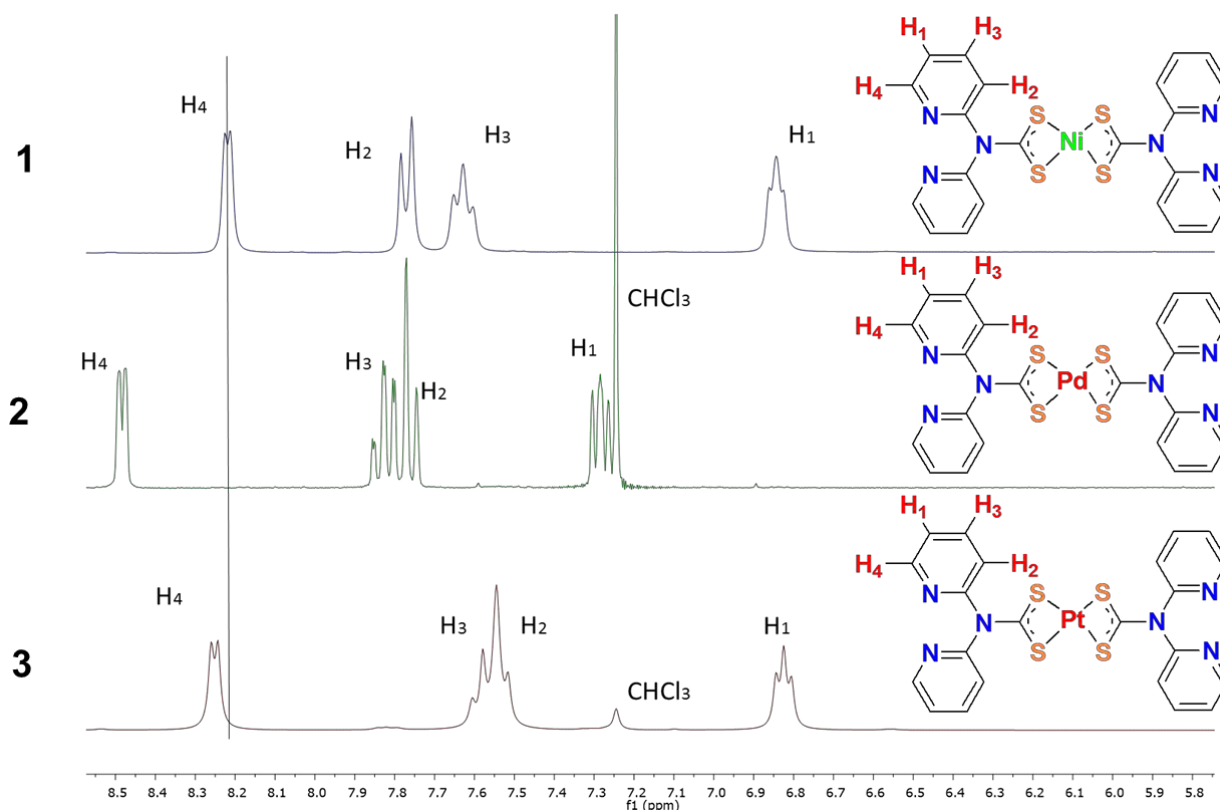
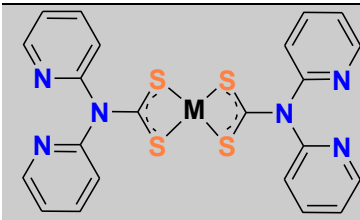


Figura 8 Espectros de RMN 1H de los compuestos **1**, **2** y **3** en $CDCl_3$ a 300 MHz y T.A.

FT-IR de los complejos 1, 2 y 3

En la **Tabla 1** se muestran las principales bandas de vibración de FT-IR de los complejos **1**, **2** y **3**. Como era de esperar, estos complejos exhibieron en el espectro de FT-IR las bandas de vibración características del fragmento DTC. Las bandas de vibración correspondientes a $\nu_{as}(CCS)$ aparecen en $\nu = 990\text{ cm}^{-1}$, $\nu = 992\text{ cm}^{-1}$ y $\nu = 993\text{ cm}^{-1}$, mientras que las bandas de $\nu(N-CSS)$ se observan en $\nu = 1513\text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1507\text{ cm}^{-1}$ y $\nu = 1511\text{ cm}^{-1}$, para los complejos **1**, **2** y **3**, respectivamente. Estas bandas están dentro del intervalo de valores de vibración descritas en la literatura para complejos similares. ⁽⁹⁾ ⁽¹⁴⁾ ⁽¹²⁾ ⁽¹⁵⁾.

