



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA
REACTIVIDAD DE LIGANTES TIPO PINZA
DERIVADOS DEL 2,4,6-TRICLORO-1,3,5-TRIAZINA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

OSCAR GALICIA LÓPEZ



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

Vocal: Prof. Graciela Muller Carrera

Secretario: Prof. David Morales Morales

Primer suplente: Prof. Jorge Morgado Moreno

Segundo suplente: Prof. Imelda Velázquez Montes

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 3, Departamento Química Inorgánica.

Instituto de Química, UNAM.

Asesor del Tema:

Dr. David Morales Morales

Sustentante:

Oscar Galicia López

Agradecimientos

A ustedes, mamá y papá, ustedes que me han dado todo sin condiciones, ustedes que siempre me han brindado todo su amor y apoyo. Gracias a ustedes he llegado a esta etapa de mi vida, les debo muchos de sus desvelos, cuidados, preocupaciones, disgustos, enojos, pero más que nada momentos felices.

Doy gracias a Dios de haberme dado a ustedes dos como mis papás, este trabajo es simplemente de ustedes.

A ti Poncho que hemos crecido juntos, por momentos bien, otros no tan bien, pero sin duda alguna tengo mucho que agradecerte hermano.

A mis abuelos, por haber tenido la fortuna de conocer y querer a cada uno de ellos.

A ti Chichón', que esperabas tanto este momento pero te nos adelantaste. Gracias por todo, siempre vivirás en mi recuerdo, a ti de manera especial te dedico lo que tantas veces te platique, mi tesis.

Gracias Cucú, por todo tu apoyo, no me bastaría una hoja para agradecerles todo lo que nos han dado.

Gracias abuelita Licha' por todo tu apoyo en los momentos difíciles que vivimos.

A ti abuelito Beto, me da una gran alegría compartir contigo esta etapa de mi vida.

A ustedes, Asteri, Jorge, Gaby, Vane y a toda mi familia.

Gracias David, fuiste mucho más que mi asesor de tesis, te agradezco todo el apoyo que me brindaste como asesor y como amigo, de verdad mil gracias, no pude haber tenido mejor asesor de mi tesis de licenciatura.

Gracias Rocío por todas tus valiosas observaciones a mi trabajo de tesis.

A ti MaRmEn que eres tan especial en mi vida, gracias por todo tu apoyo, tus consejos, tus regaños, digo tú me conoces mejor que nadie.

A mis viejos amigos, Kike, Guillo, Mei, Lalo, George, Gaby gracias a ustedes por haber estado en los momentos felices y en los momentos más tristes. Se que siempre cuento con ustedes. ¡Gracias!

Me considero muy afortunado por contar con grandes amigos que conocí en la facultad al final de mi carrera y con los que he vivido experiencias totalmente gratas. Gracias Alma, Marco, Magda, Paulina, Humberto, Rodrigo por aguantarme.

Gracias Yazmín por haber estado cerca a lo largo de mi carrera.

No podría dejar de nombrar a Ely, Carmen, Areli, Ángel, Rebeca y Paola, con los que he compartido momentos importantes en mi carrera, gracias por todo.

Gracias Grissel por el tiempo que compartimos, quedándome con los mejores recuerdos.

Finalmente quisiera agradecer a mis amigos del laboratorio de Inorgánica-3, sin duda alguna ustedes son más que compañeros de trabajo, gracias por su todo su apoyo, en casi dos años que tuve la fortuna de haber trabajado con ustedes no tengo mas que buenos recuerdos de ese laboratorio, trabajar con ustedes fue lo mejor que me pudo haber ocurrido. Gracias Valente, Viviana, Oscar, Juan Manuel, Zaragoza, Jimbo, Poncho, Fabiola, Adela, Alma y Marco, por cierto el responsable del desorden de la zona v.i.p. es Marco.

A la M. en C. Nieves Zabala por su ayuda en los experimentos de resonancia magnética nuclear (I.Q.-UNAM).

Al Dr. Simón Ortega y al Dr. Alfredo Toscano por su ayuda en las difracciones de rayos-x (I.Q.-UNAM).

Al proyecto CONACYT (**J41206Q**) por el apoyo económico recibido.

Al I.O. Luis Velasco y al M. en C. Javier Pérez por su ayuda en espectrometría de masas (I.Q.-UNAM).

A la UNAM, mi casa de estudios, le estaré agradecido toda mi vida por haberme permitido formar parte de ésta grandiosa y noble institución.

¡Gracias!

A mis padres,
Marcela y Alfonso

ÍNDICE

| Sección | Tema | Página |
|---------|--|--------|
| | Símbolos y Abreviaturas | I |
| | Índice de Figuras | II |
| | Índice de Tablas y Gráficas | III |
| | Introducción | 1 |
| | Objetivos | 3 |
| 1 | Antecedentes | 5 |
| 1.1 | Triazinas | 6 |
| 1.2 | Ligantes Tipo Pinza | 9 |
| 1.3 | Halogenuros de Arilo | 11 |
| 1.4 | Catálisis | 11 |
| 2 | Resultados, Análisis de Resultados y Discusión | 16 |
| 2.1 | Espectrometría de masas (E.M-I.E), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) De ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos sintetizados. Difracción de Rayos-X. | 17 |
| 2.1.1 | Resultados Espectroscópicos y Difracción de Rayos-X. Caracterización del compuesto 2,4-dicloro-6-difenilamina-1,3,5-triazeno con fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (1) | 17 |
| 2.1.2 | Resultados Espectroscópicos y Difracción de Rayos-X para la Caracterización del compuesto 2,4-ditio piridina-6-difenilamina-1,3,5-triazeno con fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (2) | 26 |
| 2.1.3 | Resultados Espectroscópicos para la Caracterización del compuesto 2,4-dicloro-6-dietilamina-1,3,5-triazeno con fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (3) | 37 |
| 2.1.4 | Resultados Espectroscópicos para la Caracterización del compuesto 2,4-ditio piridina-6-dietilamina-1,3,5-triazeno con fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (4) | 41 |
| 2.1.5 | Resultados Espectroscópicos para la Caracterización del compuesto 2,4-dicloro-6-(2,2'dipiridilamina)-1,3,5-triazeno con fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (5) | 46 |
| 2.1.6 | Resultados Espectroscópicos y difracción de Rayos-X para la caracterización del complejo $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PdCl}_2]$ (6) | 52 |
| 2.1.7 | Resultados Espectroscópicos y difracción de Rayos-X para la Caracterización del complejo $[\text{PdC}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ (7) | 57 |
| 2.2 | Catálisis | 64 |
| 2.2.1 | Reacción de Heck | 64 |
| 2.2.2 | Reacción catalítica de formación de nuevos enlaces C-C, usando como precursor el compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PdCl}_2]$ (6) | |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3. | Conclusiones | 70 |
| 4. | Procedimiento Experimental | 73 |
| 4.1 | Reactivos e Instrumentación | 74 |
| 4.2 | Síntesis de Ligantes | 75 |
| 4.3 | Reacciones Catalíticas | 79 |
| Apéndice | Datos Completos de las Estructuras Cristalinas de los | 80 |
| A | Ligantes y Complejos de Paladio Sintetizados | |
| | Referencias | 108 |

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

| | |
|-----------------|------------------------------|
| C – C | Enlace carbono – carbono |
| C – N | Enlace carbono – nitrógeno |
| C – S | Enlace carbono – azufre |
| C – H | Enlace carbono – hidrógeno |
| °C | Grados Celsius |
| Fig. | Figura |
| ° | Grados |
| Å | Ángstrom |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| EM | Espectrometría de Masas |
| R-X | Rayos X |
| cm | Centímetros |
| m/z | Relación carga – masa |
| M ⁺ | Ion molecular |
| e ⁻ | Electrón |
| ppm | Partes por millón |
| COD | 1,5-ciclooctadieno |
| DMF | N,N-Dimetilformamida |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| MHz | Mega Hertz |
| Hz | Hertz |
| CH ₂ | Metileno |
| CH ₃ | Metilo |
| p.eb. | Punto de ebullición |
| p.f. | Punto de fusión |
| g | Gramo |
| mg | Miligramo |
| mL | Mililitro |
| M | Molar |
| mmol | Milimol |
| t.a. | Temperatura ambiente |
| T. | Temperatura |
| t. | Tiempo |
| hrs. | Horas |
| PM | Peso molecular |

Índice de Figuras

| <i>Figura</i> | <i>Tema</i> | <i>Página</i> |
|---------------|---|---------------|
| 1.1.1 | Estructuras tautoméricas para el ácido cianhídrico | 6 |
| 1.1.2 | Estructura electrónica del ácido cianhídrico | 6 |
| 1.1.3 | Trimerización del ácido cianhídrico | 7 |
| 1.1.4 | Formación del ácido cianhídrico | 7 |
| 1.1.5 | Síntesis de triazinas halogenadas | 7 |
| 1.1.6 | Hidrólisis de 2,4,6-tricloro-1,3,5 triazina | 8 |
| 1.2.1 | Estructura general de un ligante tipo pinza | 9 |
| 1.2.2 | Reacción de Heck | 10 |
| 1.2.3 | Ciclo catalítico de la reacción de Heck | 10 |
| 1.4.1 | Reacción de Suzuki | 14 |
| 1.4.2 | Reacción de Sonogashira | 14 |
| 1.4.3 | Ligantes tipo pinza N,N | 14 |
| 2.1.1.1 | Espectro de masas (I.E) del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_6H_5)_2]$ (1) | 18 |
| 2.1.1.2 | Espectro de RMN- 1H del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_6H_5)_2]$ (1) | 20 |
| 2.1.1.3 | Espectro de $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_6H_5)_2]$ (1) | 21 |
| 2.1.1.4 | Cromatograma de gases acoplado a un espectro de masas correspondiente al compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_6H_5)_2]$ (1) | 23 |
| 2.1.1.5 | Estructura de Rayos-X del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_6H_5)_2]$ (1) | 24 |
| 2.1.2.1 | Espectro de masas del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$ (2) | 27 |
| 2.1.2.2 | Espectro de RMN- 1H del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$ (2) | 29 |
| 2.1.2.3 | Fenómeno de resonancia del anillo piridínico. | 30 |
| 2.1.2.4 | Espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$ (2) | 32 |
| 2.1.2.5 | Espectro HETCOR del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$ (2) | 33 |
| 2.1.2.6 | Estructura de Rayos-X del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$ (2) | 35 |
| 2.1.3.1 | Espectro de masas (I.E) del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_2H_5)_2]$ (3) | 37 |
| 2.1.3.2 | Espectro de RMN- 1H del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_2H_5)_2]$ (3) | 39 |
| 2.1.3.3 | Espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_2H_5)_2]$ (3) | 40 |
| 2.1.4.1 | Espectro de masas (I.E.) del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2]$ (4) | 42 |
| 2.1.4.2 | Espectro de RMN- 1H del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2]$ (4) | 44 |
| 2.1.4.3 | Espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2]$ (4) | 45 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.1.5.1 | Espectro de masas (I.E.) del compuesto $C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2$ (5) | 47 |
| 2.1.5.2 | Espectro de RMN- 1H del compuesto $C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2$ (5) | 48 |
| 2.1.5.3 | Espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2]$ (5) | 49 |
| 2.1.5.4 | Espectro de un cromatograma de gases acoplado a un espectro de masas que corresponde al compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2]$ (5) | 51 |
| 2.1.6.1 | Estructura del complejo formado $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2PdCl_2]$ (6) . | 53 |
| 2.1.6.2 | Espectro de RMN- 1H del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2PdCl_2]$ (6) | 53 |
| 2.1.6.3 | Ampliación del espectro de RMN- 1H del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2PdCl_2]$ (6) | 53 |
| 2.1.6.4 | Espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2PdCl_2]$ (6) | 54 |
| 2.1.6.5 | Estructura de Rayos-X del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2PdCl_2]$ (6) | 55 |
| 2.1.7.1 | Espectro de RMN- 1H del compuesto $[Pd(C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2Cl_2)]$ (7) | 58 |
| 2.1.7.2 | Espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[Pd(C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2Cl_2)]$ (7) | 59 |
| 2.1.7.3 | Estructura de Rayos-X del compuesto $[Pd(C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2Cl_2)]$ (7) | 61 |
| 2.1.7.4 | Estructura de Rayos-X del compuesto contraíón del complejo metálico con fórmula $[Pd(C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2Cl_2)]$ (7) | 62 |
| 2.2.1 | Reacciones de Heck para el compuesto de paladio con fórmula $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2PdCl_2]$. | 64 |
| 4.2.1 | Síntesis de 2,4-dicloro-6-difenilamina-1,3,5- triazeno | 75 |
| 4.2.2 | Síntesis de 2,4-Ditiopiridina-6-Difenilamina-1,3,5, Triazeno | 76 |
| 4.2.3 | Síntesis de 2,4-Dicloro-6-Dietilamina-1,3,5 Triazeno | 76 |
| 4.2.4 | Síntesis de 2,4-Ditiopiridina-6-Dietilamina-1,3,5 Triazeno | 77 |
| 4.2.5 | Síntesis de 2,4-dicloro-6-(2,2'dipiridilamina)-1,3,5-Triazeno | 77 |
| 4.2.6 | Síntesis del complejo $[Pd(C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2)Cl_2]$. | 78 |
| 4.2.7 | Síntesis del complejo 2 $[Pd(C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2Cl_2)]$ | 79 |

Índice de Tablas

| <i>Tabla</i> | <i>Tema</i> | <i>Página</i> |
|--------------|--|---------------|
| 2.1.1.1 | Fragmentos detectados en EM para el compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (1) | 19 |
| 2.1.1.2 | Señales correspondientes del espectro de ¹³ C { ¹ H} correspondiente al compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (1) | 22 |
| 2.1.1.3 | Ángulos de enlace del compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (1) | 25 |
| 2.1.1.4 | Longitudes de enlace del compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (1) | 26 |
| 2.1.2.1 | Fragmentos detectados en EM para el compuesto [C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (1) | 28 |
| 2.1.2.2 | Señales correspondientes del espectro de ¹ H correspondiente al compuesto [C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (2) | 30 |
| 2.1.2.3 | Señales correspondientes del espectro de ¹³ C{ ¹ H} correspondiente al compuesto [C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (2) | 34 |
| 2.1.2.4 | Ángulos de enlace del compuesto [C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (2) | 36 |
| 2.1.2.5 | Longitudes de enlace del compuesto [C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₆ H ₅) ₂] (2) | 36 |
| 2.1.3.2 | Fragmentos detectados para el compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] (3) | 38 |
| 2.1.3.2 | Señales correspondientes del espectro de ¹ H correspondiente al compuesto [C ₃ N ₃ (Cl) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] (3) | 40 |
| 2.1.3.3 | Señales correspondientes del espectro de ¹³ C{ ¹ H} correspondiente al compuesto [C ₃ N ₃ (Cl) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] (3) | 41 |
| 2.1.4.1 | Fragmentos detectados en EM para el compuesto [C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] (4) | 43 |
| 2.1.4.2 | Señales correspondientes del espectro de ¹ H correspondiente al compuesto [C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] (4) | 44 |
| 2.1.4.3 | Señales correspondientes del espectro de ¹³ C{ ¹ H} correspondiente al compuesto [C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂] (4) | 46 |
| 2.1.5.1 | Fragmentos detectados en EM para el compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₅ H ₄ N) ₂] (5) | 47 |
| 2.1.5.2 | Señales correspondientes del espectro de ¹³ C{ ¹ H} correspondiente al compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₅ H ₄ N) ₂] (5) | 50 |
| 2.1.5.3 | Señales correspondientes del espectro de ¹³ C { ¹ H} correspondiente al compuesto 2,2'dipiridilamina (5) | 50 |
| 2.1.6.1 | Ángulos de enlace del compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₅ H ₄ N) ₂ PdCl ₂] (6) | 56 |
| 2.1.6.2 | Longitudes de enlace del compuesto [C ₃ N ₃ Cl ₂ N(C ₅ H ₄ N) ₂ PdCl ₂] (6) | 57 |
| 2.1.7.1 | Ángulos de enlace del compuesto [Pd(C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂)] (7) | 63 |
| 2.1.7.2 | Longitudes de enlace del compuesto [Pd(C ₃ N ₃ (SNC ₅ H ₄) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ Cl ₂)] (7) | 63 |

| | | |
|---------|---|----|
| 2.2.2.1 | Reacción de Heck entre bromobenceno y diferentes sustratos catalizada por el compuesto (6) | 65 |
| 2.2.2.2 | Valores de energías de disociación promedio y distancias promedio para enlaces C-X, (X=Cl, Br, I) | 69 |

Índice de Gráficas

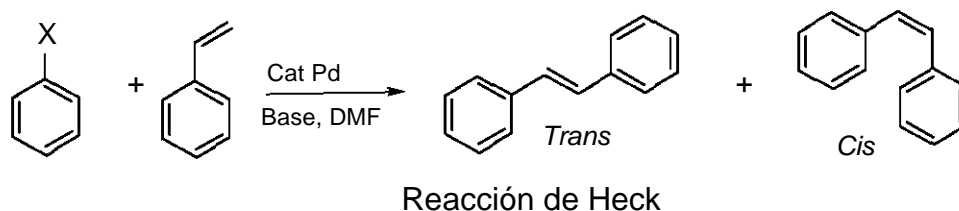
| <i>Gráfica</i> | <i>Tema</i> | <i>Página</i> |
|----------------|---|---------------|
| 2.2.2.1 | Comportamiento del bromobenceno ante el estireno en presencia del catalizador | 66 |
| 2.2.2.2 | Comportamiento del bromobenceno ante el α -metilestireno en presencia del catalizador de paladio | 66 |
| 2.2.2.3 | Comportamiento del bromobenceno ante metilacrilato en presencia del catalizador de paladio | 67 |
| 2.2.2.4 | Comportamiento del bromobenceno ante acrilonitrilo en presencia del catalizador de paladio. | 67 |

INTRODUCCIÓN

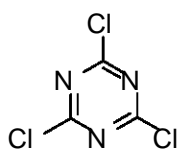
INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se centra en la búsqueda de nuevos ligantes tipo pinza, esto debido a la importancia estructural que presentan estos ligantes para coordinarse con metales de transición como Cu, Ni, Pd, y Pt, etc. Los compuestos así formados presentan una alta estabilidad térmica debido a la formación de anillos de 5 o 6 miembros.

Los ligantes sintetizados en este trabajo son del tipo “pinza N-N-N”. Algunos de los intermediarios obtenidos durante la síntesis de éstos ligantes presentan átomos donadores en su estructura, por lo que se decidió también explorar su reactividad frente a metales de transición del grupo del platino. Con algunos de los compuestos obtenidos se realizaron experimentos para observar su comportamiento como precursores catalíticos en reacciones de acoplamiento carbono-carbono (reacción de Heck).



La base de los ligantes sintetizados es el compuesto 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, un compuesto de bajo costo ampliamente utilizado en la industria de agroquímicos, colorantes y farmacéutica entre otras.



2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina (cloruro cianúrico)

Este compuesto presenta características muy favorables para realizar sobre él sustituciones controladas de los tres átomos de cloro para así obtener los derivados deseados, pudiendo así modular de manera fina efectos estéricos y electrónicos.

Para la síntesis de los ligantes 2,4-ditiopiridina-6-difenilamina-1,3,5-triazina (**2**) y para el 2,4-ditiopiridina-6-dietilamina-1,3,5-triazina (**4**) se utilizaron

compuestos que tuvieran átomos donadores de densidad electrónica capaces de sustituir el enlace C–Cl por el enlace C–S (2-mercaptopiridina) y que a la vez sirvieran como átomo puente entre el anillo de la triazina y el anillo piridínico.

Los ligantes sintetizados que se presentan en este trabajo son los siguientes:

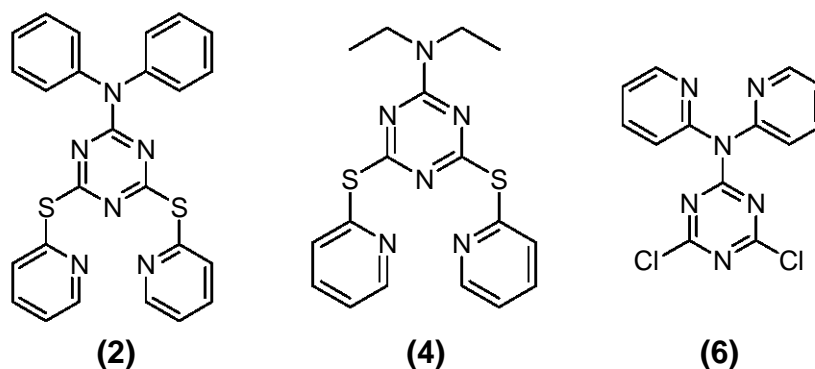


Figura 1. Ligantes tipo pinza sintetizados en este trabajo.

Una vez sintetizados los ligantes se buscó obtener los respectivos complejos con metales de transición como níquel, paladio y platino, etc, los resultados son presentados y discutidos en este trabajo.

La importancia de este trabajo radica en presentar rutas de síntesis novedosas para la obtención de nuevos ligantes tipo pinza y sus respectivos complejos, además de utilizar estas especies como precursores de catalizador.

En base a esto se han planteado los siguientes objetivos para el presente trabajo.

- Sintetizar y caracterizar los ligantes tipo pinza presentados en la figura 1.
- Sintetizar y caracterizar los respectivos complejos metálicos (figura 2).

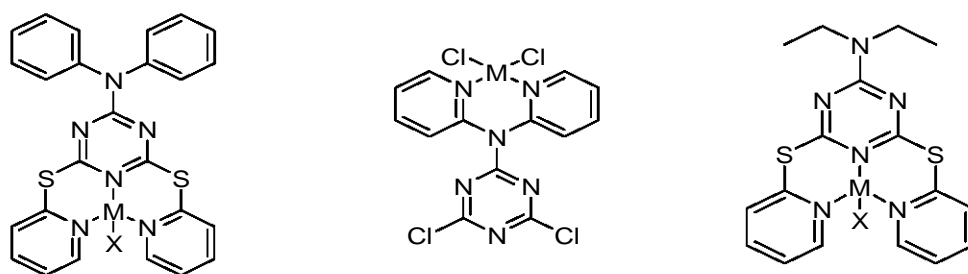


Figura 2. Complejos metálicos formados con los ligantes sintetizados.

- Llevar a cabo experimentos de la reacción de Heck, utilizando los compuestos de paladio sintetizados como precursores catalíticos.

Así, este trabajo ha sido condensado en cuatro capítulos:

1. Antecedentes.

Este capítulo concentra información relevante acerca de las triazinas, compuesto base para la síntesis de todos los ligantes presentados en este trabajo, así como aplicaciones de los ligantes tipo pinza en catálisis y generalidades sobre la reacción de Heck.

2. Resultados, análisis de resultados y discusión.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de las diferentes técnicas espectroscópicas para la caracterización de los compuestos sintetizados. Espectrometría de masas (I.E), resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y las estructuras de Rayos-X de cristal único para los compuestos donde fue posible obtener monocristales con las características adecuadas para llevar a cabo su difracción. Así como los resultados obtenidos de la reacción de Heck con el complejo $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PdCl}_2]$.

3. Conclusiones.

Tomando en cuenta los antecedentes planteados y el análisis global de los resultados obtenidos, se presentan las conclusiones alcanzadas con este trabajo.

4. Procedimiento Experimental.

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales, equipos, reactivos y materiales utilizados para la realización del proyecto.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1 Triazinas

El ácido cianúrico $[C_3N_3(OH)_3]$ y sus derivados se encuentran en un punto intermedio entre la Química Orgánica y la Química Inorgánica. Las triazinas presentan ciertas características que en los últimos años han sido objeto de estudio para ambas ramas de la Química, en especial para la Química Inorgánica, por la posibilidad que estos compuestos ofrecen de formar una amplia gama de derivados. Dadas sus características como compuestos susceptibles a ataques nucleofílicos.

De igual manera, los compuestos orgánicos derivados del ácido cianúrico son de gran relevancia a nivel industrial por la gran variedad de posibles reacciones a las que son susceptibles sus derivados.

Las triazinas son el producto de la trimerización del ácido cianhídrico por parte los grupos ciano. El ácido cianhídrico presenta dos formas tautoméricas:

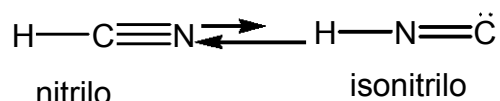


Figura 1.1.1 Estructuras tautoméricas para el ácido cianhídrico

El ácido cianhídrico se encuentra en alrededor de un 99% en la forma de nitrilo, es decir, podemos hablar de una sola especie tautomérica para poder explicar la estructura electrónica.

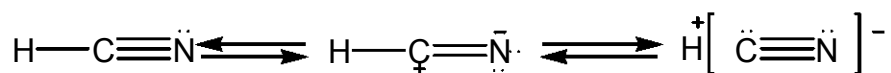


Figura 1.1.2 Estructura electrónica del ácido cianhídrico

Por lo tanto la formación de la triazina como tal se da en dos pasos, siendo el primero la formación de la sal y segundo la reacción de adición al enlace triple $\text{C}\equiv\text{N}$.

La trimerización del ácido cianhídrico se lleva a cabo en presencia de un ácido fuerte.

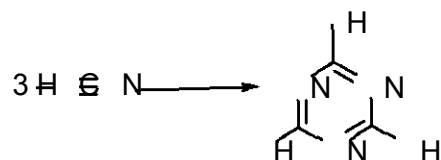


Figura 1.1.3 Trimerización del ácido cianhídrico

Una vía de formación del ácido cianúrico es por calentamiento del ácido ciánico a 150°C.

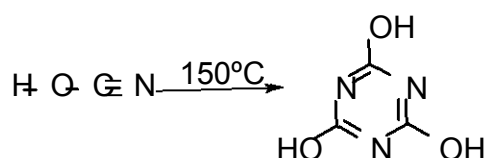
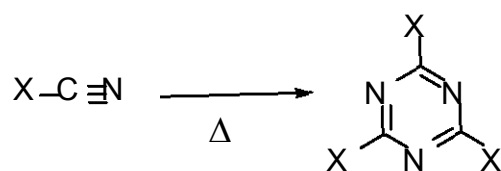


Figura 1.1.4 Formación del ácido cianúrico

De la misma forma que se sintetiza el ácido cianúrico se sintetizan los derivados halogenados, como el 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina ó el 2,4,6-tribromo-1,3,5-triazina, siendo el método más utilizado la polimerización de los compuestos tipo X-CN, que dependiendo de la naturaleza del átomo X, la polimerización se llevará a cabo espontáneamente, por efecto de la temperatura o inclusive con el uso de un catalizador.



X = Cl, Br

Figura 1.1.5 Síntesis de triazinas halogenadas

Cabe señalar que este tipo de compuestos se hidrolizan con facilidad para dar como producto ácido cianúrico.

Por ejemplo la hidrólisis del compuesto 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazeno (figura 1.1.6)

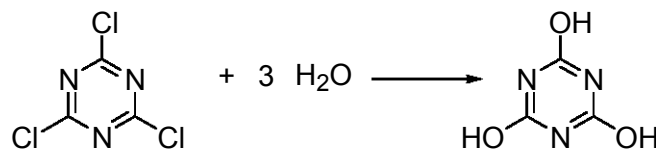


Figura 1.1.6 Hidrólisis de 2,4,6, tricloro-1,3,5-triazeno

El compuesto 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazeno es uno de los derivados de las triazinas más ampliamente utilizado en reacciones de sustitución nucleofílicas.¹

Este tipo de reacciones permiten sintetizar un gran número de compuestos que tienen como base a los anillos o ciclos formados por los nitrilos.²

Los halogenuros de arilo son relativamente inertes en reacciones de sustitución nucleofílica, sin embargo, la presencia de ciertos grupos unidos al anillo aromático aumenta considerablemente su reactividad, y en ausencia de ellos pueden realizarse dichas sustituciones empleando reactivos muy básicos o temperaturas elevadas.³ En los compuestos del tipo $\text{C}_3\text{N}_3\text{X}_3$, donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, la sustitución nucleofílica aromática se ve muy favorecida dado que no es un sistema $\text{C} = \text{C}$, sino un $\text{C} = \text{N}$, además de que la molécula se encuentra trisustituida por elementos electroattractores como el cloro, o en el caso del yodo, que es un elemento de gran tamaño, es polarizable, y por lo tanto fácilmente sustituible.⁴

La sustitución nucleofílica aromática puede seguir dos rutas diferentes: el mecanismo de desplazamiento bimolecular para los halogenuros de arilo activados y el mecanismo de eliminación – adición.

Los átomos de cloro en el compuesto 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazeno son átomos relativamente fáciles de ser sustituidos, lo que permite tener compuestos monosustituidos, disustituidos, y hasta trisustituidos, aunque la sustitución del tercer átomo de cloro se logra con dificultad. El ácido tricloro cianúrico ($\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) reacciona con distintos nucleófilos, entre los que se encuentran los alcoholes, fenoles, aminas primarias y secundarias, es decir, son compuestos con átomos con pares electrónicos libres capaces de realizar un ataque nucleofílico al átomo de carbono que se encuentra con una deficiencia parcial de electrones, lo que lo vuelve susceptible de ser atacado por una especie rica en densidad electrónica.¹

Propiedades químicas

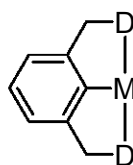
El ácido tricloro cianúrico ($C_3N_3Cl_3$) es un compuesto cuyos vapores son muy tóxicos y peligrosos al contacto con los ojos y el sistema respiratorio. Su concentración máxima permitida en el aire es de $0.1\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Presenta un punto de ebullición de 190°C y su densidad es de $1.32\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Su punto de fusión es de $146\text{-}146.5^\circ\text{C}$. El ácido tricloro cianúrico ($C_3N_3Cl_3$) se disuelve pobremente en agua. El compuesto es soluble en disolventes orgánicos, tales como acetona, cloroformo, tolueno, benceno.

Tomando en cuenta las propiedades de las triazinas en la forma $C_3N_3Cl_3$ se tomó este compuesto como base para la síntesis de nuevos ligantes tipo pinza, aprovechando las posiciones de los átomos de cloro que son sustituibles.

1.2 Ligantes tipo pinza

Los ligantes tipo pinza fueron sintetizados por primera vez en 1976 por Moulton y Shaw⁵, pero no fue sino hasta la década de los 80's que fueron estudiadas a detalle las propiedades que presentan este tipo de compuestos y, lo que se descubrió fue que, el ligante unido a un centro metálico tiene una gran estabilidad térmica, presentando altos puntos de fusión (por encima de los 200°C sin aparente descomposición).

En general, el ligante tipo pinza consiste en una estructura que contiene átomos donadores de densidad electrónica capaces de coordinarse de manera tridentada hacia un centro metálico⁶.



M : Centro metálico
D: Átomo donador (O, S, N, P)

Figura 1.2.1 Estructura general de un ligante tipo pinza

Por ello, en los últimos años, la síntesis de nuevos ligantes tipo pinza ha sido motivo de gran interés, ya que sus respectivos complejos metálicos⁷ han demostrado ser extremadamente estables térmicamente; lo que resulta de

fundamental interés para el área de catálisis homogénea, dado que éstos complejos metálicos pueden soportar temperaturas superiores a 140°C; temperaturas a menudo necesarias para llevar a cabo reacciones catalíticas, por ejemplo de acoplamiento C-C⁸.

Por ejemplo, la reacción de Heck se basa en el intercambio de un átomo de hidrógeno vinílico por un grupo bencilo o arilo, vía activación C-X⁹.

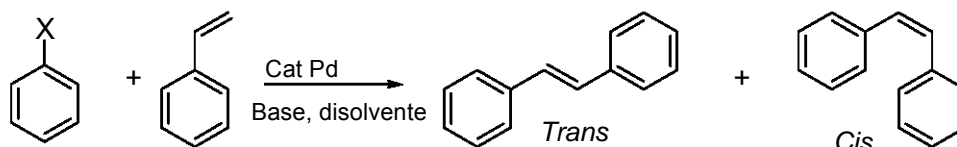


Figura 1.2.2 Reacción de Heck

En base a diversos estudios cinéticos de la reacción de Heck se ha propuesto el siguiente mecanismo, en donde se parte de una especie Pd(II) y se termina en Pd(0), siendo posible la regeneración del catalizador de paladio utilizado¹⁰, haciendo este proceso catalítico.

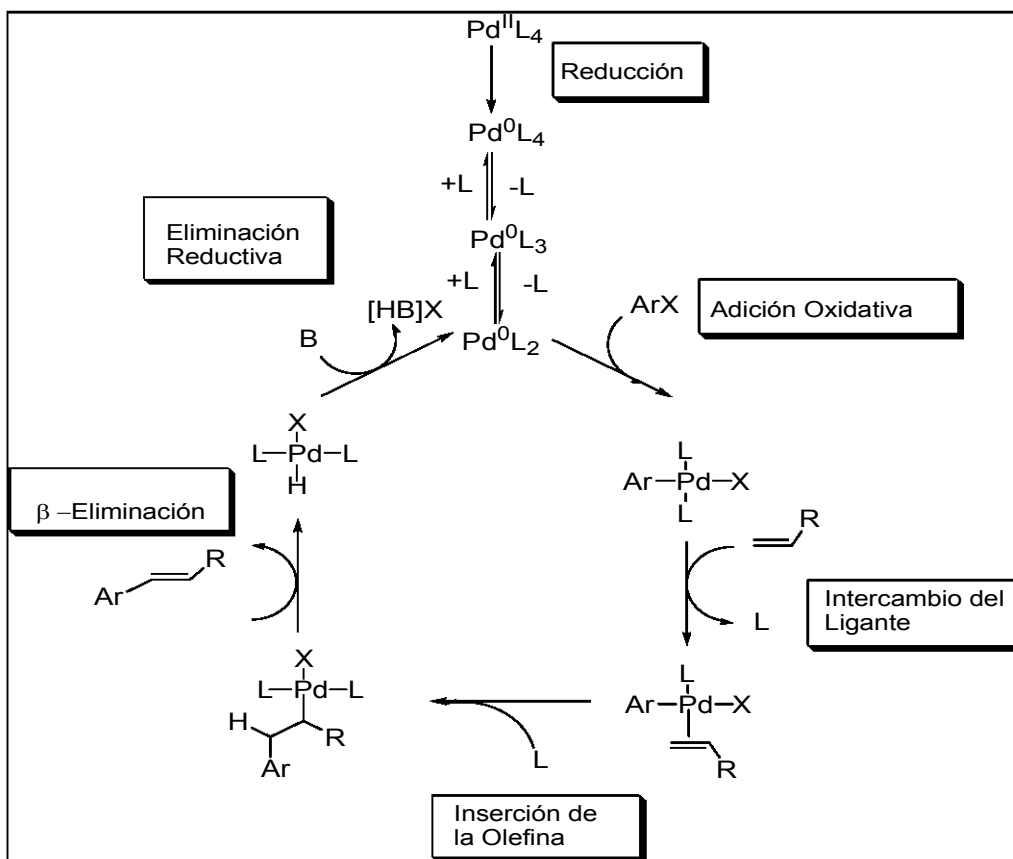


Figura 1.2.3 Ciclo catalítico de la reacción de Heck

En la reacción de Heck se deben de tomar en cuenta varios aspectos, uno de ellos es el halogenuro utilizado, ya que este compuesto no puede tener protones en posición β dada la competencia con la β -eliminación, por tal motivo se utilizan halogenuros arílicos, vinílicos o benzílicos.

Las olefinas más utilizadas son las monosustituidas y las 1,1-disustituidas, siendo las más activas las que poseen grupos donadores de electrones. La reacción de Heck es un proceso muy versátil de tal manera que es posible llevarla a cabo con una gran variedad de grupos de funcionales como son: COOMe, NHCOMe, SMe, OH, NO₂, NMe₂, NH₂, Cl, CN, COOH, CHO.¹¹

La reacción es regioselectiva, ya que el radical halogenuro orgánico se une al átomo de carbono menos sustituido de la olefina, siendo el efecto estérico de gran importancia en la regioselectividad.

1.3 Halogenuros de Arilo

Los enlaces carbono-halógeno (C-X) en los sistemas arilo son excepcionalmente cortos. En el clorobenceno y en el cloruro de vinilo, la longitud de enlace C-Cl es de tan sólo 1.69 Å, en comparación con 1.77–1.80 Å para un gran número de cloruros de alquilo. En el bromobenceno y en el bromuro de vinilo, la longitud del enlace C-Br es de sólo 1.86 Å comparado con 1.91–1.92 Å en los bromuros de alquilo.³

En los sistemas arilo el enlace C-X presenta una hibridación sp^2 , lo que provoca que el enlace sea más corto y fuerte, con ello la molécula es más estable y difícil de activar.

1.4 Catálisis

La necesidad de establecer nuevos catalizadores para poder llevar a cabo, de una forma más eficiente, ciertas reacciones que necesitan de una energía muy grande, ha conducido a la búsqueda de nuevas alternativas. Bajo esta premisa se ha ampliado de manera importante la investigación en el área de catálisis homogénea.

La catálisis homogénea se caracteriza por presentar tanto los reactivos como el catalizador en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa. Una ventaja que presenta este tipo de catálisis es el bajo envenenamiento de los catalizadores en comparación con los catalizadores en fase heterogénea, sin embargo la catálisis homogénea es un proceso económicamente más caro, pero la aplicación de estos compuestos como catalizadores a nivel industrial es amplio, y como ejemplos se encuentran las reacciones de hidroformilación, carbonilación, polimerización y acoplamiento carbono-carbono. Sin embargo, a pesar de los importantes avances en catálisis homogénea, la catálisis heterogénea es la preferida en el mundo industrial, por la posibilidad de recuperación y reutilización del catalizador.

No obstante, las reacciones en fase homogénea no presentan problemas de difusión, ya que el catalizador se encuentra molecularmente disperso en la misma fase, mejorando así la accesibilidad de los reactivos a todas las unidades de catalizador introducidas.

