



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETÁLICOS DE
RODIO, IRIDIO, PALADIO Y PLATINO CON LIGANTES *NDN*
DONADORES ($D = O, S$): SÍNTESIS, REACTIVIDAD Y ANÁLISIS
ESTRUCTURAL DE INTERACCIONES NO-COVALENTES.**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

DOCTOR EN QUÍMICA

P R E S E N T A

Q. UVALDO HERNÁNDEZ BALDERAS

DIRECTOR:

DRA. NOEMÍ ANDRADE LÓPEZ

CO-DIRECTOR:

DR. JOSÉ GUADALUPE ALVARADO RODRÍGUEZ

MINERAL DE LA REFORMA, HGO., FEBRERO DE 2015



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DIRECCIÓN

M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante de Doctorado en Química, **Uvaldo Hernández Balderas**, quien presenta el trabajo **"Compuestos de Coordinación y Organometálicos de Rodio, Iridio, Paladio y Platino con ligantes NDN donadores (D=O, S): Síntesis, Reactividad y Análisis Estructural de Interacciones No-Covalentes"**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez (AAQ)

SECRETARIO: Dr. Rafael Moreno Esparza (UNAM)

VOCAL: Dra. Noemí Andrade López (AAQ)

SUPLENTE: Dra. Verónica Salazar Pereda (AAQ)

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hgo., a 06 de enero de 2015

Dr. Orlando Avila Rozas
Director del ICB
avilap@uaeh.edu.mx



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.
Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231





QUÍMICA

UAEH

Agradecimientos

A mis padres Jesús e Isabel quienes siempre me han apoyado incondicionalmente y a quienes admiro por el gran ejemplo que me han sabido dar. Agradezco sus consejos y su guía pues en gran medida me han llevado a tomar las mejores decisiones y la mejor actitud posible ante los problemas y retos. Gracias por ser mis padres, consejeros y amigos.

Agradezco también a mis hermanas y hermanos: Guadalupe, Rosa, Rosalia, Alicia, Angélica, Jesús, Gerardo y Abraham de los que he recibido apoyo constante sin el cual los retos quizá habrían sido demasiado grandes. Gracias por su apoyo, comprensión y cariño.

Gracias a mis sobrinos, los latosos: Ariadna, Yoana, Carlos, Enrique, Nayeli, Karla, Ángel, Julia, Miranda, José, Jazmín y el más reciente integrante de la familia que aún es demasiado pequeño para tener un nombre oficial. Gracias por su cariño.

A mis asesores, la doctora Noemí y el doctor José Guadalupe de quienes he intentado aprender tanto como he podido y a quienes agradezco antes que todo, la oportunidad que me brindaron de ser su estudiante y de echar a perder, a gusto y discreción mía, sus reactivos. Les agradezco sus enseñanzas, pero sobre todo la paciencia con la que me han corregido y guiado para lograr, lo mejor posible, los objetivos y metas trazados. Gracias por sus consejos y apoyo durante casi ocho años.

Agradezco a los integrantes de mi comité tutorial (Dra. Noemí Andrade, Dra. Verónica Salazar, Dr. Rafael Moreno y Dr. J. Guadalupe Alvarado) por sus valiosas aportaciones a este trabajo y a mi formación.

Gracias a mis amigos y compañeros de laboratorio a quienes les debo muchas de las cosas aprendidas y excelentes momentos de convivencia.

También quiero agradecer a esa persona que me ha brindado su cariño, paciencia y excelentes momentos. Te debo, entre otras cosas, el haber cambiado para bien mucho en mi manera de vivir y de ver la vida. Gracias por las sonrisas y por estar ahí siempre que te he necesitado.

Por último, quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas (profesores y demás conocidos) que voluntaria o involuntariamente han contribuido a mi formación profesional.

Esta tesis se llevó a cabo en el Laboratorio 8 del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Fue dirigida por los Dres. Noemí Andrade López y José Guadalupe Alvarado Rodríguez y desarrollada con una beca-crédito, otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-239376).

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se generaron las siguientes publicaciones:

1. *Hydrogen Bond Networks in Five- and Eight-membered Palladium and Platinum Complexes derived from bis(2-aminophenyl)ether and bis(2-aminophenyl)thioether ligands.* Uvaldo Hernández-Balderas, Noemí Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez, Rafael Moreno-Esparza, Margarita Paneque. Enviado a Polyhedron
2. *Synthesis of Rh^{III} complexes containing diamino ligands of type [D(NH₂-C₆H₄)₂] and [D(CH₃CH₂NHCH₂-C₆H₄)₂] (D = O, S).* U. Hernández-Balderas, N. Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez, V. Salazar-Pereda. Enviado a Journal of Coordination Chemistry.