Tabla 1 Tabla comparativa de las bandas de IR de los complejos **1**, **2** y **3**

	[M]	C-H Arom.	C-C Arom.	$\nu(N-CSS)$	$\nu_{as}(CCS)$
	1 Ni	3030-3100	1568-1589	1470	990
	2 Pd	3030-3100	1568-1589	1477	992
	3 Pt	3030-3100	1568-1589	1480	993

Espectrometría de masas y análisis elemental de los complejos 1, 2 y 3

El análisis por espectrometría de masas mediante la técnica FAB⁺ muestra los iones moleculares de los complejos **1**, **2** y **3** en $m/z = 552$, $m/z = 598$ y $m/z = 689$, respectivamente. Los espectros de los tres complejos muestran el pico base en $m/z = 172$, el cual es debido a la formación de la 2,2-dipiridilamina. El análisis elemental del complejo **1** es: C: 48.78, H: 2.98, N: 15.52, S: 23.67, mientras que, para la fórmula [C₂₂H₁₆N₆NiS₄] el análisis elemental calculado es de: C: 47.92, H: 2.92, N: 15.24, S: 23.26C, la diferencia observada puede ser atribuido a moléculas de disolvente. El análisis elemental del complejo **2** es: C: 44.63, H: 2.72, N: 14.19, S: 21.66, para la fórmula [C₂₂H₁₆N₆PdS₄] el análisis elemental calculado es de: C: 44.11, H: 2.69, N: 14.03 y S: 21.41. Para el caso del complejo **3**, el análisis elemental obtenido es de C: 38.78, H: 2.36, N: 12.33 y S: 18.82, el análisis elemental calculado para la fórmula [C₂₂H₁₆N₆PtS₄] es C: 38.42, H: 2.34, N: 12.22 y S: 18.65.

3.2 Caracterización de los complejos derivados de la N,N-2,2'-dipicolilditiocarbamato 4 (Ni), 5(Pd) y 6(Pt)

RMN de ^1H de los complejos 4, 5 y 6

En la **Figura 9** se presentan los espectros de RMN de ^1H de los complejos **4**, **5** y **6**. En ellos se muestran las señales de los hidrógenos esperadas para cada complejo. Los hidrógenos marcados como H_1 se muestran como singuletes en $\delta = 5.00$ ppm, $\delta = 5.12$ ppm y $\delta = 4.97$ ppm para los complejos **4**, **5** y **6**, respectivamente. Los hidrógenos marcados como H_2 se encuentran alrededor de $\delta = 7.23$ ppm en los tres complejos. Para el caso de **6**, la señal no se encuentra bien resuelta debido a que se solapa con la señal del cloroformo. En $\delta = 7.36$ ppm, se muestra la señal correspondiente a los hidrógenos H_3 , cuyas constantes de acoplamiento a tres enlaces son $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz y $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, para **4**, **5** y **6**, respectivamente. En $\delta = 7.69$ ppm se observa un triplete correspondiente a los hidrógenos H_4 , los cuales tienen constantes de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 7.28$ Hz para **4**, $^3J_{\text{H-H}} = 7.62$ Hz para **5** y $^3J_{\text{H-H}} = 7.60$ Hz para **6**. Por último, los hidrógenos H_5 se encuentran en $\delta = 8.55$ ppm se observan como dobletes con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 4.0$ Hz para ambos complejos. La señal que más se ve afecto por la coordinación de los diferentes metales corresponde a la señal asignada a los CH_2 (H_1), debido a que es el hidrógeno que se encuentra más próximo al fragmento CS_2 del DTC, el cual, en el ligante libre sale en $\delta = 3.88$ ppm.

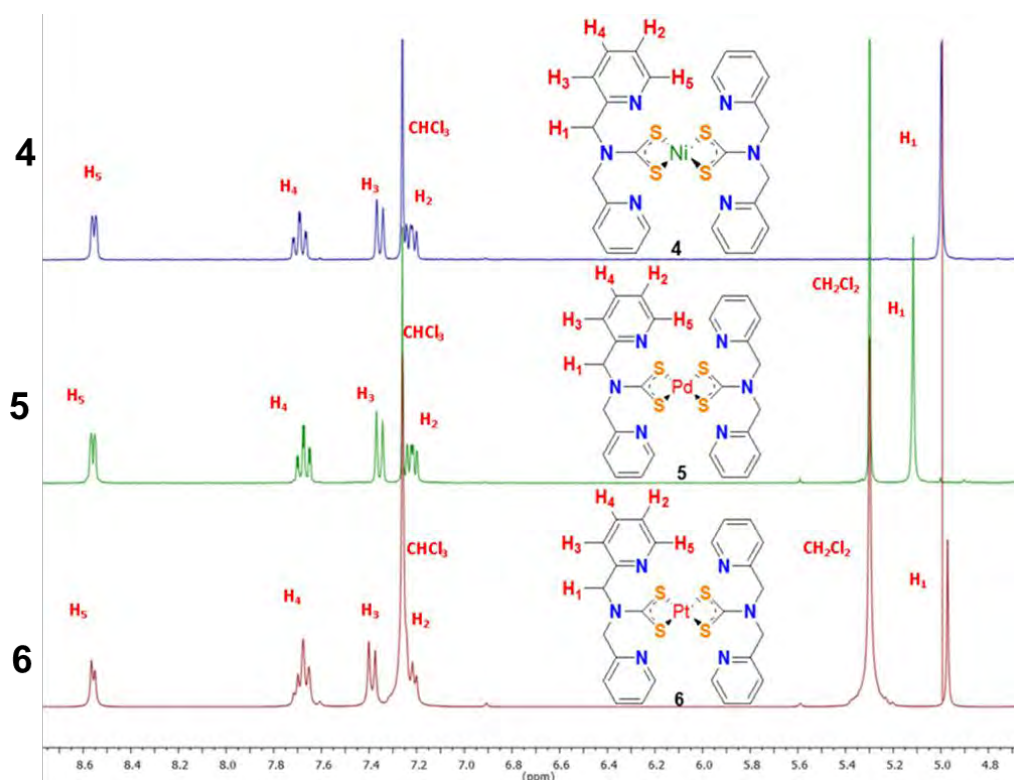
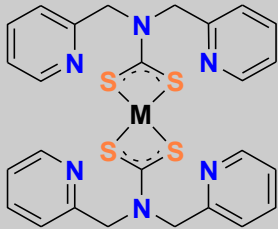