Por otro lado, el paladio se ha convertido en uno de los elementos de transición con mayor versatilidad en el campo de la catálisis, sin embargo este gran potencial del Pd como catalizador no se ha visto reflejado en muchas aplicaciones industriales debido, en parte, a la dificultad de recuperar el catalizador. Generalmente los catalizadores de paladio se encuentran estabilizados por fosfinas, las cuales se oxidan muy fácilmente. Por lo tanto, es importante desarrollar nuevos catalizadores libres de fosfinas.

Compuestos alternativos para este tipo de catálisis son complejos de metales con ligantes orgánicos, los cuales dan paso a la Química Organometálica. Los complejos organometálicos de paladio son ampliamente usados como catalizadores en síntesis orgánica, y un ejemplo de ello es la reacción de Heck.

Probablemente las reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por complejos de Pd se encuentran entre los procedimientos más poderosos de la síntesis orgánica moderna.¹²

La construcción selectiva de nuevos enlaces C-C es con frecuencia un paso fundamental tanto en la síntesis de derivados de alto valor agregado como en la fabricación de polímeros convencionales y de aplicaciones especiales.

Desde su descubrimiento a finales de los años 60, la reacción de Heck sigue siendo una de las más importantes reacciones catalíticas en síntesis orgánica. Extendiendo su aplicación a la formación de enlaces C-C intramoleculares.¹³

Por otro lado, los ligantes tipo N,N han resultado ser muy eficientes como catalizadores en la formación de enlaces C-C y C-N, siendo las aplicaciones más importantes de este tipo de ligantes en las reacciones catalíticas de Heck, Suzuki y Sonogashira.^{14,15}

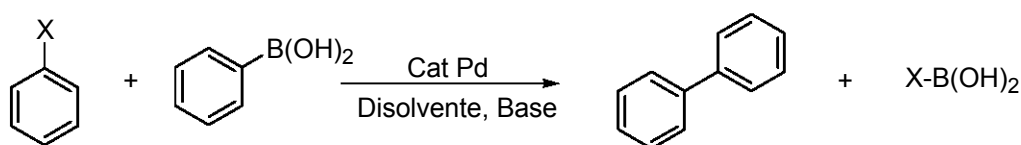


Figura 1.4.1 Reacción de Suzuki

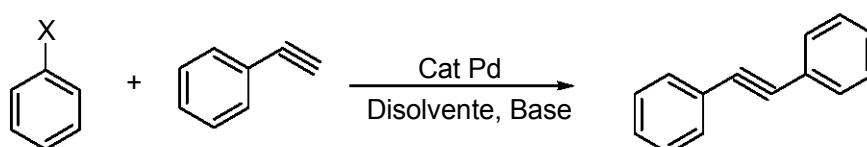


Figura 1.4.2 Reacción de Sonogashira

En la siguiente figura se presentan algunos ejemplos de ligantes N,N.¹⁶ empleados en éstas reacciones.

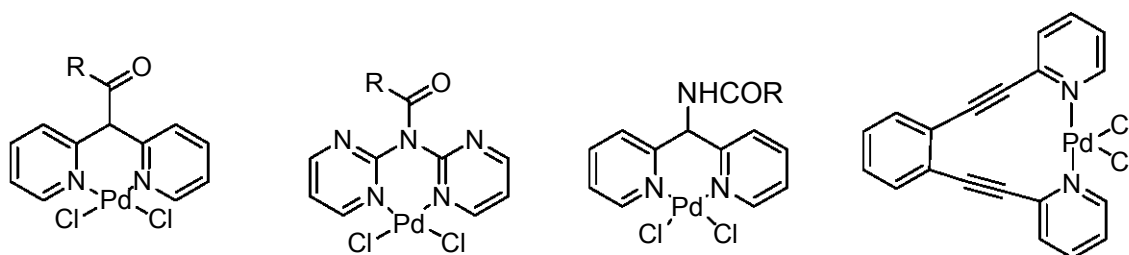


Figura 1.4.3 Ligantes tipo pinza N,N

En la búsqueda de mejores rendimientos en este tipo de reacciones de gran relevancia a nivel industrial, se han probado una serie de complejos de paladio con diversos ligantes, lo que ha llevado a la síntesis de nuevos ligantes tipo pinza y estudiar su comportamiento con metales como níquel, paladio y platino¹⁷.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS, ANÁLISIS DE
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2. RESULTADOS, ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

GENERALIDADES

Se llevó a cabo la síntesis de los ligantes 2,4-dicloro-6-difenilamina-1,3,5-triazeno con fórmula $[C_3N_3Cl_2N(C_6H_5)_2]$, 2,4-ditiopiridina-6-difenilamina-1,3,5-triazeno con fórmula $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$, 2,4-dicloro-6-dietilamina-1,3,5-triazeno con fórmula $[C_3N_3Cl_2N(C_2H_5)_2]$, 2,4-ditiopiridina-6-dietilamina-1,3,5-triazeno con fórmula $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2]$, 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,3,5-triazeno con fórmula $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2]$.

Una vez obtenidos los ligantes se buscó sintetizar los complejos metálicos partiendo de diversas materias primas de paladio.

Los complejos sintetizados son $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2PdCl_2]$ y $[Pd(C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2Cl_2)]$.

Las técnicas empleadas para el análisis de cada compuesto obtenido fueron:

Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico.

Resonancia Magnética Nuclear de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ para todos los ligantes sintetizados. Los disolventes utilizados para estos estudios fueron $CDCl_3$, MeOD, y d^6 -DMSO.

Difracción de Rayos-X de monocristal, para los compuestos donde fue posible obtener cristales adecuados para llevar a cabo la difracción por técnicas de cristal único. Con ello es posible tener la estructura exacta de la molécula en estado sólido, además de tener la información de la organización en el espacio entre las moléculas, entendiendo así efectos como atracción, repulsión, o impedimento estérico. Los datos completos de cada cristal se anexan en el apéndice A al final del trabajo.

Las rutas de síntesis de los ligantes se han detallado en el capítulo 4. A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada compuesto, así como su análisis correspondiente. Al final de este capítulo se realiza la discusión global de los resultados obtenidos.

2.1 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (IE), RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ^1H Y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS COMPUESTOS DONDE SE OBTUVO MONOCRISTAL

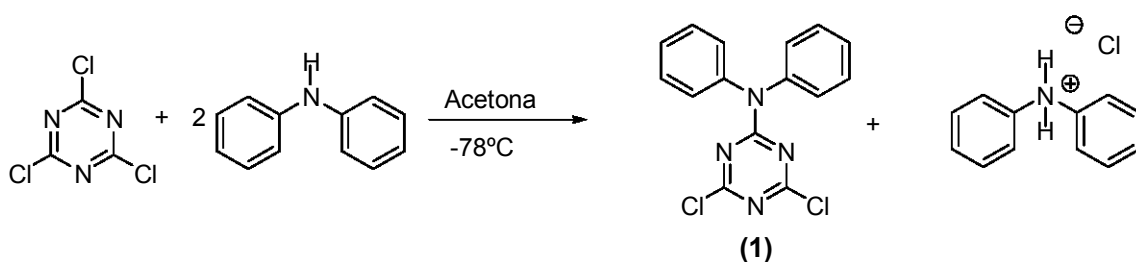
En este capítulo se presentan los espectros de masas, RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ con su correspondiente análisis y discusión.

Se presentan las estructuras de Rayos-X de los compuestos en los que se lograron obtener cristales únicos. Cada diagrama esta realizado con el programa ORTEP²⁰ y están al 50% de probabilidad. Se han omitido en todas las figuras los átomos de hidrógeno para una mayor claridad.

La descripción de las condiciones de obtención de cada cristal se detalla en el capítulo 4.

2.1.1 Resultados Espectroscópicos y Difracción de Rayos X para la Caracterización del Compuesto 2,4-dicloro-6-difenilamina-1,3,5- triazeno con fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (1).

La reacción de dos equivalentes de difenilamina con un equivalente de el compuesto 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazeno (cloruro cianúrico) a -78°C en acetona da lugar a la formación de (1) como un polvo microcristalino de color blanco con un rendimiento del 73% de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



El análisis de este compuesto por espectrometría de masas muestra el pico base en 316 m/z. El patrón de fragmentación de la molécula su muestra en la tabla 2.1.1.1

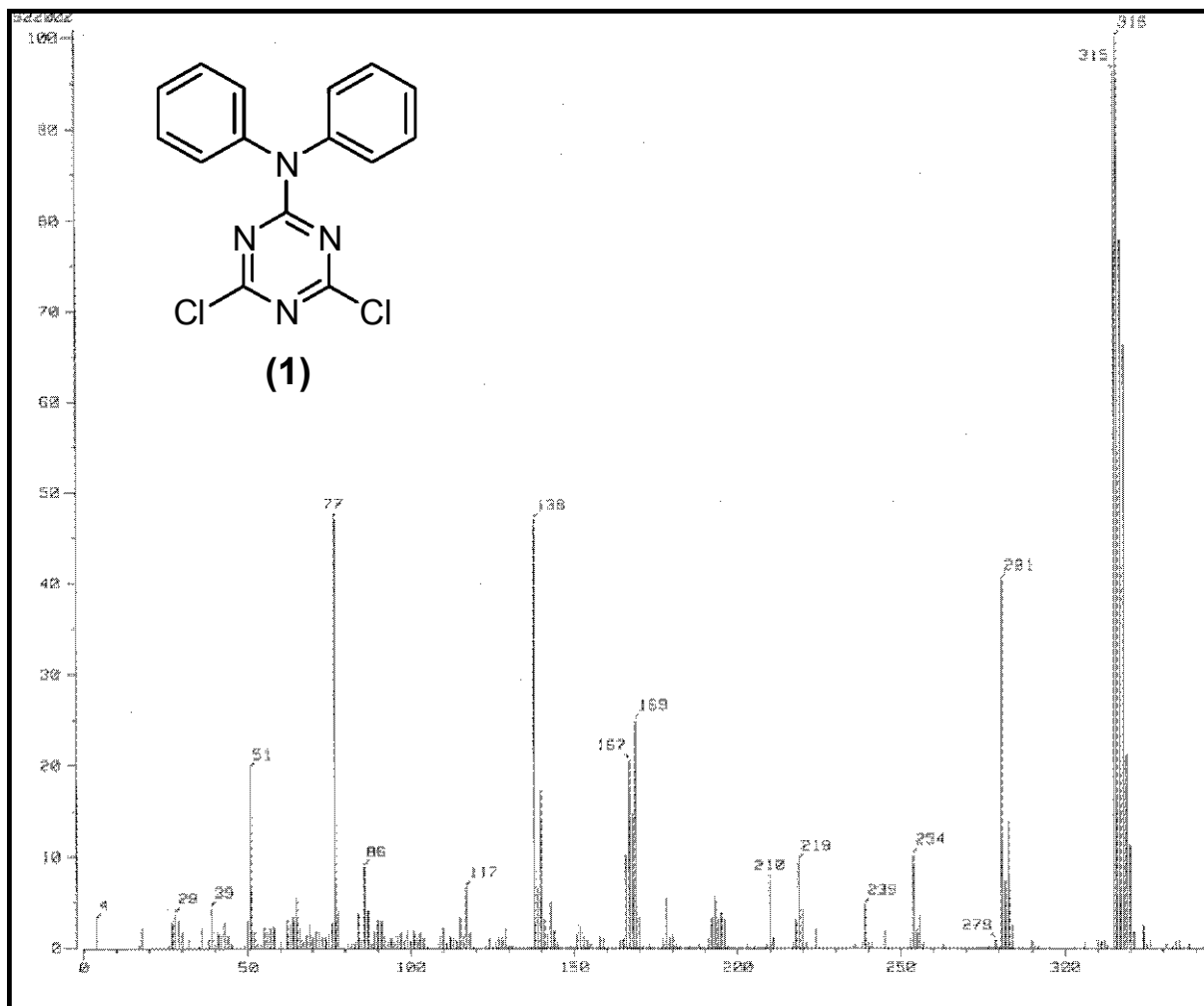
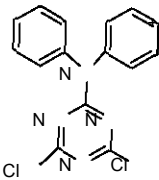
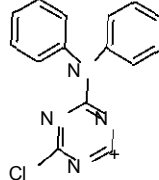
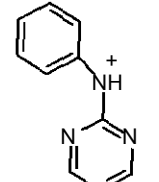


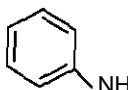
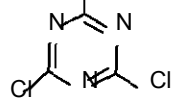


Figura 2.1.1.1 Espectro de masas (I.E.) del compuesto $[C_3N_3Cl_2(C_6H_5)_2]$ (1).

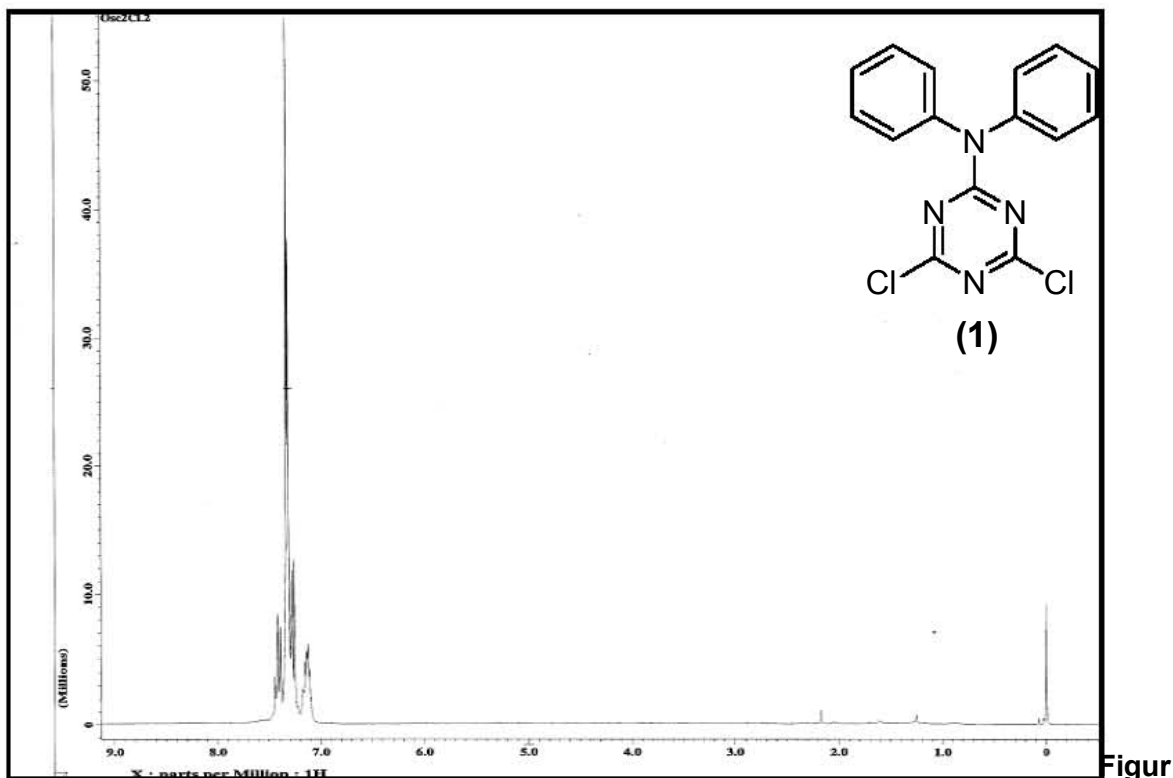
A continuación se muestran los fragmentos más importantes identificados en el espectro (Fig. 2.1.1.2)

Tabla 2.1.1.1 Fragmentos identificados para el compuesto [C₃N₃Cl₂N(C₆H₅)₂].

| RELACIÓN M/Z | FRAGMENTO OBSERVADO | FRAGMENTO PERDIDO |
|--------------|---|--|
| 316 |  | e ⁻ |
| 281 |  | Cl |
| 167 |  | Cl,  |
| 77 |  + |  NH  |

RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El análisis del producto obtenido por RMN ^1H muestra señales (Tabla 2.1.1.3) en la región de 7.2 a 7.5 ppm para los protones aromáticos en el compuesto, sin rastro alguno del protón de la materia prima utilizada (difenilamina), el cual aparecería alrededor de 5 ppm.



a 2.1.1.2 Espectro de RMN- ^1H en CDCl_3 del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (1).

En la figura 2.1.1.3, correspondiente al espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan 6 diferentes tipos de señales para los átomos de carbono que corresponden con lo esperado para el compuesto de fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (1). Los carbonos pertenecientes al sistema aromático se encuentran en la zona que va de 128 ppm a 130 ppm, estos valores se desplazan hacia campo alto o campo bajo dependiendo de los sustituyentes que contenga el anillo aromático. En este compuesto el carbono número 6 se encuentra unido directamente al átomo de nitrógeno lo que provoca su desplazamiento hacia campo bajo. Además

se pueden distinguir diferentes grupos de átomos de carbono como los marcados como **2** y **4**, **1** y **5**, **8** y **9** que son equivalentes entre sí. Es decir, estos átomos presentan el mismo ambiente químico y magnético ante el equipo de resonancia magnética nuclear, y es por ello que los observamos como una sola señal.

Los pares de átomos marcados como **2** y **4** y **1** y **5** presentan señales de intensidad relativa 2:1 con respecto a la señal del átomo de carbono en posición *para* marcado con el número **3** dado que precisamente la relación de estos átomos es de 2:1 respecto al carbono **3**.

En la triazina, los átomos de carbono marcados como **8** y **9** son equivalentes y son los más desplazados hacia campo bajo en 170.68 ppm, esto se debe a la presencia de los átomos de cloro que retiran densidad electrónica dejando a estos átomos de carbono más desprotegidos. La intensidad relativa de la señal de los átomos **8** y **9** con respecto a la señal del átomo **7** es 2:1

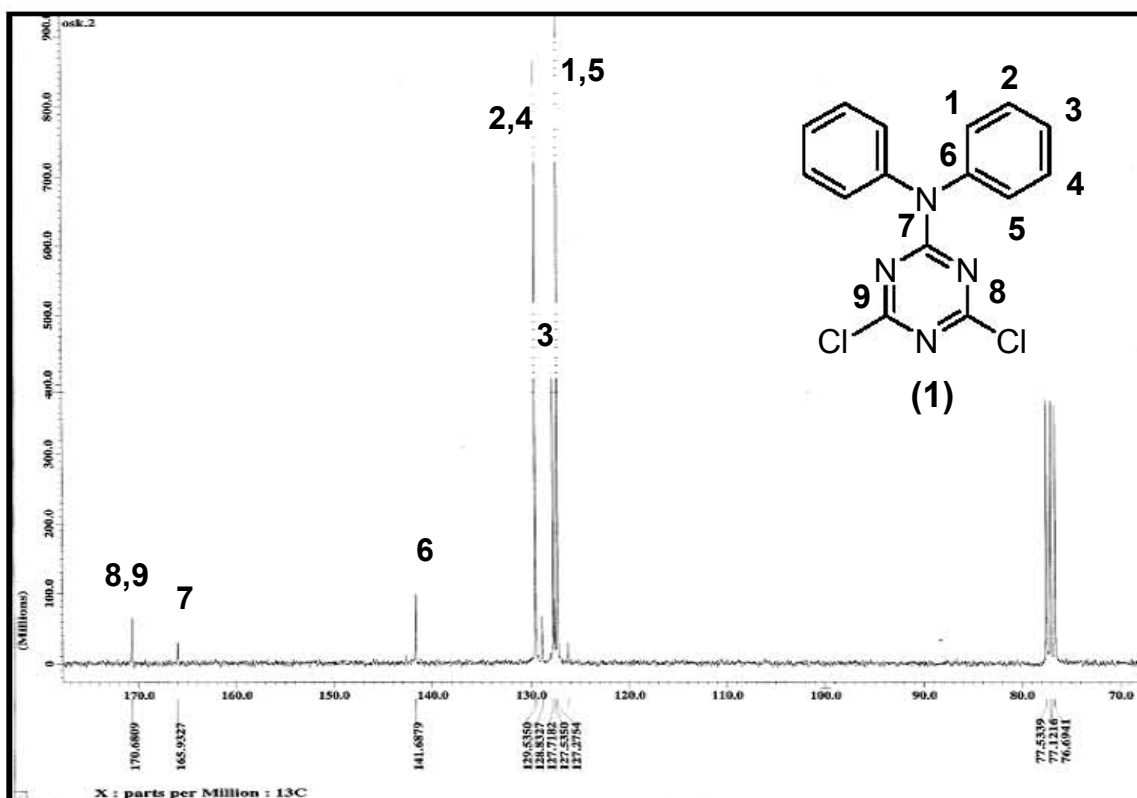


Figura 2.1.1.3 Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (1).

Tabla 2.1.1.2 Señales correspondientes del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$.

| Carbono | Desplazamiento químico (ppm) |
|-------------|------------------------------|
| 1, 5 | 127.5 |
| 2,4 | 129.5 |
| 3 | 127.7 |
| 6 | 141.68 |
| 7 | 165.93 |
| 8, 9 | 170.68 |

Por otro lado, en la figura 2.1.1.4 se observa que el compuesto **(1)** se encuentra prácticamente puro y presenta un tiempo de retención (columna DB-1MS, 30m) de 17.24 minutos, la señal que se observa en 17.90 minutos se asigna a contaminación proveniente del disolvente, que en este caso es acetona.

El espectro de masas confirma nuevamente el mismo patrón de fragmentación observado en la figura 2.1.1.1

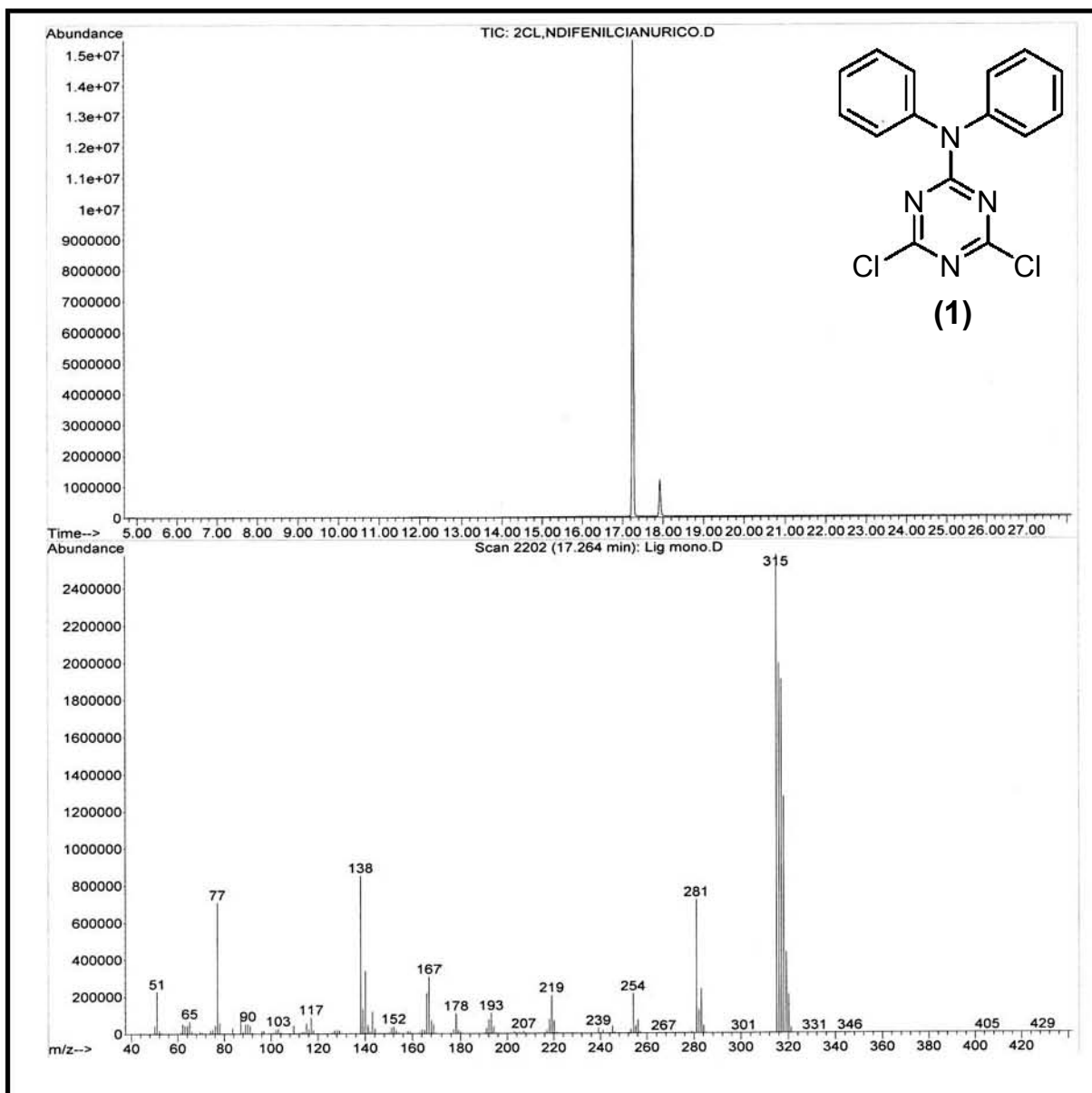


Figura 2.1.1.4 Cromatograma de gases acoplado a un espectro de masas del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_6H_5)_2]$ (1).

Difracción de Rayos-X

El análisis por difracción de rayos-x de monocristal del compuesto 2,4-dicloro-6-difenilamina-1,3,5-triazeno (**1**) (figura 2.1.1.5) muestra que la molécula no es completamente simétrica en el anillo de la triazina, a pesar de que los átomos de carbono y nitrógeno presentan una hibridación del tipo sp^2 .

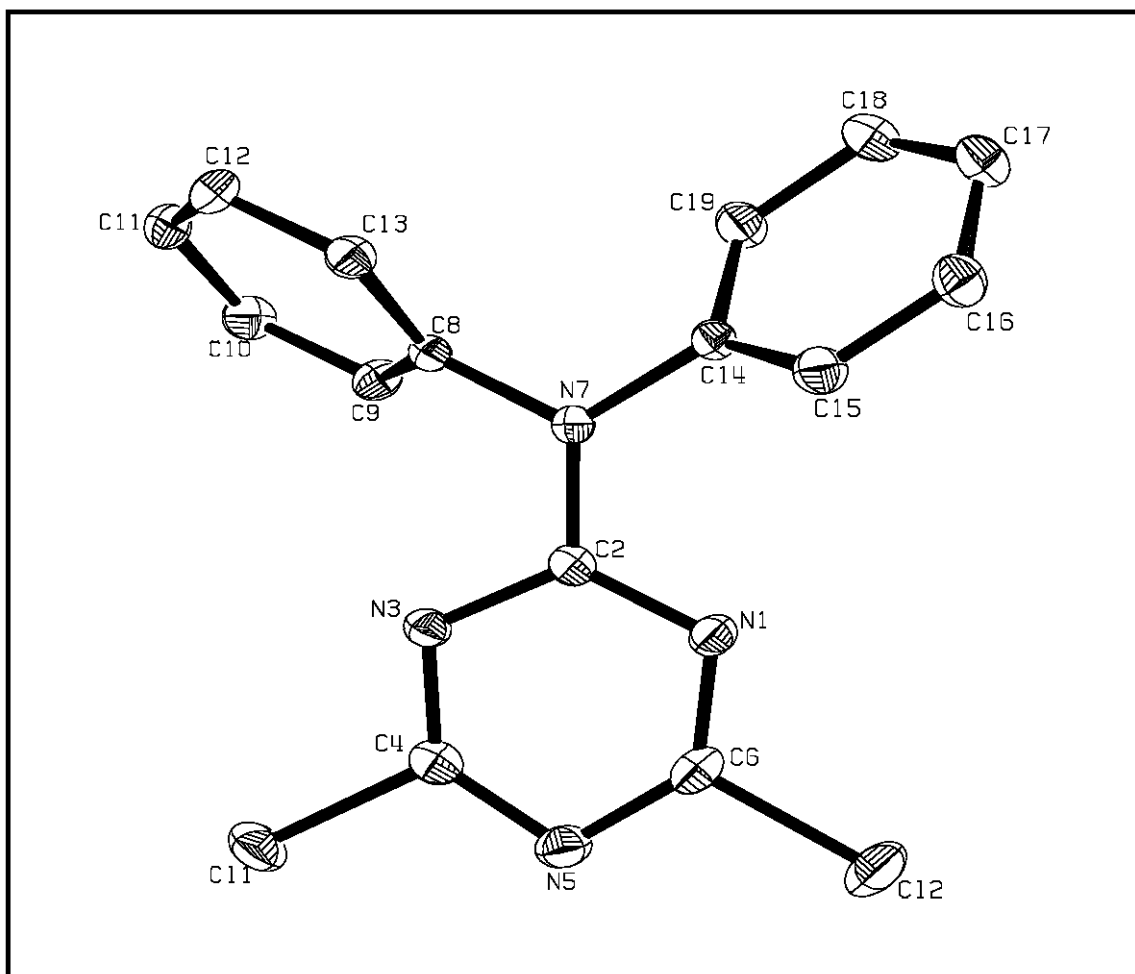


Figura 2.1.1.5 Estructura de Rayos-X del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_6H_5)_2]$.

Esto se debe a que los enlaces entre los átomos de carbono y nitrógeno no son de 120° , dadas las características del nitrógeno, el cuál presenta un par libre de electrones que logra distorsionar ligeramente a la molécula sin que esto le reste estabilidad al sistema. Esto se demuestra con los valores de los ángulos de la molécula entre C(6)-N(1)-C(2) que presenta un ángulo de enlace de

113.46°, y también entre el N(1)-C(2)-N(3) que su ángulo de enlace es de 123.96°. Las longitudes de enlace entre los átomos de nitrógeno y carbono son distintas en todos los casos, debido a que es una estructura que presenta 3 dobles enlaces y éstos 3 enlaces son más cortos que los enlaces sencillos, lo que provoca una mayor distorsión de la molécula. La longitud de enlace del N(1)-C(6) es de 1.294(2) Å, para el enlace N(1)-C(2) es de 1.345(2)Å y para el enlace C(4)-N(5) es de 1.330(2)Å.

Esta disimetría no se observa en los fenilos, que también presentan una hibridación sp^2 con valores de ángulos de enlace de 120° y con una longitud de enlace promedio de 1.377(2) Å.

La hibridación sp^2 que presenta el nitrógeno pudiera permitir que el par libre del átomo de nitrógeno tome un orbital p puro, dado que los orbitales de los átomos de carbono vecinos se pueden traslapar con él y deslocalizar al par libre a través de todo el sistema.

Tabla 2.1.1.3 Ángulos de enlace del compuesto [C₃N₃Cl₂N(C₆H₅)₂]

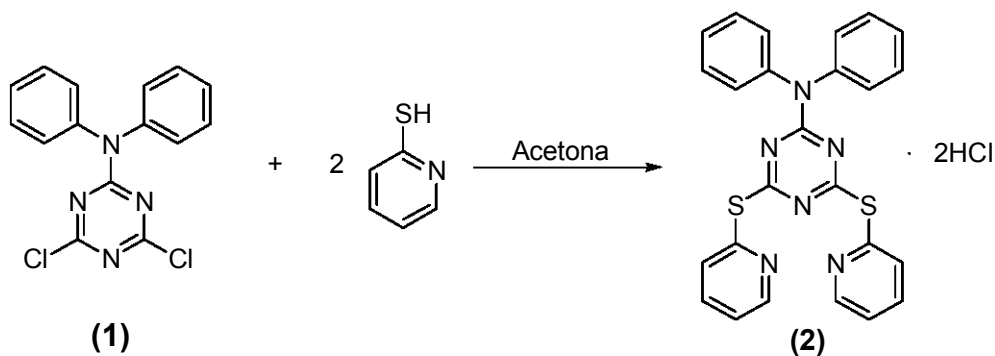
| Ángulos de Enlace [°] | | | |
|------------------------------|------------|-------------------|------------|
| C(6)-N(1)-C(2) | 113.46(17) | N(1)-C(6)-Cl(2) | 116.16(17) |
| N(1)-C(2)-N(7) | 119.30(18) | N(5)-C(6)-Cl(2) | 113.85(17) |
| N(1)-C(2)-N(3) | 123.96(17) | C(2)-N(7)-C(14) | 123.58(16) |
| N(7)-C(2)-N(3) | 116.74(17) | C(2)-N(7)-C(8) | 118.95(15) |
| C(4)-N(3)-C(2) | 113.29(16) | C(14)-N(7)-C(8) | 117.46(14) |
| N(3)-C(4)-N(5) | 129.77(19) | C(9)-C(8)-C(13) | 120.77(19) |
| N(3)-C(4)-Cl(1) | 115.58(16) | C(9)-C(8)-N(7) | 119.85(17) |
| N(5)-C(4)-Cl(1) | 114.66(16) | C(13)-C(8)-N(7) | 119.38(17) |
| C(4)-N(5)-C(6) | 109.55(17) | C(8)-C(9)-C(10) | 119.5(2) |
| N(1)-C(6)-N(5) | 129.97(19) | C(11)-C(12)-C(13) | 120.0(2) |

Tabla 2.1.1.4 Longitudes de enlace del compuesto [C₃N₃Cl₂N(C₆H₅)₂].

| Longitudes de Enlace [Å] | | | |
|--------------------------|------------|------------|----------|
| Cl(1)-C(4) | 1.7323(19) | C(4)-N(5) | 1.330(2) |
| Cl(2)-C(6) | 1.7294(19) | N(5)-C(6) | 1.335(2) |
| N(1)-C(6) | 1.294(2) | N(5)-C(6) | 1.447(2) |
| N(1)-C(2) | 1.345(2) | N(7)-C(14) | 1.454(2) |
| C(2)-N(7) | 1.347(2) | N(7)-C(8) | 1.374(2) |
| C(2)-N(3) | 1.359(2) | C(8)-C(9) | 1.377(2) |
| N(3)-C(4) | 1.298(2) | C(9)-C(10) | 1.382(3) |

2.1.2 Resultados Espectroscópicos y Difracción de Rayos-X para la Caracterización del Compuesto 2,4-ditiopiridina-6-difenilamina-1,3,5-triazeno con fórmula [C₃N₃(SNC₅H₄)₂N(C₆H₅)₂] (2).

El presente compuesto se sintetizó a partir de la reacción del compuesto (1) y la 2-mercaptopiridina en una relación estequiométrica 1:2. Debido a la dificultad en la sustitución de los enlaces C-Cl (ver introducción) esta reacción se llevó a cabo en condiciones de reflujo en acetona. Así el átomo de azufre realiza el ataque nucleofílico sobre los átomos de carbono de la triazina, logrando sustituir los átomos de cloro, obteniéndose un producto microcristalino de color blanco correspondiente al ligante tipo pinza (2) en un rendimiento del 64% de acuerdo al esquema siguiente:



Espectrometría de masas

El análisis de este producto por espectrometría de masas en la modalidad de impacto electrónico permite la obtención del espectro correspondiente (figura 2.1.2.1), donde se observa que el pico base coincide con el ión molecular en 466 m/z. Otros fragmentos importantes detectados en el espectro se presentan en la tabla 2.1.2.1.

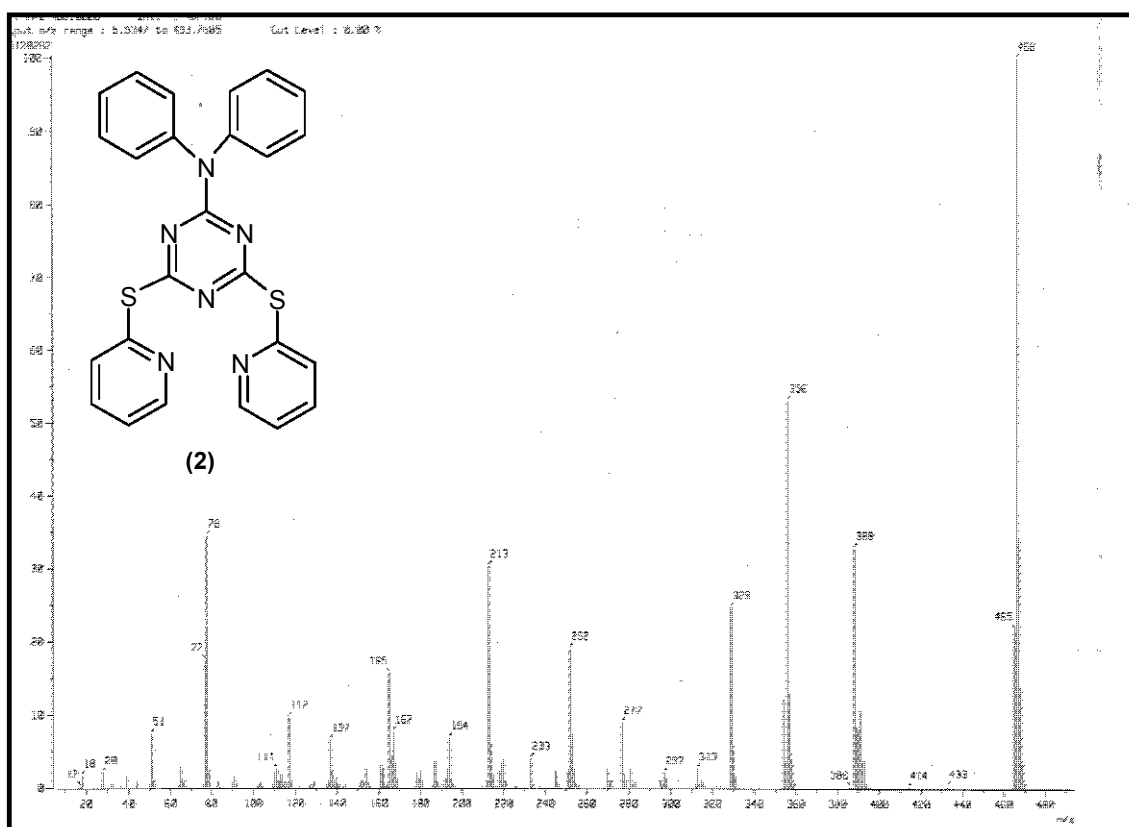


Figura 2.1.2.1 Espectro de masas (I.E.) del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$ (2).