Esta tesis dio lugar a varias participaciones en congresos:

1. "Estudio experimental y teórico de las interacciones intermoleculares en el complejo $[Pd\{HOCH(C_5H_4N)_2\}](BF_4)_2$ ". U. Hernández-Balderas, J. Cruz-Borbolla, J.G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López. Encuentro de Química Inorgánica. 29 de junio al 2 de julio de 2011. Universidad de Guadalajara.
2. "Síntesis y caracterización de complejos de Rh(III) y Pd(II) derivados de ligantes calcogenados". Uvaldo Hernández-Balderas, Noemí Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez, Verónica Salazar-Pereda. Cátedra Nacional de Química, CUMex Dr. Mario Molina. 9 al 11 de mayo de 2012. UAEH, Mineral de la Reforma.
3. "Synthesis of rhodium and iridium complexes with tridentate diamine ligands containing bridging oxygen or sulfur atoms". VI International School Organometallic Chemistry *Marcial Moreno Mañas*. Hernández-Balderas Uvaldo, Paneque Margarita, Alvarado-Rodríguez José Guadalupe, Andrade-López Noemí, Alicante, España, 3-5 junio 2013.

Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se describe la síntesis y evaluación del comportamiento coordinante de compuestos nitrogenados del tipo $D\{C_6H_4(CH_2)_nNHR\}_2$ ($D = O, S$; $n = 0, 1$; $R = H, Et$) (**1–4**) hacia metales del grupo del platino como son Rh, Ir, Pd y Pt, figura 1.

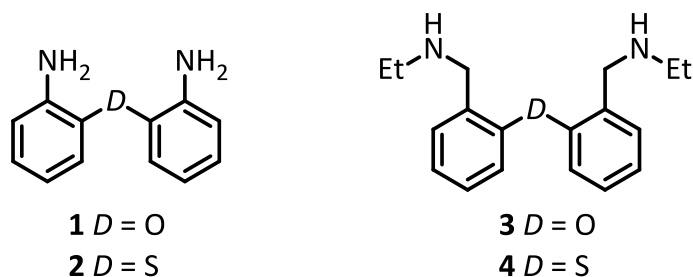
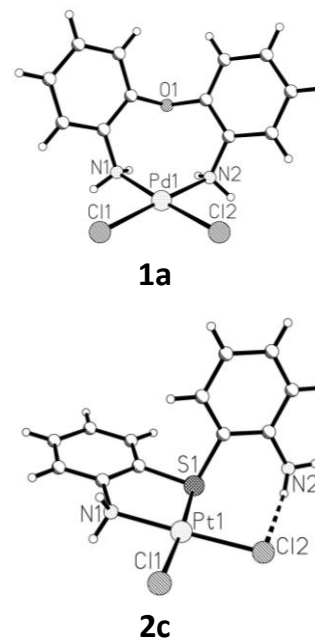
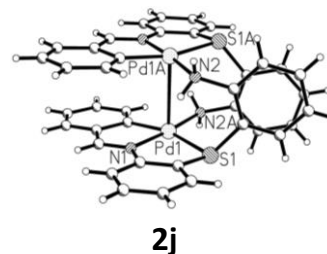


Figura 1. Estructuras de los ligantes *NDN* donadores **1–4**.

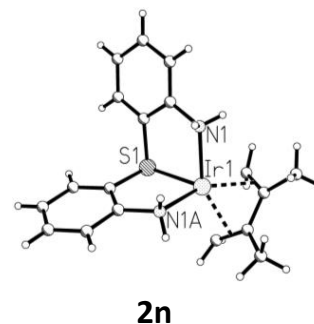
En el capítulo uno se reporta la síntesis y evaluación del comportamiento coordinante de los compuestos **1** y **2** hacia Pd y Pt. En este estudio se describe la formación y caracterización de los *cis*-diclorocomplejos de Pd^{II} y Pt^{II} en los que se forman anillos quelato de ocho miembros, que presentan un modo de coordinación *N,N*-bidentado (**1a**, **1b**, **2a** y **2e**). También se describe la obtención de los *cis*-diclorocomplejos de Pd^{II} y Pt^{II} (**2b** y **2c**) que contienen en su estructura un anillo quelato de cinco miembros y exhiben una coordinación *N,S*-bidentada. Asimismo, se describe también la síntesis y caracterización de los complejos de Pd^{IV} y Pt^{IV} conteniendo dos anillos quelato de cinco miembros, en donde el modo de coordinación del ligante **2** es *N,S,N*-tridentado (**2d**, **2f** y **2g**).