Figura 9 Espectro de RMN de ^1H de los compuestos **4**, **5** y **6** en CDCl_3 a 300 MHz y T.A

FT-IR de los complejos 4, 5 y 6

En la **Tabla 2**, se muestran las principales bandas de vibración en FT-IR de los complejos **4, 5 y 6**. Al igual que en los complejos **1, 2 y 3**, también se observan las bandas de vibración características del fragmento DTC del ligante N,N-2,2'-dipicolilditiocarbamato. Las bandas de vibración $\nu_{as}(CCS)$ aparecen en $\nu = 990\text{ cm}^{-1}$, $\nu = 993\text{ cm}^{-1}$, $\nu = 992\text{ cm}^{-1}$ y las de $\nu(N-CSS)$ en $\nu = 1507\text{ cm}^{-1}$, $\nu = 1504\text{ cm}^{-1}$ y $\nu = 1511\text{ cm}^{-1}$, para los complejos **4, 5 y 6**, respectivamente. Estas bandas están dentro del intervalo de valores de vibración descritas en la literatura para complejos similares.^{(9) (14) (12) (15)}. Los valores $\nu_{as}(CCS)$ del fragmento CS_2 del ligante DTC en los tres complejos son muy similares a los observados en los complejos **1, 2 y 3** mencionados anteriormente, por lo que podemos concluir que la presencia del grupo picolilamina no altera de manera significativa el entorno electrónico del centro metálico.

Tabla 2 Tabla comparativa de las bandas de IR de los complejos **4, 5 y 6**

	[M]	C-H Arom.	C-C Arom.	$\nu(N-CSS)$	$\nu_{as}(CCS)$
	4 Ni	3030-3100	1568-1589	1507	990
	5 Pd	3030-3100	1568-1589	1504	993
	6 Pt	3030-3100	1568-1589	1511	992

Espectrometría de masas y análisis elemental de los complejos 4, 5 y 6

En el análisis por espectrometría de masas por medio de la técnica FAB^+ da lugar a espectros que muestran picos correspondientes a los iones moleculares de los complejos **4, 5 y 6** en $m/z = 608$, $m/z = 656$ $m/z = 743$, respectivamente. El pico base en los tres espectros corresponde a la 2,2-dipicolilamina. El análisis elemental para los tres complejos son C: 51.97, H: 4.02, N: 13.99, S: 21.35 para el complejo **4**, C: 48.56, H: 3.76, N: 13.07, S: 19.95 para el complejo **5**, y C: 42.90, H: 3.32, N: 11.54, S: 17.61 para el complejo **6**. Mientras que el análisis calculado para las fórmulas $[C_{26}H_{26}N_6NiS_4]$, $[C_{26}H_{26}N_6PdS_4]$ y $[C_{26}H_{26}N_6PtS_4]$ son C: 51.41, H: 3.98, N: 13.83, S: 21.11 para **4**, C: 47.66; H: 3.69, N: 12.83, S, 19.58 para **5** y C: 41.98, H 3.25, N: 11.3, S: 17.24 para **6**.

Difracción de rayos X de 4, 5, 6

Los complejos **4**, **5** y **6** fueron caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal. En la **Figura 10** se muestran sus estructuras. Como se puede apreciar, los tres complejos son isoestructurales. El centro metálico se encuentra coordinado a dos ligantes N,N-2,2'-dipicolilditiocarbamato mediante los átomos de azufre del DTC generando una geometría cuadrada ligeramente distorciónada, dejando libres los fragmentos piridina, abriendo la posibilidad de coordinar otro centro metálico.