Tabla 2.1.2.1 Fragmentos detectados para el compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$ (2)

| M/z | Fragmento observado ⁺ | Fragmento perdido ^{e-} |
|-----|----------------------------------|---------------------------------|
| 466 | | |
| 388 | | |
| 356 | | |
| 277 | | |
| 167 | | |
| 77 | | |

RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$

El análisis por resonancia magnética nuclear de ^1H (figura 2.1.2.2) de este compuesto muestra señales correspondientes a los protones aromáticos por arriba de 7 ppm, donde se pueden diferenciar las señales de los protones que corresponden a los grupos fenilos de los protones que corresponden al anillo piridínico, ya que en éste último los cuatro protones no son equivalentes, por lo que se observan 4 señales que consisten en un triplete dobleteado, dos dobles dobleteados y un multiplete. Las multiplicidades observadas se deben a que los átomos de hidrógeno se logran acoplar a hidrógenos vecinos a tres y a cinco enlaces de distancia.

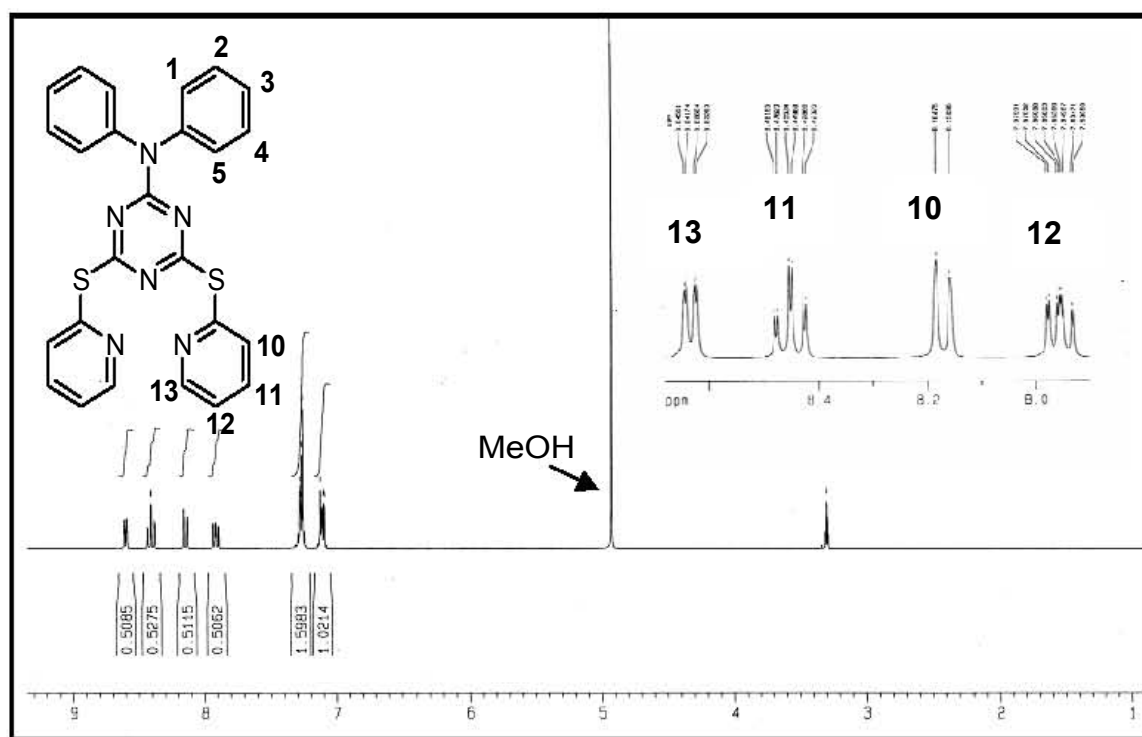


Figura 2.1.2.2 Espectro de RMN- ^1H en MeOD del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (2).

Para poder discutir los resultados obtenidos es necesario estudiar las estructuras de resonancia que se presentan en el anillo piridínico.

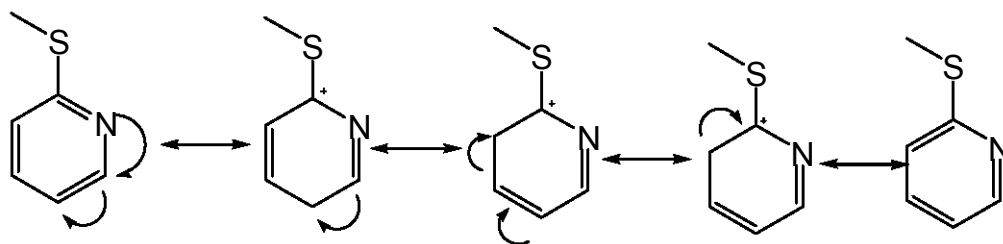


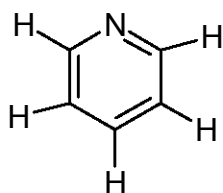
Figura 2.1.2.3 Fenómeno de resonancia del anillo piridínico.

El nitrógeno es un orientador en posición *meta*, por lo tanto esta posición será la más rica en densidad electrónica, siendo los protones en esta posición los desplazados hacia campo más alto.

Tabla 2.1.2.2 Señales correspondientes del espectro de RMN ^1H en MeOD correspondiente al compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$.

| Protón | Desplazamiento químico (ppm) | Multiplicidad observada | $^3J_{\text{H-H}}$ (Hz) |
|------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 10 (<i>o</i>) | 8.16 | Doblete | 7.7 |
| 11 (<i>m</i>) | 8.45 | Triplete | 7.8 |
| 12 (<i>p</i>) | 7.95 | Multiplete | |
| 13 (<i>m</i>) | 8.60 | Doblete | 5.7 |

En la literatura se reporta lo siguiente:¹⁸



$$^3J_{\text{H-H}} (\text{orto}) \approx 8\text{-}6\text{Hz}$$

Comparando este valor con lo obtenido experimentalmente se observa que los valores de las constantes de acoplamiento a tres enlaces de distancias corresponden al tipo de sistema reportado en la literatura y que pertenece al tipo de ligante sintetizado.

El análisis por RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ también arrojó información importante. En este espectro (figura 2.1.2.4) se observan señales a partir de 128 ppm que corresponden a la zona donde aparecen las señales correspondientes a los carbonos aromáticos.

Esta estructura cuenta con 2 grupos de átomos de carbono equivalentes, que son los marcados como carbonos número **2,4** y **1,5**. Los demás átomos de carbono no son equivalentes, lo que hace que en total se tengan 11 tipos de carbonos. De éstos habrá que tomar en cuenta que los átomos de carbono cuaternarios, que son 4 (marcados como **6, 7, 8, 9**) son los que se logran detectar menos con el equipo de resonancia magnética nuclear. Pero en base a las tablas reportadas en la literatura¹⁸ se sabe que los carbonos cuaternarios aparecen como señales pequeñas alrededor de 166 ppm y 132 ppm.

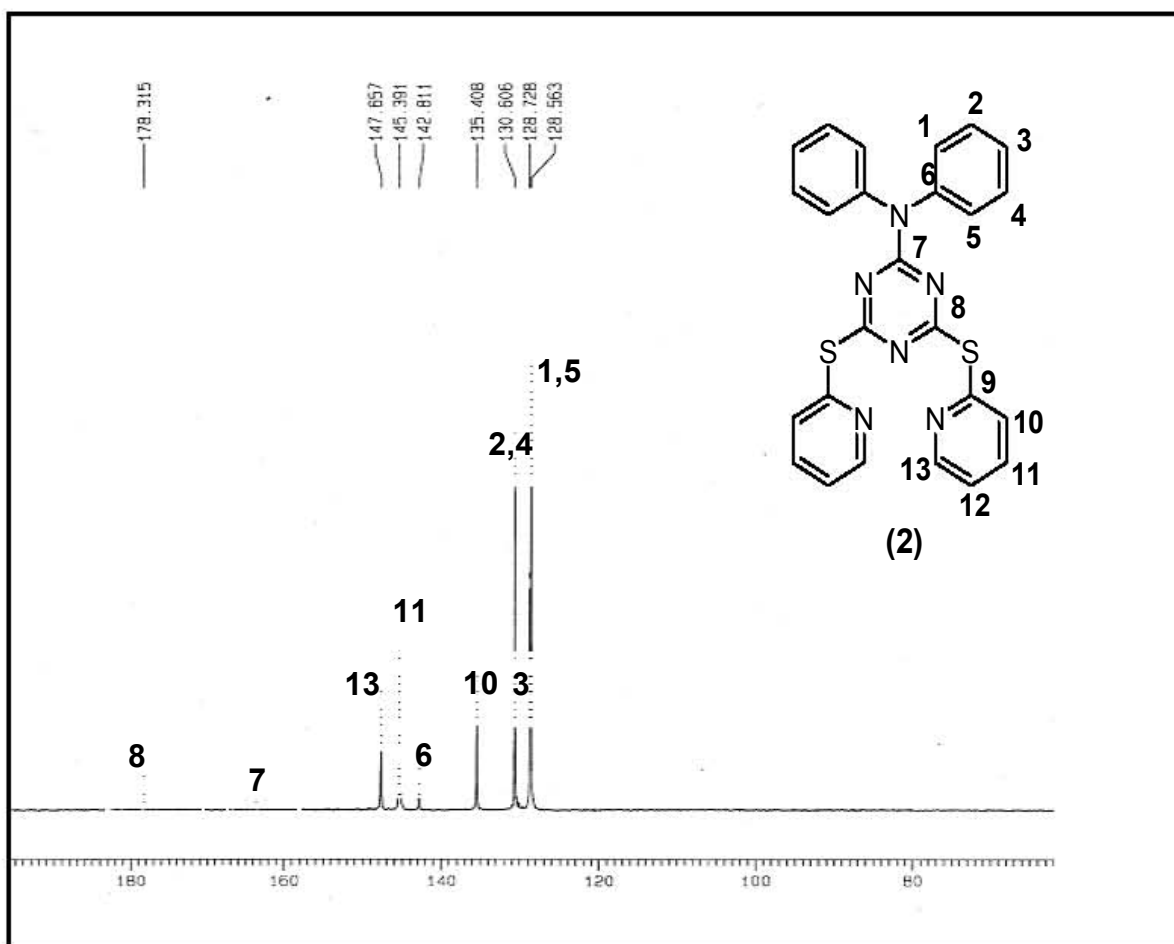


Figura 2.1.2.4 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en MeOD del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (2).

Mediante un experimento HETCOR (figura 2.1.2.5) fue posible asignar con certeza los distintos tipos de carbono pertenecientes al anillo piridínico, dado que es posible la asignación de los protones del anillo piridínico por el tipo de multiplicidad y el desplazamiento observado.

Al protón marcado como **11** le corresponde un triplete dobleteado, el cuál tiene como átomos vecinos a los protones marcados como **10** y **12**. La señal se dobletea debido a que hay acoplamiento a 5 enlaces de distancia con el protón marcado como **13**. La posición marcada como **10** presenta como multiplicidad un doblete dobleteado, ya que tiene sólo un átomo de hidrógeno vecino a tres enlaces de distancia, marcado con el número **11**, el cual también se logra acoplar a cinco enlaces de distancia con los protones **12** y **13**.

Igualmente, la posición marcada como **13** presenta una señal como doblete dobleteado, ya que sólo tiene como átomo vecino a tres enlaces de distancia al protón marcado como **12**, aunque se logra acoplar con los protones **10** y **11** a cinco enlaces de distancia. Por efectos de resonancia en el anillo piridínico las posiciones marcadas como **12** y **10** serán las posiciones más ricas en densidad electrónica (campo alto), y las posiciones **13** y **11** serán las posiciones deficientes de densidad electrónica (campo bajo). La señal correspondiente al carbono **9** no se observa en el espectro, seguramente esta señal se encuentra encimada con la de otro carbono cuaternario.

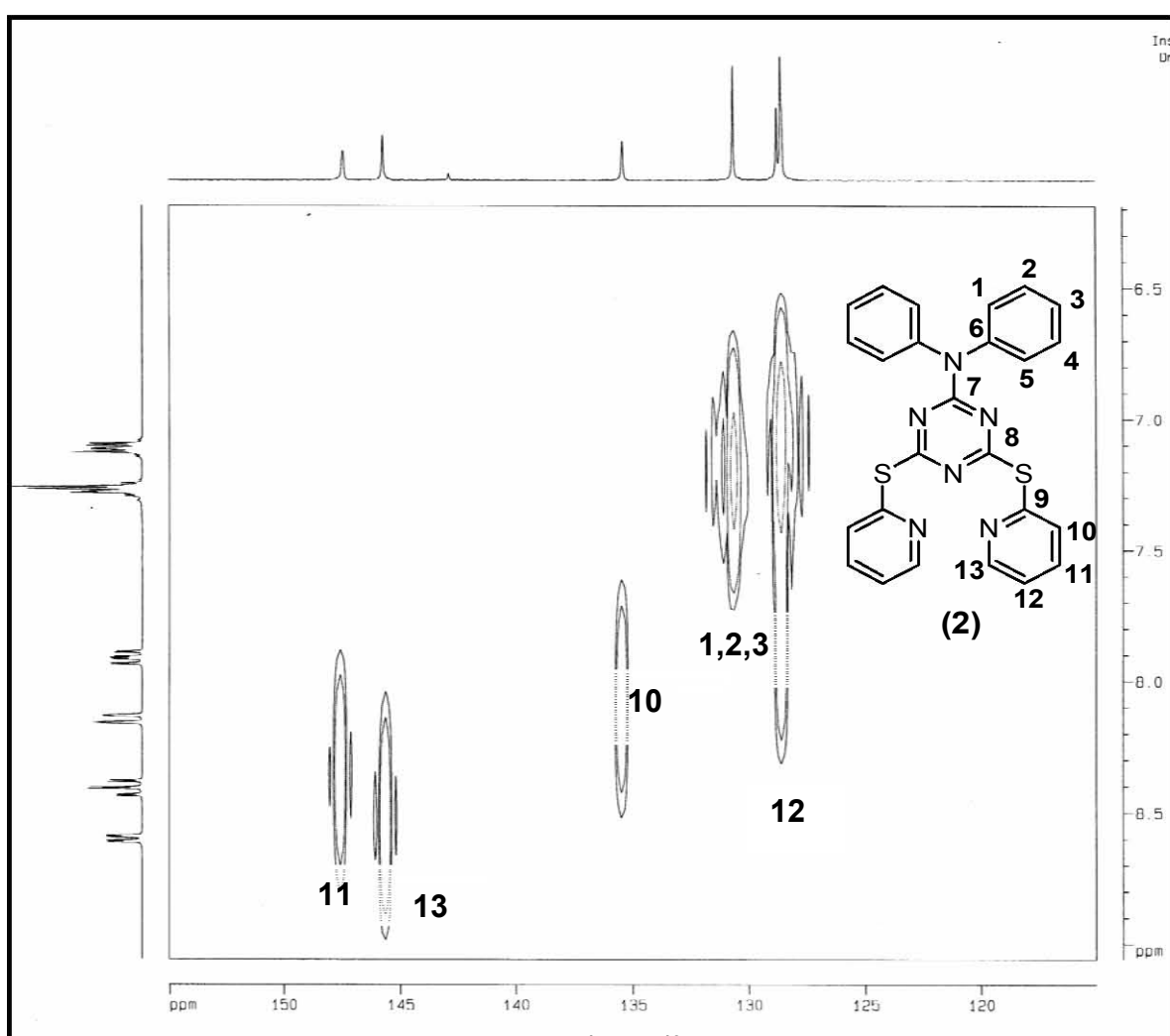


Figura 2.1.2.5 Espectro HETCOR ^1H , ^{13}C en MeOD del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (2).

Tabla 2.1.2.3 Señales correspondientes del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (2**).**

| Átomo de ^{13}C | Desplazamiento químico (ppm) |
|--------------------------|------------------------------|
| 1,5 | 128.56 |
| 2,4 | 130.60 |
| 3 | 128.72 |
| 6 | 142.81 |
| 7 | 163.65 |
| 8 | 178.31 |
| 10 | 135.40 |
| 11 | 147.41 |
| 12 | 130.60 |
| 13 | 145.72 |

Difracción de Rayos-X

En este caso, también fue posible obtener cristales adecuados para llevar a cabo su análisis por difracción de rayos-x. En la figura 2.1.2.6 se muestra la estructura cristalina del compuesto (**2**). Donde se observa que la molécula presenta una disposición para formar un ligante tipo pinza con tres sitios de coordinación N(5)-N(7)-N(13). El átomo de azufre unido al átomo de carbono de la triazina permite que el anillo piridínico presente libre giro para actuar como quelato ante la presencia de un metal.

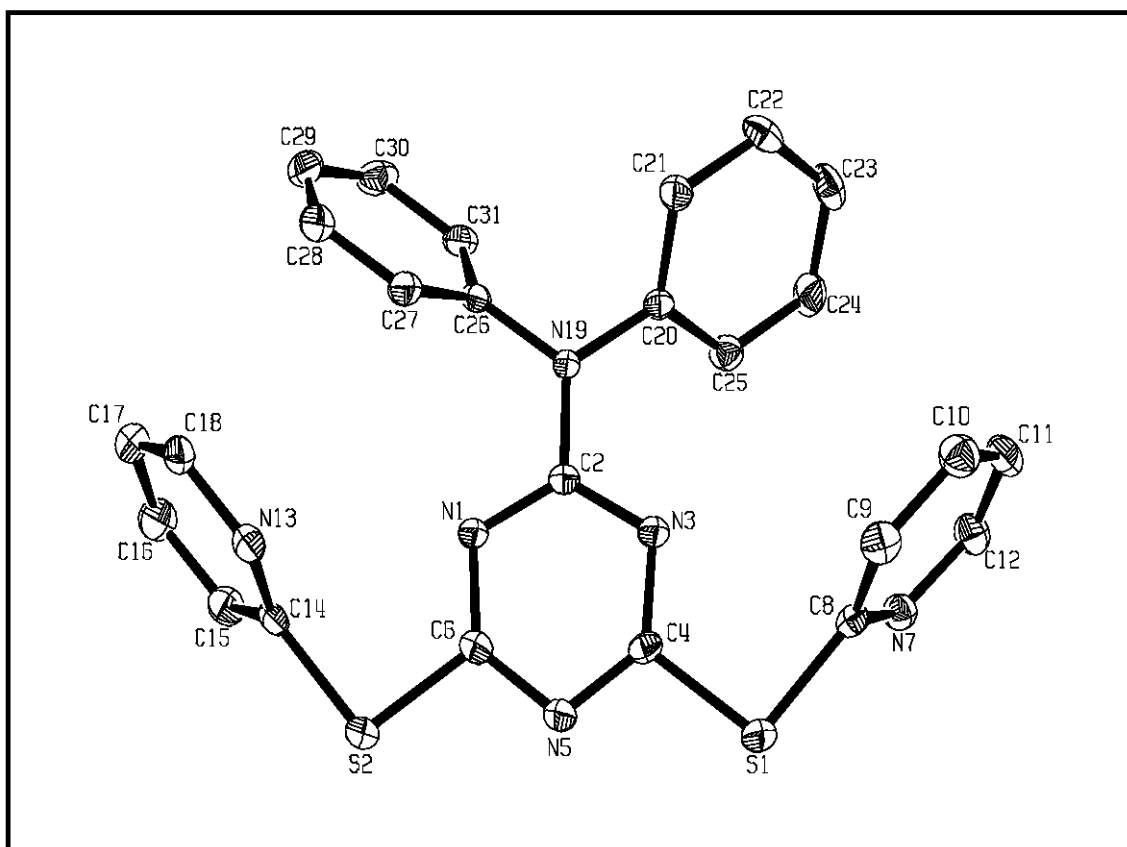


Figura 2.1.2.6 Estructura de Rayos - X del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_6H_5)_2]$ (2).

Los ángulos de enlace que presentan C(8)-S(1)-C(4) y C(14)-S(2)-C(6) son de 99° , esto se debe a la presencia de los dos pares de electrones libres del azufre.

El anillo piridínico presenta una estructura plana con ángulos de enlace muy cercanos a 120° , correspondiente a una hibridación del tipo sp^2 . Esta estructura presenta las mismas características que la estructura del compuesto (1) (figura 2.1.1.5 discutido en la sección anterior).

Tabla 2.1.2.4 Ángulos de enlace del compuesto [C₃N₃(SNC₅H₄)₂N(C₆H₅)₂] (2).

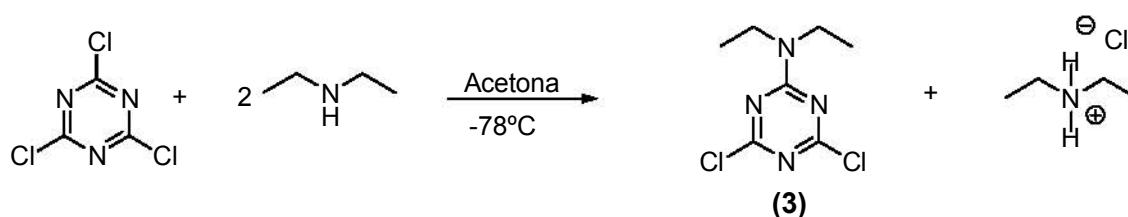
| Ángulos de Enlace [°] | | | |
|------------------------------|-----------|-------------------|----------|
| C(8)-S(1)-C(4) | 99.48(15) | C(4)-N(5)-C(6) | 110.9(3) |
| C(14)-S(2)-C(6) | 99.69(15) | N(1)-C(6)-N(5) | 128.0(3) |
| C(6)-N(1)-C(2) | 113.8(3) | N(1)-C(6)-S(2) | 120.1(3) |
| N(3)-C(2)-N(1) | 125.0(3) | N(5)-C(6)-S(2) | 112.0(2) |
| N(3)-C(2)-N(19) | 117.7(3) | C(8)-N(7)-C(12) | 122.9(3) |
| N(1)-C(2)-N(19) | 117.4(3) | N(7)-C(8)-C(9) | 118.7(3) |
| C(4)-N(3)-C(2) | 113.7(3) | N(7)-C(8)-S(1) | 117.7(3) |
| N(3)-C(4)-N(5) | 128.5(3) | C(9)-C(8)-S(1) | 123.6(3) |
| N(3)-C(4)-S(1) | 119.7(3) | C(8)-C(9)-C(10) | 120.6(3) |
| N(5)-C(4)-S(1) | 111.8(2) | C(18)-N(13)-C(14) | 122.5(3) |

Tabla 2.1.2.5 Longitudes de enlace del compuesto [C₃N₃(SNC₅H₄)₂N(C₆H₅)₂] (2).

| Longitudes de enlace [Å] | | | |
|---------------------------------|----------|-------------|----------|
| S(1)-C(8) | 1.756(3) | N(3)-C(4) | 1.311(3) |
| S(1)-C(4) | 1.768(3) | C(4)-N(5) | 1.337(3) |
| S(2)-C(14) | 1.752(3) | N(5)-C(6) | 1.348(4) |
| S(2)-C(6) | 1.765(3) | N(7)-C(8) | 1.343(4) |
| N(1)-C(6) | 1.310(3) | N(7)-C(12) | 1.341(4) |
| N(1)-C(2) | 1.345(3) | C(8)-C(9) | 1.348(4) |
| C(2)-N(3) | 1.341(3) | C(9)-C(10) | 1.380(4) |
| C(2)-N(19) | 1.352(3) | N(13)-C(18) | 1.331(4) |

2.1.3 Resultados Espectroscópicos para la Caracterización del Compuesto 2,4-dicloro-6-dietilamina-1,3,5 triazeno con fórmula $[C_3N_3Cl_2N(C_2H_5)_2]$ (3).

El presente compuesto se sintetizó de manera análoga al derivado con difenilamina utilizando como disolvente acetona y en una estequiometría de 2:1, la reacción se llevó a cabo a una temperatura de $-78^\circ C$ para obtener mayoritariamente el producto monosustituido, sin embargo el producto se obtiene contaminado con pequeñas cantidades del producto disustituido.



Espectrometría de masas

El análisis de este producto por espectrometría de masas por impacto electrónico permite la obtención del espectro correspondiente (fig. 2.1.3.1), donde se observa que el pico base se debe a la pérdida de un metilo. El ión molecular tiene en 221 m/z.

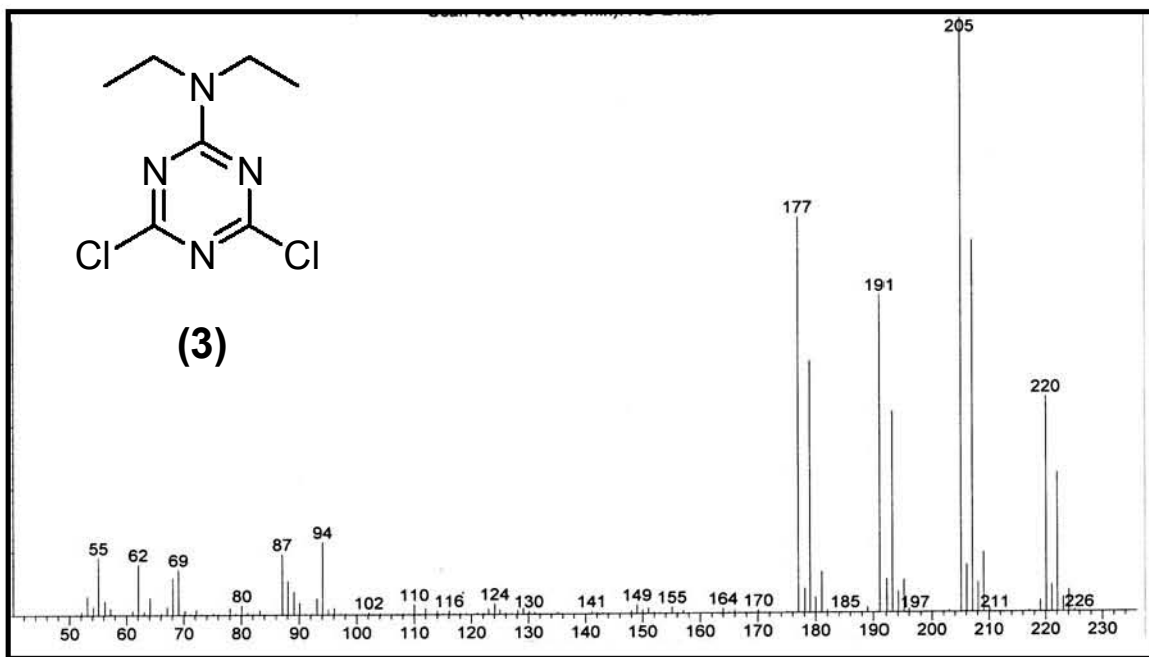
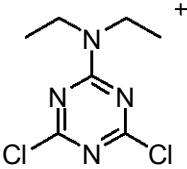
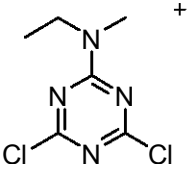
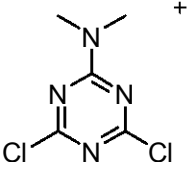
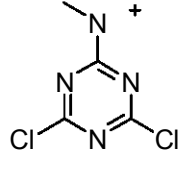


Figura 2.1.3.1 Espectro de masas (I.E.) del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_2H_5)_2]$ (3).

En la siguiente tabla se muestran los fragmentos más importantes encontrados en el espectro (figura 2.1.3.1)

Tabla 2.1.3.1 Fragmentos detectados para el compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_2H_5)_2]$ (3).

| M/z | Fragmento observado | Fragmento perdido |
|-----|--|-----------------------|
| 221 |  | e^- |
| 205 |  | CH_3^- |
| 191 |  | $2CH_3^-$ |
| 177 |  | $2CH_3^-$, $-CH_2^-$ |

RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

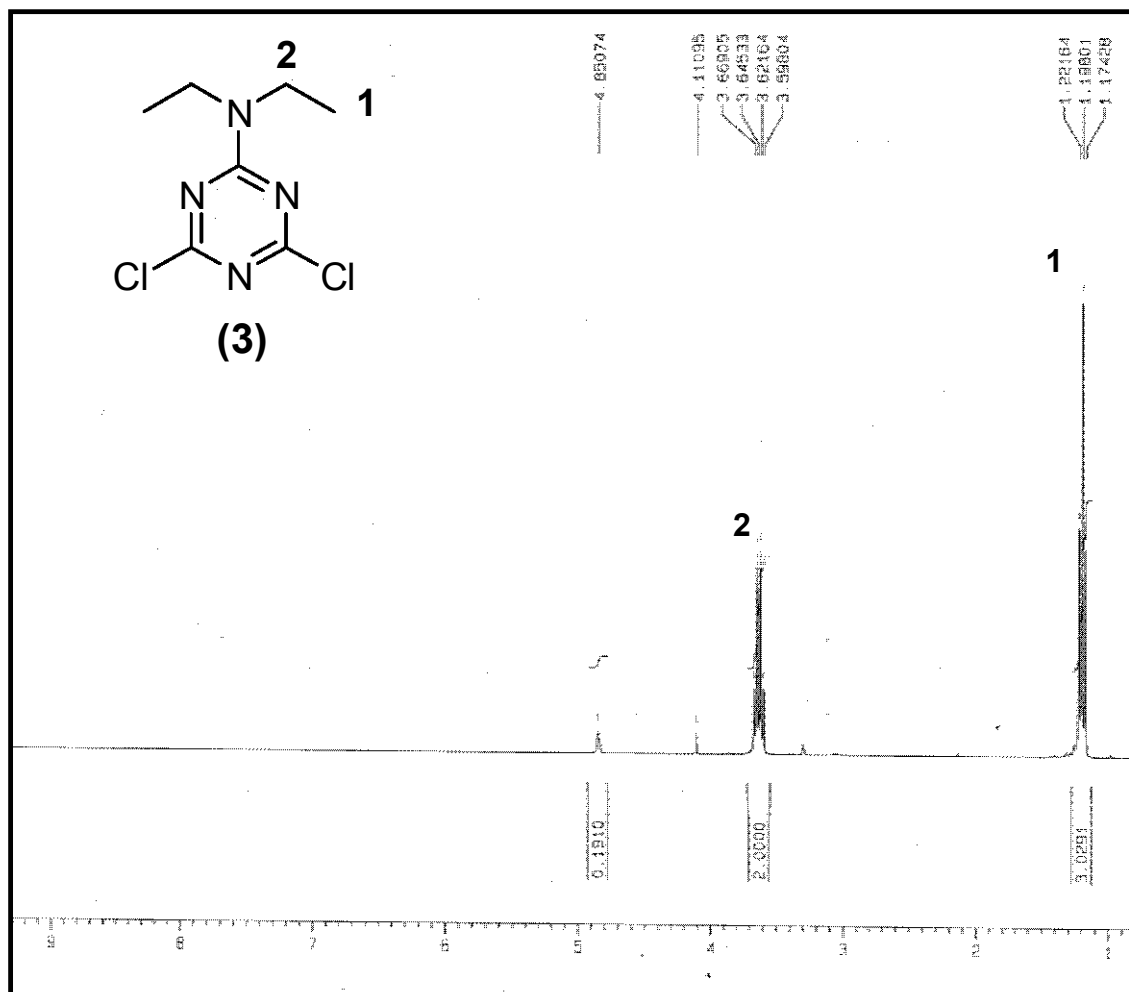


Figura 2.1.3.2 Espectro de RMN- ^1H en MeOD del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (3).

El análisis por RMN ^1H de (3) da lugar a un espectro (figura 2.1.3.2) donde se observan únicamente señales en la zona de los protones alifáticos, que corresponden a los protones de los grupos metilo y metileno de los sustituyentes etilo en la amina (C_1 y C_2)

Es claro que el triplete ubicado en 1.19 ppm corresponde al metilo (C_1) ya que integra para tres protones y su multiplicidad corresponde a tener dos protones vecinos. Mientras que la señal en 3.63 ppm que se observa como un cuádruplete corresponde al grupo metileno (C_2), esta señal integra para dos protones. Su multiplicidad indica que tiene como vecinos a tres protones que corresponden al metilo.

Por otro lado el análisis por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ provee información adicional para la caracterización de éste compuesto.

En el espectro (figura 2.1.3.3) se observan 4 tipos distintos de carbonos. Hacia campo alto se encuentran los carbonos alifáticos (C_1 , C_2), y hacia campo bajo se encuentran los carbonos pertenecientes a la triazina (C_3 , C_4 , C_5).

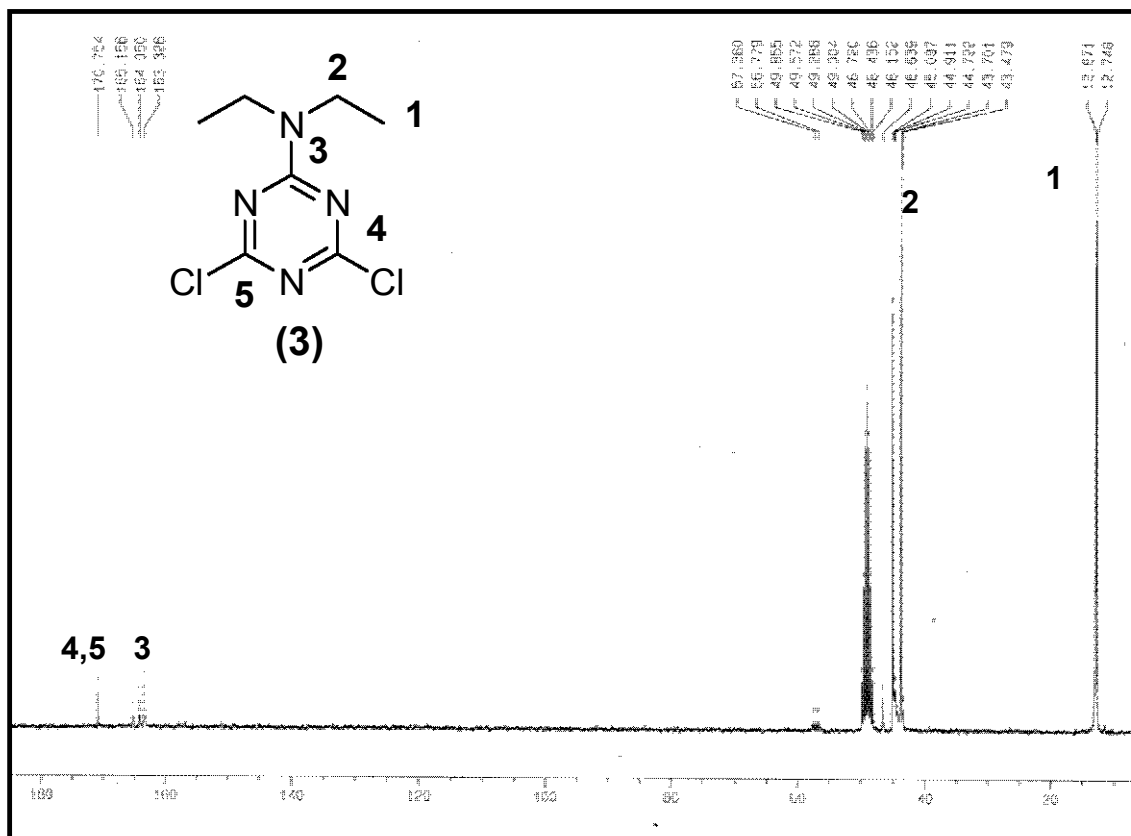


Figura 2.1.3.3 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en MeOD del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (3).

En espectro anterior (figura 2.1.3.3) se observan señales adicionales a las esperadas, esto se debe muy probablemente a contaminación por parte de la materia prima (2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina) y al producto disustituido.

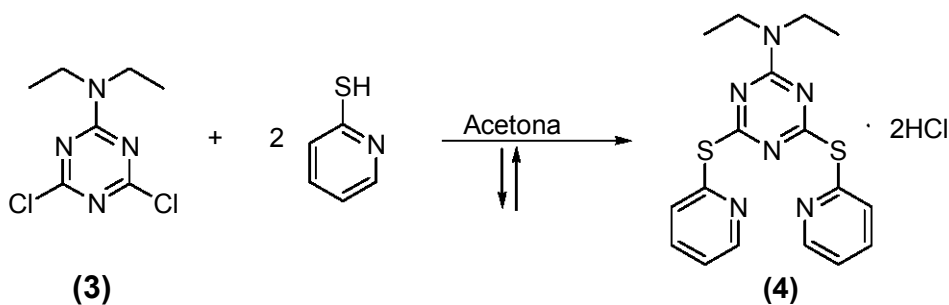
En la siguiente tabla se muestra los tipos de carbono que presenta el compuesto (3).

Tabla 2.1.3.2 Señales correspondientes del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{Cl})_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (3).

| Carbono | Desplazamiento químico (ppm) |
|--------------|------------------------------|
| 1 | 11.60 |
| 2 | 45.09 |
| 3 | 163.41 |
| 4 y 5 | 170.75 |

2.1.4 Resultados Espectroscópicos para la Caracterización del Compuesto 2,4-ditiopiridina – 6 – dietilamina – 1,3,5-triazeno con fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (4).

Este compuesto se sintetizó utilizando el mismo método empleado para la síntesis del derivado con fenilos (compuesto **2**) presentado en la sección 2.1.2. A partir de la reacción de dos equivalentes de la 2-mercaptopiridina y un equivalente del compuesto (**3**) para dar lugar a un polvo microcristalino de color amarillo claro.



Espectrometría de masas

La caracterización de este ligante se llevó a cabo de manera análoga a los compuestos anteriormente discutidos. Así, el análisis por espectrometría de masas de este ligante muestra el pico base en 260 m/z, el cual se debe a la pérdida del fragmento correspondiente a la 2-mercaptopiridina.