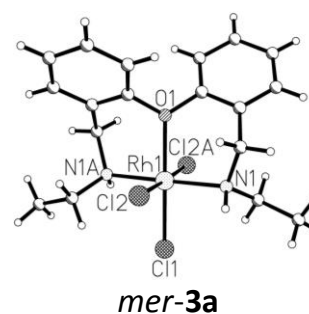
En el capítulo dos se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido de los complejos iónicos de Pd^{II} (**2h**) y Pt^{II} (**2i**), los que fueron posteriormente utilizados como horma en reacciones de condensación con algunos derivados carbonílicos para la obtención de los complejos iónicos mono- y bimetálicos **2i-2k**. Por otro lado, en este capítulo se reporta la activación de enlaces CH en los complejos **2j** y **2k**. Es interesante mencionar que para **2h** fue establecido que el modo de coordinación es diferente en solución (*N,N*-bidentado) y en estado sólido (*N,S*-bidentado). Asimismo, se determinó el predominio en estado sólido de interacciones intermoleculares y por enlace de hidrógeno.



En el capítulo tres se describe la síntesis y caracterización de complejos iónicos organometálicos de Ir^I e Ir^{III}; estos compuesto son derivados de los ligantes **1** y **2**. El átomo de iridio mostró arreglos geométricos basados en la pentacoordinación. La evaluación de la reactividad de **2n** con moléculas pequeñas como CO y dihidrógeno es descrita.



Por último, en el capítulo cuatro se reporta la síntesis y caracterización de los compuestos de Rh^{III} y de un complejo de Ir^{III} derivados de los compuestos **1-4**. En estos compuestos se estableció la formación de anillos quelato de cinco, seis y ocho miembros, en donde los modos de coordinación de los ligantes libres fueron *N,N*- y *N,S*-bidentado y, *N,O,N*- y *N,S,N*-tridentado. La existencia en estado sólido de interacciones intermoleculares y de enlace por puente de hidrógeno fue establecida.



Abstract

In this doctoral dissertation the synthesis and coordinative behavior of nitrogenate compounds of type $D\{C_6H_4(CH_2)_nNHR\}_2$ ($D = O, S$; $n = 0, 1$; $R = H, Et$) (**1–4**) toward some metals of the platinum group such as Rh, Ir, Pd and Pt is described, figure 1.

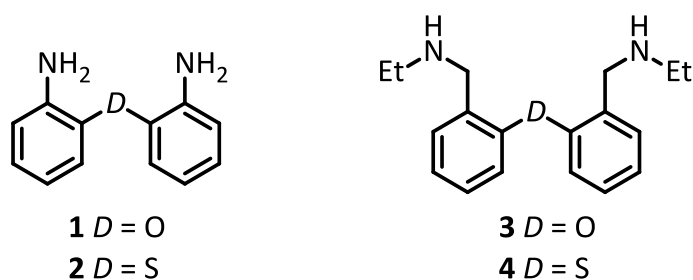
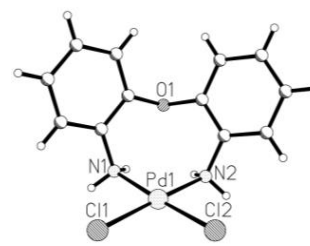
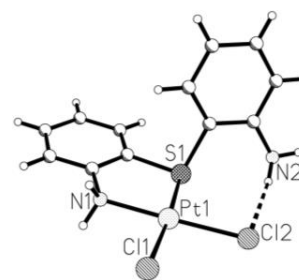


Figure 1. Structure of the ligands N,D,N donors **1–4**.

In the first chapter, the synthesis and evaluation of coordinating capacity of the compounds **1** and **2** toward Pd and Pt, is reported. The formation and characterization of *cis*-dichloro complexes of Pd^{II} and Pt^{II} containing eight-membered chelate rings with the N,N -bidentate coordinative mode of **1** and **2** (**1a**, **1b**, **2a**, and **2e**), is described. The synthesis of the *cis*-dichloro complexes of Pd^{II} and Pt^{II} (**2b** and **2c**) containing a five-membered chelate ring with the N,S -bidentate coordination mode of **2** is also reported. Moreover, the formation and characterization of the Pd^{IV} and Pt^{IV} complexes containing two five-membered chelate rings, where the N,S,N -tridentate coordination mode of **2** (**2d**, **2f**, and **2g** complexes) is established.