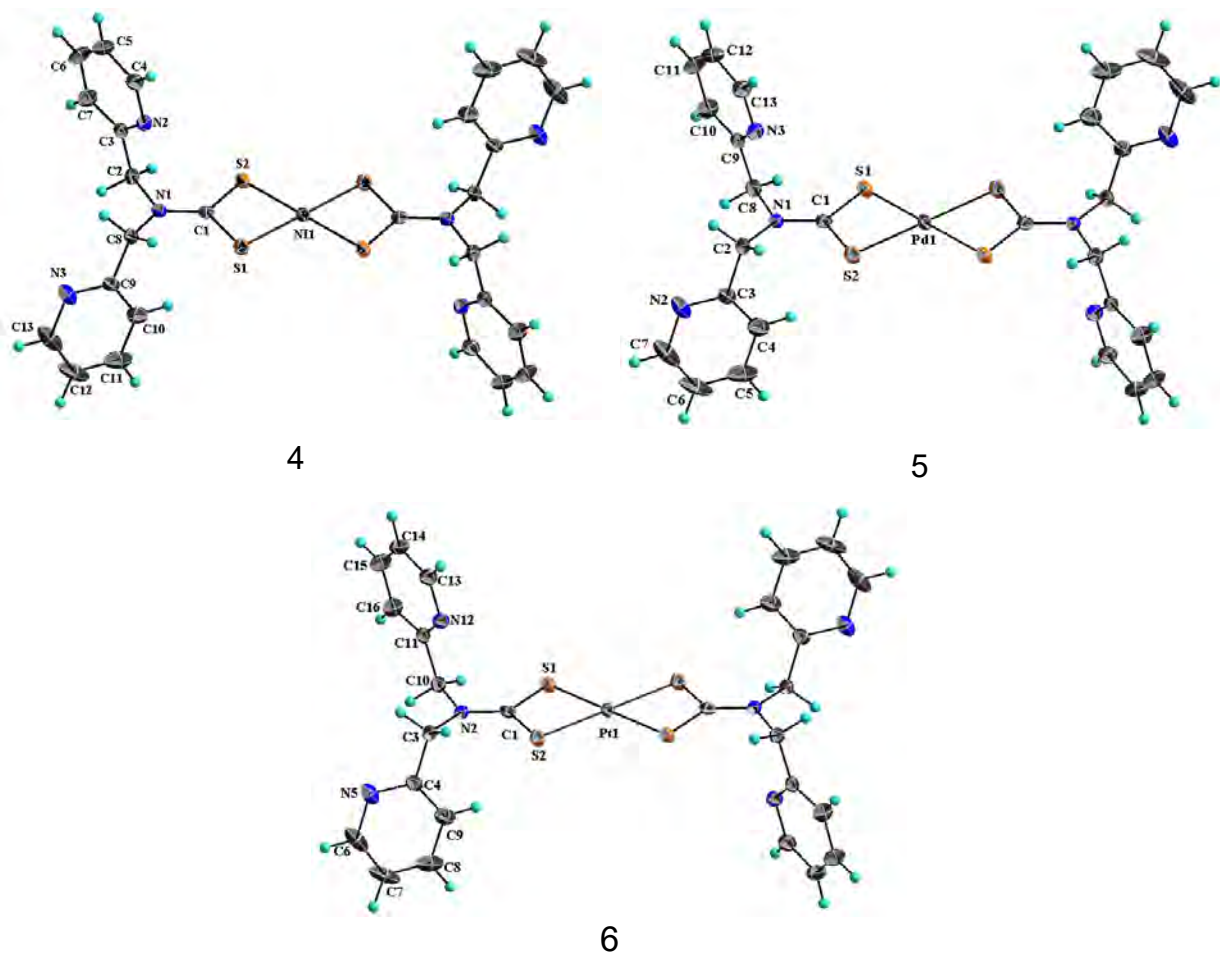


Figura 10. Estructura molecular de los complejos **4**, **5** y **6**. Los elipsoides son mostradas al 50%.

La distancia de enlace Ni-S es de 2.1962(9) y 2.2020(8) Å para el compuesto **4**, para el enlace Pd-S es de 2.3255(7) y 2.3155(7) Å para el compuesto **5**, y de 2.3225(7) y 2.3109(7) Å para el compuesto **6**. Los ligantes DTC presentan longitudes del enlace C-S con valores entre 1.718(3) y 1.726(3) Å, mientras que el enlace C-N están en un rango de valores de 1.315(4) a 1.321(3) Å, dichos valores en ambos tipos de enlace se

encuentran en un valor intermedio entre un enlace sencillo y un enlace doble. [C-N 1.48, C=N 1.29, C-S 1.82, C=S 1.60 Å]. Las distancias M-S para los tres complejos son de 2.19 Å y 2.20 Å para el complejo de níquel, 2.32 Å y 2.31 Å para el complejo de paladio y 2.32 Å y 2.31 Å para el complejo de platino, se observa que el complejo que presenta la menor distancia M-S es el complejo 1, el cual tiene níquel como centro metálico, siendo el de los tres metales el de menor radio iónico, seguido de los complejos de paladio y platino, los cuales presentan longitudes de enlace M-S prácticamente iguales, debido a la contracción lantánida .