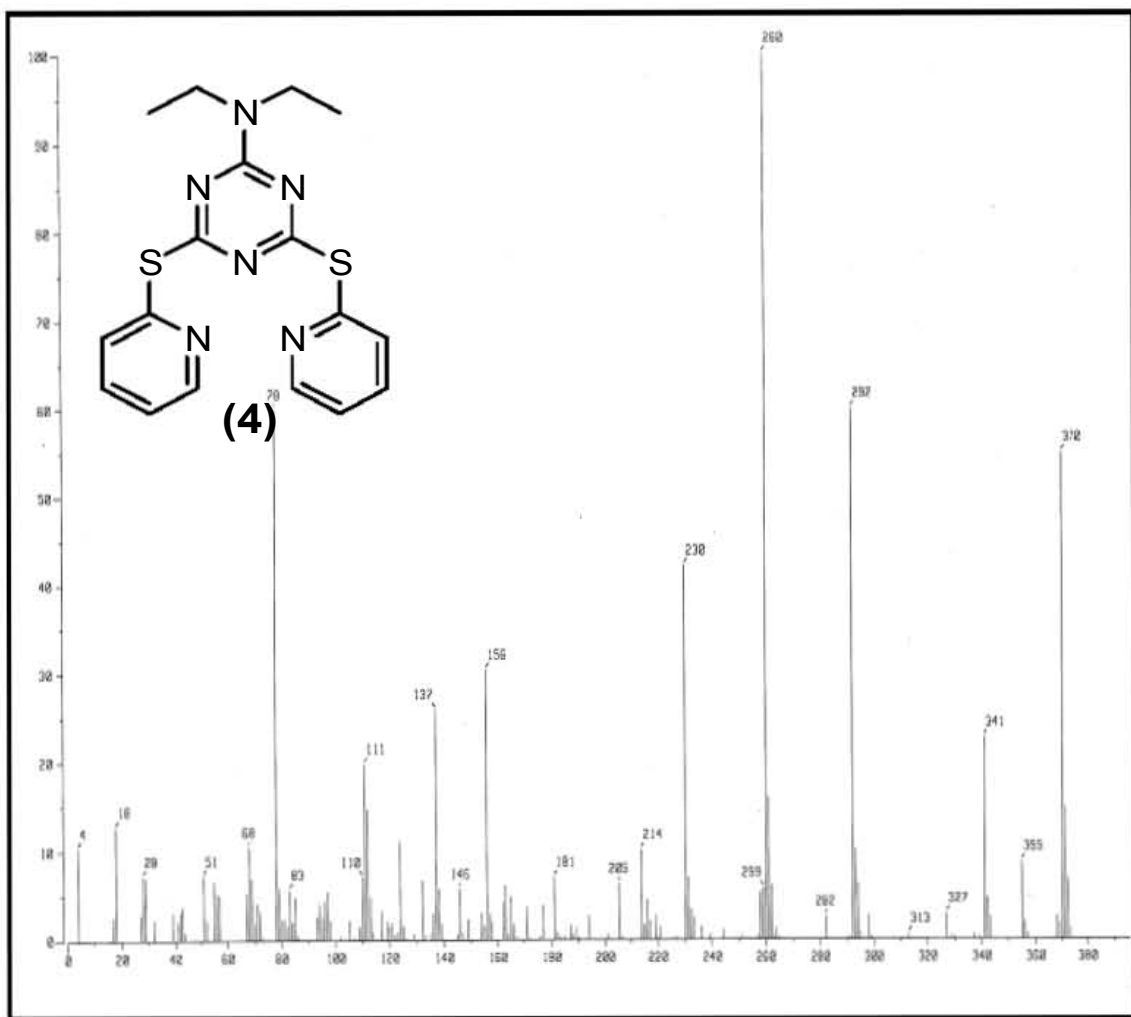
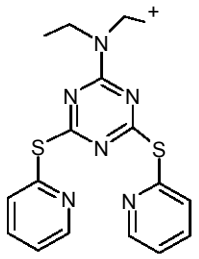
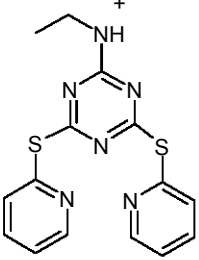
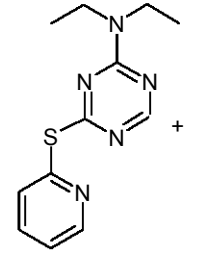
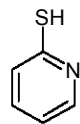
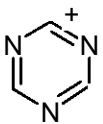
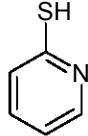


Figura 2.1.4.1 Espectro de masas (I.E.) del compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2]$ (4).

Otros fragmentos importantes encontrados en el espectro (figura. 2.1.4.1) se presentan en la siguiente tabla (2.1.4.1)

Tabla 2.1.4.1 Fragmentos detectados en EM para el compuesto $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2]$ (4).

| M/z | Fragmento observado | Fragmento perdido |
|-----|---|--|
| 370 |  | e^- |
| 341 |  | $CH_3 - CH_2 -$ |
| 260 |  |  |
| 78 |  | 2  , $(CH_3CH_2)_2NH$ |

RMN 1H y $^{13}C\{^1H\}$

El espectro de RMN 1H de este compuesto resulto muy informativo, (figura 2.1.4.2) en el se observan señales correspondientes a los protones alifáticos y aromáticos. Hacia campo alto se observa un triplete en 1 ppm, que corresponde a un metilo y en 3.3 ppm se observa un cuadruplete que corresponde al metileno.

Hacia campo bajo, esto es, a partir de 8.3 ppm se observan las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico, estas señales presentan la

multiplicidad esperada para este fragmento (tabla 2.1.4.2).

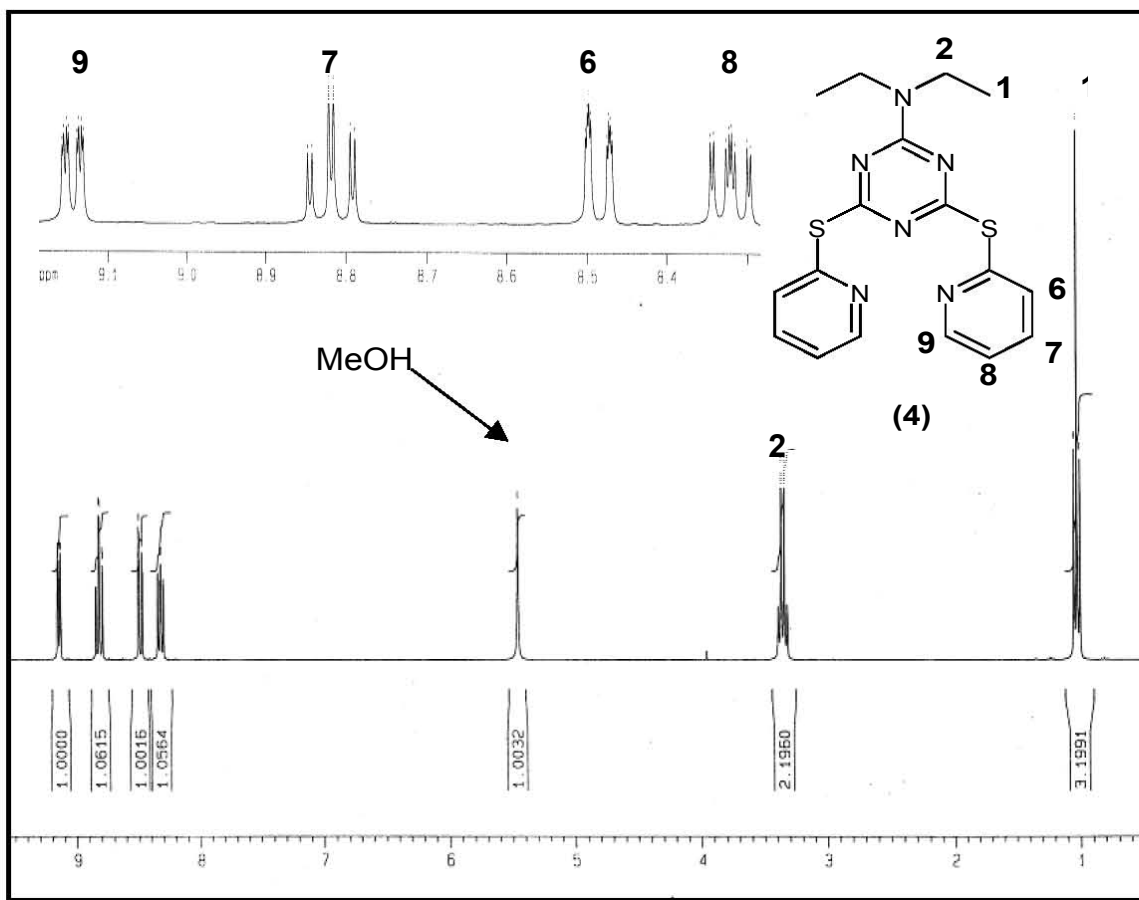


Figura 2.1.4.2 Espectro de RMN-¹H en MeOD del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (4).

Tabla 2.1.4.2 Señales correspondientes del espectro de RMN ¹H en MeOD correspondiente al compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (4).

| Protón | Desplazamiento químico (ppm) | Multiplicidad observada | ³ J _{H-H} (Hz) |
|--------|------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| 6 (o) | 8.49 | Doblete | 5.7 |
| 7 (m) | 8.80 | Triplete | 7.8 |
| 8 (p) | 8.32 | Multiplete | |
| 9 (m) | 9.13 | Doblete | 8.0 |
| 1 | 1.02 | Triplete | |
| 2 | 3.35 | Cuadruplete | |

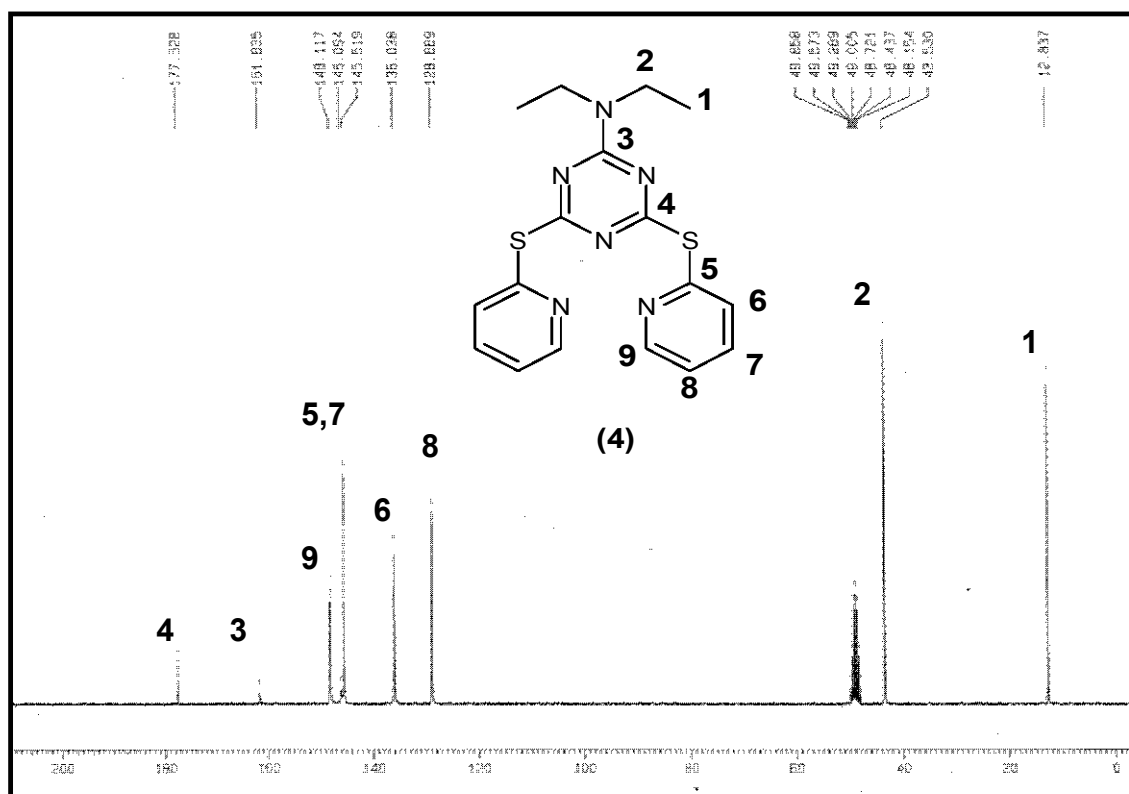


Figura 2.1.4.3 Espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ en MeOD del compuesto (4) $[C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2]$.

La información anteriormente presentada se complementa con la información obtenida del espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (figura 2.1.4.4) donde se observan claramente los nueve tipos de carbono que contiene el compuesto (4), hacia campo alto se observan los carbonos alifáticos (C_1 y C_2), por el desplazamiento que se observa es claro asignar al carbono del metilo (C_1) en 13 ppm y el carbono del metileno (C_2) en 43 ppm.

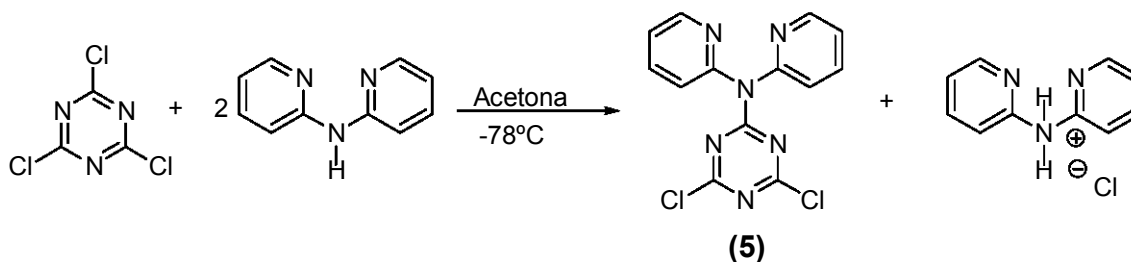
Nuevamente, en esta estructura se presenta el fenómeno de resonancia, el cual va a desplazar hacia campo alto a los carbonos marcados como 8 y 6. Mientras que los carbonos que se verán a mayor desplazamiento químico serán los carbonos marcados como 9 y 7.

Tabla 2.1.4.3 Señales correspondientes del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en MeOD correspondiente al compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (4).

| Carbono | Desplazamiento químico (ppm) |
|---------|------------------------------|
| 1 | 12.83 |
| 2 | 43.50 |
| 3 | 161.83 |
| 4 | 177.52 |
| 5 | 146.09 |
| 6 | 136.03 |
| 7 | 145.51 |
| 8 | 128.88 |
| 9 | 148.11 |

2.1.5 Resultados Espectroscópicos para la Caracterización del compuesto 2, 4 - dicloro - 6 - (2,2'-dipiridilamina) - 1, 3, 5 - triazeno con fórmula $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (5).

La reacción entre dos equivalentes de 2,2'-dipiridilamina y un equivalente del cloruro cianúrico en acetona a -78°C da lugar a la formación del producto (5) como un polvo microcristalino de color amarillo en un rendimiento del 60%.



Espectrometría de masas

También de manera análoga el compuesto (5) se caracterizó utilizando la técnica de espectrometría de masas (I.E.) observándose en el espectro (figura 2.1.5.1) el ion molecular en 319 m/z.

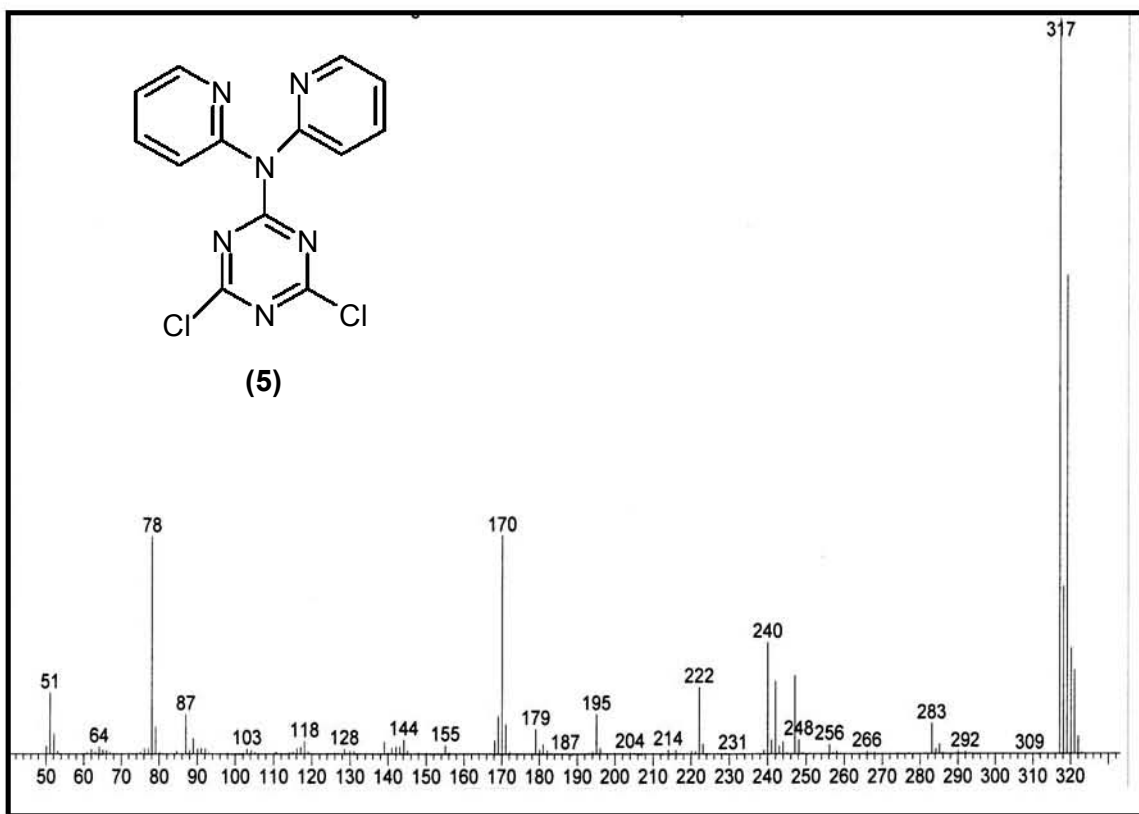
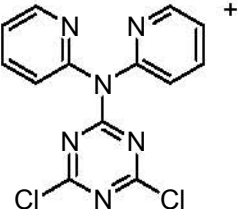
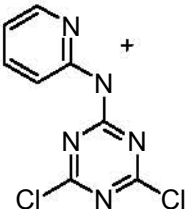



Figura 2.1.5.1 Espectro de masas (I.E.) del compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2]$ (5).

Otros fragmentos importantes identificados en el espectro se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2.1.5.1 Fragmentos detectados en EM para el compuesto $[C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2]$ (5).

| M/z | Fragmento observado | Fragmento perdido |
|-----|---|---|
| 319 |  | e^- |
| 240 |  |  |



RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN ^1H de este compuesto (figura 2.1.5.2) se observan cuatro señales hacia campo bajo correspondientes a 4 tipos de protones aromáticos. Estos 4 protones no son equivalentes entre sí, por la sola presencia del nitrógeno dentro del anillo aromático (anillo piridínico).

Cabe señalar que ésta estructura presenta libre giro sobre el nitrógeno, lo que provoca que sean equivalentes los protones de ambos anillos piridínicos.

En el espectro de la figura 2.1.5.2 no se alcanzan a distinguir las multiplicidades esperadas, que serían dos tripletes y dos dobletes. Por lo tanto no es posible asignar a cada señal el protón correspondiente.

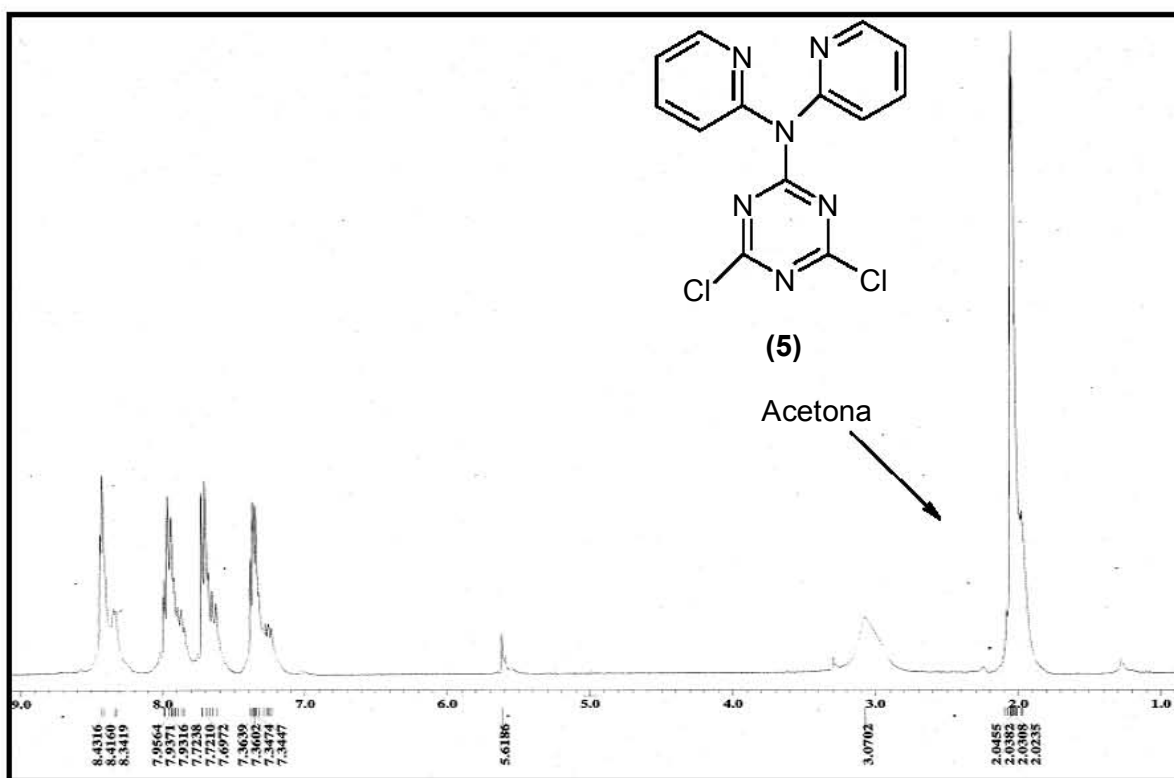


Figura 2.1.5.2 Espectro de RMN- ^1H en $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ del compuesto $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ (5).

En la figura 2.1.5.3 se puede observar que las posiciones marcadas como **2** y **4** son las más ricas en densidad electrónica, lo que provoca que éstas sean las más protegidas, en términos de densidad electrónica, lo que provoca desplazamientos hacia campo alto.

Las posiciones marcadas como **1** y **3** son las más desprotegidas en densidad electrónica, lo que provoca desplazamientos hacia campo bajo.

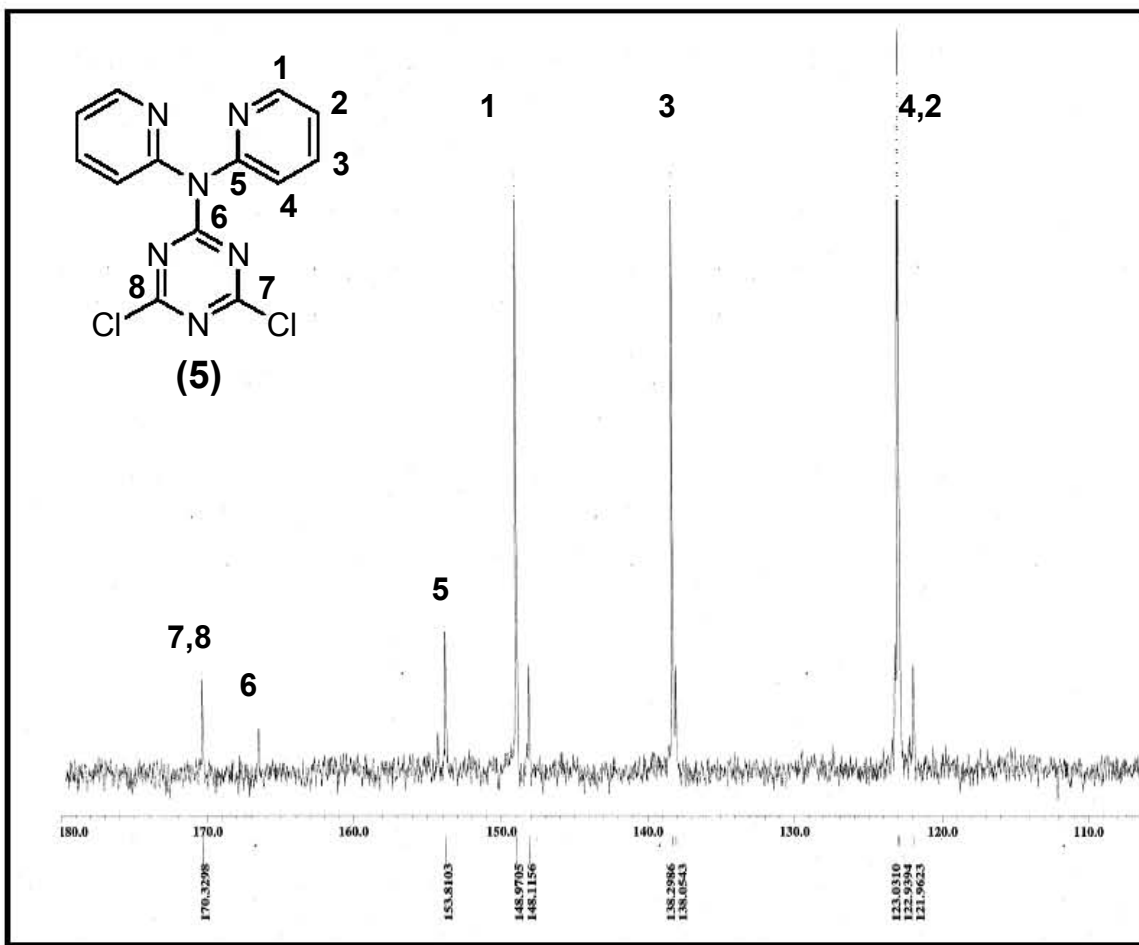


Figura 2.1.5.3 Espectro de RMN- ¹³C{¹H} en C₃D₆O del compuesto [C₃N₃Cl₂N(C₅H₄N)₂] (5).

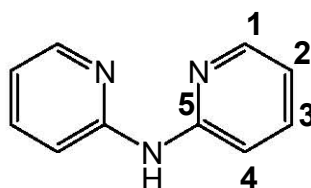
En este espectro se pueden apreciar señales para los 7 tipos de átomos de carbono, los cuales se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 2.1.5.2 Señales correspondientes del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (5).

| Carbono | Desplazamiento químico (ppm) |
|---------|------------------------------|
| 1 | 148.97 |
| 2 | 121.96 |
| 3 | 138.29 |
| 4 | 123.03 |
| 5 | 153.81 |
| 6 | 166.50 |
| 7 y 8 | 170.32 |

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para la materia prima, que es el compuesto 2,2'-dipiridilamina presenta el siguiente patrón.

Tabla 2.1.5.3 Señales correspondientes del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al compuesto 2,2'-dipiridilamina.



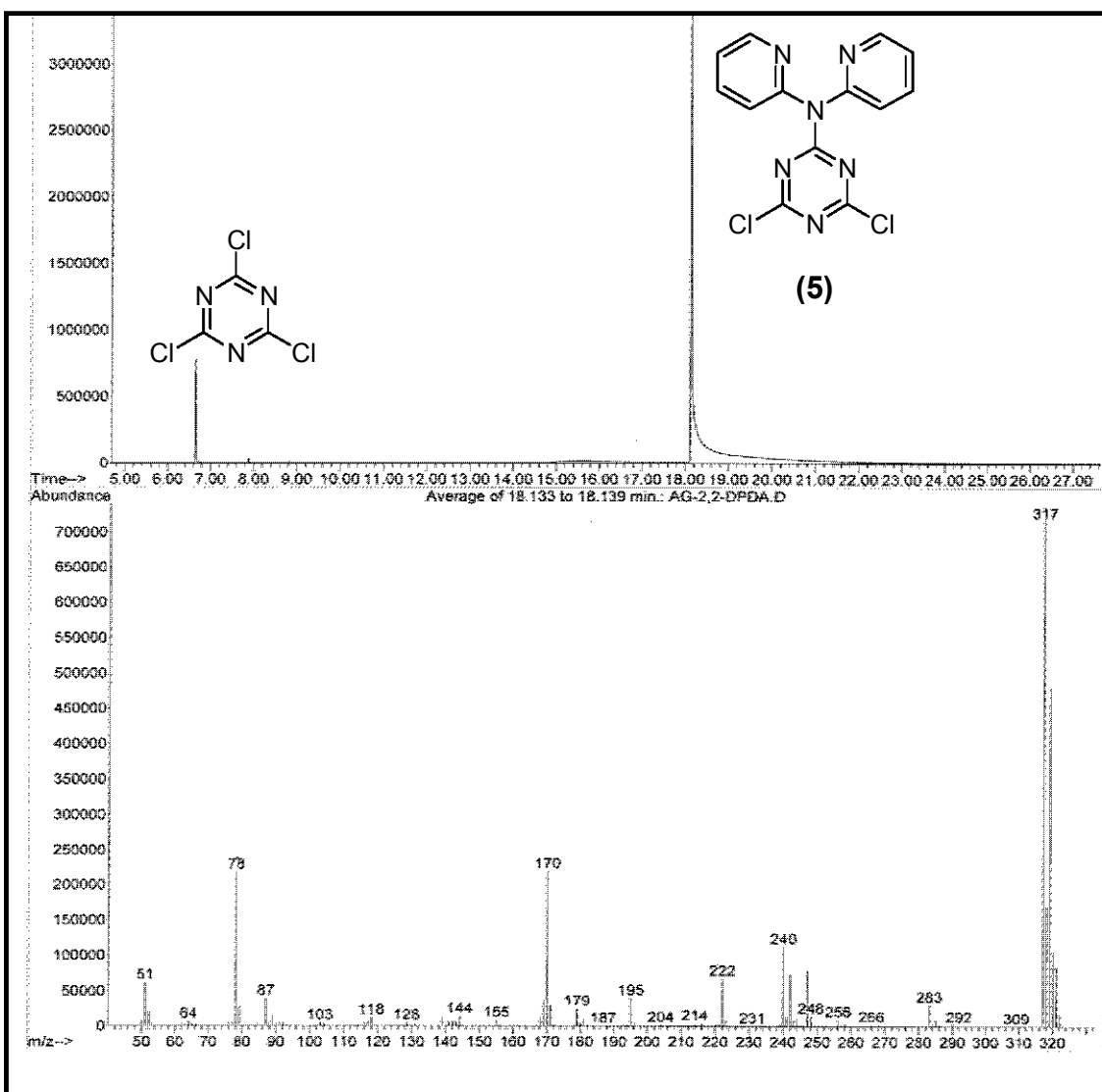
| Carbono | Desplazamiento químico (ppm) |
|---------|------------------------------|
| 1 | 147.63 |
| 2 | 116.17 |
| 3 | 137.63 |
| 4 | 111.87 |
| 5 | 154.52 |

Con esta información es posible asignar los distintos tipos de carbono que presenta el compuesto sintetizado, ya que los carbonos de la triazina se encuentran previamente identificados.

Cromatografía de Gases-masas

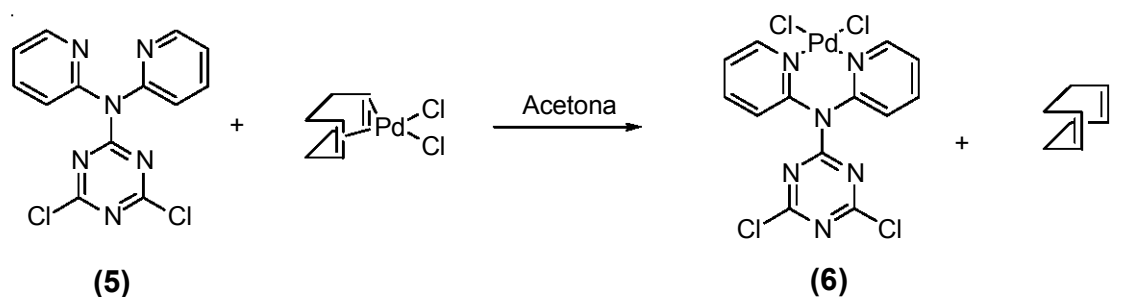
En el espectro de la figura 2.1.5.4 muestra el análisis por cromatografía de gases y de espectrometría de masas del compuesto **(5)**. En el cromatograma se observan únicamente dos picos, el primero corresponde a la materia prima, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y el segundo al producto esperado **(5)**, con un tiempo de retención de 18 minutos. En el espectro de masas se observa el ión molecular en 319 m/z.

Figura 2.1.5.4 Cromatograma de gases acoplado a espectrometría de masas (I.E.) correspondiente al compuesto **(5)**.



2.1.6 Resultados Espectroscópicos para la Caracterización del Complejo $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PdCl}_2]$ (6).

La reacción en cantidades equimolares del compuesto (5) y la materia prima $[\text{CODPdCl}_2]$ en acetona a temperatura ambiente da lugar a la formación del compuesto (6) como un polvo microcristalino de color amarillo en buenos rendimientos (50%).



RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El análisis por RMN de ^1H de este compuesto (figura 2.1.6.1) muestra señales correspondientes a los protones aromáticos, que aparecen en la zona desde 7.25 ppm hasta 8.83 ppm, lo interesante de este espectro es que una vez formado el complejo metálico los 8 protones del ligante (5) ya no son equivalentes, y esto se explica por la presencia del paladio que se encuentra anclando a la molécula, hecho que ya no permite la libre rotación de los anillos piridínicos. Por otro lado, la molécula no es plana en cuanto a la orientación de los grupos piridínicos y los ambientes químico y magnético en los que se encuentran los protones de ambos anillos piridínicos no son los mismos, lo que provoca que no sean equivalentes los protones marcados en las posiciones 1 y 8, 2 y 7, 3 y 6, y finalmente 4 y 5.

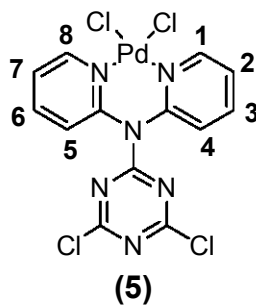


Figura 2.1.6.1 Estructura del complejo formado $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PdCl}_2]$ (6).

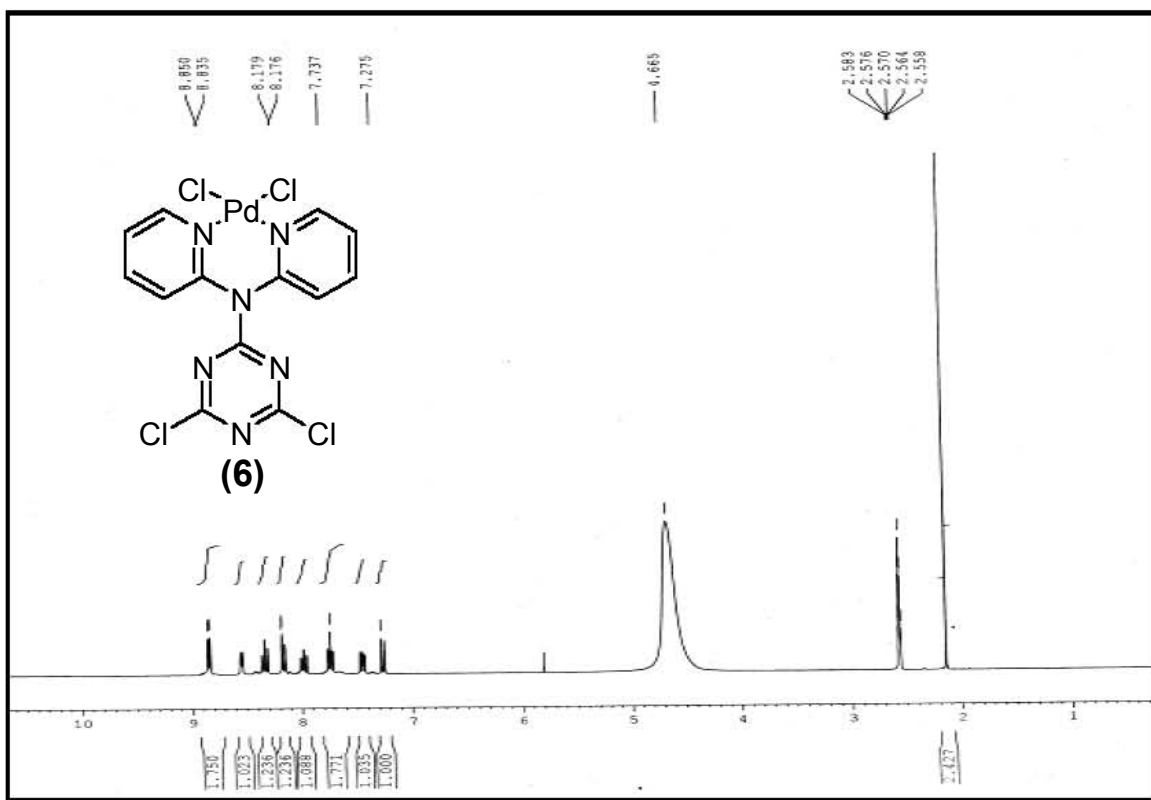


Figura 2.1.6.2 Espectro de RMN-¹H en d⁶-DMSO del compuesto [C₃N₃Cl₂N(C₅H₄N)₂PdCl₂] (6).