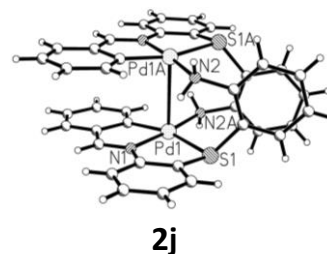


1a

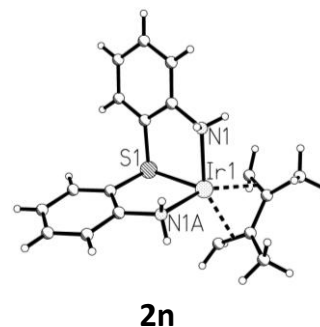


2c

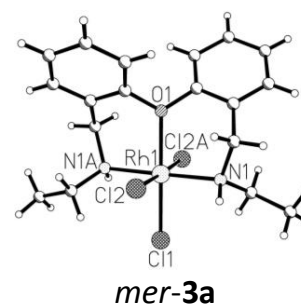
In the second chapter, the preparation and structural characterization of the ionic complexes of Pd^{II} (**2h**) and Pt^{II} (**2i**) in solution and solid state, is reported. Condensation reactions between some carbonyl compounds and the **2h** and **2i** nitrogenate complexes were studied, to evaluate the template effect of **2h** and **2i** in the synthesis of the mono- and bimetallic ionic complexes **2i-2k**. In this study, the CH bond activation in **2j** and **2k** was determined. It is noteworthy that the solution and solid state studies displayed two different coordination modes for **2h**; the *N,N*-bidentate mode was observed in solution whereas the *N,S*-bidentate mode was observed in solid state. The predominance of hydrogen-bond and intermolecular interactions in solid state was also determined.



In the third chapter the preparation and structural study of the ionic organometallic complexes of Ir^I and Ir^{III} from ligands **1** and **2** is reported. The Ir atom displayed either square pyramidal or trigonal bipyramidal geometries. The reactivity evaluation of the iridium complex **2n** with small molecules such as CO and H₂ is described.



Finally, in the fourth chapter the formation and the structure of Rh^{III} and Ir^{III} complexes of **1-4**, is described. Five-, six-, and eight-membered chelate rings with the *N,N*- and *N,S*-bidentate, *N,O,N*- and *N,S,N*-tridentate coordination modes of the free ligands **1-4** were obtained. In solid state, the hydrogen-bond and intermolecular interactions were determined.



Glosario

$\sum r_{cov}$	Suma de los radios covalentes
$\sum r_{vW}$	Suma de los radios de van der Waals
Å	Angstrom
c	Cuádruple
COSY	Correlation spectroscopy (por sus siglas en inglés)
d	Doble
δ	Desplazamiento químico
dd	Doble de dobles
ddd	Doble de dobles de dobles
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
dt	Doble de triples
GOF	Bondad de Ajuste, por sus siglas en inglés (Goodness of Fit)
HSQC	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
HETCOR	Heteronuclear Correlated spectroscopy (por sus siglas en inglés)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence (por sus siglas en inglés)
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Múltiple
mmol	Milimol
Noesy	Nuclear Overhauser effect spectroscopy (por sus siglas en inglés)
ν	Vibración de tensión
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (por sus siglan en inglés)
p. desc.	Punto de descomposición
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono desacoplado a protón
s	Simple
t a	Temperatura ambiente
t	Triple
TMS	Tetrametilsilano

Índice

Introducción

Diseño de ligantes e importancia de los compuestos de los metales del grupo del platino 1

Capítulo 1. Síntesis y evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes bis-(2-aminofenil)éter (**1**) y bis-(2-aminofenil)tioéter (**2**) hacia Pd y Pt

1.1 Antecedentes	6
1.1.1 Complejos metálicos derivados de análogos de bis-(2-aminofenil)éter (1)	6
1.1.2 Complejos metálicos de análogos de bis-(2-aminofenil)tioéter (2)	10
1.2 Objetivos.....	12
1.2.1 General.....	12
1.2.2 Específicos	12
1.3 Resultados y discusión	13
1.3.1 Síntesis de los ligantes 1 y 2	13
1.3.2 Evaluación del comportamiento coordinante de 1 y 2 hacia Pd y Pt.....	15
1.3.3 Espectroscopía vibracional de infrarrojo para los compuestos 1 , 2 , 1a , 1b , 2a–2g	17
1.3.4 Espectroscopía vibracional Raman de los compuestos 1 , 2 , 1a , 1b , 2a y 2b	18
1.3.5 Espectroscopía de RMN de los compuestos 1–1b , 2–2d , 2f y 2g	19
1.3.5.1 Espectroscopía de RMN de ¹ H de los compuestos 1-1b , 2-2d , 2f y 2g ...	19
1.3.5.2 Espectroscopía de ¹³ C{ ¹ H} de los compuestos 1–1b , 2–2d , 2f y 2g	28
1.3.6. Difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 1a , 1b , 2a–2c , 2e–2g	33
1.3.6.1. Estructura molecular de los compuestos 1a , 1b y 2a	33
1.3.6.2 Estructura cristalina de 1a	35
1.3.6.3 Estructura cristalina de 1b	36
1.3.6.4 Estructura cristalina de 2a	38
1.3.6.5. Estructura molecular de los compuestos 2b y 2c	40
1.3.6.6 Estructura cristalina de 2b	41
1.3.6.7 Estructura cristalina de 2c	43
1.3.6.8 Estructura molecular de 2e	44