Los ligantes están formando dos anillos quelato de cuatro miembros (S-C-S-M) con ángulos de mordida SCS de 109.98(15), 111.64(15) y 109.98(15) Å para los compuestos **4**, **5** y **6**, respectivamente. Los ángulos de enlace S-M-S son de 79.58(3)° para el complejo **4**, 75.62(2)° para el complejo **5** y 75.25(2)° para el complejo **6**. Los valores de distancia y ángulos se resumen en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Valores de distancias y ángulos seleccionados para los **compuestos 4, 5 y 6**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Compuesto 4			
Ni1-S1	2.1962(9)	S1Ni1S2	79.58(3)
Ni1-S2	2.2020(8)	S2Ni1S1a	100.42(3)
C1-N1	1.315(4)	S1C1S2	109.98(15)
C1-S1	1.718(3)	S1C1N1C2	-173.4(2)
C1-S2	1.719(3)	S2C1N1C8	175.8(2)
Compuesto 5			
Pd1-S1	2.3255(7)	S1Pd1S2	75.65(2)
Pd1-S2	2.3155(7)	S2Pd1S1a	104.35(2)
C1-N1	1.321(3)	S1C1S2	111.64(15)
C1-S1	1.720(3)	S1C1N1C2	-175.51(16)
C1-S2	1.720(3)	S2C1N1C8	173.38(17)
Compuesto 6			
Pt1-S1	2.3225(7)	S1Pt1S2	75.25(2)
Pt1-S2	2.3109(7)	S2Pt1S1a	104.75(2)
C1-N1	1.321(3)	S1C1S2	110.24(15)
C1-S1	1.722(3)	S1C1N2C3	-175.42(17)
C1-S2	1.726(3)	S2C1N2C10	172.75(18)

3.3 Caracterización del compuesto trinuclear 7

RMN de ^1H de los complejos 7

En la **Figura 11** se muestra el espectro de RMN de ^1H del complejo **7**. En este, se observan las mismas señales que para el complejo **5** anteriormente descrito. Sin embargo, la señal que es de particular importancia es la producida por los hidrógenos H_5 , los cuales son los más próximos al zinc. Para el caso del complejo **5**, este hidrógeno se encuentra en un desplazamiento químico de $\delta = 8.55$ ppm, mientras que para el complejo **7**, se encuentra en un desplazamiento químico de $\delta = 8.33$ ppm, es decir una diferencia de 0.22 ppm hacia campo alto. Este desplazamiento es debido a que el enlace $\text{C}=\text{N}$ del anillo aromático se ve debilitado por la coordinación de zinc a través de los átomos de nitrógeno, así mismo, existe una interacción puente de hidrógeno intramolecular entre el cloro y el hidrógeno H_5 , con una distancia de 2.915Å y un ángulo de 123.19° , lo cual resulta en un enlace de hidrógeno de fuerza débil a moderada.

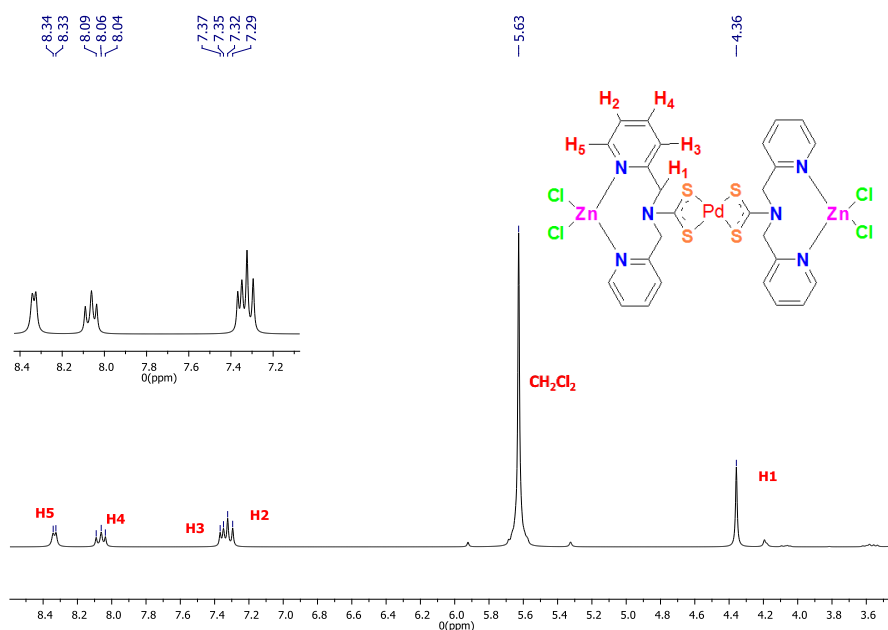


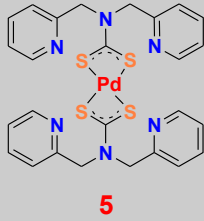
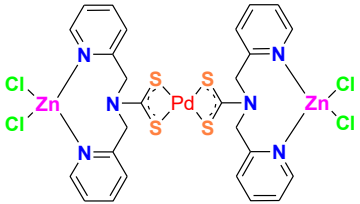
Figura 11. Espectro de RMN del compuesto **7** DMSO-d_6 a 300 MHz y T.A

FT-IR del complejo 7

En el espectro de FT-IR del complejo **7** se observa las vibraciones de fragmentos $\nu_{\text{as}}(\text{CCS})$ y $\nu(\text{N-CSS})$, las cuales, al igual que en el complejo **5**, están presentes en **7**. La banda de vibración $\nu_{\text{as}}(\text{CCS})$ se encuentra en 993 cm^{-1} y la banda de vibración