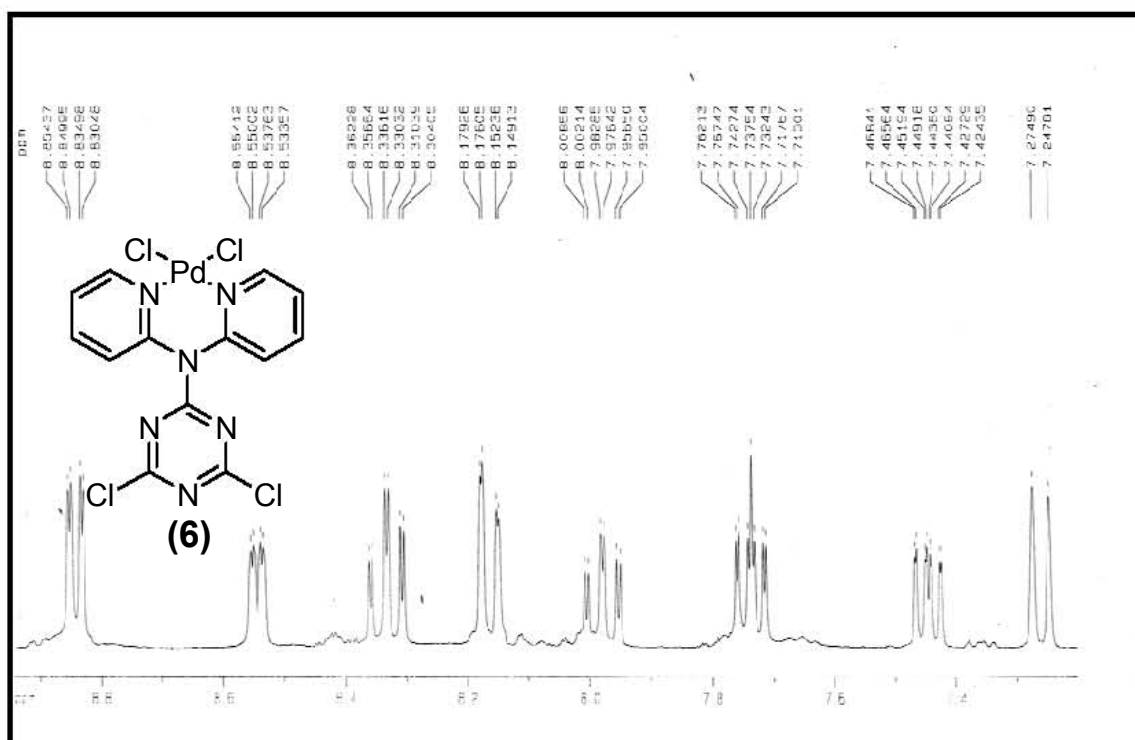


Figura 2.1.6.3 Ampliación del espectro de RMN-¹H en d⁶-DMSO del compuesto [C₃N₃Cl₂N(C₅H₄N)₂PdCl₂] (6).

Este compuesto resulta de gran interés para su potencial estudio y aplicación en catálisis homogénea toda vez que, por un lado se tienen dos posiciones potencialmente lábiles, que son los dos átomos de cloro sobre el centro de paladio(II). Y por el otro, los dos átomos de cloro sobre la triazina, que también son susceptibles de ser sustituidos. Lo que supone que este complejo presente 4 posiciones aptas para ser sustituidas y de esta forma poder tener un control fino de propiedades tanto estéricas como electrónicas sobre el metal.

En el espectro de la figura 2.1.6.3 se observa nuevamente que los carbonos que eran equivalentes en el ligante libre **(5)** (figura 2.1.5.3) ahora con el complejo metálico formado ya no hay carbonos equivalentes, esto por la misma razón de que el metal ancla a los anillos piridínicos dejándolos en diferentes ambientes químicos y magnéticos. El enlace formado entre el paladio y los átomos de nitrógeno es un enlace de coordinación formado entre los pares libres del nitrógeno y los orbitales *d* del paladio(II).

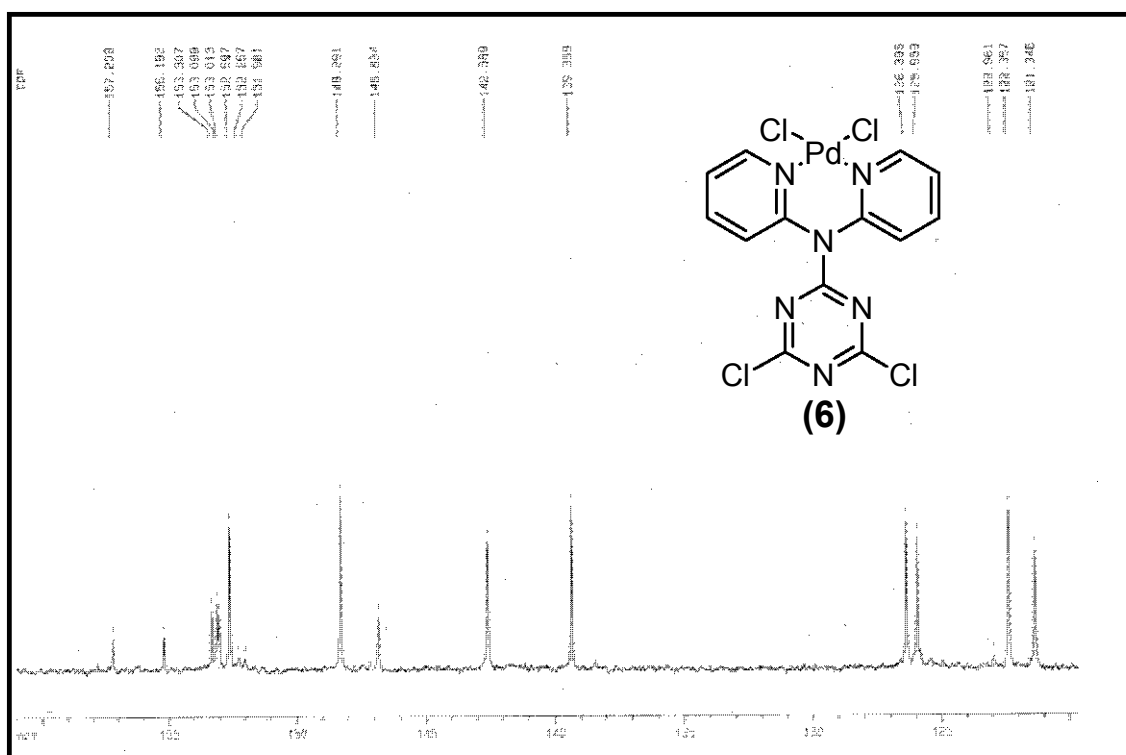


Figura 2.1.6.4 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en $\text{d}^6\text{-DMSO}$ del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PdCl}_2]$ (**6**).

Difracción de Rayos-X

En este caso también se pudieron obtener cristales con las características adecuadas para su difracción por Rayos-X. Estos cristales se obtuvieron por evaporación lenta de una solución saturada de **(6)** en diclorometano.

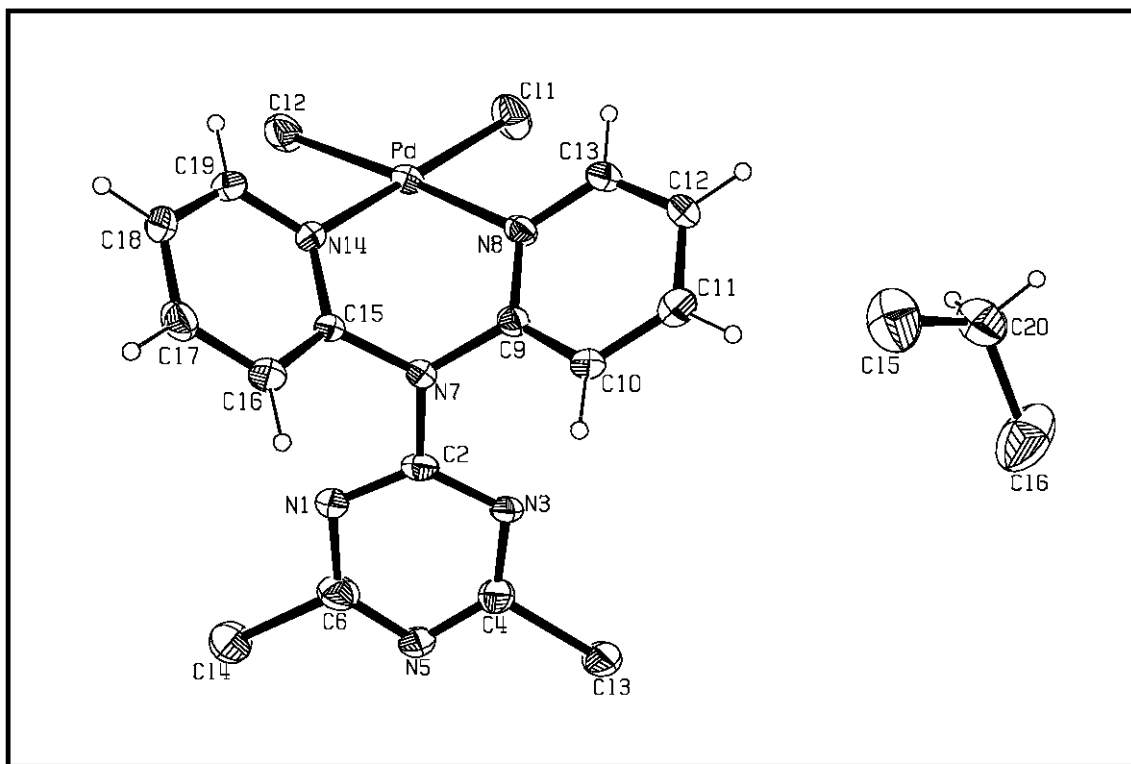


Figura 2.1.6.5 Estructura de Rayos-X del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{PdCl}_2]$ (**6**).

En la estructura cristalina (figura 2.1.5.4) se observa que el complejo **(6)** no es una estructura plana, esto por la presencia del paladio que logra anclar a ambos anillos piridínicos dejándolos en diferentes posiciones espaciales, lo que explica que los ocho protones de los dos anillos piridínicos no sean equivalentes entre sí en RMN al tener distintos ambientes químicos y magnéticos. El paladio presenta una geometría cuadrada ligeramente distorsionada, que se observa en el enlace N(14)-Pd-N(8) con un ángulo de enlace 87.74° , siendo este el ángulo de enlace que presenta mayor distorsión, como resultado de esto, los ángulos obtenidos para los enlaces N(8)-Pd-Cl(2) y N(14)-Pd-Cl(1) son 176.80° y 178.26° respectivamente.

El centro metálico se encuentra prácticamente a la misma distancia de los dos átomos de nitrógeno que forman el enlace Pd-N(14) y Pd-N(8) con distancias de 2.026 Å y 2.032Å respectivamente.

Las longitudes de enlace de los átomos de cloro unidos al paladio son mayores que los enlaces C–Cl de la triazina, la distancia del Pd-Cl(2) es de 2.2743(17) Å, mientras que la distancia del Cl(3)-C(4) es de 1.735(6)Å. Estas distancias diferentes de enlace que presenta el átomo de cloro frente al paladio y al carbono nos hablan de que el enlace C–Cl de la triazina es más corto, por lo tanto es más fuerte que el enlace Pd–Cl, siendo este enlace el que se esperaría fuera más reactivo en posibles reacciones de sustitución.

Tabla 2.1.6.1 Ángulos de enlace del compuesto [C₃N₃Cl₂N(C₅H₄N)₂] (6).

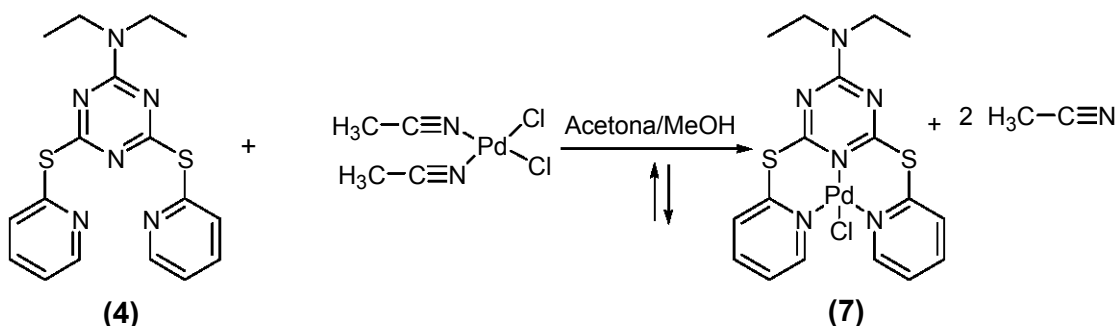
| Ángulos de Enlace [°] | | | |
|------------------------------|------------|-----------------|----------|
| N(14)-Pd-N(8) | 87.74(18) | C(6)-N(5)-C(4) | 111.3(5) |
| N(14)-Pd-Cl(2) | 90.31(13) | N(5)-C(6)-N(1) | 128.1(6) |
| N(8)-Pd-Cl(2) | 91.04(13) | C(2)-N(7)-C(9) | 122.7(5) |
| Cl(2)-Pd-Cl(1) | 90.96(7) | C(2)-N(7)-C(15) | 120.8(4) |
| N(8)-Pd-Cl(2) | 176.80(15) | C(9)-N(7)-C(15) | 116.0(4) |
| N(14)-Pd-Cl(1) | 178.26(14) | C(9)-N(8)-C(13) | 118.0(5) |
| C(2)-N(1)-C(6) | 112.1(5) | C(9)-N(8)-Pd | 118.9(4) |
| N(1)-C(2)-N(3) | 126.3(5) | C(13)-N(8)-Pd | 123.0(4) |
| N(1)-C(2)-N(7) | 116.4(5) | C(19)-N(14)-Pd | 122.5(4) |
| N(3)-C(2)-N(7) | 117.2(5) | C(15)-N(14)-Pd | 119.3(3) |
| C(4)-N(3)-C(2) | 112.2(5) | N(3)-C(4)-N(5) | 129.6(6) |

Tabla 2.1.6.2 Longitudes de enlace del compuesto $[\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]$ (6).

| Longitudes de enlace [Å] | | | |
|--------------------------|------------|------------|----------|
| Pd-N(14) | 2.026(4) | Cl(3)-C(4) | 1.735(6) |
| Pd-N(8) | 2.032(5) | Cl(4)-C(6) | 1.720(7) |
| Pd-Cl(2) | 2.2743(17) | N(1)-C(2) | 1.326(6) |
| Pd-Cl(1) | 2.2763(18) | N(1)-C(6) | 1.333(8) |
| C(2)-N(3) | 1.336(6) | C(2)-N(7) | 1.373(6) |

2.1.7 Resultados Espectroscópicos para la Caracterización del Complejo $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2)]$ (7).

La reacción de un equivalente del ligante (4) con un equivalente de la materia prima $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ en condiciones de reflujo en una mezcla acetona/metanol 1:1 da lugar a un producto microcristalino de color rojo correspondiente al complejo (7).



RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN ^1H de este producto (figura 2.1.7.1) se observan varias señales que corresponden a impurezas y al disolvente utilizado, que para éste análisis fue d^6 -DMSO (dimetilsulfóxido deuterado), el cual aparece en 2.47 y 3.3 ppm, el metanol aparece de 4 a 5 ppm, y es que la muestra se intentó disolver en un principio en metanol deuterado.

En cuanto a la estructura del complejo se observan los protones alifáticos pertenecientes a la dietilamina, hacia campo alto en 0.85 ppm se observa un triplete que pertenece al metilo y hacia 3.0 ppm se observa un cuadruplete que pertenece al metileno. Arriba de 7.0 ppm se observan multipletes, lo que indica la presencia de protones aromáticos, que corresponden a los protones del anillo piridínico. Al estar todos los protones aromáticos en una zona tan restringida, además de tener el efecto del centro metálico (Pd) donde los 8 protones ya no son equivalentes, por estar anclados. Los 8 tipos de protones de los anillos piridínicos ya no son equivalentes entre sí, haciendo este espectro más complicado y de difícil interpretación.

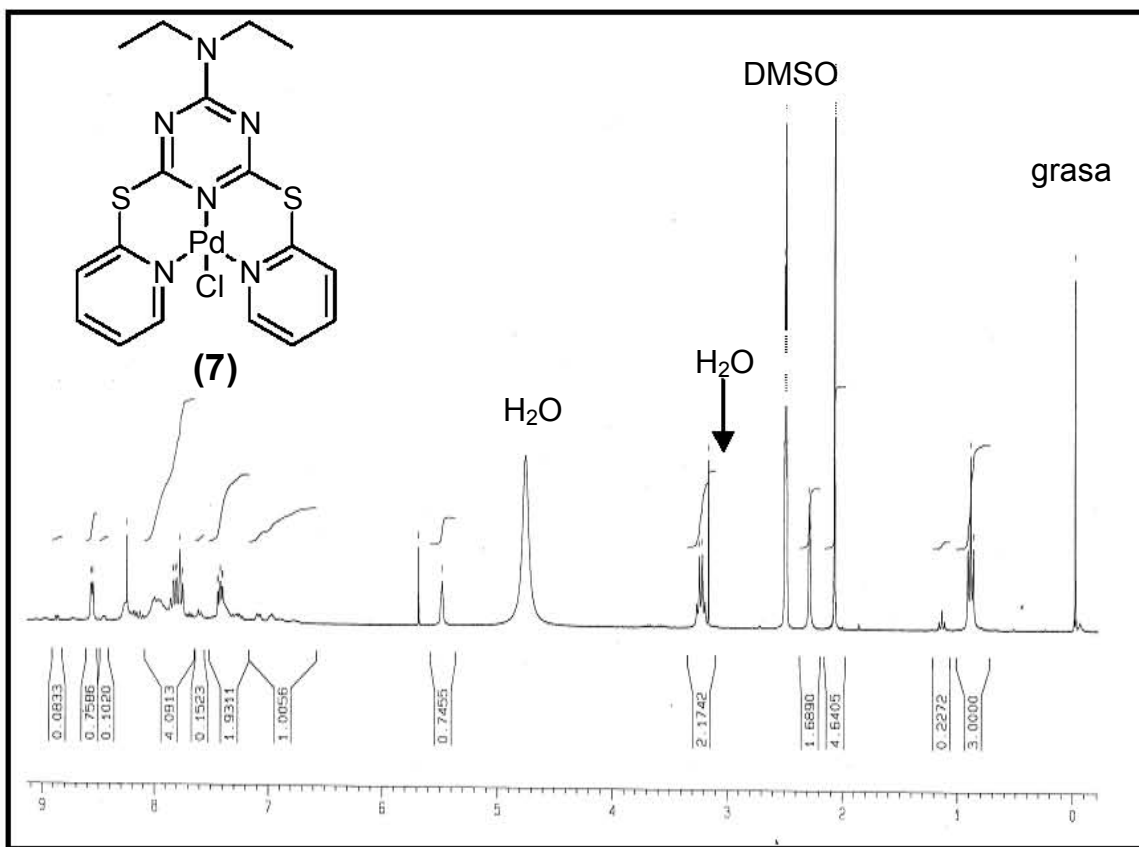


Figura 2.1.7.1 Espectro de RMN-¹H en d⁶-DMSO del compuesto [Pd(C₃N₃(SNC₅H₄)₂N(C₂H₅)₂Cl₂) (7).

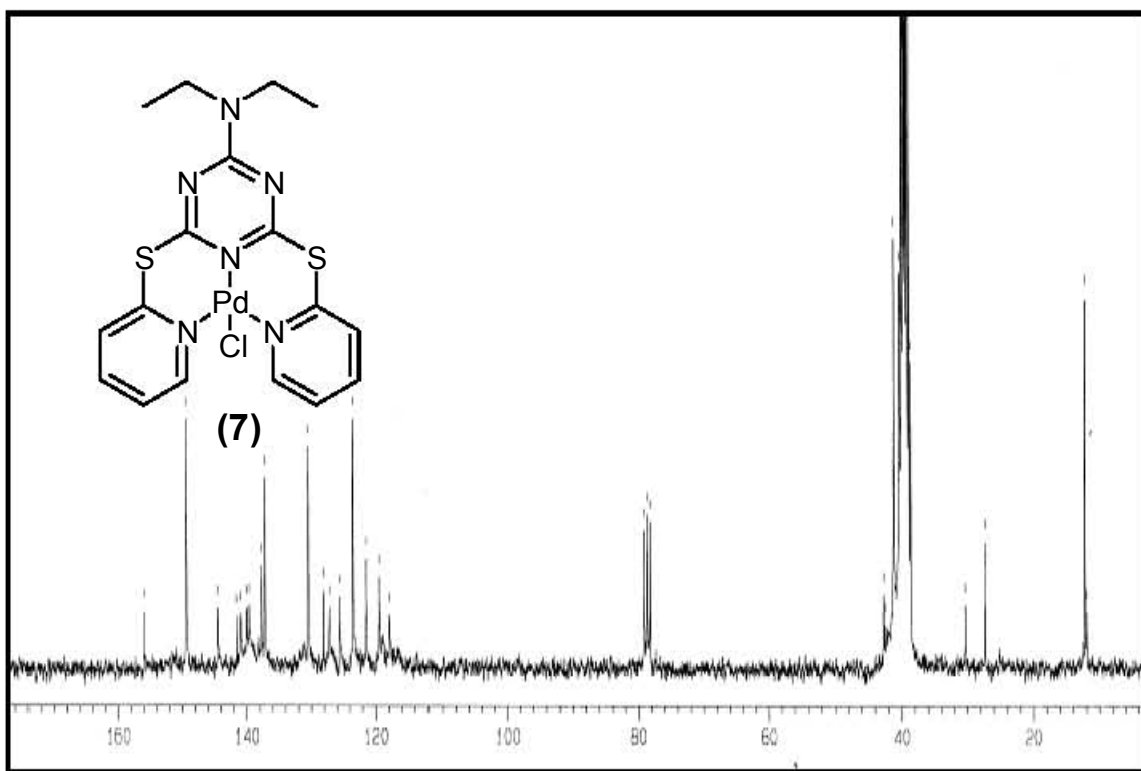


Figura 2.1.7.2 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en $\text{d}^6\text{-DMSO}$ del compuesto $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ (7).

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan señales hacia campo alto que corresponden al metilo (15 ppm) y al metileno (27 ppm), y diversas señales hacia campo bajo que corresponden a los carbonos con hibridación sp^2 (aromáticos) y carbonos cuaternarios. Una vez más este espectro es de difícil interpretación.

Difracción de Rayos-X

Afortunadamente, la evaporación lenta de una disolución saturada del producto de la reacción en CH_2Cl_2 dio lugar a la obtención de cristales adecuados para su análisis por difracción de Rayos-X.

En la estructura cristalina obtenida (figura 2.1.7.3) se observa que en efecto se dio la formación del complejo metálico tipo pinza N,N,N con fórmula $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2)]$ (**7**). En esta molécula, el átomo de paladio se encuentra unido a tres átomos de nitrógeno, cada átomo de nitrógeno presenta un par electrónico libre, el cual sirve para formar un enlace de coordinación con el metal central.

El centro de paladio presenta una geometría cuadrada, los átomos que constituyen esta coordinación forman ángulos de enlace N(7)-Pd(1)-N(1) con un ángulo de 90.4° , y para N(14)-Pd(1)-N(1) de 87.8° , N(7)-Pd(1)-Cl con un ángulo de enlace de 89.9° y finalmente N(14)-Pd(1)-Cl(2) con un ángulo de enlace de 91.9° . Estos valores son ligeramente diferentes de los ideales esperados para un cuadrado perfecto de 90° , pero no deja de ser claro que el paladio presenta un número de coordinación 4 y una geometría plana. Las longitudes de enlace del paladio hacia los tres sitios de coordinación son prácticamente iguales, con valores de 2.022 Å a 2.029 Å.

Es interesante notar que el paladio se encuentra coordinado a los nitrógenos del anillo piridínico en posición *trans*. El complejo formado es catiónico, ya que el paladio es una especie con carga 2^+ , y sólo está unido a un cloruro, por lo que la otra carga positiva es estabilizada por un contraión cloruro, del cual también fue posible obtener la estructura de Rayos-X.

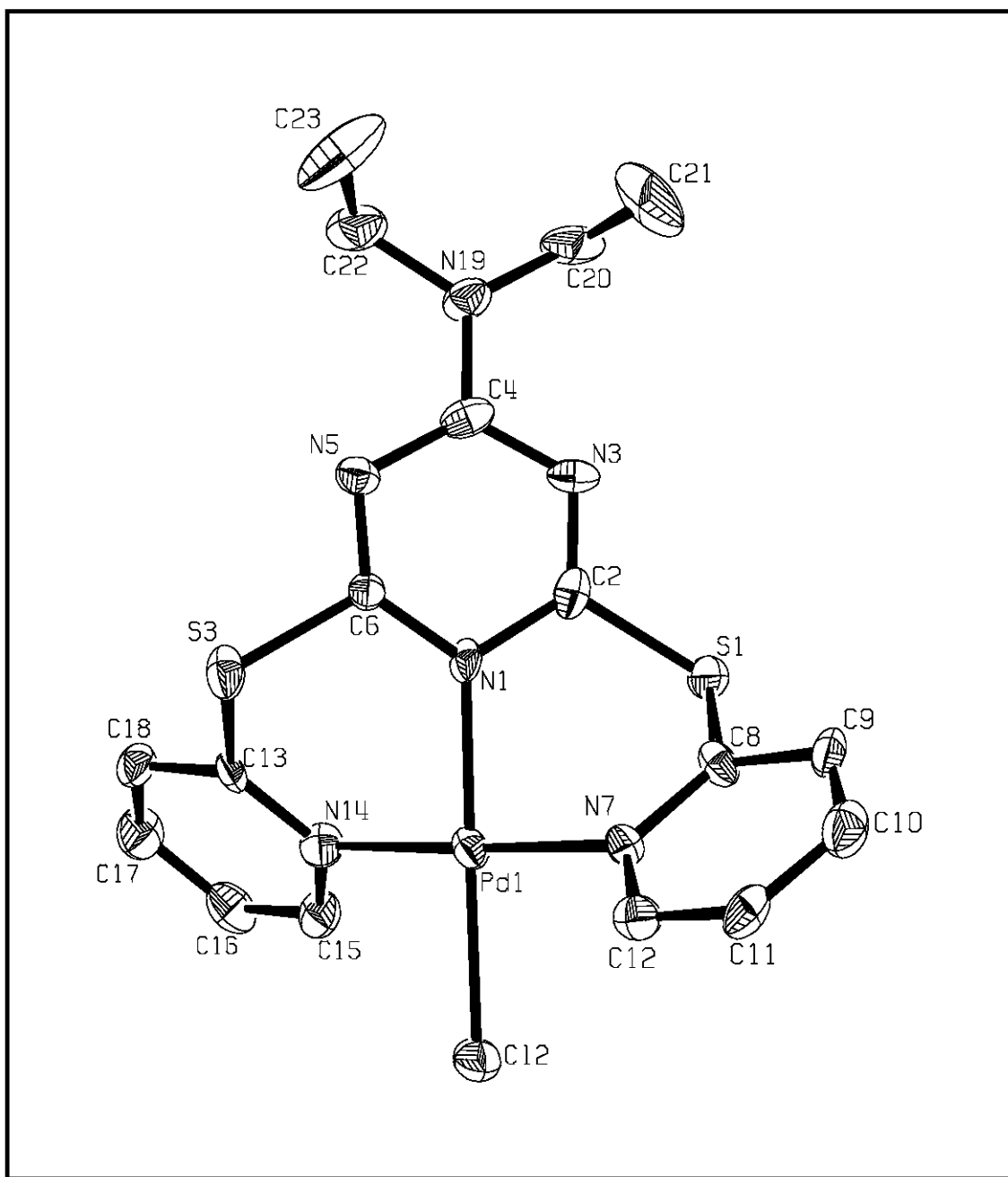


Figura 2.1.7.3 Estructura de Rayos-X del compuesto $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{Cl}_2]$ (7).

La estructura mostrada en la figura 2.1.7.4 es el contraíón del complejo metálico. Es probable que este contraíón sea el producto de una descomposición parcial del ligante (4) o bien haberse formado a partir de impurezas de 2-mercaptopiridina presentes en el ligante (4).

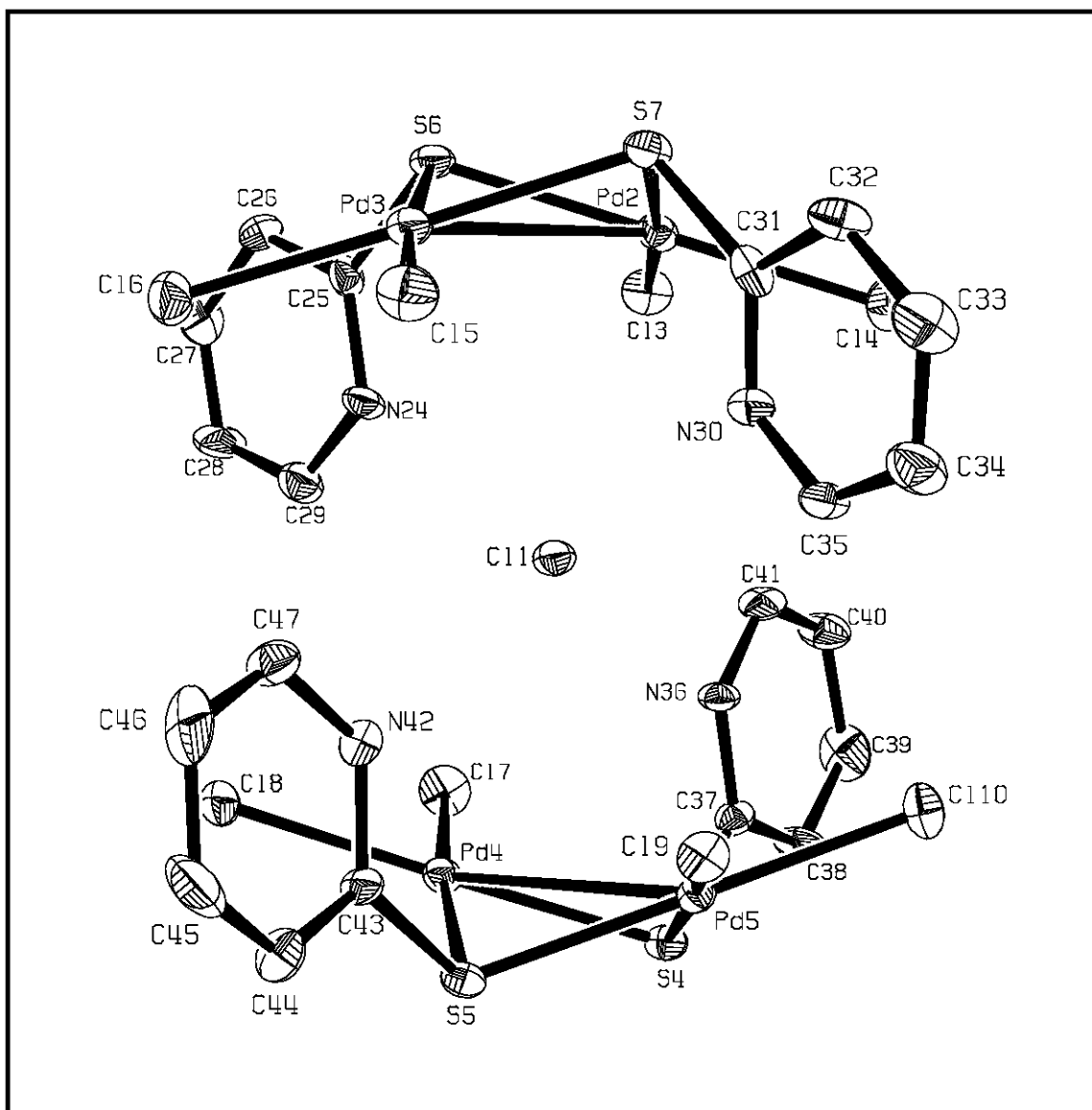


Figura 2.1.7.4 Estructura de Rayos – X del compuesto contraíón del complejo metálico con fórmula $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_5\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2)]$ (7).

Tabla 2.1.7.1 Ángulos de enlace del compuesto [Pd(C₃N₃(SNC₅H₄)₂N(C₂H₅)₂Cl₂) (7).

| Ángulos de enlace [°] | | | |
|------------------------------|----------|-------------------|-----------|
| N(7)-Pd(1)-N(14) | 177.9(4) | C(2)-N(1)-Pd(1) | 120.7(8) |
| N(7)-Pd(1)-N(1) | 90.4(4) | C(12)-N(7)-Pd(1) | 122.2(9) |
| N(14)-Pd(1)-N(1) | 87.8(4) | C(8)-N(7)-Pd(1) | 119.7(9) |
| N(7)-Pd(1)-Cl(2) | 89.9(3) | N(7)-C(8)-S(1) | 120.2(10) |
| N(14)-Pd(1)-Cl(2) | 91.9(3) | C(9)-C(8)-S(1) | 120.0(11) |
| N(1)-Pd(1)-Cl(2) | 178.9(3) | C(13)-N(14)-Pd(1) | 120.3(9) |
| C(6)-N(1)-Pd(1) | 125.9(9) | C(15)-N(14)-Pd(1) | 120.5(9) |

Tabla 2.1.7.2 Longitudes de enlace del compuesto [Pd(C₃N₃(SNC₅H₄)₂N(C₂H₅)₂Cl₂) (7).

| Longitudes de enlace [Å] | | | |
|---------------------------------|-----------|-------------|-----------|
| Pd(1)-N(7) | 2.022(9) | S(3)-C(13) | 1.786(12) |
| Pd(1)-N(14) | 2.026(10) | S(3)-C(6) | 1.306(12) |
| Pd(1)-N(1) | 2.029(10) | N(1)-C(6) | 1.411(14) |
| Pd(1)-Cl(2) | 2.280(3) | C(2)-N(3) | 1.301(14) |
| S(1)-C(2) | 1.769(12) | N(3)-C(4) | 1.333(15) |
| S(1)-C(8) | 1.777(12) | N(3)-C(4) | 1.369(17) |
| S(3)-C(13) | 1.758(12) | C(17)-C(18) | 1.388(15) |

2.2 Catálisis

2.2.1 Reacción de Heck

Se llevaron a cabo experimentos para evaluar la capacidad catalítica del complejo de paladio **(6)** en la reacción de Heck. Las reacciones exploradas en las que se llevan a cabo acoplamientos C-C, se esquematizan en la siguiente figura:

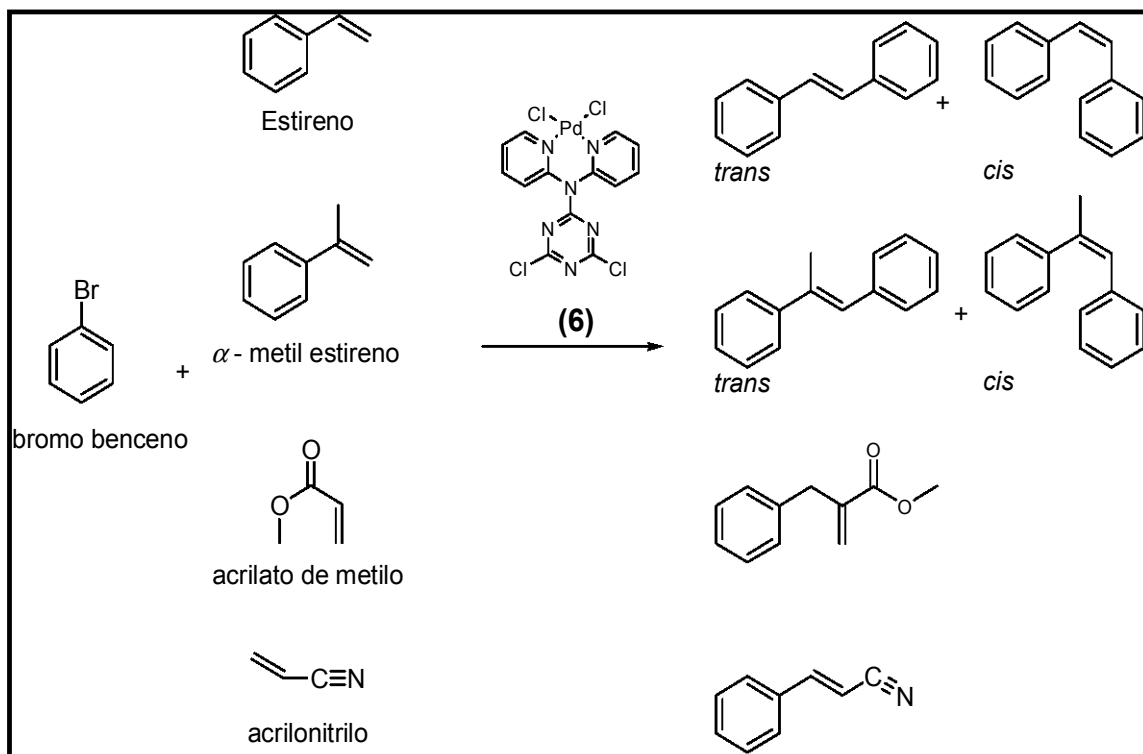
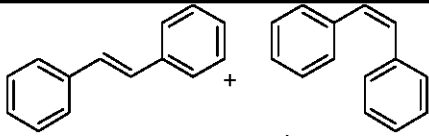
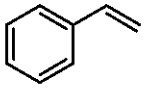
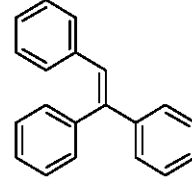
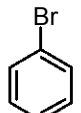
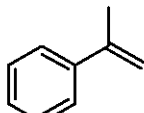
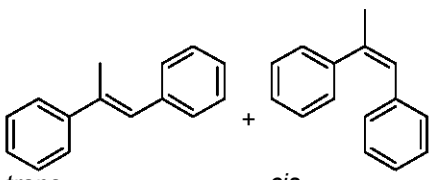
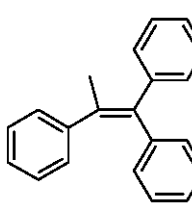
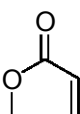
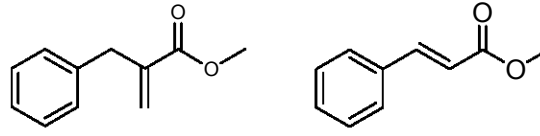
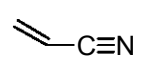
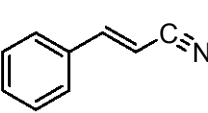


Figura 2.2.1 Reacciones de acoplamiento C-C (reacción de Heck) utilizando el compuesto **(6)** como precursor catalítico.