1.3.6.9 Estructura cristalina de 2e	45
1.3.6.10 Estructura molecular de 2f y 2g	46
1.3.6.11 Estructura cristalina de 2f	48
1.3.6.12 Estructura cristalina de 2g	49
1.4 Conclusiones	52
1.5 Procedimiento experimental	53
1.5.1 Síntesis de 1	53
1.5.2 Síntesis de 1a	54
1.5.3 Síntesis del complejo 1b	54
1.5.4 Síntesis de 2	54
1.5.5 Síntesis de 2a y 2b	55
1.5.6 Síntesis de 2c	55
1.5.7 Síntesis de 2d y 2e	56
1.5.8 Síntesis de 2f	56
1.5.9 Síntesis de 2g	56

Capítulo 2. Síntesis y reactividad de complejos de Pd^{II} y Pt^{II} del tipo [M((C₆H₄NH₂)₂S)₂][BF₄]₂ hacia derivados carbonílicos

2.1 Antecedentes	60
2.2 Objetivos.....	63
2.2.1 General.....	63
2.2.2 Específicos	63
2.3 Resultados y discusión	64
2.3.1 Síntesis de 2h y 2l	64
2.3.2 Espectroscopía vibracional de los compuestos 2h y 2l	64
2.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹ H, ¹¹ B{ ¹ H} y ¹⁹ F{ ¹ H} de los compuestos 2h y 2l	65
2.3.4 Evaluación de la reactividad de 2h y 2l hacia aldehídos y cetonas	67
2.3.5 Espectroscopía vibracional de infrarrojo de los compuestos 2h-2m	70
2.3.6 Espectroscopía vibracional Raman de los compuestos 2h-2m	71
2.3.7 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹ H, ¹¹ B{ ¹ H} y ¹⁹ F{ ¹ H} de los compuestos 2i-2k y 2m	71
2.3.8 Difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 2h-2m	76
2.3.8.1 Estructura molecular de los compuestos 2h y 2l	76

2.3.8.2 Estructura cristalina de 2h	78
2.3.8.3 Estructura molecular de los compuestos 2i y 2m	79
2.3.8.4 Estructura cristalina de 2i	81
2.3.8.5 Estructura molecular de los compuestos 2j y 2k	82
2.3.8.6 Estructura cristalina de 2j	85
2.3.8.7 Estructura cristalina de 2k	87
2.4 Conclusiones.....	90
2.5 Procedimiento experimental.....	91
2.5.1 Síntesis de 2h	91
2.5.2 Síntesis de 2i	92
2.5.3 Síntesis de 2j	92
2.5.4 Síntesis de 2k	92
2.5.5 Síntesis de 2l	93
2.5.6 Síntesis de 2m	93

Capítulo 3. Síntesis y evaluación de la reactividad del complejo [Ir{(C₆H₄NH₂)₂S}{2,3-(CH₃)₂C₄H₄}] [PF₆] hacia H₂ y bases de Lewis

3.1 Antecedentes.....	96
3.2 Objetivos.....	98
3.2.1 General.....	98
3.2.2 Específicos.....	98
3.3 Resultados y discusión.....	99
3.3.1 Síntesis de los compuestos 1c y 2n	99
3.3.2. Espectroscopía de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de 1c y de 2n	100
3.3.3 Evaluación de la reactividad de 2n con anisaldehído, trifenilsilano, trietilsilano, tetrahidrotiofeno y acetonitrilo.....	105
3.3.4 Evaluación de la reactividad de 2n con monóxido de carbono, trifenilfosfina, piridina y dihidrógeno.....	105
3.3.4.1. Espectroscopía de RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de los compuestos 2ñ y 2o ...	107
3.3.4.2 Espectroscopía de ¹ H y de ¹³ C{ ¹ H} de 2p	111
3.3.4.3 Espectroscopía de ¹ H y de ¹³ C{ ¹ H} de 2q	115
3.3.5 Difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 1c , 2n , 2p y 2q -endo.....	123
3.3.5.1 Estructura molecular del compuesto 1c	123

3.3.5.2. Estructura cristalina del compuesto 1c	125
3.3.5.3 Estructura molecular del compuesto 2n	127
3.3.5.4 Estructura cristalina del compuesto 2n	128
3.3.5.5 Estructura molecular del compuesto 2p	129
3.3.5.6 Estructura cristalina del compuesto 2p	131
3.3.5.7 Estructura molecular del compuesto 2q -endo	133
3.3.5.8 Estructura cristalina del compuesto 2q -endo.....	135
3.4 Conclusiones	138
3.5 Procedimiento experimental	139
3.5.1 Síntesis de 1c	139
3.5.2 Síntesis de 2n	140
3.5.3 Síntesis de 2ñ	140
3.5.4 Síntesis de 2o	141
3.5.5 Síntesis de 2p	141
3.5.6 Síntesis de 2q	141

Capítulo 4. Evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes bis-(2-aminofenil)éter, bis-(2-aminofenil)tioéter, bis-{2-(2-azabutil)fenil}éter y bis-{2-(2-azabutil)fenil}tioéter hacia Rh^{III}