$\nu(\text{N-CSS})$ se encuentra en 1569 cm^{-1} . Este tipo de bandas ya se encuentran reportadas en la literatura para otras especies similares. ^{(9) (14) (12) (15)}

Tabla 4 Tabla comparativa de las bandas de IR de los complejos **5** y **7**

	C-H Arom.	C-C Arom.	$\nu(\text{N-CSS})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CCS})$
 <p style="text-align: center;">5</p>	3030-3100	1568-1589	1504	993
 <p style="text-align: center;">7</p>	3030-3100	1568-1589	1511	993

Espectrometría de masas y análisis elemental del complejo **7**

El análisis por medio de espectrometría de masas (DART) del complejo **7**, se obtuvo el pico correspondiente al ion molecular en $m/z = 928$. El análisis elemental del complejo **7**, es de C: 31.75; H: 2.91, N: 8.12; y S: 12.99, mientras que para la fórmula $[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{PdS}_4\text{Zn}_2]$ es de C: 31.74; H: 3.28, N: 8.54 y S: 13.79, esta diferencia es atribuido a moléculas de disolvente.

Difracción de rayos X del compuesto trinuclear **7**

El complejo **7** fue caracterizado inequívocamente mediante difracción de rayos-X de monocristal. En la **Figura 12** se muestran su estructura. AL igual que el complejo **5**, el centro metálico se encuentra coordinado a dos ligantes N,N'-2,2'-dipicolilditiocarbamato mediante los átomos de azufre del DTC, a diferencia de **5**, las piridinas ya no se encuentran libres, sino coordinadas a un átomo de zinc, formando una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada y un anillo quelato de ocho miembros. La geometría sobre el centro metálico de paladio es exactamente la misma que en el complejo **5** ya descrito. La unidad asimétrica está compuesta por la mitad de la molécula del complejo trinuclear y la mitad de la molécula de disolvente, la otra mitad es generada

por la aplicación de un centro de inversión cuya localización coincide con la posición del átomo de paladio. Las distancias de enlace Pd-S son de 2.3183(18) y 2.3231(18) Å, así mismo, las distancias C-S son 1.723(6) y 1.724(6) Å. Las distancias Zn-Cl presentan valores de 2.199(2) y 2.224(3) Å, y las distancias Zn-N son de 2.070(6) y 2.089(6) Å. La distancia entre cada zinc y el centro metálico de paladio es de 7.903 Å, la cual es mayor comparada contra la distancia Pd--Pd del macro ciclo dimetálico generado por Wilton-Elyen el 2015⁽⁹⁾. La distancia Zn--Zn de 15.806 Å, estas distancias sirven para determinar si existe algún tipo de comunicación electrónica entre los centros metálicos. Los ángulos SPdS de 75.60(6)° y 104.40(6)°, el fragmento SCS tiene un ángulo de 111.3(3)° (**Tabla 5**). Estos valores de distancias y ángulos del centro metálico de paladio no variaron en nada con respecto al complejo **5**.

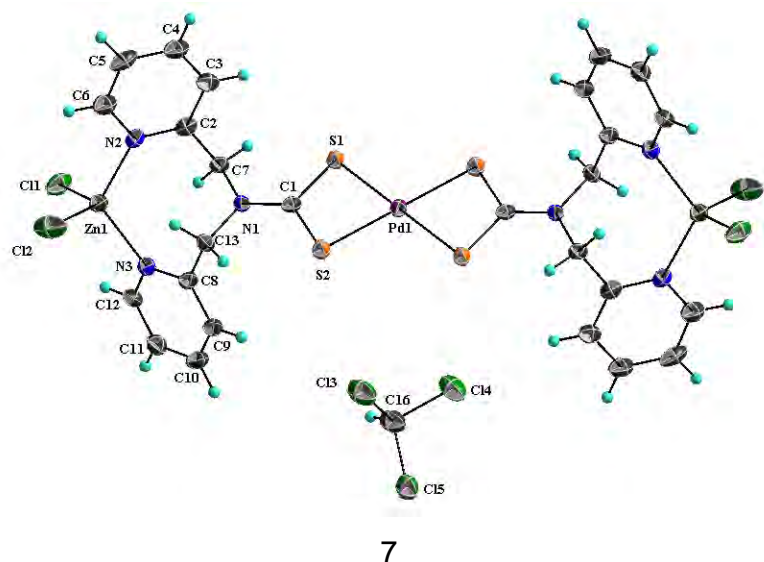


Figura 12. Estructura molecular del complejo **7**. Los elipsoides se presentan al 50%.