Una vez realizados los experimentos los productos obtenidos se caracterizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Los resultados se presentan a continuación.

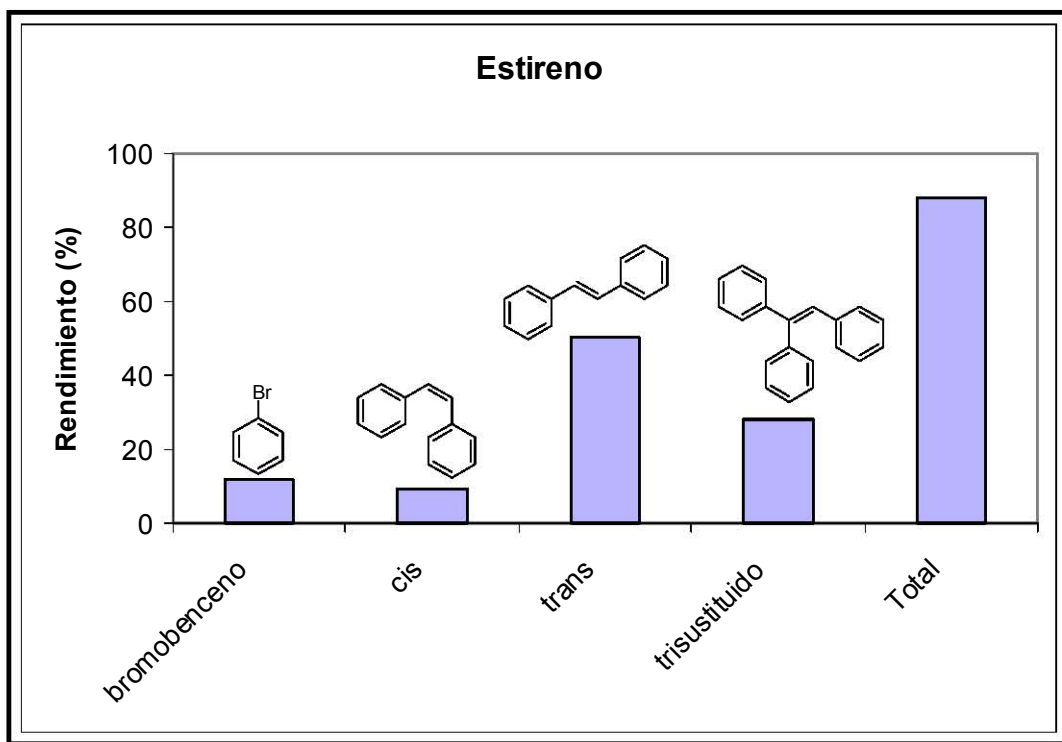
2.2.2 Reacción catalítica de formación de enlaces C-C, (reacción de Heck) usando el compuesto **(6)** como precursor catalítico.

Tabla 2.2.2.1 Reacción de Heck entre bromobenceno y diferentes sustratos catalizada por el compuesto (6).

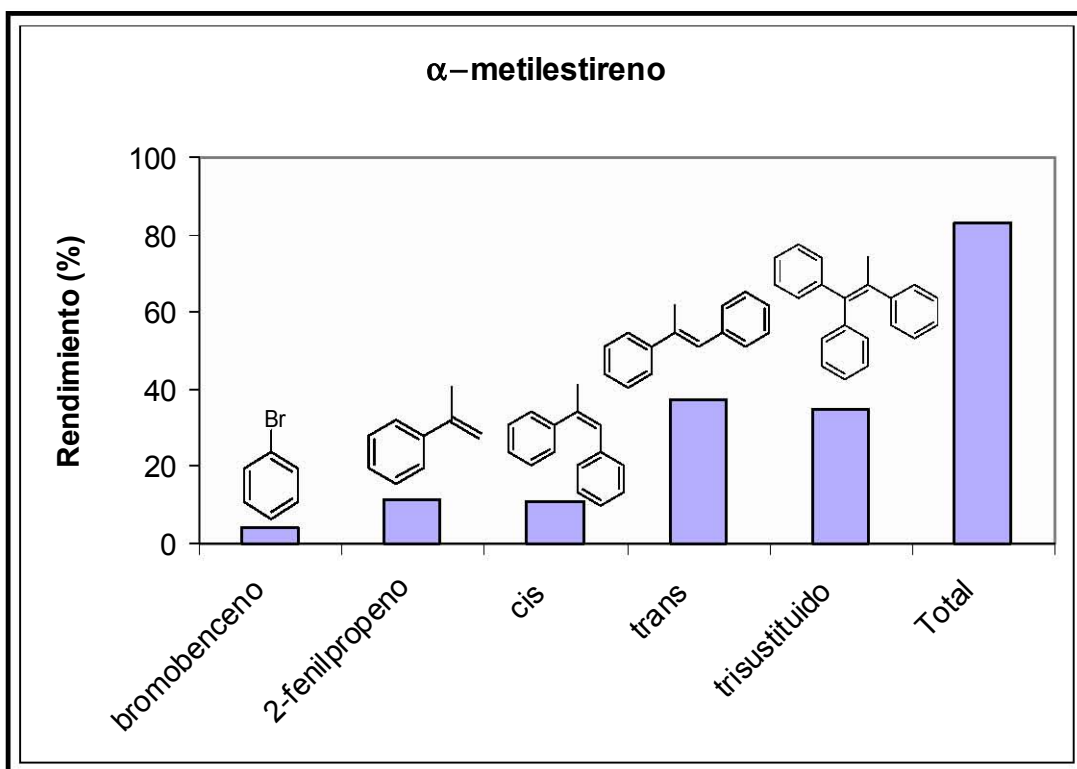
| Halogenuro de benceno | Olefina | Productos Obtenidos y Rendimientos |
|--|--|--|
| | |  <i>trans</i> <i>cis</i> |
| |  Estireno | 51% 10%  trisustituido 28% |
|  bromo benceno |  α - metil estireno |  <i>trans</i> <i>cis</i> 28% 11%  trisustituido 36% |
| |  acrilato de metilo |  42% 44% Producto 1 Producto 2 |
| |  acrilonitrilo |  11% |

Condiciones de reacción: 160°C, 8 horas de reacción, catalizador 6×10^{-6} mol, base Na_2CO_3 .

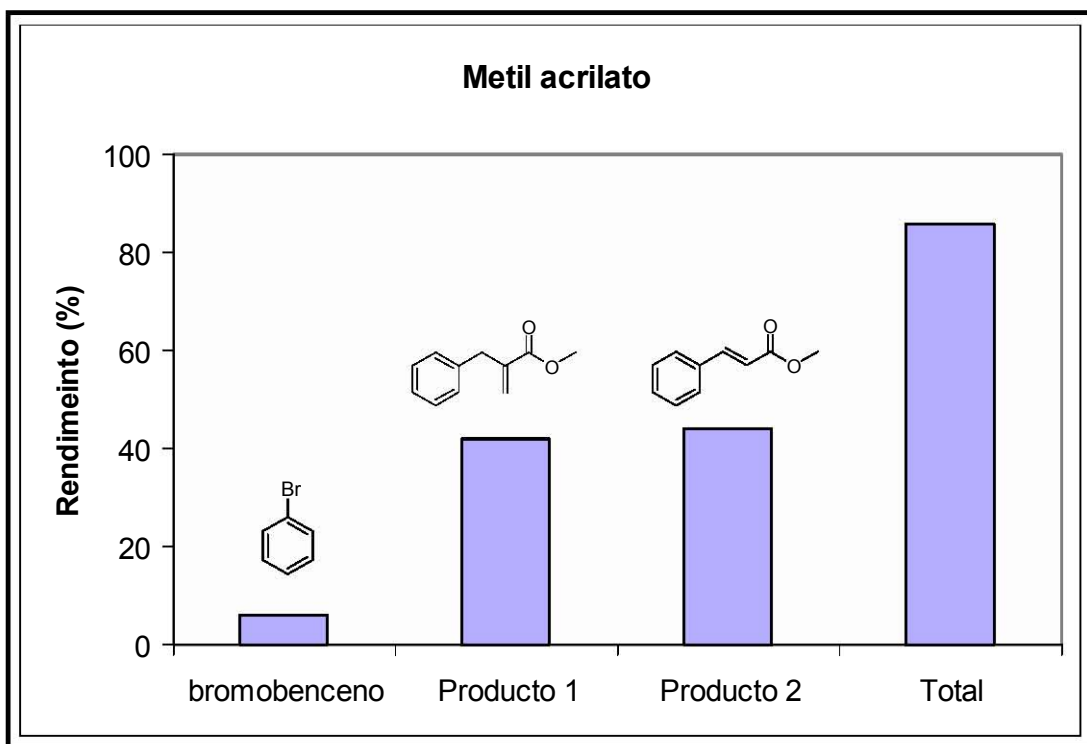
A continuación se presentan los resultados obtenidos en forma gráfica:



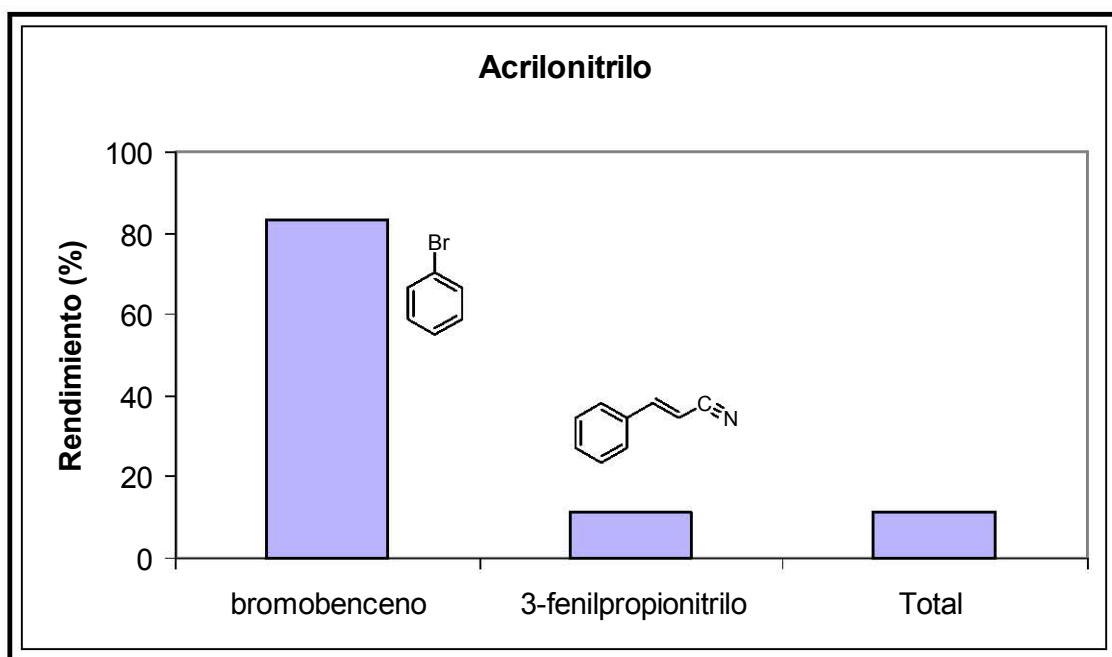
Gráfica 2.2.2.1 Comportamiento del bromobenceno ante el estireno en presencia del catalizador (6).



Gráfica 2.2.2.2 Comportamiento del bromobenceno ante el α - metilestireno en presencia del catalizador de paladio (6).



Gráfica 2.2.2.3 Comportamiento del bromobenceno ante metilacrilato en presencia del catalizador de paladio (6).



Gráfica 2.2.2.4 Comportamiento del bromobenceno ante acrilonitrilo en presencia del catalizador de paladio (6).

Los resultados muestran que el catalizador de paladio (**6**) logró activar el enlace C–Br y con ello realizar el acoplamiento C–C de forma exitosa en más de un 90% de conversión total para la mayoría de los casos, excepto para el caso del acrilonitrilo, en donde únicamente se obtuvo un rendimiento de 11%, debido probablemente a la presencia del grupo nitrilo (–CN), un grupo altamente rico en densidad electrónica que no favorece la inserción de la olefina al ciclo catalítico en la reacción de Heck.

Se utilizó bromobenceno como reactivo halogenado en los cuatro experimentos de catálisis debido a que el enlace C–Br es medianamente fácil de activar con complejos de paladio. El enlace C–Cl es el más difícil de activar debido a que el cloro es más electronegativo que el bromo, el tamaño del cloro es menor que el bromo, lo que provoca una mayor interacción electrónica entre el sistema aromático y la densidad electrónica del átomo de cloro. Y como consecuencia el enlace C–Cl sea más corto que el enlace C–Br.

El enlace C–I es el más fácil de activar por las razones contrarias al átomo de cloro, es decir, el átomo de yodo es menos electronegativo que los átomos de cloro y bromo, su gran tamaño le permite ser muy polarizable, es decir, su densidad electrónica es fácilmente deformable, como consecuencia la distancia de enlace C–I es mayor que la de C–Br y C–Cl, haciendo del enlace C–I un enlace largo y débil. Con el fin de demostrar este hecho de manera experimental se realizaron experimentos en donde se varió al halógeno en el anillo aromático, es decir, se mantuvo constante el estireno en la reacción de Heck y lo que se varió fueron los grupos halogenados (Cl, Br, I), observándose una activación del 11% para el caso del cloro, contrario a lo observado para el caso del yodobenceno donde el rendimiento fue al 100% y bromobenceno el cual presenta un rendimiento superior al 80%.

A continuación se presentan algunos valores de energías de disociación del enlace C–X en moléculas poliatómicas^{19,3}.

Tabla 2.2.2.2 Valores de energías de disociación promedio y distancias promedio para enlaces C-X, (X=Cl, Br, I)

| | C-Cl | C-Br | C-I |
|-------------------------------|------|------|------|
| Energía de enlace (KJ/mol) | 352 | 293 | 234 |
| Longitudes de enlace (Å) | 1.78 | 1.94 | 2.14 |

Como se observa en la tabla 2.2.2.2 el valor más alto de energía de disociación lo tiene el enlace C-Cl (352KJ/mol), lo que justifica la casi nula activación del enlace C-Cl, más no así para el enlace C-Br y C-I donde la energía de disociación más baja le corresponde al enlace C-I, y que es totalmente congruente con los resultados obtenidos. Las distancias de enlace C-X también corrobora que el enlace C-Cl es más fuerte al tener la menor distancia (1.78Å), lo que explica en parte su pobre reactividad, contrario a la reactividad que presenta el enlace C-Br y C-I presentando unas longitudes de enlace mayores (1.94 y 2.14Å).

CAPÍTULO 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos e instrumentación

Los disolventes utilizados (diclorometano, acetona, metanol y hexano) para la realización de este trabajo fueron de grado analítico, y se usaron como se recibieron sin posterior purificación (J.T. Baker). Los reactivos empleados son: 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, 2-mercaptopiridina, difenilamina, dietilamina, 2,2-dipiridilamina. Estos reactivos se obtuvieron comercialmente de la compañía Aldrich. Chemical. Co.

Los espectros de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en un equipo, JEOL GX300 a 300MHz o en un equipo Bruker Advance a 300MHz utilizando como disolventes CDCl_3 , $\text{d}^6\text{-DMSO}$, MeOD. Los análisis de espectroscopía de masas se realizaron en un espectrómetro JEOL LMS-SX102A bajo la técnica de Impacto Electrónico (I.E).

Los análisis de difracción de Rayos-X se realizaron por la técnica de monocristal en un difractómetro Bruker SMART APEX CCD a temperatura ambiente.

Los análisis de las mezclas de reacción obtenidos de los experimentos de catálisis se llevaron a cabo en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrometro de masas Agilent Technologies 6890N Network GCSystem - Agilent Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector. Con una columna DB-1MS de 30m.

La determinación de los puntos de fusión se llevó a cabo en un equipo digital Melt-temp II Laboratory devices y éstos valores se reportan sin corrección.

Todo el equipo mencionado anteriormente, utilizado en la caracterización de los compuestos presentados en esta tesis se localiza en el Instituto de Química, UNAM.

4.2 SÍNTESIS DE LIGANTES.

4.2.1 SÍNTESIS DE 2,4-DICLORO-6-DIFENILAMINA-1,3,5- TRIAZENO ² (1).

A una disolución de 2.0g (10.84mmol) de cloruro cianúrico en acetona, se le agregó lentamente y con agitación a una temperatura de -78°C (baño de una mezcla de hielo seco/acetona) una disolución de 3.67g (21.69mmol) de difenilamina en acetona.

Una vez terminada la adición, la mezcla se dejó por 24 horas en reposo. Al cabo de este tiempo la disolución se evapora al vacío obteniéndose un producto café el cual fue lavado con metanol, dando lugar a un polvo blanco soluble en acetona en aproximadamente 73% de rendimiento.

El punto de fusión de (1) es 166-168°C.

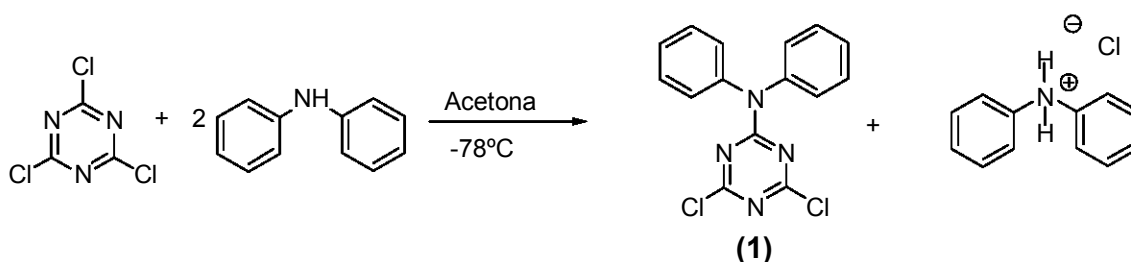


Figura 4.2.1 Síntesis de 2,4-dicloro-6-difenilamina-1,3,5- triazeno (1).

4.2.2 SÍNTESIS DE 2,4-DITIOPIRIDINA-6-DIFENILAMINA-1,3,5, TRIAZENO (2).

A una disolución de (1) 500mg (1.57mmol) en acetona (150mL) se le adicionó una disolución de 2-mercaptopiridina (350.7mg, 3.154mmol) en acetona (20mL). La mezcla resultante se mantuvo a reflujo por 5 horas, después de este tiempo se observó un precipitado de color blanco el cual se filtró y se lavó con acetona (30mL). El rendimiento es del 64%.

El punto de fusión es de 193-195°C.

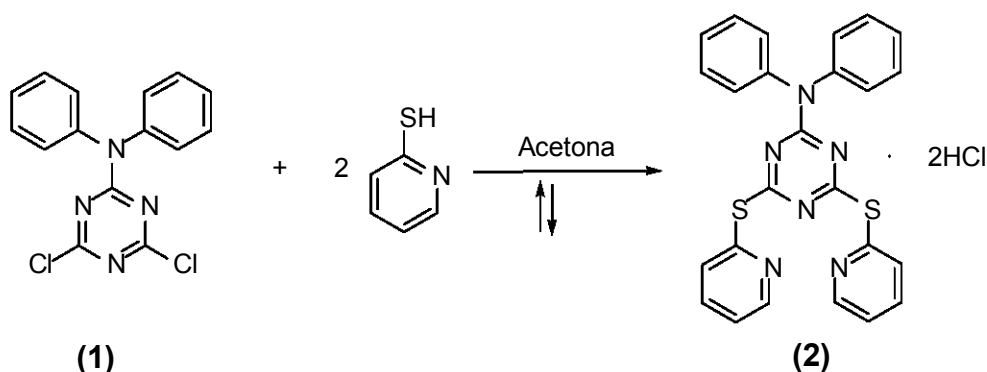


Figura 4.2.2 Síntesis de 2,4-Ditiopiridina-6-Difenilamina-1,3,5, Triazeno (2).

4.2.3 SÍNTESIS DE 2,4-DICLORO-6-DIETILAMINA-1,3,5 TRIAZENO (3).

Este compuesto se sintetizó de manera análoga al compuesto (1), utilizando las siguientes cantidades de reactivos: 2.0g (10.84mmol) de cloruro cianúrico en 150mL de acetona y 1.58g, 2.2mL(21.6mmol) de dietilamina.

La mezcla de reacción se dejó en reposo por 24 horas. Al cabo de este tiempo la mezcla se filtró y las aguas madres se evaporaron al vacío para dar lugar a un precipitado de color blanco de punto de fusión 190-195°C.

En esta reacción se obtuvo también el producto de la disustitución en menor proporción.

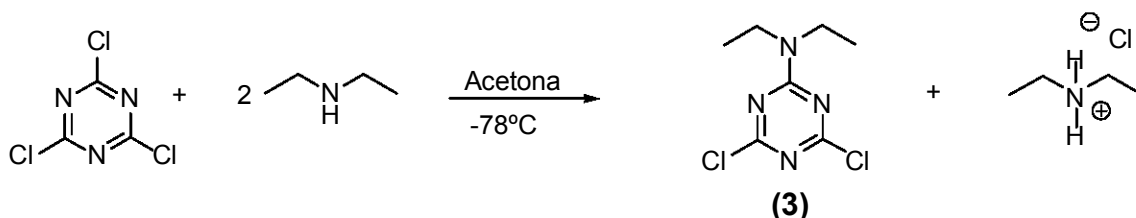


Figura 4.2.3 Síntesis de 2,4-Dicloro-6-Dietilamina-1,3,5 Triazeno (3).

4.2.4 SÍNTESIS DE 2,4-DITIPIRIDINA-6-DIETILAMINA-1,3,5 TRIAZENO (4).

El presente compuesto se sintetizó de manera análoga al compuesto (2) a partir de 500mg (2.26mmol) de 2,4-dicloro-6-dietilamina-1,3,5-Triazeno (3) en acetona (150mL) y 504.2mg (4.53mmol) de 2-mercaptopyridina en acetona (20mL). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 5 horas y al cabo de este tiempo se observó la precipitación de un polvo amarillo claro el cual se filtró y se lavó con acetona (30mL). El rendimiento es del 64%.

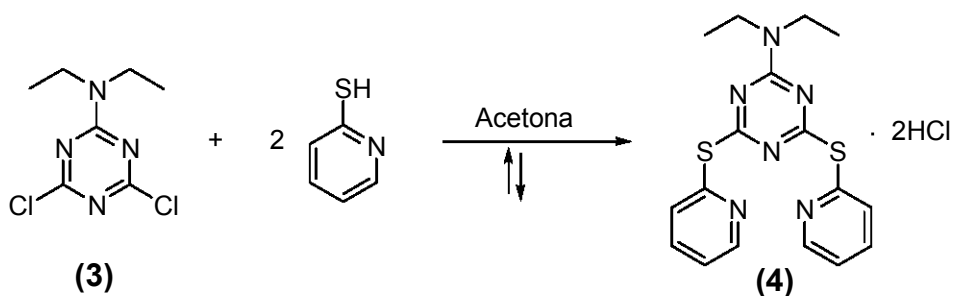


Figura 4.2.4 Síntesis de 2,4-Ditiopiridina-6-Dietilamina-1,3,5 Triazeno (4).

4.2.5 SÍNTESIS DE 2,4-DICLORO-6-(2,2'-DIPIRIDILAMINA)-1,3,5-TRIAZENO (5).

El presente compuesto se sintetizó de manera análoga al compuesto (1) a partir de 2.0g (18.4mmol) de cloruro cianúrico y de 2,2'-dipiridilamina (3.67g, 21.69mmol) en acetona (30mL).

La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 48 horas en reposo. Al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se filtró y la disolución se evaporó para dar lugar a un precipitado de color amarillo claro. El punto de fusión es de 159-162°C y el rendimiento de 60%.

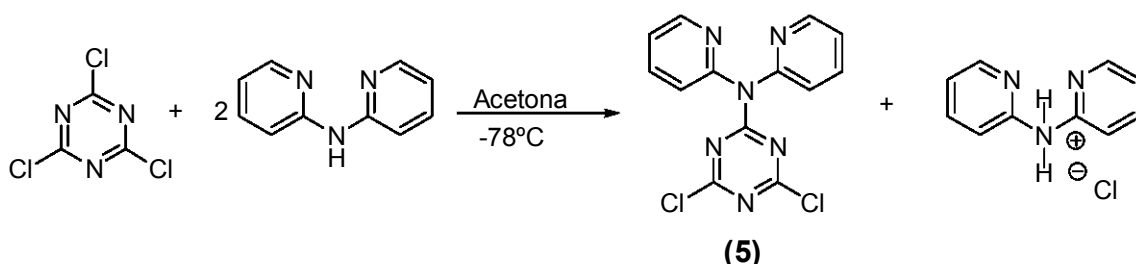


Figura 4.2.5 Síntesis de 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,3,5-Triazeno (5).

SÍNTESIS DE COMPLEJOS CON PALADIO

4.2.6. Complejo $[Pd(C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2)Cl_2]$ (6).

A una disolución de 50mg (0.1552mmol) del ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,3,5-triazeno (5) en acetona (20mL), se le adicionó gota a gota con agitación una disolución de $[CODPdCl_2]$ (43.3mg, 0.1552mmol) en acetona (20mL). La mezcla de reacción resultante se dejó en agitación durante 24 horas y al cabo de este tiempo se observó la aparición de un precipitado amarillo que se filtró y se lavó con acetona para dar lugar a un polvo microcristalino de color amarillo de (6) con un rendimiento de 50% y cuyo punto de fusión es superior a 270°C.

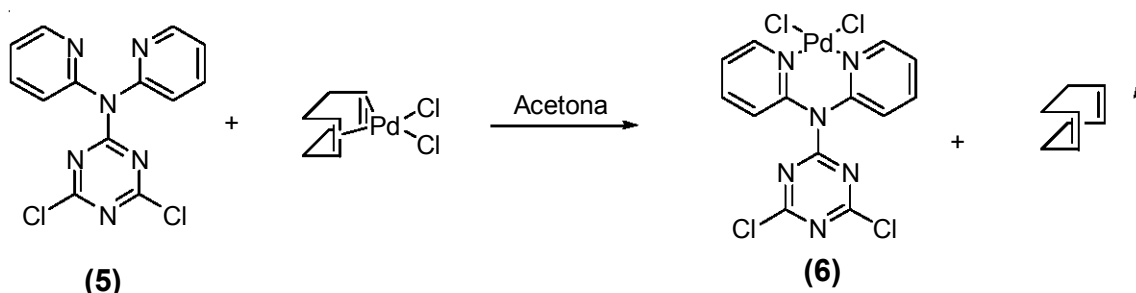


Figura 4.2.6 Síntesis del complejo $[Pd(C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2)Cl_2]$ (1) (6).

4.2.7. Complejo $[Pd(C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2)Cl_2]$ (7).

Se pesaron 22.2mg (0.0596mmol) del ligante 2,4-ditiopiridina-6-diethylamina-1,3,5-triazeno (4), y se disolvieron en una mezcla de acetona / metanol 1:1 (20mL). A esta disolución se le agregó gota a gota una disolución del complejo $[PdCl_2(MeCN)_2]$ (15.5mg, 0.0596mmol) en acetona (20mL). La mezcla de reacción resultante se dejó bajo reflujo por 24 hrs. Al cabo de este tiempo la disolución se filtró colectándose un precipitado de color rojo.

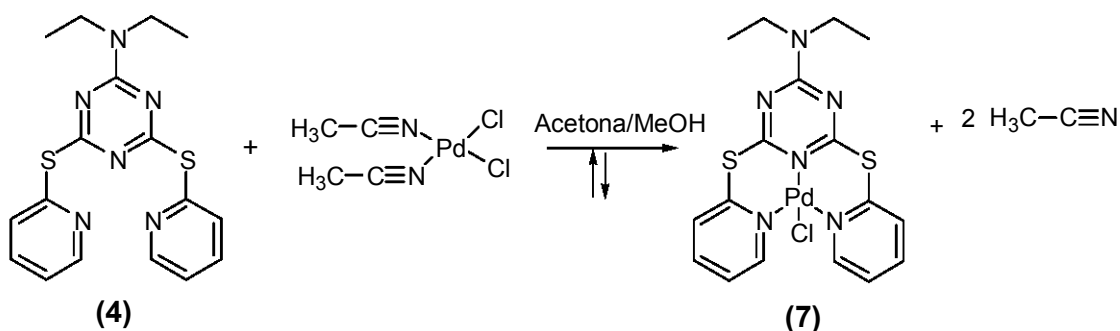


Figura 4.2.7 Síntesis del complejo $[Pd(C_3N_3(SNC_5H_4)_2N(C_2H_5)_2)Cl_2]$ (2).

4.3 Reacciones Catalíticas

Se utilizó como precursor catalítico el compuesto **(6)** de fórmula $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2)\text{Cl}_2]$.

En cuatro tubos tipo Schlenck se colocaron a cada uno 0.67ml (6.36mmol) de bromo benceno, 1.10g (15.4mmol) de Na_2CO_3 , 3ml de DMF y 3mg (6×10^{-3} mmol) de catalizador de paladio.

Al tubo 1 se le agregó 0.73mL (6.36mmol) de estireno.

Al tubo 2 se le agregó 0.83mL (6.36mmol) de α -metil estireno.

Al tubo 3 se le agregó 0.68mL (6.36mmol) de acrilato de metilo.

Al tubo 4 se le agregó 0.42mL (6.36mmol) de acrilonitrilo.

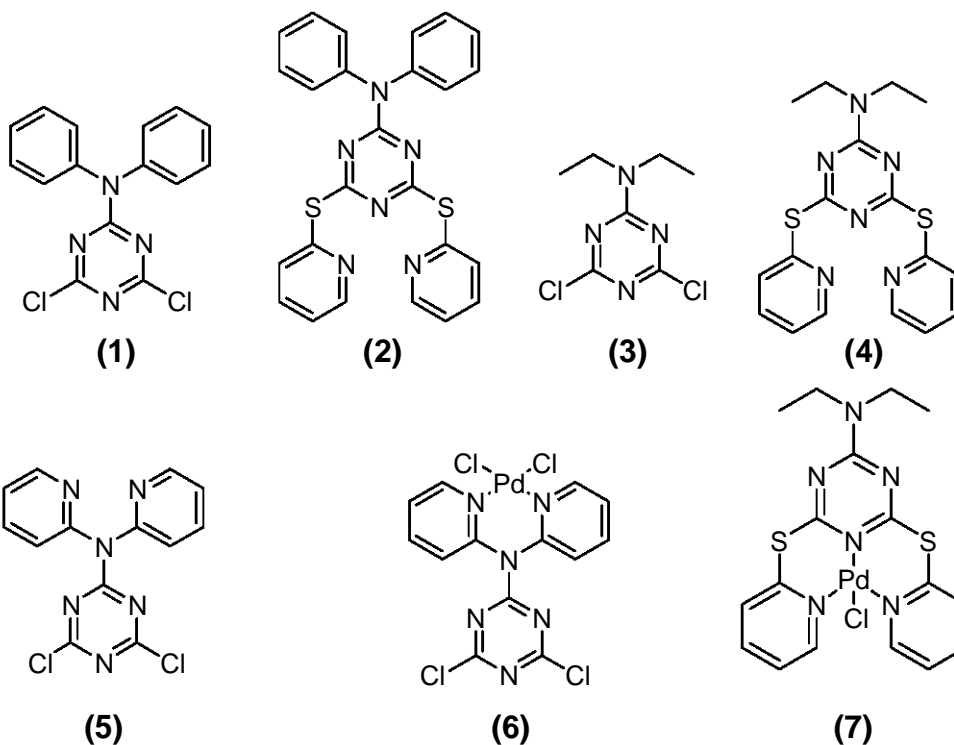
Se introdujo un microagitador magnético en cada tubo y se cerraron. Se sumergieron en un baño de aceite de silicona y se dejaron en agitación durante 8 horas a una temperatura de 160°C.

CAPÍTULO 3

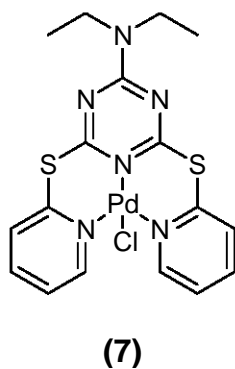
CONCLUSIONES

3. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron y caracterizaron completamente por diversas técnicas analíticas los siguientes compuestos:



Además para los compuestos **1**, **2**, **6** y **7** se pudieron obtener cristales con las características adecuadas para la determinación de sus estructuras por Rayos-X confirmando así de manera inequívoca su identidad. Con esto además se demostró que los ligandos preparados efectivamente se coordinan de manera tridentada dando lugar a un compuesto tipo pinza.



- La estabilidad tanto de los ligantes como de los complejos formados al oxígeno y al agua hace que éstos compuestos y otros derivados sean candidatos ideales para probarse como catalizadores en otras reacciones de potencial importancia industrial.
- Se observó que la temperatura y el tiempo de reacción son factores determinantes para llevar a cabo de manera controlada las sustituciones de los átomos de cloro del compuesto 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazeno.
- El nitrógeno de las aminas secundarias utilizadas resultan ser lo suficientemente básico para llevar a cabo la monosustitución y hasta la disustitución, más no así para llevar a cabo la trisustitución sobre el anillo de la triazina, sin embargo esto se puede lograr en presencia de otra base más fuerte.
- Se demostró además que el compuesto **(6)** es un buen catalizador en la reacción de Heck con rendimientos por encima del 80% excepto para el acrilonitrilo.
- La activación del enlace C-X se lleva a cabo dependiendo del halógeno presente, observándose la siguiente tendencia: I>Br>Cl, siendo el enlace C-Cl el más difícil de activar.

CAPÍTULO 4
PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL

4. EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos e instrumentación

Los disolventes utilizados (diclorometano, acetona, metanol y hexano) para la realización de este trabajo fueron de grado analítico, y se usaron como se recibieron sin posterior purificación (J.T. Baker). Los reactivos empleados son: 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, 2-mercaptopiridina, difenilamina, dietilamina, 2,2-dipiridilamina. Estos reactivos se obtuvieron comercialmente de la compañía Aldrich. Chemical. Co.

Los espectros de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en un equipo, JEOL GX300 a 300MHz o en un equipo Bruker Advance a 300MHz utilizando como disolventes CDCl_3 , d^6 -DMSO, MeOD. Los análisis de espectroscopía de masas se realizaron en un espectrómetro JEOL LMS-SX102A bajo la técnica de Impacto Electrónico (I.E).

Los análisis de difracción de Rayos-X se realizaron por la técnica de monocristal en un difractómetro Bruker SMART APEX CCD a temperatura ambiente.

Los análisis de las mezclas de reacción obtenidos de los experimentos de catálisis se llevaron a cabo en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrometro de masas Agilent Technologies 6890N Network GCSystem - Agilent Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector. Con una columna DB-1MS de 30m.

La determinación de los puntos de fusión se llevó a cabo en un equipo digital Melt-temp II Laboratory devices y éstos valores se reportan sin corrección.

Todo el equipo mencionado anteriormente, utilizado en la caracterización de los compuestos presentados en esta tesis se localiza en el Instituto de Química, UNAM.

4.2 SÍNTESIS DE LIGANTES.

4.2.1 SÍNTESIS DE 2,4-DICLORO-6-DIFENILAMINA-1,3,5- TRIAZENO² (1).

A una disolución de 2.0g (10.84mmol) de cloruro cianúrico en acetona, se le agregó lentamente y con agitación a una temperatura de -78°C (baño de una mezcla de hielo seco/acetona) una disolución de 3.67g (21.69mmol) de difenilamina en acetona.

Una vez terminada la adición, la mezcla se dejó por 24 horas en reposo. Al cabo de este tiempo la disolución se evapora al vacío obteniéndose un producto café el cual fue lavado con metanol, dando lugar a un polvo blanco soluble en acetona en aproximadamente 73% de rendimiento.

El punto de fusión de (1) es $166-168^{\circ}\text{C}$.

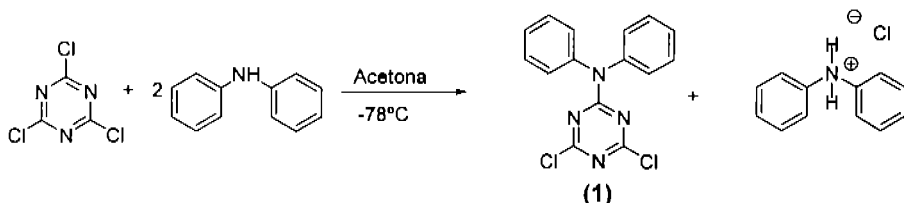


Figura 4.2.1 Síntesis de 2,4-dicloro-6-difenilamina-1,3,5- triazeno (1).

4.2.2 SÍNTESIS DE 2,4-DITIOPIRIDINA-6-DIFENILAMINA-1,3,5, TRIAZENO (2).

A una disolución de (1) 500mg (1.57mmol) en acetona (150mL) se le adicionó una disolución de 2-mercaptopiridina (350.7mg, 3.154mmol) en acetona (20mL). La mezcla resultante se mantuvo a reflujo por 5 horas, después de este tiempo se observó un precipitado de color blanco el cual se filtró y se lavó con acetona (30mL). El rendimiento es del 64%.

El punto de fusión es de $193-195^{\circ}\text{C}$.

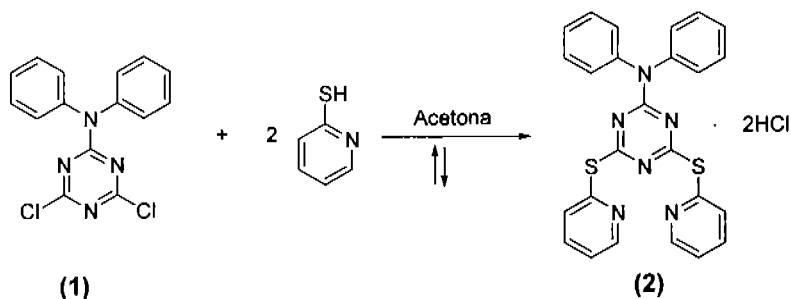


Figura 4.2.2 Síntesis de 2,4-Ditioipridina-6-Difenilamina-1,3,5, Triazeno (2).