4.1 Antecedentes	144
4.2 Objetivos.....	152
4.2.1 General.....	152
4.2.2 Específicos	152
4.3 Resultados y discusión	153
4.3.1 Síntesis de los ligantes bis-{2-(2-azabutil)fenil}éter (3) y bis-{2-(2-azabutil)fenil}tioéter (4)	153
4.3.2 Evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes 1-4 hacia Rh ^{III} e Ir ^{III}	154
4.3.3 Espectroscopía vibracional de infrarrojo	156
4.3.4 Espectroscopía vibracional Raman	157
4.3.5 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de los compuestos 1-4 , 1d , 1e , 2r , 2s , fac- 3a , mer- 3a , mer- 4a y 4b	158
4.3.5.1 Espectroscopía de ¹ H de 1-4 , 2r , 2s , 3a (fac y mer), mer- 4a y 4b	159
4.3.5.2 Espectroscopía de ¹³ C{ ¹ H} de los compuestos 1-4 , 1e , 2r , 2s , 3a (fac y mer), mer- 4a y 4b	169

4.3.6 Difraccion de rayos X de monocristal de 3 , 4 , 1e , 2r , 2s , mer- 3a , mer- 4a y 4b	173
4.3.6.1 Estructura molecular de 1e	173
4.3.6.2 Estructura cristalina de 1e	175
4.3.6.3 Estructura molecular de 2r y 2s	176
4.3.6.4 Estructura cristalina de 2r	178
4.3.6.5 Estructura cristalina de 2s	179
4.3.6.6 Estructura molecular de 3 [HCl] y 4 [HCl]	181
4.3.6.8 Estructura cristalina de 3 [HCl]	182
4.3.6.9 Estructura cristalina de 4 [HCl]	183
4.3.6.10 Estructura molecular de mer- 3a y mer- 4a	184
4.3.6.11 Estructura cristalina de mer- 3a	186
4.3.6.12 Estructura cristalina de mer- 4a	186
4.3.6.10 Estructura molecular de 4b	187
4.3.6.12 Estructura cristalina de 4b	189
4.4 Conclusiones	192
4.5 Procedimiento experimental	193
4.5.1 Síntesis del 3	193
4.5.2 Síntesis del 4	194
4.5.3 Síntesis de 1d	195
4.5.4 Síntesis de 1e	195
4.5.5. Síntesis de 2r	195
4.5.6. Síntesis de 2s	196
4.5.7 Síntesis de la mezcla 3a fac y mer	196
4.5.8 Síntesis de mer- 4a y 4b	196

Introducción

Diseño de ligantes e importancia de los compuestos de los metales del grupo del platino

La síntesis dirigida hacia el diseño de ligantes que contienen características estructurales específicas electrónicas y/o estéricas, está adquiriendo cada vez más importancia debido a que las propiedades de los compuestos de metales de transición derivados de ligantes conteniendo este tipo de características pueden ser modificadas influyendo en la reactividad del centro metálico.^{1,2} Así, es posible cambiar la reactividad y/o velocidad de las reacciones de estos complejos mediante la modificación de algunas características del ligante, tales como:

La naturaleza y el número de átomos donadores que pueden conferir una estabilidad relativa al compuesto por tratarse de ligantes mono-, bi- o, en general, polidentados.³ Así, además de unirse al centro metálico de manera más efectiva, de acuerdo a las capacidades donadoras y/o π ceptoras de los átomos donadores, también puede influir en la geometría adoptada por el complejo o modificar la reactividad del mismo al cambiar el carácter nucleofílico del centro metálico; por ejemplo, ha sido reportado⁴ que la sustitución de un ligante blando como el yodo en el complejo $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ por uno duro como el nitrógeno aumenta el carácter nucleofílico del centro metálico. Lo anterior se refleja en el aumento de la velocidad de adición de MeI, la cual es 50000 veces más rápida cuando se utiliza el compuesto $[\text{RhL}(\text{CO})]$ en donde L es un ligante bis(imino)carbazolida con respecto al compuesto $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$.

¹ O. P. Siclovan, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.*, (1998), **37**, 432.

² R. Celenligil-Cetin, P. Paraskevopoulou, R. Dinda, R. J. Stamples, E. Sinn, N. P. Rath, P. Stavropoulos, *Inorg. Chem.*, (2008), **47**, 1165.

³ S. B. Harkins, J. C. Peters, *Organometallics*, (2002), **21**, 1753.

⁴ J. A. Gaunt, V. C. Gibson, A. Haynes, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics*, (2004), **23**, 1015.