Tabla 5. Valores de distancias y ángulos seleccionados del complejo **7**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Pd-S1	2.3183(18)	S1Pd1S2	75.60(6)
Pd-S2	2.3231(18)	S2Pd1S1a	104.40(6)
C1-N1	1.312(8)	S1C1S2	111.3(3)
C1-S1	1.723(6)	Cl1Zn1N2	110.14(17)
C1-S2	1.724(6)	Cl1Zn1N3	106.44(16)
Zn1-N2	2.070(6)	Cl2Zn1N2	100.76(17)
Zn1-N3	2.089(6)	Cl2Zn1N3	105.95(17)
Zn1-Cl1	2.199(2)	N2Zn1N3	115.6(2)
Zn1-Cl2	2.224(3)	Cl1Zn1Cl2	118.29(10)

La estructura cristalina se encuentra estabilizada por la presencia de enlaces de hidrogeno teniendo como aceptores átomos de Cl ($C-H\cdots Cl$) y sistema π ($C-H\cdots \pi$). Se identifican interacciones $C-H\cdots Cl$ con los átomos de cloro coordinados al átomo de zinc. De ellas las interacciones $C10-H10\cdots Cl2$ con una distancia $H10-Cl2$ de 2.896 Å y de ángulo 154.78° , generando con ello un enlace de hidrógeno débil, también se genera un enlace de hidrógeno $C7-H7A\cdots Cl1$ con distancia $H7-Cl1$ de 2.871 Å y un ángulo de 114.55° , que de igual forma resulta en un enlace de hidrógeno de tipo débil. Estas dos interacciones generan arreglos lineales como se muestra en la **Figura 13**,

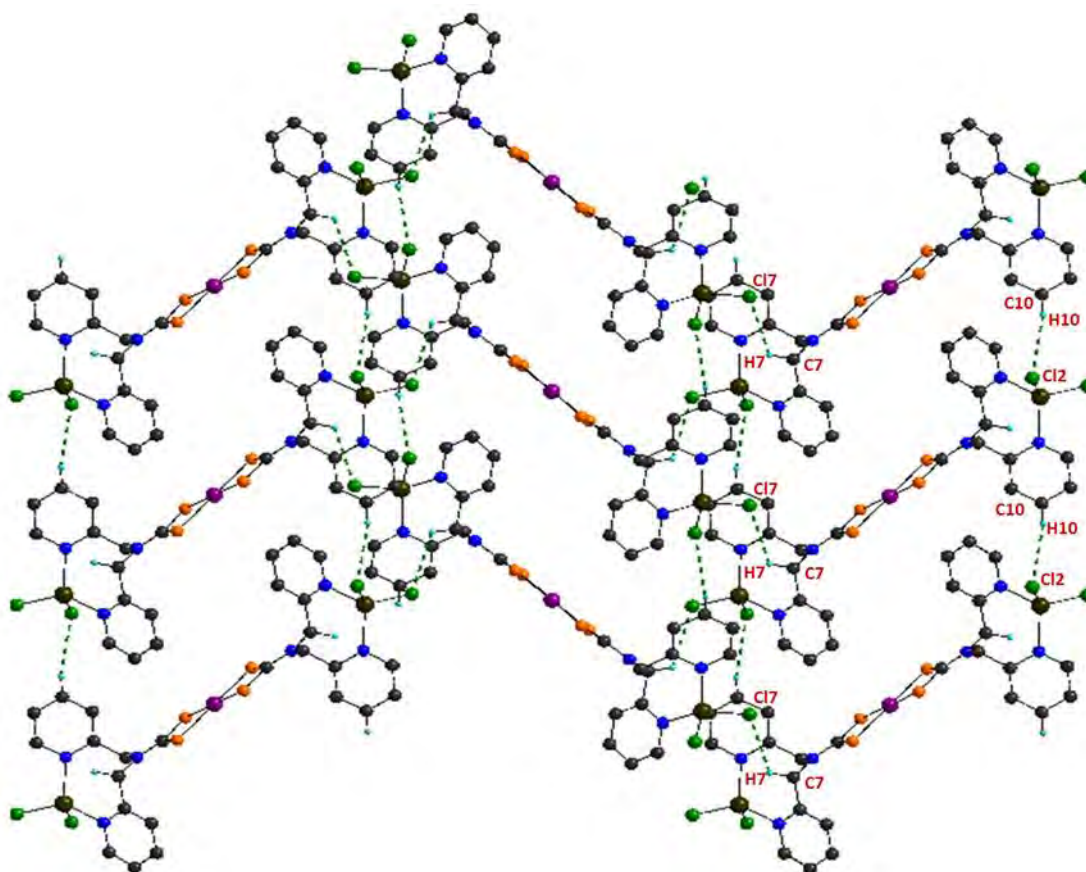


Figura 13. Arreglo lineal generado por las interacciones $C10-H10\cdots Cl2$ y $C7-H7A\cdots Cl1$.

Conclusiones

Se sintetizaron una serie de complejos derivados de metales del grupo 10 con los ligantes DTC 2,2'-dipicolilditiocarbamato y N,N-2,2'-dipiridilditiocarbamato.