4.2.3 SÍNTESIS DE 2,4-DICLORO-6-DIETILAMINA-1,3,5 TRIAZENO (3).

Este compuesto se sintetizó de manera análoga al compuesto (1), utilizando las siguientes cantidades de reactivos: 2.0g (10.84mmol) de cloruro cianúrico en 150mL de acetona y 1.58g, 2.2mL(21.6mmol) de dietilamina.

La mezcla de reacción se dejó en reposo por 24 horas. Al cabo de este tiempo la mezcla se filtró y las aguas madres se evaporaron al vacío para dar lugar a un precipitado de color blanco de punto de fusión 190-195°C.

En esta reacción se obtuvo también el producto de la disustitución en menor proporción.

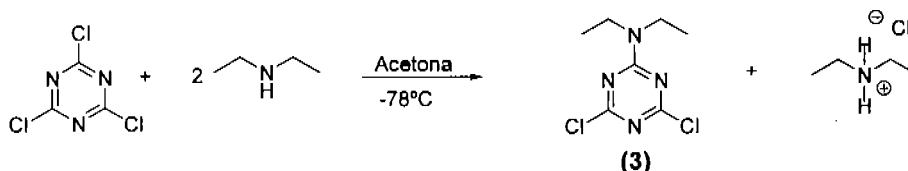


Figura 4.2.3 Síntesis de 2,4-Dicloro-6-Dietilamina-1,3,5 Triazeno (3).

4.2.4 SÍNTESIS DE 2,4-DITIOPIRIDINA-6-DIETILAMINA-1,3,5 TRIAZENO (4).

El presente compuesto se sintetizó de manera análoga al compuesto (2) a partir de 500mg (2.26mmol) de 2,4-dicloro-6-dietilamina-1,3,5-Triazeno (3) en acetona (150mL) y 504.2mg (4.53mmol) de 2-mercaptopiridina en acetona (20mL). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 5 horas y al cabo de este tiempo se observó la precipitación de un polvo amarillo claro el cual se filtró y se lavó con acetona (30mL). El rendimiento es del 64%.

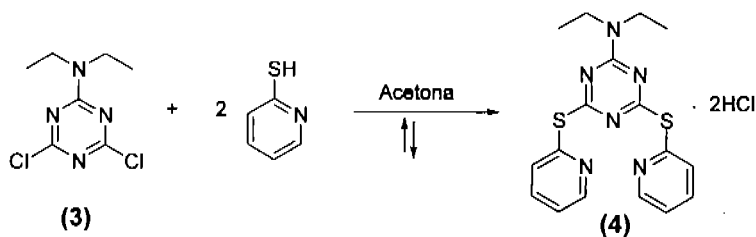


Figura 4.2.4 Síntesis de 2,4-Ditiopiridina-6-Dietilamina-1,3,5-Triazeno (4).

4.2.5 SÍNTESIS DE 2,4-DICLORO-6-(2,2'-DIPIRIDILAMINA)-1,3,5-TRIAZENO (5).

El presente compuesto se sintetizó de manera análoga al compuesto (1) a partir de 2.0g (18.4mmol) de cloruro cianúrico y de 2,2'-dipiridilamina (3.67g, 21.69mmol) en acetona (30mL).

La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 48 horas en reposo. Al cabo de este tiempo la mezcla de reacción se filtró y la disolución se evaporó para dar lugar a un precipitado de color amarillo claro. El punto de fusión es de 159-162°C y el rendimiento de 60%.

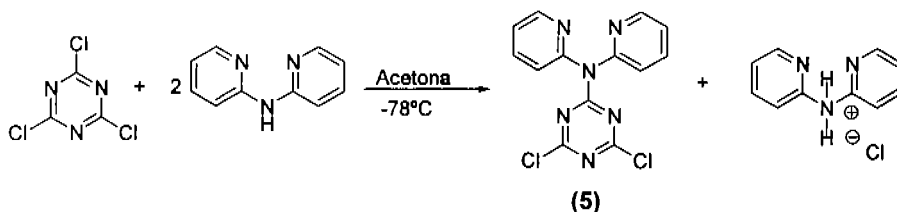


Figura 4.2.5 Síntesis de 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,3,5-Triazeno (5).

SÍNTESIS DE COMPLEJOS CON PALADIO

4.2.6. Complejo $[Pd(C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2)Cl_2]$ (6).

A una disolución de 50mg (0.1552mmol) del ligante 2,4-dicloro-6-(2,2'-dipiridilamina)-1,3,5-triazeno (5) en acetona (20mL), se le adicionó gota a gota y con agitación una disolución de $[CODPdCl_2]$ (43.3mg, 0.1552mmol) en acetona (20mL). La mezcla de reacción resultante se dejó en agitación durante 24 horas y al cabo de este tiempo se observó la aparición de un precipitado amarillo que se filtró y se lavó con acetona para dar lugar a un polvo microcristalino de color amarillo de (6) con un rendimiento de 50% y cuyo punto de fusión es superior a 270°C.

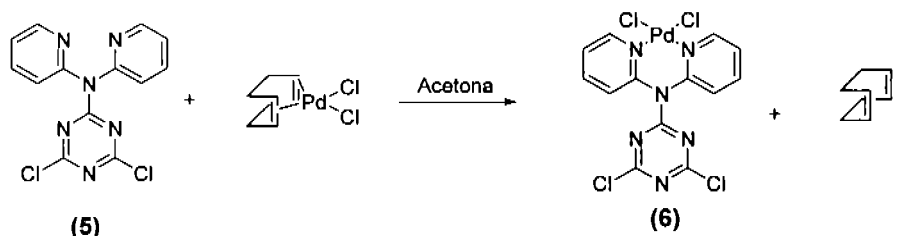


Figura 4.2.6 Síntesis del complejo $[Pd(C_3N_3Cl_2N(C_5H_4N)_2)Cl_2]$ (1) (6).

4.2.7. Complejo $[Pd(C_3N_3(SNC_6H_4)_2N(C_2H_5)_2)Cl_2]$ (7).

Se pesaron 22.2mg (0.0596mmol) del ligante 2,4-ditiopiridina-6-dietilamina-1,3,5-triazeno (4), y se disolvieron en una mezcla de acetona / metanol 1:1 (20mL). A esta disolución se le agregó gota a gota una disolución del complejo $[PdCl_2(MeCN)_2]$ (15.5mg, 0.0596mmol) en acetona (20mL). La mezcla de reacción resultante se dejó bajo reflujo por 24 hrs. Al cabo de este tiempo la disolución se filtró colectándose un precipitado de color rojo.

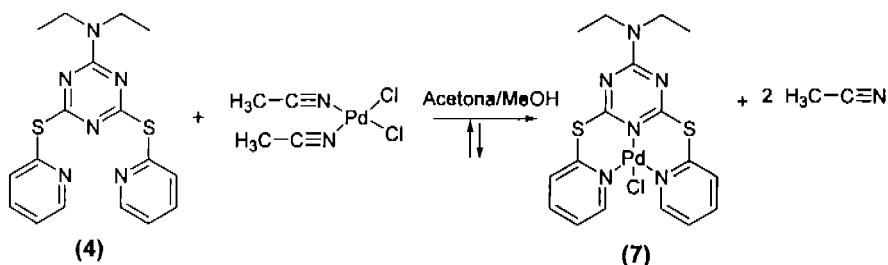


Figura 4.2.7 Síntesis del complejo $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{N}_3(\text{SNC}_6\text{H}_4)_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2)]$ (2).

4.3 Reacciones Catalíticas

Se utilizó como precursor catalítico el compuesto (6) de fórmula $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_2)\text{Cl}_2]$.

En cuatro tubos tipo Schlenck se colocaron a cada uno 0.67ml (6.36mmol) de bromo benceno, 1.10g (15.4mmol) de Na_2CO_3 , 3ml de DMF y 3mg (6×10^{-3} mmol) de catalizador de paladio.

Al tubo 1 se le agregó 0.73mL (6.36mmol) de estireno.

Al tubo 2 se le agregó 0.83mL (6.36mmol) de α -metil estireno.

Al tubo 3 se le agregó 0.68mL (6.36mmol) de acrilato de metilo.

Al tubo 4 se le agregó 0.42mL (6.36mmol) de acrilonitrilo.

Se introdujo un microagitador magnético en cada tubo y se cerraron. Se sumergieron en un baño de aceite de silicona y se dejaron en agitación durante 8 horas a una temperatura de 160°C.

APÉNDICE A
DATOS COMPLETOS DE LAS
ESTRUCTURAS
CRISTALINAS DE LOS
LIGANTES Y COMPLEJOS
SINTETIZADOS.

Table 1. Crystal data and structure refinement for (1).

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code | 231MMD04 |
| Empirical formula | C15 H10 Cl2 N4 |
| Formula weight | 317.17 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Orthorhombic |
| Space group | P 21 21 21 |
| Unit cell dimensions | a = 8.3323(5) Å alpha = 90 deg. b = 9.2257(5) Å beta = 90 deg. c = 18.965(1) Å gamma = 90 deg. |
| Volume | 1457.9(1) Å ³ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.445 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.443 mm ⁻¹ |
| F(000) | 648 |
| Crystal size | 0.372 x 0.214 x 0.118 mm |
| Theta range for data collection | 2.15 to 32.51 deg. |
| Index ranges | -12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -28 ≤ l ≤ 28 |
| Reflections collected | 20245 |
| Independent reflections | 5269 [R(int) = 0.0651] |
| Absorption correction | Analytical: face-indexed |
| Max. and min. transmission | 0.9516 and 0.8587 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5269 / 0 / 230 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.989 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0554, wR2 = 0.0534 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1119, wR2 = 0.0608 |
| Absolute structure parameter | -0.01(4) |
| Largest diff. peak and hole | 0.479 and -0.351 e.Å ⁻³ |

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for (1). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|-------|----------|---------|---------|----------------|
| Cl(1) | 4681(1) | 7759(1) | 8142(1) | 61(1) |
| Cl(2) | 5965(1) | 6311(1) | 5576(1) | 87(1) |
| N(1) | 3356(2) | 5536(2) | 6201(1) | 41(1) |
| C(2) | 2422(2) | 5499(2) | 6779(1) | 35(1) |
| N(3) | 2790(2) | 6175(2) | 7395(1) | 38(1) |
| C(4) | 4145(3) | 6869(2) | 7373(1) | 43(1) |
| N(5) | 5197(2) | 6995(2) | 6850(1) | 50(1) |
| C(6) | 4664(3) | 6271(2) | 6287(1) | 47(1) |
| N(7) | 1040(2) | 4743(2) | 6763(1) | 36(1) |
| C(8) | 181(2) | 4492(2) | 7419(1) | 34(1) |
| C(9) | 920(3) | 3765(2) | 7961(1) | 43(1) |
| C(10) | 108(3) | 3558(3) | 8588(1) | 50(1) |
| C(11) | -1426(3) | 4063(2) | 8666(1) | 51(1) |
| C(12) | -2175(3) | 4772(2) | 8118(1) | 50(1) |
| C(13) | -1367(2) | 4995(2) | 7489(1) | 41(1) |
| C(14) | 361(2) | 4138(2) | 6125(1) | 37(1) |
| C(15) | 371(3) | 4894(3) | 5500(1) | 47(1) |
| C(16) | -330(3) | 4313(3) | 4907(1) | 57(1) |
| C(17) | -1070(3) | 2981(3) | 4940(1) | 66(1) |
| C(18) | -1089(3) | 2237(3) | 5562(1) | 65(1) |
| C(19) | -371(3) | 2799(2) | 6160(1) | 49(1) |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for (1).

| | |
|------------------|------------|
| Cl(1)-C(4) | 1.7323(19) |
| Cl(2)-C(6) | 1.7294(19) |
| N(1)-C(6) | 1.294(2) |
| N(1)-C(2) | 1.345(2) |
| C(2)-N(7) | 1.347(2) |
| C(2)-N(3) | 1.359(2) |
| N(3)-C(4) | 1.298(2) |
| C(4)-N(5) | 1.330(2) |
| N(5)-C(6) | 1.335(2) |
| N(7)-C(14) | 1.447(2) |
| N(7)-C(8) | 1.454(2) |
| C(8)-C(9) | 1.374(2) |
| C(8)-C(13) | 1.377(2) |
| C(9)-C(10) | 1.382(3) |
| C(9)-H(9) | 0.977(15) |
| C(10)-C(11) | 1.369(3) |
| C(10)-H(10) | 0.966(18) |
| C(11)-C(12) | 1.377(3) |
| C(11)-H(11) | 0.999(16) |
| C(12)-C(13) | 1.385(3) |
| C(12)-H(12) | 0.899(16) |
| C(13)-H(13) | 0.916(14) |
| C(14)-C(15) | 1.376(3) |
| C(14)-C(19) | 1.379(2) |
| C(15)-C(16) | 1.376(3) |
| C(15)-H(15) | 0.932(15) |
| C(16)-C(17) | 1.377(3) |
| C(16)-H(16) | 1.012(17) |
| C(17)-C(18) | 1.366(3) |
| C(17)-H(17) | 1.01(2) |
| C(18)-C(19) | 1.383(3) |
| C(18)-H(18) | 0.917(19) |
| C(19)-H(19) | 0.975(15) |
| C(6)-N(1)-C(2) | 113.46(17) |
| N(1)-C(2)-N(7) | 119.30(18) |
| N(1)-C(2)-N(3) | 123.96(17) |
| N(7)-C(2)-N(3) | 116.74(17) |
| C(4)-N(3)-C(2) | 113.29(16) |
| N(3)-C(4)-N(5) | 129.77(19) |
| N(3)-C(4)-Cl(1) | 115.58(16) |
| N(5)-C(4)-Cl(1) | 114.66(16) |
| C(4)-N(5)-C(6) | 109.55(17) |
| N(1)-C(6)-N(5) | 129.97(19) |
| N(1)-C(6)-Cl(2) | 116.16(17) |
| N(5)-C(6)-Cl(2) | 113.85(17) |
| C(2)-N(7)-C(14) | 123.58(16) |
| C(2)-N(7)-C(8) | 118.95(15) |
| C(14)-N(7)-C(8) | 117.46(14) |
| C(9)-C(8)-C(13) | 120.77(19) |
| C(9)-C(8)-N(7) | 119.85(17) |
| C(13)-C(8)-N(7) | 119.38(17) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 119.5(2) |
| C(8)-C(9)-H(9) | 119.5(9) |
| C(10)-C(9)-H(9) | 121.0(9) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 120.2(2) |

| | |
|-------------------|------------|
| C(11)-C(10)-H(10) | 119.6(12) |
| C(9)-C(10)-H(10) | 120.2(12) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 120.3(2) |
| C(10)-C(11)-H(11) | 123.6(11) |
| C(12)-C(11)-H(11) | 116.1(11) |
| C(11)-C(12)-C(13) | 120.0(2) |
| C(11)-C(12)-H(12) | 121.1(12) |
| C(13)-C(12)-H(12) | 118.9(12) |
| C(8)-C(13)-C(12) | 119.2(2) |
| C(8)-C(13)-H(13) | 118.4(10) |
| C(12)-C(13)-H(13) | 122.4(10) |
| C(15)-C(14)-C(19) | 119.88(19) |
| C(15)-C(14)-N(7) | 121.48(18) |
| C(19)-C(14)-N(7) | 118.58(17) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 120.3(2) |
| C(14)-C(15)-H(15) | 120.8(10) |
| C(16)-C(15)-H(15) | 118.9(10) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 120.1(2) |
| C(15)-C(16)-H(16) | 117.4(11) |
| C(17)-C(16)-H(16) | 122.6(11) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 119.5(2) |
| C(18)-C(17)-H(17) | 120.0(12) |
| C(16)-C(17)-H(17) | 120.4(12) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 121.1(3) |
| C(17)-C(18)-H(18) | 120.8(13) |
| C(19)-C(18)-H(18) | 118.1(13) |
| C(14)-C(19)-C(18) | 119.2(2) |
| C(14)-C(19)-H(19) | 122.6(10) |
| C(18)-C(19)-H(19) | 118.2(10) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **(1)**.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Cl(1) | 58(1) | 65(1) | 61(1) | -16(1) | -16(1) | -7(1) |
| Cl(2) | 61(1) | 138(1) | 62(1) | -1(1) | 25(1) | -23(1) |
| N(1) | 35(1) | 52(1) | 35(1) | 3(1) | 2(1) | -2(1) |
| C(2) | 35(1) | 36(1) | 35(1) | 3(1) | -6(1) | 3(1) |
| N(3) | 37(1) | 41(1) | 36(1) | -1(1) | -3(1) | -5(1) |
| C(4) | 40(1) | 42(1) | 47(1) | 2(1) | -10(1) | 4(1) |
| N(5) | 40(1) | 61(1) | 50(1) | 4(1) | 0(1) | -8(1) |
| C(6) | 41(1) | 56(1) | 44(1) | 11(1) | 10(1) | 4(1) |
| N(7) | 36(1) | 41(1) | 30(1) | -2(1) | 1(1) | -5(1) |
| C(8) | 34(1) | 37(1) | 32(1) | -2(1) | -1(1) | -5(1) |
| C(9) | 38(1) | 46(1) | 43(1) | 7(1) | 2(1) | 3(1) |
| C(10) | 52(2) | 56(2) | 43(1) | 9(1) | -6(1) | -4(1) |
| C(11) | 56(2) | 59(2) | 38(1) | -1(1) | 9(1) | -10(1) |
| C(12) | 37(1) | 59(2) | 53(2) | -7(1) | 10(1) | 3(1) |
| C(13) | 38(1) | 45(1) | 38(1) | 2(1) | -6(1) | 2(1) |
| C(14) | 34(1) | 43(1) | 35(1) | -5(1) | -1(1) | 0(1) |
| C(15) | 47(1) | 50(2) | 44(1) | 2(1) | -2(1) | -2(1) |
| C(16) | 54(2) | 83(2) | 35(1) | 0(1) | -10(1) | -2(1) |
| C(17) | 60(2) | 90(2) | 49(2) | -20(2) | -10(1) | -9(2) |
| C(18) | 67(2) | 61(2) | 66(2) | -18(2) | -3(2) | -19(2) |
| C(19) | 55(1) | 50(1) | 44(1) | -3(1) | -5(1) | -5(1) |

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for 231mmd04.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|-----------|----------|----------|-------|
| H(9) | 2021(19) | 3422(17) | 7901(7) | 32(5) |
| H(10) | 600(20) | 3020(20) | 8968(9) | 66(7) |
| H(11) | -2070(20) | 3952(18) | 9108(8) | 52(6) |
| H(12) | -3190(20) | 5090(20) | 8159(9) | 44(5) |
| H(13) | -1827(18) | 5465(16) | 7114(8) | 31(5) |
| H(15) | 869(19) | 5796(17) | 5468(8) | 37(6) |
| H(16) | -270(20) | 4900(20) | 4457(9) | 64(6) |
| H(17) | -1650(20) | 2580(20) | 4515(10) | 78(7) |
| H(18) | -1550(20) | 1340(20) | 5591(10) | 67(8) |
| H(19) | -420(20) | 2233(18) | 6594(8) | 48(6) |

Table 1. Crystal data and structure refinement for **(2)**.

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | 008MMD05 |
| Empirical formula | C ₂₅ H ₂₂ Cl ₂ N ₆ O S ₂ |
| Formula weight | 557.51 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Triclinic |
| Space group | P -1 |
| Unit cell dimensions | a = 10.527(2) Å alpha = 64.307(4) deg. b = 11.617(2) Å beta = 69.315(5) deg. c = 12.669(3) Å gamma = 87.794(5) deg. |
| Volume | 1294.0(5) Å ³ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.431 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.444 mm ⁻¹ |
| F(000) | 576 |
| Crystal size | 0.178 x 0.136 x 0.056 mm |
| Theta range for data collection | 1.92 to 25.10 deg. |
| Index ranges | -12<=h<=12, -13<=k<=13, -15<=l<=15 |
| Reflections collected | 14491 |
| Independent reflections | 4589 [R(int) = 0.0648] |
| Absorption correction | Analytical: face-indexed |
| Max. and min. transmission | 0.9773 and 0.9270 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 4589 / 0 / 337 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.962 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0501, wR2 = 0.0513 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1011, wR2 = 0.0576 |
| Largest diff. peak and hole | 0.433 and -0.292 e.Å ⁻³ |

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **(2)**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|-------|---------|---------|---------|----------------|
| Cl(1) | 2868(1) | 5089(1) | 1308(1) | 65(1) |
| Cl(2) | 9940(1) | 186(1) | 1800(1) | 75(1) |
| S(1) | -859(1) | 3462(1) | 6779(1) | 50(1) |
| S(2) | 596(1) | 1634(1) | 3540(1) | 47(1) |
| O(1) | 8296(3) | 823(3) | -5(2) | 64(1) |
| N(1) | 2372(2) | 2117(2) | 4419(2) | 36(1) |
| C(2) | 2630(3) | 2562(3) | 5152(3) | 36(1) |
| N(3) | 1717(3) | 3025(2) | 5866(2) | 39(1) |
| C(4) | 489(3) | 2956(3) | 5840(3) | 36(1) |
| N(5) | 68(3) | 2534(2) | 5175(2) | 39(1) |
| C(6) | 1109(3) | 2153(3) | 4465(3) | 36(1) |
| N(7) | -142(3) | 3109(3) | 8702(3) | 47(1) |
| C(8) | 33(3) | 3923(3) | 7504(3) | 40(1) |
| C(9) | 838(3) | 5062(3) | 6939(3) | 53(1) |
| C(10) | 1471(3) | 5381(3) | 7581(4) | 60(1) |
| C(11) | 1251(4) | 4528(4) | 8818(4) | 61(1) |
| C(12) | 443(4) | 3380(4) | 9366(3) | 59(1) |
| N(13) | 3105(3) | 2368(3) | 1776(3) | 43(1) |
| C(14) | 2179(3) | 1346(3) | 2678(3) | 39(1) |
| C(15) | 2482(4) | 150(3) | 2830(3) | 52(1) |
| C(16) | 3737(4) | 16(4) | 2078(4) | 63(1) |
| C(17) | 4671(4) | 1065(4) | 1179(4) | 62(1) |
| C(18) | 4322(4) | 2256(4) | 1045(3) | 54(1) |
| N(19) | 3910(3) | 2547(2) | 5163(2) | 37(1) |
| C(20) | 4240(3) | 2770(3) | 6077(3) | 36(1) |
| C(21) | 5397(3) | 3607(3) | 5667(3) | 44(1) |
| C(22) | 5745(4) | 3822(3) | 6523(4) | 55(1) |
| C(23) | 4941(4) | 3214(4) | 7777(4) | 60(1) |
| C(24) | 3794(4) | 2375(4) | 8188(3) | 60(1) |
| C(25) | 3440(3) | 2144(3) | 7344(3) | 48(1) |
| C(26) | 5006(3) | 2308(3) | 4258(3) | 36(1) |
| C(27) | 5317(3) | 3031(3) | 2991(3) | 48(1) |
| C(28) | 6374(4) | 2792(4) | 2138(4) | 65(1) |
| C(29) | 7136(4) | 1839(4) | 2550(4) | 74(1) |
| C(30) | 6856(4) | 1133(3) | 3810(4) | 63(1) |
| C(31) | 5788(3) | 1365(3) | 4668(3) | 48(1) |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for (2).

| | |
|-----------------|-----------|
| S(1)-C(8) | 1.756(3) |
| S(1)-C(4) | 1.768(3) |
| S(2)-C(14) | 1.752(3) |
| S(2)-C(6) | 1.765(3) |
| N(1)-C(6) | 1.310(3) |
| N(1)-C(2) | 1.345(3) |
| C(2)-N(3) | 1.341(3) |
| C(2)-N(19) | 1.352(3) |
| N(3)-C(4) | 1.311(3) |
| C(4)-N(5) | 1.337(3) |
| N(5)-C(6) | 1.348(4) |
| N(7)-C(8) | 1.343(4) |
| N(7)-C(12) | 1.341(4) |
| C(8)-C(9) | 1.348(4) |
| C(9)-C(10) | 1.380(4) |
| C(10)-C(11) | 1.381(4) |
| C(11)-C(12) | 1.360(4) |
| N(13)-C(18) | 1.331(4) |
| N(13)-C(14) | 1.339(3) |
| C(14)-C(15) | 1.359(4) |
| C(15)-C(16) | 1.378(4) |
| C(16)-C(17) | 1.359(4) |
| C(17)-C(18) | 1.370(4) |
| N(19)-C(26) | 1.428(4) |
| N(19)-C(20) | 1.443(3) |
| C(20)-C(25) | 1.377(4) |
| C(20)-C(21) | 1.379(4) |
| C(21)-C(22) | 1.376(4) |
| C(22)-C(23) | 1.365(4) |
| C(23)-C(24) | 1.373(4) |
| C(24)-C(25) | 1.376(4) |
| C(26)-C(27) | 1.368(4) |
| C(26)-C(31) | 1.373(4) |
| C(27)-C(28) | 1.367(4) |
| C(28)-C(29) | 1.367(4) |
| C(29)-C(30) | 1.363(4) |
| C(30)-C(31) | 1.373(4) |
| C(8)-S(1)-C(4) | 99.48(15) |
| C(14)-S(2)-C(6) | 99.69(15) |
| C(6)-N(1)-C(2) | 113.8(3) |
| N(3)-C(2)-N(1) | 125.0(3) |
| N(3)-C(2)-N(19) | 117.7(3) |
| N(1)-C(2)-N(19) | 117.4(3) |
| C(4)-N(3)-C(2) | 113.7(3) |
| N(3)-C(4)-N(5) | 128.5(3) |
| N(3)-C(4)-S(1) | 119.7(3) |
| N(5)-C(4)-S(1) | 111.8(2) |
| C(4)-N(5)-C(6) | 110.9(3) |
| N(1)-C(6)-N(5) | 128.0(3) |
| N(1)-C(6)-S(2) | 120.1(3) |
| N(5)-C(6)-S(2) | 112.0(2) |
| C(8)-N(7)-C(12) | 122.9(3) |
| N(7)-C(8)-C(9) | 118.7(3) |
| N(7)-C(8)-S(1) | 117.7(3) |

| | |
|-------------------|----------|
| C(9)-C(8)-S(1) | 123.6(3) |
| C(8)-C(9)-C(10) | 120.6(3) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 119.1(3) |
| C(12)-C(11)-C(10) | 119.3(4) |
| N(7)-C(12)-C(11) | 119.4(4) |
| C(18)-N(13)-C(14) | 122.5(3) |
| N(13)-C(14)-C(15) | 118.6(3) |
| N(13)-C(14)-S(2) | 117.8(3) |
| C(15)-C(14)-S(2) | 123.5(3) |
| C(14)-C(15)-C(16) | 119.6(3) |
| C(17)-C(16)-C(15) | 120.9(4) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 117.8(4) |
| N(13)-C(18)-C(17) | 120.5(4) |
| C(2)-N(19)-C(26) | 121.0(3) |
| C(2)-N(19)-C(20) | 122.2(3) |
| C(26)-N(19)-C(20) | 116.7(2) |
| C(25)-C(20)-C(21) | 119.9(3) |
| C(25)-C(20)-N(19) | 121.1(3) |
| C(21)-C(20)-N(19) | 118.9(3) |
| C(22)-C(21)-C(20) | 120.0(3) |
| C(23)-C(22)-C(21) | 120.1(4) |
| C(22)-C(23)-C(24) | 120.0(4) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 120.6(4) |
| C(24)-C(25)-C(20) | 119.4(3) |
| C(27)-C(26)-C(31) | 119.6(3) |
| C(27)-C(26)-N(19) | 121.0(3) |
| C(31)-C(26)-N(19) | 119.4(3) |
| C(28)-C(27)-C(26) | 120.2(3) |
| C(27)-C(28)-C(29) | 120.0(4) |
| C(30)-C(29)-C(28) | 120.2(4) |
| C(29)-C(30)-C(31) | 119.9(4) |
| C(26)-C(31)-C(30) | 120.1(3) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for
(2). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| C1(1) | 55(1) | 49(1) | 74(1) | -20(1) | -15(1) | 8(1) |
| C1(2) | 89(1) | 79(1) | 75(1) | -41(1) | -45(1) | 29(1) |
| S(1) | 34(1) | 68(1) | 56(1) | -33(1) | -20(1) | 13(1) |
| S(2) | 36(1) | 61(1) | 52(1) | -29(1) | -20(1) | 4(1) |
| O(1) | 66(2) | 61(2) | 56(2) | -21(2) | -19(2) | 4(1) |
| N(1) | 29(2) | 46(2) | 38(2) | -20(2) | -15(2) | 7(1) |
| C(2) | 30(2) | 38(2) | 39(2) | -16(2) | -15(2) | 5(2) |
| N(3) | 32(2) | 47(2) | 42(2) | -21(2) | -17(2) | 8(1) |
| C(4) | 28(2) | 35(2) | 33(2) | -7(2) | -8(2) | 4(2) |
| N(5) | 35(2) | 42(2) | 41(2) | -16(2) | -17(2) | 4(1) |
| C(6) | 38(2) | 29(2) | 34(2) | -6(2) | -16(2) | -2(2) |
| N(7) | 42(2) | 48(2) | 47(2) | -20(2) | -14(2) | 2(2) |
| C(8) | 31(2) | 45(2) | 43(3) | -20(2) | -12(2) | 10(2) |
| C(9) | 52(3) | 47(3) | 56(3) | -18(2) | -21(2) | 9(2) |
| C(10) | 56(3) | 54(3) | 67(3) | -26(3) | -20(3) | 0(2) |
| C(11) | 60(3) | 69(3) | 64(3) | -38(3) | -24(3) | -5(2) |
| C(12) | 61(3) | 76(3) | 47(3) | -29(3) | -27(2) | 9(2) |
| N(13) | 48(2) | 42(2) | 40(2) | -17(2) | -19(2) | 1(2) |
| C(14) | 41(2) | 43(2) | 38(2) | -18(2) | -20(2) | -2(2) |
| C(15) | 56(3) | 46(2) | 55(3) | -19(2) | -24(2) | 2(2) |
| C(16) | 62(3) | 61(3) | 78(3) | -40(3) | -30(3) | 19(2) |
| C(17) | 46(3) | 86(3) | 63(3) | -46(3) | -16(2) | 11(3) |
| C(18) | 47(3) | 75(3) | 41(3) | -30(2) | -10(2) | -8(2) |
| N(19) | 28(2) | 54(2) | 40(2) | -28(2) | -15(2) | 9(1) |
| C(20) | 29(2) | 41(2) | 41(2) | -19(2) | -17(2) | 10(2) |
| C(21) | 41(2) | 49(2) | 47(2) | -23(2) | -21(2) | 10(2) |
| C(22) | 56(3) | 52(3) | 72(3) | -26(3) | -43(3) | 7(2) |
| C(23) | 80(3) | 68(3) | 65(3) | -41(3) | -49(3) | 22(2) |
| C(24) | 63(3) | 80(3) | 42(3) | -29(2) | -25(2) | 18(2) |
| C(25) | 44(2) | 53(2) | 47(3) | -20(2) | -20(2) | 7(2) |
| C(26) | 29(2) | 42(2) | 47(3) | -25(2) | -17(2) | 5(2) |
| C(27) | 36(2) | 65(3) | 44(3) | -24(2) | -15(2) | 3(2) |
| C(28) | 46(3) | 99(4) | 52(3) | -39(3) | -12(2) | -8(2) |
| C(29) | 42(3) | 97(4) | 93(4) | -70(3) | 1(3) | -10(3) |
| C(30) | 39(3) | 56(3) | 100(4) | -44(3) | -21(3) | 12(2) |
| C(31) | 36(2) | 49(2) | 60(3) | -26(2) | -19(2) | 3(2) |

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **(2)**.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|----------|----------|----------|-------|
| H(1A) | 8700(40) | 580(30) | 470(30) | 77 |
| H(1B) | 8750(30) | 390(30) | -590(30) | 77 |
| H(7) | -810(30) | 2200(30) | 9100(30) | 56 |
| H(9) | 967 | 5637 | 6111 | 64 |
| H(10) | 2039 | 6161 | 7185 | 72 |
| H(11) | 1651 | 4735 | 9272 | 73 |
| H(12) | 299 | 2789 | 10193 | 71 |
| H(13) | 2980(30) | 3350(20) | 1590(20) | 51 |
| H(15) | 1848 | -574 | 3438 | 63 |
| H(16) | 3947 | -803 | 2187 | 75 |
| H(17) | 5519 | 978 | 672 | 74 |
| H(18) | 4941 | 2991 | 438 | 65 |
| H(21) | 5942 | 4025 | 4812 | 52 |
| H(22) | 6528 | 4382 | 6246 | 66 |
| H(23) | 5170 | 3369 | 8354 | 72 |
| H(24) | 3252 | 1959 | 9044 | 71 |
| H(25) | 2666 | 1569 | 7627 | 58 |
| H(27) | 4808 | 3688 | 2709 | 58 |
| H(28) | 6575 | 3279 | 1278 | 78 |
| H(29) | 7847 | 1670 | 1969 | 88 |
| H(30) | 7387 | 497 | 4087 | 76 |
| H(31) | 5594 | 883 | 5528 | 57 |

Table 1. Crystal data and structure refinement for (6).