El tamaño del grupo espaciador entre los átomos donadores puede modificar el modo de coordinación y la labilidad del ligante o parte del mismo, abriendo nuevas posibilidades de reactividad.^{5,6} Por otra parte, el tamaño y la rigidez del grupo espaciador que determina el tamaño del anillo quelato formado y la ubicación de los sustituyentes en los átomos donadores, puede influir en la eficiencia del complejo metálico como catalizador al inducir la formación preferente de una especie intermediaria en la reacción⁷. En este contexto, ha sido descrito que en complejos de paladio derivados de ligantes del tipo *bis*(oxazolina) con espaciadores de la misma longitud pero diferente rigidez, la actividad catalítica es marcadamente diferente en una reacción modelo de alquilación alílica.⁸ En estos estudios se reporta además una mayor actividad y enantioselectividad para el espaciador de mayor rigidez.

El efecto estérico y/o electrónico de los sustituyentes en el ligante en un complejo metálico puede ser responsable de una mayor selectividad en una reacción catalítica^{9,10} o del aumento de la velocidad de la reacción.¹¹ Como por ejemplo, en la reacción de adición de MeI al utilizar complejos de rodio conteniendo ligantes α -diimino del tipo [RhI(CO)(2,2'-bipy)] se efectúa alrededor de 7000 veces más rápida que cuando se utilizan complejos de rodio conteniendo ligantes carbonilo [RhI₂(CO)₂]; las velocidades pueden ser moderadas mediante la introducción de sustituyentes voluminosos en los ligantes diimino.¹²

Hablando de la denticidad de los ligantes, los del tipo tridentado se encuentran entre los más utilizados en la obtención de complejos de metales de transición debido a las potenciales ventajas que estos ofrecen para estabilizar los estados de oxidación de los mismos y geometrías preferidas. En general, se suele considerar que un ligante útil para estabilizar a un complejo metálico que actúe como

⁵ E. Poverenov, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.*, (2004), **10**, 4673.

⁶ E. Poverenov, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics*, (2005), **24**, 1082.

⁷ M. Gomez, S. Jansat, G. Muller, M. A. Maestro, J. M. Saavedra, M. Font-Bardía, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001), 1432.

⁸ M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. A. Maestro, J. Mahía, *Organometallics*, (2002), **21**, 1077.

⁹ R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, (1990), **31**, 6005.

¹⁰ R. E. Lowenthal, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, (1991), **32**, 7373.

¹¹ R. F. Heck, *Pure Appl. Chem.*, (1978), **50**, 691.

¹² L. Gonsalvi, J. A. Gaunt., H. Adams, A. Castro, G. J. Sunley, A. Haynes, *Organometallics*, (2003), **22**, 1047.

catalizador en síntesis orgánica estereoselectiva debe coordinarse fuertemente al centro metálico para proveer un ambiente rígido; si el ligante es demasiado flexible se produce la pérdida de la estereoselectividad. Asimismo, la introducción intencional de flexibilidad en el complejo por el uso de ligantes hemilábiles puede llevar al descubrimiento de características interesantes, tales como la capacidad de estabilizar diferentes modos de coordinación que puedan permitir aislar especies intermediarias en una reacción.¹³

Por otro lado, los metales del grupo del platino (Pd, Pt, Rh e Ir) son conocidos por ser buenos catalizadores en diversas reacciones químicas y electroquímicas.¹⁴ Los compuestos de rodio presentan actividad como catalizadores en reacciones de hidrogenación e hidroformilación, además de ser usados junto con algunos compuestos de platino y paladio en el control de las emisiones de escape en la industria automotriz.¹⁵ Estudios recientes muestran que algunos complejos de Rh^{III} e Ir^{III} también presentan propiedades anticancerígenas las cuales tienen una fuerte dependencia tanto de la geometría de los complejos como de la naturaleza de los ligantes.¹⁶ Además, varios compuestos de Ir^I tales como el catalizador de Crabtree y complejos organometálicos derivados de ciclooctadieno, fosfano y piridinas son reconocidos por poseer buenas propiedades catalíticas, mientras que otros derivados conteniendo ligantes donadores de carbono y nitrógeno se encuentran bajo estudio por presentar una actividad superior como anticancerígenos (especialmente en leucemia, cáncer de colon, cáncer de mama, cáncer de próstata y melanoma) a la del cisplatino. Es preciso mencionar que la idea de que los compuestos de Ir^{III} suelen ser inertes es muy común, no obstante, lo anterior es altamente dependiente de los ligantes, puesto que se ha observado que ligantes como los del tipo pentametilclopentadienilo y los donadores de carbono sigma fuertes pueden estabilizar a Ir^{IV} y actuar como catalizadores en la oxidación de agua. Otras aplicaciones potenciales de complejos de iridio son la inhibición de proteínas y su uso como marcadores biológicos y/o sondas.^{17,18}

¹³ Y. Kataoka, K. Shizuma, T. Yamagata, K. Tani, *Chem. Lett.*, (2001), 300.

¹⁴ C. R. K. Rao, D. C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.*, (2005), **249**, 613.

¹⁵ N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "*Chemistry of the elements*",. Butterworth-Heinemann, (1997), 2da ed, 1115.