En concordancia con los objetivos propuestos, se logró la síntesis de un complejo trimetalado Zn-Pd-Zn, el cual demuestra la naturaleza ditópica de los ligantes. Este tipo de complejos multimetálicos son de especial importancia debido a su potencial

relevancia desde el punto de vista catalítico en acoplamientos carbono-carbono y carbono-heteroátomo al tener, en una sola molécula, dos o más centros activos, generando con ello un potencial efecto sinérgico que puede aumentar la eficiencia del catalizador. Debido a los resultados obtenidos en este proyecto, es posible la síntesis de una serie de complejos variando los metales, por ejemplo, el Zn por un segundo metal como el paladio y níquel, y evaluar su actividad catalítica y/o citotóxica.

Referencias

1. M. K. Singh, R. Laskar, S. Sutradhar, B. Paul, S. Bhattacharje, *J. Appl.*, **2014**, 7, 24-29.
2. M.-H. Park, X. Duan, Y. Ofir, B. Creran, D. Patra, X. Y. Ling, J. Huskens, V. M. Rotello, *Appl. Mater. Inter.*, **2010**, 3, 795-799.
3. G. Hogarth, R. Brent, S. E. Kabir., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 2020-2026.
4. G. Hogarth., Mini. *Rev. Med. Chem.*, **2012**, 12, 1202-1215.
5. A. V. Ivanov, M. Kritikos., *Inorg. Chim. Acta.*, **2001**, 321, 63-74.
6. C. Stefan I. Nobel, D. H. Burgess, B. Zhivotovsky, M. J. Burkitt, S. Orrenius, A. F. Slater., *Chem. Res. Toxicol.*, **1997**, 36, 4432-4437.
7. C. Stefan I. Nobel, D. H. Burgess, B. Zhivotovsky, M. J. Burkitt, Sten Orrenius, Andrew F. G. Slater, *Chem. Res. Toxicol.* **1997**, 10, 636-643.
8. P. D. Beer, A. G. Cheetham, O. D. Fox, E. J. Hayes, N. Berry, M. G. B. Drew., *Chem. Commun.*, **2001**, 199-200.
9. J. D. E. T. Wilton-Ely, F. Gonz. Iez, R. Sherwood, J. H. Wan, A. J. P. White, Oriol Rossell, G. Hogarth, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 4222-4230.
10. C. Xie, C. Chen, P. Yang., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 11568-11574.
11. R. Tiekink., T. Edward., *Appl. Organometal. Chem.*, **2008**, 22, 533-550.
12. C. Reber, D. B. Leznoff, S. Poirier, R. J. Roberts, D. Le, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 3728-3735.
13. K. Vanthoeun, H. Yamazaki, M. Kita., *J. Coord. Chem.*, **2013**, 66, 2378-2387.
14. H. F. A. El-Halim, G. G. Mohamed, *J. Mol. Struct.*, **2016**, 1104, 91-95.
15. F.-Fang, X. Ting, J. Kui, Z. Shu-Sheng, *Chin. J. Chem*, **2003**, 21, 50-51.
16. H. Höpfl, A. T. Huerta, H. Tlahuext, D. M. Morales, R. R. Martínez., *Eur. J. Inorg. Chem*, **2013**, 61-69.
17. H. M. Torshizi, M. I. Moghaddam, A. Divsalar, A. A. Saboury., *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, 16, 9616-9625
18. G. Faraglia, D. Fregona, S. Sitran, L. Giovagnini, C. Marzano, *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, 83 31-40
19. T. Y. Peng, X. Z. Your : *Polyedron*, **1996**, 15, 1495-1502
20. K. D. Karlin, , *Prog. Inorg. Chem.*, **2005**, 53, 71.
21. B. B. Kaul, A. B. Pandeya., *Transition. Met. Chem.*, **1979**, 4, 112-114.
22. M. Sarawar, M. Ahmad, S. Ali, S. A. Awan., *Transition. Met. Chem.*, **2007**, 32, 199-203.
23. A. Golcu, P. Yavoz., *Russ. J. Coord. Chem.*, **2008**, 32, 106-114.
24. G. Hogarth, , *Inorg. Chem.*, **2005**, 53, 71.
25. B. A. Prakasam, M. Lahtinen, A. Peuronen., *Inorg. Chimi. Acta*, **2015**, 425, 239-246.

26. D. Clarke, H. Baum, E Stanley, W. Hester J., *Mikrochimica Acta*, **1951**, 23 1842–1846
27. W. Rudolf,., *J. Sulphur Chem.*, **2007**, 28, 295-333.
28. A. Golcu, *Transition Met. Chem.*, **2006**, 31, 405-412.
29. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann,., *Adv. Inorg. Chem.*, **1996**, 6.
30. B.B. Kaul, A B. Pandea. *Transition Met. Chem.*, **1979**, 4, 112-114.
31. E. B. Jan, T. Lars. *The Nobel Committee for Chemistry*. **2010**,
32. S. Enthaler, K. Jungue, M. Beller, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 150-158.
33. B.L. Vallee, D.S. Auld., *Biochem.*, **1986**, 28, 9620–9625
34. R.J.P Williams,., *Polyhedron*, **1987**, 6, 61-69.
35. Rayner-Canham. *Química Inorgánica Descriptiva*. s.l. : Pearson, 2000.
36. G.C. Pimentel, A.C. McClellan *The Hydrogen Bond*. **1960**.