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code | 112MMD05 |
| Empirical formula | C14 H10 Cl6 N6 Pd |
| Formula weight | 581.38 |
| Temperature | 293(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P c |
| Unit cell dimensions | a = 8.3785(6) Å alpha = 90 deg. b = 15.156(1) Å beta = 104.731(2) deg. c = 8.3586(6) Å gamma = 90 deg. |
| Volume | 1026.5(1) Å ³ |
| Z | 2 |
| Density (calculated) | 1.881 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 1.698 mm ⁻¹ |
| F(000) | 568 |
| Crystal size | 0.236 x 0.068 x 0.048 mm |
| Theta range for data collection | 2.51 to 25.03 deg. |
| Index ranges | -9<=h<=9, -18<=k<=18, -9<=l<=9 |
| Reflections collected | 8294 |
| Independent reflections | 3552 [R(int) = 0.0358] |
| Absorption correction | Analytical: face-indexed |
| Max. and min. transmission | 0.9399 and 0.8100 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3552 / 2 / 244 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.992 |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0352, wR2 = 0.0611 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0404, wR2 = 0.0621 |
| Absolute structure parameter | -0.05(3) |
| Largest diff. peak and hole | 0.744 and -0.307 e.Å ⁻³ |

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) **(6)**. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|-------|----------|---------|---------|----------------|
| Pd | 3224(1) | 7853(1) | 3191(1) | 42(1) |
| Cl(1) | 1214(2) | 6939(1) | 3613(3) | 69(1) |
| Cl(2) | 2112(2) | 9012(1) | 4260(2) | 65(1) |
| Cl(3) | 10189(2) | 5343(1) | 7551(3) | 82(1) |
| Cl(4) | 10685(3) | 8688(1) | 8658(3) | 104(1) |
| N(1) | 8629(5) | 8029(3) | 6099(6) | 47(1) |
| C(2) | 8000(6) | 7327(4) | 5213(7) | 41(1) |
| N(3) | 8359(5) | 6485(3) | 5621(5) | 43(1) |
| C(4) | 9544(7) | 6409(4) | 6955(8) | 55(2) |
| N(5) | 10317(6) | 7024(3) | 7970(6) | 59(1) |
| C(6) | 9827(9) | 7814(5) | 7425(9) | 65(2) |
| N(7) | 6828(5) | 7486(3) | 3764(5) | 39(1) |
| N(8) | 4341(5) | 6834(3) | 2324(6) | 39(1) |
| C(9) | 5974(7) | 6794(4) | 2728(7) | 38(1) |
| C(10) | 6843(7) | 6158(4) | 2124(7) | 49(2) |
| C(11) | 5967(7) | 5519(4) | 1084(7) | 60(2) |
| C(12) | 4266(7) | 5556(4) | 680(7) | 56(2) |
| C(13) | 3501(7) | 6217(4) | 1295(6) | 48(2) |
| N(14) | 5004(5) | 8651(3) | 2747(6) | 38(1) |
| C(15) | 6561(6) | 8362(3) | 3095(6) | 38(1) |
| C(16) | 7823(7) | 8836(4) | 2772(7) | 51(2) |
| C(17) | 7453(8) | 9647(4) | 2012(7) | 57(2) |
| C(18) | 5876(7) | 9940(4) | 1631(7) | 54(2) |
| C(19) | 4673(7) | 9429(4) | 2023(7) | 51(2) |
| C(20) | 4267(9) | 2532(5) | 2759(9) | 92(3) |
| Cl(5) | 4953(3) | 3469(2) | 2016(3) | 117(1) |
| Cl(6) | 5883(5) | 1933(2) | 3916(3) | 155(1) |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for (6).

| | |
|-----------------|------------|
| Pd-N(14) | 2.026(4) |
| Pd-N(8) | 2.032(5) |
| Pd-Cl(2) | 2.2743(17) |
| Pd-Cl(1) | 2.2763(18) |
| Cl(3)-C(4) | 1.735(6) |
| Cl(4)-C(6) | 1.720(7) |
| N(1)-C(2) | 1.326(6) |
| N(1)-C(6) | 1.333(8) |
| C(2)-N(3) | 1.336(6) |
| C(2)-N(7) | 1.373(6) |
| N(3)-C(4) | 1.296(7) |
| C(4)-N(5) | 1.314(7) |
| N(5)-C(6) | 1.309(8) |
| N(7)-C(9) | 1.431(6) |
| N(7)-C(15) | 1.436(6) |
| N(8)-C(9) | 1.325(6) |
| N(8)-C(13) | 1.343(6) |
| C(9)-C(10) | 1.379(8) |
| C(10)-C(11) | 1.382(8) |
| C(11)-C(12) | 1.380(7) |
| C(12)-C(13) | 1.359(8) |
| N(14)-C(19) | 1.323(7) |
| N(14)-C(15) | 1.336(6) |
| C(15)-C(16) | 1.361(7) |
| C(16)-C(17) | 1.382(7) |
| C(17)-C(18) | 1.353(8) |
| C(18)-C(19) | 1.374(8) |
| C(20)-Cl(5) | 1.707(7) |
| C(20)-Cl(6) | 1.711(7) |
| | |
| N(14)-Pd-N(8) | 87.74(18) |
| N(14)-Pd-Cl(2) | 90.31(13) |
| N(8)-Pd-Cl(2) | 176.80(15) |
| N(14)-Pd-Cl(1) | 178.26(14) |
| N(8)-Pd-Cl(1) | 91.04(13) |
| Cl(2)-Pd-Cl(1) | 90.96(7) |
| C(2)-N(1)-C(6) | 112.1(5) |
| N(1)-C(2)-N(3) | 126.3(5) |
| N(1)-C(2)-N(7) | 116.4(5) |
| N(3)-C(2)-N(7) | 117.2(5) |
| C(4)-N(3)-C(2) | 112.2(5) |
| N(3)-C(4)-N(5) | 129.6(6) |
| N(3)-C(4)-Cl(3) | 116.3(5) |
| N(5)-C(4)-Cl(3) | 114.1(5) |
| C(6)-N(5)-C(4) | 111.3(5) |
| N(5)-C(6)-N(1) | 128.1(6) |
| N(5)-C(6)-Cl(4) | 116.7(5) |
| N(1)-C(6)-Cl(4) | 114.9(5) |
| C(2)-N(7)-C(9) | 122.7(5) |
| C(2)-N(7)-C(15) | 120.8(4) |
| C(9)-N(7)-C(15) | 116.0(4) |
| C(9)-N(8)-C(13) | 118.0(5) |
| C(9)-N(8)-Pd | 118.9(4) |
| C(13)-N(8)-Pd | 123.0(4) |
| N(8)-C(9)-C(10) | 123.1(5) |
| N(8)-C(9)-N(7) | 116.5(5) |

| | |
|-------------------|----------|
| C(10)-C(9)-N(7) | 120.3(5) |
| C(9)-C(10)-C(11) | 118.3(5) |
| C(12)-C(11)-C(10) | 118.4(6) |
| C(13)-C(12)-C(11) | 119.7(6) |
| N(8)-C(13)-C(12) | 122.4(5) |
| C(19)-N(14)-C(15) | 118.1(5) |
| C(19)-N(14)-Pd | 122.5(4) |
| C(15)-N(14)-Pd | 119.3(3) |
| N(14)-C(15)-C(16) | 123.3(5) |
| N(14)-C(15)-N(7) | 115.7(4) |
| C(16)-C(15)-N(7) | 120.9(5) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 117.7(5) |
| C(18)-C(17)-C(16) | 119.4(6) |
| C(17)-C(18)-C(19) | 119.4(5) |
| N(14)-C(19)-C(18) | 122.0(5) |
| Cl(5)-C(20)-Cl(6) | 110.8(4) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) (6).
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^*{}^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pd | 29(1) | 44(1) | 48(1) | -2(1) | 4(1) | -4(1) |
| Cl(1) | 54(1) | 71(1) | 90(1) | -13(1) | 32(1) | -23(1) |
| Cl(2) | 39(1) | 64(1) | 92(1) | -22(1) | 14(1) | -1(1) |
| Cl(3) | 65(1) | 51(1) | 106(1) | 27(1) | -25(1) | -3(1) |
| Cl(4) | 104(2) | 74(1) | 95(2) | -32(1) | -45(1) | 9(1) |
| N(1) | 39(3) | 42(3) | 51(3) | -4(2) | -3(2) | 2(2) |
| C(2) | 27(3) | 53(4) | 42(3) | 9(3) | 4(3) | -1(3) |
| N(3) | 32(3) | 40(3) | 48(3) | 8(2) | -7(2) | -1(2) |
| C(4) | 47(4) | 47(4) | 66(4) | 17(4) | 9(3) | -3(3) |
| N(5) | 50(3) | 49(3) | 61(3) | 12(3) | -15(3) | 4(3) |
| C(6) | 55(5) | 74(5) | 55(5) | -19(4) | -6(4) | 5(4) |
| N(7) | 30(3) | 34(2) | 49(3) | 0(2) | 1(2) | -4(2) |
| N(8) | 33(3) | 41(3) | 40(3) | 3(2) | 3(2) | -10(2) |
| C(9) | 38(3) | 36(3) | 35(3) | 4(3) | 2(3) | -3(3) |
| C(10) | 31(3) | 43(4) | 65(4) | -2(3) | 0(3) | 2(3) |
| C(11) | 60(5) | 50(4) | 65(5) | -1(3) | 5(4) | 12(3) |
| C(12) | 51(4) | 43(4) | 59(4) | -11(3) | -12(3) | -2(3) |
| C(13) | 39(3) | 48(4) | 47(4) | 1(3) | -6(3) | -3(3) |
| N(14) | 33(3) | 32(3) | 47(3) | 3(2) | 4(2) | 2(2) |
| C(15) | 28(3) | 33(3) | 47(3) | 4(3) | -1(2) | -2(2) |
| C(16) | 32(4) | 49(3) | 69(5) | 1(3) | 8(3) | -1(3) |
| C(17) | 58(4) | 49(4) | 57(4) | 9(3) | 1(3) | -19(3) |
| C(18) | 55(4) | 35(3) | 62(4) | 13(3) | -3(3) | -7(3) |
| C(19) | 44(4) | 43(4) | 54(4) | -2(3) | -8(3) | 9(3) |
| C(20) | 91(7) | 100(6) | 78(5) | -5(5) | 11(5) | -12(5) |
| Cl(5) | 155(2) | 102(2) | 98(2) | 9(1) | 40(2) | -21(2) |
| Cl(6) | 239(4) | 124(2) | 98(2) | 23(2) | 33(2) | 75(3) |

—

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **(6)**.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|-------|------|-------|
| H(10) | 7991 | 6160 | 2410 | 59 |
| H(11) | 6511 | 5075 | 665 | 72 |
| H(12) | 3646 | 5131 | -10 | 67 |
| H(13) | 2354 | 6243 | 992 | 57 |
| H(16) | 8899 | 8621 | 3054 | 61 |
| H(17) | 8282 | 9988 | 1765 | 68 |
| H(18) | 5608 | 10481 | 1109 | 65 |
| H(19) | 3594 | 9638 | 1771 | 61 |
| H(20A) | 3658 | 2176 | 1841 | 110 |
| H(20B) | 3524 | 2689 | 3434 | 110 |

Table 1. Crystal data and structure refinement for (7).

| | | |
|-----------------------------------|---|-------------------------|
| Identification code | 208mmd05 | |
| Empirical formula | C37 H34 Cl10 N10 O Pd5 S6 | |
| Formula weight | 1713.60 | |
| Temperature | 291(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P-1 | |
| Unit cell dimensi | a = 13.664(3) Å | alpha = 91.082(4) deg. |
| | b = 14.623(3) Å | beta = 104.266(4) deg. |
| | c = 18.417(3) Å | gamma = 105.873(4) deg. |
| Volume | 3415.7(11) Å ³ | |
| Z | 2 | |
| Density (calculated) | 1.666 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 1.900 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1660 | |
| Crystal size | 0.28 x 0.05 x 0.02 mm | |
| Theta range for data collection | 1.83 to 25.00 deg. | |
| Index ranges | -16<=h<=16, -17<=k<=17, -21<=l<=21 | |
| Reflections collected | 28070 | |
| Independent reflections | 11999 [R(int) = 0.1223] | |
| Absorption correction | Analytical | |
| Max. and min. transmission | 0.9625 and 0.7099 | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 11999 / 0 / 623 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.770 | |
| Final R indices [I>2sigma(I)] | R1 = 0.0593, wR2 = 0.1030 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1538, wR2 = 0.1176 | |
| Largest diff. peak and hole | 0.821 and -0.563 e.Å ⁻³ | |

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for (7). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

| | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|--------|-----------|-----------|----------|----------------|
| Pd(1) | 10502(1) | 1328(1) | 1414(1) | 46(1) |
| Pd(2) | 1437(1) | 4348(1) | 2794(1) | 48(1) |
| Pd(3) | 2771(1) | 5270(1) | 1669(1) | 52(1) |
| Pd(4) | 2204(1) | 9181(1) | 3565(1) | 45(1) |
| Pd(5) | 4037(1) | 8662(1) | 4733(1) | 40(1) |
| Cl(1) | 2568(2) | 6841(2) | 3199(2) | 48(1) |
| Cl(2) | 11453(3) | 2387(2) | 774(2) | 66(1) |
| Cl(3) | -177(3) | 4459(2) | 2912(2) | 71(1) |
| Cl(4) | 2007(3) | 4222(2) | 4077(2) | 65(1) |
| Cl(5) | 4575(3) | 5939(2) | 1899(2) | 77(1) |
| Cl(6) | 2429(3) | 6306(2) | 774(2) | 79(1) |
| Cl(7) | 413(2) | 8544(3) | 3369(2) | 76(1) |
| Cl(8) | 1990(3) | 9321(2) | 2296(2) | 68(1) |
| Cl(9) | 5597(2) | 8486(2) | 4546(2) | 57(1) |
| Cl(10) | 3892(3) | 7509(2) | 5572(2) | 66(1) |
| S(1) | 10348(3) | 1855(2) | 3098(2) | 62(1) |
| S(3) | 9091(3) | -863(2) | 822(2) | 67(1) |
| S(4) | 2535(2) | 9005(2) | 4842(2) | 47(1) |
| S(5) | 4008(2) | 9811(2) | 3896(2) | 47(1) |
| S(6) | 1018(3) | 4500(2) | 1526(2) | 55(1) |
| S(7) | 2938(3) | 4182(2) | 2536(2) | 54(1) |
| N(1) | 9640(7) | 403(6) | 1985(5) | 45(3) |
| C(2) | 9578(10) | 691(9) | 2705(8) | 54(4) |
| N(3) | 8980(9) | 163(8) | 3080(6) | 58(3) |
| C(4) | 8407(11) | -700(10) | 2745(9) | 58(4) |
| N(5) | 8447(8) | -1046(7) | 2044(6) | 50(3) |
| C(6) | 9039(10) | -458(9) | 1729(6) | 41(3) |
| N(7) | 11750(8) | 1663(6) | 2329(5) | 48(3) |
| C(8) | 11604(10) | 1822(8) | 3012(7) | 49(3) |
| C(9) | 12455(12) | 1978(8) | 3657(7) | 65(5) |
| C(10) | 13426(13) | 2009(10) | 3592(9) | 74(5) |
| C(11) | 13537(10) | 1845(8) | 2911(9) | 59(4) |
| C(12) | 12716(11) | 1671(8) | 2293(7) | 55(4) |
| C(13) | 8707(11) | 50(9) | 324(6) | 50(4) |
| N(14) | 9234(8) | 945(8) | 508(5) | 56(3) |
| C(15) | 8891(12) | 1628(9) | 102(8) | 66(4) |
| C(16) | 8018(13) | 1390(12) | -476(8) | 83(5) |
| C(17) | 7432(12) | 456(12) | -671(8) | 79(5) |
| C(18) | 7794(10) | -236(9) | -275(7) | 61(4) |
| N(19) | 7824(9) | -1262(8) | 3121(8) | 62(3) |
| C(20) | 7764(11) | -908(12) | 3808(10) | 89(5) |
| C(21) | 8535(17) | -1037(13) | 4415(9) | 145(8) |
| C(22) | 7206(11) | -2216(11) | 2815(8) | 90(5) |
| C(23) | 7712(12) | -2979(10) | 3107(12) | 157(9) |
| N(24) | 687(7) | 6187(7) | 1841(5) | 51(3) |
| C(25) | 338(10) | 5372(9) | 1394(7) | 53(4) |
| C(26) | -578(12) | 5211(9) | 800(7) | 80(5) |
| C(27) | -1109(12) | 5904(12) | 709(8) | 86(5) |
| C(28) | -722(13) | 6728(10) | 1175(9) | 89(5) |
| C(29) | 165(12) | 6849(9) | 1738(8) | 72(4) |

| | | | | |
|-------|----------|-----------|----------|---------|
| N(30) | 4038(8) | 5585(7) | 3653(6) | 55(3) |
| C(31) | 4047(9) | 4808(9) | 3302(7) | 48(3) |
| C(32) | 4904(10) | 4463(9) | 3528(8) | 63(4) |
| C(33) | 5775(11) | 4975(11) | 4108(9) | 86(5) |
| C(34) | 5772(12) | 5776(10) | 4439(8) | 76(5) |
| C(35) | 4863(12) | 6053(9) | 4182(8) | 58(4) |
| N(36) | 1506(8) | 7153(7) | 4434(5) | 47(3) |
| C(37) | 1620(9) | 7927(8) | 4875(7) | 46(3) |
| C(38) | 976(11) | 7871(9) | 5352(8) | 68(4) |
| C(39) | 234(12) | 7034(13) | 5355(9) | 96(5) |
| C(40) | 99(11) | 6236(10) | 4863(8) | 71(4) |
| C(41) | 727(11) | 6314(9) | 4414(7) | 60(4) |
| N(42) | 4111(7) | 8617(7) | 2803(6) | 48(3) |
| C(43) | 4499(10) | 9493(9) | 3176(7) | 43(3) |
| C(44) | 5228(14) | 10109(12) | 2990(8) | 78(6) |
| C(45) | 5596(14) | 9904(12) | 2466(12) | 107(7) |
| C(46) | 5249(15) | 8986(15) | 2047(9) | 99(6) |
| C(47) | 4471(11) | 8382(10) | 2227(8) | 65(4) |
| O(1) | 7462(18) | 1100(16) | 1467(13) | 182(9) |
| O(1A) | 8010(30) | 2620(20) | 1520(20) | 192(15) |

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for (7).

| | |
|--------------|------------|
| Pd(1)-N(7) | 2.022(9) |
| Pd(1)-N(14) | 2.026(10) |
| Pd(1)-N(1) | 2.029(10) |
| Pd(1)-Cl(2) | 2.280(3) |
| Pd(2)-S(7) | 2.289(3) |
| Pd(2)-S(6) | 2.293(3) |
| Pd(2)-Cl(3) | 2.318(3) |
| Pd(2)-Cl(4) | 2.328(3) |
| Pd(2)-Pd(3) | 3.1714(15) |
| Pd(3)-S(7) | 2.291(3) |
| Pd(3)-S(6) | 2.298(4) |
| Pd(3)-Cl(6) | 2.308(3) |
| Pd(3)-Cl(5) | 2.316(4) |
| Pd(4)-Cl(7) | 2.300(3) |
| Pd(4)-S(5) | 2.301(3) |
| Pd(4)-Cl(8) | 2.302(3) |
| Pd(4)-S(4) | 2.315(3) |
| Pd(4)-Pd(5) | 3.1497(13) |
| Pd(5)-S(4) | 2.294(3) |
| Pd(5)-S(5) | 2.303(3) |
| Pd(5)-Cl(10) | 2.311(3) |
| Pd(5)-Cl(9) | 2.321(3) |
| S(1)-C(2) | 1.769(12) |
| S(1)-C(8) | 1.777(12) |
| S(3)-C(13) | 1.758(12) |
| S(3)-C(6) | 1.786(12) |
| S(4)-C(37) | 1.737(12) |
| S(5)-C(43) | 1.733(12) |
| S(6)-C(25) | 1.760(12) |
| S(7)-C(31) | 1.807(13) |
| N(1)-C(6) | 1.306(12) |
| N(1)-C(2) | 1.411(14) |
| C(2)-N(3) | 1.301(14) |
| N(3)-C(4) | 1.333(15) |
| C(4)-N(19) | 1.313(15) |
| C(4)-N(5) | 1.397(15) |
| N(5)-C(6) | 1.264(13) |
| N(7)-C(12) | 1.335(13) |
| N(7)-C(8) | 1.345(13) |
| C(8)-C(9) | 1.407(15) |
| C(9)-C(10) | 1.350(17) |
| C(10)-C(11) | 1.326(16) |
| C(11)-C(12) | 1.350(15) |
| C(13)-N(14) | 1.301(13) |
| C(13)-C(18) | 1.404(15) |
| N(14)-C(15) | 1.375(14) |
| C(15)-C(16) | 1.346(16) |
| C(16)-C(17) | 1.369(17) |
| C(17)-C(18) | 1.388(15) |
| N(19)-C(20) | 1.387(16) |
| N(19)-C(22) | 1.438(15) |
| C(20)-C(21) | 1.390(18) |
| C(22)-C(23) | 1.508(17) |
| N(24)-C(25) | 1.335(13) |

| | |
|-------------|-----------|
| N(24)-C(29) | 1.341(14) |
| C(25)-C(26) | 1.405(15) |
| C(26)-C(27) | 1.389(16) |
| C(27)-C(28) | 1.364(16) |
| C(28)-C(29) | 1.353(16) |
| N(30)-C(31) | 1.301(13) |
| N(30)-C(35) | 1.303(14) |
| C(31)-C(32) | 1.375(14) |
| C(32)-C(33) | 1.404(16) |
| C(33)-C(34) | 1.312(16) |
| C(34)-C(35) | 1.387(16) |
| N(36)-C(37) | 1.330(12) |
| N(36)-C(41) | 1.379(14) |
| C(37)-C(38) | 1.378(15) |
| C(38)-C(39) | 1.360(16) |
| C(39)-C(40) | 1.407(17) |
| C(40)-C(41) | 1.316(15) |
| N(42)-C(43) | 1.345(13) |
| N(42)-C(47) | 1.350(14) |
| C(43)-C(44) | 1.269(16) |
| C(44)-C(45) | 1.26(2) |
| C(45)-C(46) | 1.433(19) |
| C(46)-C(47) | 1.300(17) |

| | |
|-------------------|------------|
| N(7)-Pd(1)-N(14) | 177.9(4) |
| N(7)-Pd(1)-N(1) | 90.4(4) |
| N(14)-Pd(1)-N(1) | 87.8(4) |
| N(7)-Pd(1)-Cl(2) | 89.9(3) |
| N(14)-Pd(1)-Cl(2) | 91.9(3) |
| N(1)-Pd(1)-Cl(2) | 178.9(3) |
| S(7)-Pd(2)-S(6) | 81.00(12) |
| S(7)-Pd(2)-Cl(3) | 173.52(13) |
| S(6)-Pd(2)-Cl(3) | 93.06(13) |
| S(7)-Pd(2)-Cl(4) | 94.50(12) |
| S(6)-Pd(2)-Cl(4) | 175.25(13) |
| Cl(3)-Pd(2)-Cl(4) | 91.51(12) |
| S(7)-Pd(2)-Pd(3) | 46.20(8) |
| S(6)-Pd(2)-Pd(3) | 46.37(9) |
| Cl(3)-Pd(2)-Pd(3) | 130.22(9) |
| Cl(4)-Pd(2)-Pd(3) | 129.07(9) |
| S(7)-Pd(3)-S(6) | 80.85(12) |
| S(7)-Pd(3)-Cl(6) | 174.46(13) |
| S(6)-Pd(3)-Cl(6) | 93.61(13) |
| S(7)-Pd(3)-Cl(5) | 93.43(12) |
| S(6)-Pd(3)-Cl(5) | 174.27(13) |
| Cl(6)-Pd(3)-Cl(5) | 92.11(13) |
| S(7)-Pd(3)-Pd(2) | 46.14(9) |
| S(6)-Pd(3)-Pd(2) | 46.24(8) |
| Cl(6)-Pd(3)-Pd(2) | 129.16(10) |
| Cl(5)-Pd(3)-Pd(2) | 129.12(10) |
| Cl(7)-Pd(4)-S(5) | 173.91(13) |
| Cl(7)-Pd(4)-Cl(8) | 90.46(13) |
| S(5)-Pd(4)-Cl(8) | 95.61(12) |
| Cl(7)-Pd(4)-S(4) | 92.97(12) |
| S(5)-Pd(4)-S(4) | 80.98(11) |
| Cl(8)-Pd(4)-S(4) | 175.57(13) |
| Cl(7)-Pd(4)-Pd(5) | 128.56(10) |
| S(5)-Pd(4)-Pd(5) | 46.87(8) |
| Cl(8)-Pd(4)-Pd(5) | 128.96(10) |
| S(4)-Pd(4)-Pd(5) | 46.62(8) |
| S(4)-Pd(5)-S(5) | 81.38(11) |

| | |
|--------------------|------------|
| S(4)-Pd(5)-Cl(10) | 92.88(12) |
| S(5)-Pd(5)-Cl(10) | 174.13(12) |
| S(4)-Pd(5)-Cl(9) | 172.89(12) |
| S(5)-Pd(5)-Cl(9) | 91.70(12) |
| Cl(10)-Pd(5)-Cl(9) | 94.07(12) |
| S(4)-Pd(5)-Pd(4) | 47.18(8) |
| S(5)-Pd(5)-Pd(4) | 46.81(8) |
| Cl(10)-Pd(5)-Pd(4) | 127.83(9) |
| Cl(9)-Pd(5)-Pd(4) | 128.01(9) |
| C(2)-S(1)-C(8) | 100.3(6) |
| C(13)-S(3)-C(6) | 97.8(5) |
| C(37)-S(4)-Pd(5) | 107.1(4) |
| C(37)-S(4)-Pd(4) | 102.6(4) |
| Pd(5)-S(4)-Pd(4) | 86.20(11) |
| C(43)-S(5)-Pd(4) | 108.9(5) |
| C(43)-S(5)-Pd(5) | 107.4(4) |
| Pd(4)-S(5)-Pd(5) | 86.32(10) |
| C(25)-S(6)-Pd(2) | 106.2(4) |
| C(25)-S(6)-Pd(3) | 107.3(4) |
| Pd(2)-S(6)-Pd(3) | 87.39(11) |
| C(31)-S(7)-Pd(2) | 108.1(4) |
| C(31)-S(7)-Pd(3) | 105.2(4) |
| Pd(2)-S(7)-Pd(3) | 87.66(11) |
| C(6)-N(1)-C(2) | 113.2(11) |
| C(6)-N(1)-Pd(1) | 125.9(9) |
| C(2)-N(1)-Pd(1) | 120.7(8) |
| N(3)-C(2)-N(1) | 124.2(11) |
| N(3)-C(2)-S(1) | 119.0(12) |
| N(1)-C(2)-S(1) | 116.9(11) |
| C(2)-N(3)-C(4) | 115.9(13) |
| N(19)-C(4)-N(3) | 117.3(15) |
| N(19)-C(4)-N(5) | 119.2(14) |
| N(3)-C(4)-N(5) | 123.3(13) |
| C(6)-N(5)-C(4) | 114.7(11) |
| N(5)-C(6)-N(1) | 128.6(12) |
| N(5)-C(6)-S(3) | 116.1(10) |
| N(1)-C(6)-S(3) | 115.2(10) |
| C(12)-N(7)-C(8) | 117.9(11) |
| C(12)-N(7)-Pd(1) | 122.2(9) |
| C(8)-N(7)-Pd(1) | 119.7(9) |
| N(7)-C(8)-C(9) | 119.8(12) |
| N(7)-C(8)-S(1) | 120.2(10) |
| C(9)-C(8)-S(1) | 120.0(11) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 120.3(14) |
| C(11)-C(10)-C(9) | 118.0(15) |
| C(10)-C(11)-C(12) | 121.7(14) |
| N(7)-C(12)-C(11) | 122.2(13) |
| N(14)-C(13)-C(18) | 121.7(12) |
| N(14)-C(13)-S(3) | 121.8(10) |
| C(18)-C(13)-S(3) | 116.5(10) |
| C(13)-N(14)-C(15) | 119.2(11) |
| C(13)-N(14)-Pd(1) | 120.3(9) |
| C(15)-N(14)-Pd(1) | 120.5(9) |
| C(16)-C(15)-N(14) | 121.3(13) |
| C(15)-C(16)-C(17) | 120.9(15) |
| C(16)-C(17)-C(18) | 117.9(14) |
| C(17)-C(18)-C(13) | 119.0(12) |
| C(4)-N(19)-C(20) | 119.1(13) |
| C(4)-N(19)-C(22) | 121.2(14) |
| C(20)-N(19)-C(22) | 119.6(13) |
| N(19)-C(20)-C(21) | 113.4(15) |

| | |
|-------------------|-----------|
| N(19)-C(22)-C(23) | 114.2(13) |
| C(25)-N(24)-C(29) | 120.9(11) |
| N(24)-C(25)-C(26) | 119.7(11) |
| N(24)-C(25)-S(6) | 121.2(10) |
| C(26)-C(25)-S(6) | 119.1(11) |
| C(27)-C(26)-C(25) | 118.3(12) |
| C(28)-C(27)-C(26) | 120.1(13) |
| C(29)-C(28)-C(27) | 119.2(13) |
| N(24)-C(29)-C(28) | 121.8(13) |
| C(31)-N(30)-C(35) | 119.7(12) |
| N(30)-C(31)-C(32) | 119.2(12) |
| N(30)-C(31)-S(7) | 120.4(10) |
| C(32)-C(31)-S(7) | 120.5(11) |
| C(31)-C(32)-C(33) | 119.8(12) |
| C(34)-C(33)-C(32) | 120.4(14) |
| C(33)-C(34)-C(35) | 115.4(14) |
| N(30)-C(35)-C(34) | 125.5(13) |
| C(37)-N(36)-C(41) | 121.8(10) |
| N(36)-C(37)-C(38) | 118.8(12) |
| N(36)-C(37)-S(4) | 121.4(10) |
| C(38)-C(37)-S(4) | 119.7(10) |
| C(39)-C(38)-C(37) | 119.5(13) |
| C(38)-C(39)-C(40) | 120.7(14) |
| C(41)-C(40)-C(39) | 118.2(14) |
| C(40)-C(41)-N(36) | 120.9(12) |
| C(43)-N(42)-C(47) | 121.4(11) |
| C(44)-C(43)-N(42) | 119.4(12) |
| C(44)-C(43)-S(5) | 119.0(12) |
| N(42)-C(43)-S(5) | 121.6(11) |
| C(45)-C(44)-C(43) | 120.6(17) |
| C(44)-C(45)-C(46) | 124.0(19) |
| C(47)-C(46)-C(45) | 114.1(15) |
| C(46)-C(47)-N(42) | 120.3(14) |

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for (7). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U11 | U22 | U33 | U23 | U13 | U12 |
|--------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|
| Pd(1) | 63(1) | 44(1) | 34(1) | 4(1) | 10(1) | 22(1) |
| Pd(2) | 44(1) | 39(1) | 56(1) | 5(1) | 5(1) | 9(1) |
| Pd(3) | 57(1) | 45(1) | 50(1) | -2(1) | 8(1) | 13(1) |
| Pd(4) | 45(1) | 40(1) | 49(1) | 5(1) | 7(1) | 17(1) |
| Pd(5) | 38(1) | 42(1) | 38(1) | 1(1) | 8(1) | 9(1) |
| Cl(1) | 49(2) | 42(2) | 47(2) | -3(2) | 7(2) | 11(2) |
| Cl(2) | 86(3) | 56(2) | 56(2) | 14(2) | 24(2) | 17(2) |
| Cl(3) | 52(2) | 76(3) | 84(3) | 3(2) | 15(2) | 17(2) |
| Cl(4) | 59(2) | 70(2) | 60(2) | 22(2) | 12(2) | 12(2) |
| Cl(5) | 64(3) | 74(3) | 91(3) | 8(2) | 28(2) | 9(2) |
| Cl(6) | 90(3) | 74(3) | 56(2) | 15(2) | -1(2) | 12(2) |
| Cl(7) | 42(2) | 91(3) | 94(3) | 13(2) | 14(2) | 20(2) |
| Cl(8) | 81(3) | 60(2) | 54(2) | 15(2) | 3(2) | 20(2) |
| Cl(9) | 41(2) | 71(2) | 61(2) | 4(2) | 15(2) | 19(2) |
| Cl(10) | 59(2) | 78(2) | 67(2) | 32(2) | 17(2) | 28(2) |
| S(1) | 78(3) | 48(2) | 60(2) | -6(2) | 29(2) | 9(2) |
| S(3) | 103(3) | 46(2) | 44(2) | -1(2) | -4(2) | 31(2) |
| S(4) | 49(2) | 43(2) | 51(2) | -1(2) | 21(2) | 8(2) |
| S(5) | 42(2) | 36(2) | 56(2) | 2(2) | 12(2) | 1(2) |
| S(6) | 63(2) | 40(2) | 53(2) | -9(2) | 1(2) | 13(2) |
| S(7) | 54(2) | 41(2) | 62(2) | -1(2) | 9(2) | 16(2) |
| N(1) | 67(8) | 24(6) | 40(7) | -4(5) | 3(6) | 17(6) |
| C(2) | 50(9) | 44(9) | 59(10) | -10(8) | -3(8) | 18(8) |
| N(3) | 64(8) | 56(8) | 63(8) | 31(7) | 28(7) | 20(7) |
| C(4) | 47(10) | 45(10) | 89(13) | 24(10) | 21(9) | 19(8) |
| N(5) | 43(7) | 61(8) | 46(7) | 12(6) | 13(6) | 12(6) |
| C(6) | 56(9) | 33(8) | 34(8) | 8(7) | 5(7) | 14(7) |
| N(7) | 58(8) | 50(7) | 39(7) | -2(5) | 19(6) | 13(6) |
| C(8) | 76(11) | 44(8) | 37(8) | 4(7) | 17(8) | 33(8) |
| C(9) | 87(12) | 34(8) | 42(9) | 5(7) | -19(9) | -5(9) |
| C(10) | 77(13) | 61(10) | 63(12) | 5(9) | -11(10) | 9(10) |
| C(11) | 28(8) | 56(9) | 72(11) | 4(9) | -14(8) | 5(7) |
| C(12) | 62(10) | 49(9) | 62(10) | 4(7) | 27(9) | 21(8) |
| C(13) | 75(11) | 50(9) | 21(7) | -1(7) | 11(7) | 13(8) |
| N(14) | 69(8) | 45(7) | 56(7) | 11(6) | 10(6) | 24(7) |
| C(15) | 84(12) | 44(9) | 72(11) | -3(9) | 21(9) | 22(9) |
| C(16) | 94(14) | 109(15) | 50(11) | 18(11) | 12(10) | 41(12) |
| C(17) | 79(12) | 85(12) | 61(11) | 9(10) | -5(9) | 22(11) |
| C(18) | 80(11) | 38(8) | 52(9) | 5(7) | 3(8) | 9(8) |
| N(19) | 50(8) | 55(9) | 83(10) | 3(8) | 32(7) | 4(7) |
| C(20) | 64(12) | 103(14) | 106(15) | 38(13) | 53(11) | 6(10) |
| C(21) | 240(20) | 180(20) | 80(14) | 3(14) | 95(16) | 116(19) |
| C(22) | 78(12) | 87(13) | 106(13) | 21(11) | 44(10) | 6(11) |
| C(23) | 94(14) | 51(11) | 310(30) | 23(15) | 40(16) | 12(11) |
| N(24) | 51(7) | 29(6) | 59(8) | 0(6) | -4(6) | 6(6) |
| C(25) | 52(9) | 48(9) | 48(9) | 15(7) | -6(7) | 12(8) |
| C(26) | 115(14) | 51(10) | 44(9) | -13(8) | -8(9) | 3(10) |
| C(27) | 91(13) | 102(13) | 77(12) | 26(11) | -8(9) | 70(12) |
| C(28) | 126(15) | 51(10) | 87(13) | -9(9) | -6(11) | 54(11) |
| C(29) | 77(12) | 48(10) | 72(11) | 8(8) | -6(9) | 7(9) |

| | | | | | | |
|-------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|
| N(30) | 63(8) | 39(7) | 53(8) | -2(6) | 6(6) | 9(6) |
| C(31) | 32(8) | 51(9) | 68(10) | 27(8) | 20(7) | 17(7) |
| C(32) | 52(10) | 45(9) | 94(12) | -5(8) | 19(9) | 16(8) |
| C(33) | 43(10) | 72(12) | 120(15) | 8(11) | -20(10) | 16(9) |
| C(34) | 67(12) | 52(10) | 97(13) | 11(10) | 11(10) | 7(10) |
| C(35) | 78(11) | 36(8) | 60(10) | -1(8) | 21(9) | 15(9) |
| N(36) | 63(8) | 33(6) | 49(7) | -6(6) | 23(6) | 12(6) |
| C(37) | 47(9) | 50(9) | 43(8) | -3(7) | 10(7) | 19(7) |
| C(38) | 66(11) | 39(9) | 94(12) | -2(8) | 39(9) | -12(8) |
| C(39) | 103(14) | 114(15) | 96(14) | 33(12) | 72(11) | 28(12) |
| C(40) | 83(12) | 54(10) | 89(12) | -3(9) | 45(10) | 22(9) |
| C(41) | 80(11) | 53(10) | 62(10) | -10(8) | 35(9) | 31(9) |
| N(42) | 42(7) | 64(8) | 43(7) | 6(6) | 12(6) | 20(6) |
| C(43) | 49(9) | 42(9) | 40(8) | -2(7) | 23(7) | 7(7) |
| C(44) | 122(16) | 82(13) | 51(11) | 4(9) | 57(10) | 32(12) |
| C(45) | 117(16) | 59(13) | 126(19) | 44(13) | 16(14) | 7(12) |
| C(46) | 122(17) | 148(18) | 79(13) | 52(13) | 85(12) | 66(15) |
| C(47) | 74(11) | 67(10) | 56(10) | -7(8) | 21(9) | 20(9) |

-

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for (7).

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| H(9) | 12347 | 2059 | 4130 | 78 |
| H(10) | 14000 | 2142 | 4013 | 89 |
| H(11) | 14198 | 1851 | 2857 | 70 |
| H(12) | 12826 | 1551 | 1826 | 66 |
| H(15) | 9271 | 2268 | 229 | 79 |
| H(16) | 7809 | 1865 | -746 | 100 |
| H(17) | 6812 | 292 | -1056 | 95 |
| H(18) | 7436 | -880 | -405 | 73 |
| H(20A) | 7076 | -1222 | 3880 | 106 |
| H(20B) | 7830 | -231 | 3797 | 106 |
| H(21A) | 8558 | -1687 | 4381 | 218 |
| H(21B) | 8371 | -899 | 4875 | 218 |
| H(21C) | 9208 | -616 | 4409 | 218 |
| H(22A) | 7078 | -2252 | 2272 | 108 |
| H(22B) | 6529 | -2345 | 2930 | 108 |
| H(23A) | 8351 | -2895 | 2954 | 235 |
| H(23B) | 7236 | -3596 | 2907 | 235 |
| H(23C) | 7870 | -2932 | 3646 | 235 |
| H(26) | -821 | 4656 | 475 | 96 |
| H(27) | -1730 | 5805 | 330 | 104 |
| H(28) | -1063 | 7202 | 1107 | 106 |
| H(29) | 419 | 7406 | 2063 | 87 |
| H(32) | 4907 | 3893 | 3298 | 76 |
| H(33) | 6357 | 4744 | 4258 | 104 |
| H(34) | 6341 | 6134 | 4820 | 92 |
| H(35) | 4841 | 6620 | 4405 | 70 |
| H(38) | 1047 | 8401 | 5669 | 82 |
| H(39) | -189 | 6989 | 5686 | 115 |
| H(40) | -420 | 5668 | 4854 | 85 |
| H(41) | 645 | 5798 | 4079 | 72 |
| H(44) | 5493 | 10717 | 3243 | 94 |
| H(45) | 6124 | 10377 | 2343 | 129 |
| H(46) | 5553 | 8836 | 1679 | 119 |
| H(47) | 4162 | 7786 | 1958 | 78 |

REFERENCIAS

Referencias

- 1.- G. B. Seifer, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 28 (2002) 301.
- 2.- S. Ray, F. R. Smith, J. N. Bridson, Q. Hong, V. Richardson, S. K. Mandal, *Inorg. Chim. Acta* 227 (1994) 175.
- 3.- Morrison & Boyd, *Química Orgánica*, Ed. Pearson Education, 5ª ed, (1999) México, Capítulos 1, 29.
- 4.- J. E. Huheey, E. Keiter, *Química Inorgánica*, Ed. Harla, 4ª ed, (1997) México, Capítulo 15.
- 5.- C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* (1976) 1020.
- 6.- D. Morales-Morales. *Rev. Soc. Quím, Méx.* 48 (2004) 278.
- 7.- E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree. *Chem. Commun.* (2001) 201.
- 8.- C. Herrera-Alvaréz, V. Gómez-Benitez, R. Redón, J. J. García, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Morales-Morales, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 2464.
- 9.- W. Herrmann, V. Bohm, *J. Chem. Educ.* 1 (2000) 77.
- 10.- Ch. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallics. A Concise Introduction*, Ed. VCH, 2ª ed, (1992). Cap 17.
- 11.- W. Cabri, I. Candiani. *Acc. Chem. Res.* 28 (1995) 2.
- 12.- A. de Meijere, F. E. Meyer. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2379.
- 13.- I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *Chem Rev.* 100 (2000) 3009.
- 14.- M. R. Buchmeiser, T. Schareina, R. Kempe, W. Klaus, *J. Organomet. Chem.* 634 (2001) 39.
- 15.- A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 147.
- 16.- C. Nájera, J. G. Molto, S. Karlström, L. Falvello. *Org. Lett.* 5 (2003) 1451.
- 17.- C-J. Wang, Y-Y. Wang, H-R. Ma, H. Wang, Q-Z Shi, S-M Peng, *Polyhedron* 25 (2006) 195.
- 18.- C. Pretsch. *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Springer – Verlag, (1989).

19.-L. G. Wade. *Química Orgánica*, Ed. Pearson Education, 5^a ed, **(2004)**, México, 217.

20.-L. J. Farrugia, ORTEP-3 for Windows: *J. Appl. Crystallogr.* 30 **(1997)** 565.