¹⁶ Y. Geldmacher, M. Oleszak, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta*, (2012), **393**, 84.

¹⁷ Z. Liu, P. J. Sadler, *Accounts Chem. Res.*, (2014), **47**, 1174.

De paladio y platino, se puede mencionar que varios compuestos de estos metales son ampliamente utilizados como catalizadores de reacciones de síntesis que de otra manera no serían factibles; por ejemplo, una de las aplicaciones más difundidas y en constante estudio es la formación de enlaces C–C utilizando catalizadores de paladio^{11,19-22} mientras que otros de platino son utilizados con fines análogos ya que permiten la activación de enlaces π .²³ Así también, algunos compuestos derivados de ambos metales han sido sintetizados y probados para determinar su posible actividad anticancerígena.²⁴⁻²⁷

Cabe resaltar que en cualquier ámbito, la relación estructura-actividad de los compuestos del grupo del platino es objeto de estudio en la búsqueda de la optimización de las propiedades deseables mediante el diseño del ligante y la elección del centro metálico adecuado. De lo anterior, se deduce la importancia de realizar estudios estructurales detallados en las que las variables propias del ligante y del centro metálico sean controladas.

Tomando en cuenta lo descrito, en este trabajo de tesis se propuso la síntesis y evaluación del comportamiento coordinante de una familia de ligantes de fórmula general $D\{(C_6H_4)(CH_2)_nNHR\}_2$ ($D = O, S / n = 0, 1 / R = H, Et$) hacia los elementos de transición Ir, Rh, Pd y Pt, en la que se varió la naturaleza del átomo donador D y el tamaño del fragmento espaciador entre los átomos donadores. En los capítulos siguientes se describen y discuten los resultados obtenidos.

¹⁸ K. Kam-Wing Lo, K. Y. Zhang, S. Po-Yam Li, *Pure Appl Chem*, (2011), **83**, 823.

¹⁹ R. F. Heck, *Accounts Chem. Res.*, (1979), **12**, 146.

²⁰ W. A. Herrmann, C. Brossmer, Claus-Peter Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, (1997), **3**, 1357.

²¹ O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1993), **32**, 547.

²² M. Beller, T. H. Riermeier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998), 29.

²³ A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007), **46**, 3410.

²⁴ J. L. Butour, S. Wimmer, F. Wimmer, P. Castan, *Chem-Biol Interact.*, (1997), **104**, 165.

²⁵ W. M. Motswainyana, M. O. Onani, A. M. Madiehe, M. Saibu, M. Thovhogi, R. A. Lalancette, *J. Inorg. Biochem.*, (2013), **129**, 112.

²⁶ W. M. Motswainyana, M. O. Onani, A. M. Madiehe, M. Saibu, J. Jacobs, L. van Meervelt, *Inorg. Chim. Acta*, (2013), **400**, 197.

²⁷ P. Banerjee, *Coordin. Chem. Rev.*, (1999), **190-192**, 19.

Capítulo 1. Síntesis y evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes bis-(2-aminofenil)éter (1) y bis-(2-aminofenil)tioéter (2) hacia Pd y Pt

1.1 Antecedentes

1.1.1 Complejos metálicos derivados de análogos de bis-(2-aminofenil)éter (1)

Existen varios reportes de complejos metálicos conteniendo ligantes análogos a **1** con Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Y^{III} , Ga^{III} y Al^{III} en los que el ligante se comporta como *N,O,N*-tridentado hacia diferentes centros metálicos; en la tabla 1.1.1 se enlistan algunos ejemplos.

Para los compuestos de titanio y zirconio pentacoordinados, la geometría local entorno al centro metálico ha sido descrita como una bipirámide de base trigonal distorsionada, en la que el ligante análogo de **1** se coordina tanto de forma facial, con los átomos de nitrógeno ocupando posiciones ecuatoriales y el átomo de oxígeno ocupando una posición axial^{28,29}; así como en forma meridional, en donde los dos átomos de nitrógeno ocupan las posiciones axiales y el átomo de oxígeno se localiza en una de las posiciones ecuatoriales.³⁰ El isómero meridional también ha sido reportado en complejos de itrio.³¹ Para un complejo de hafnio de un análogo de **1** caracterizado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal, se ha descrito una geometría entorno al centro metálico de pirámide de base cuadrada distorsionada, en la que el ligante ocupa tres posiciones de la base,³² véase ejemplo en la tabla 1.1.1.

Algunos compuestos de titanio y zirconio cuya geometría entorno al centro metálico es octaédrica distorsionada han sido reportados; en estos compuestos el ligante se coordina mediante ambos átomos de nitrógeno y el átomo de oxígeno, ya sea en forma facial o meridional.^{29,30} En la figura 1.1.1 se muestra un ejemplo de dichos compuestos.

²⁸ R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, (1997), **119**, 3830.

²⁹ R. R. Schrock, R. Baumann, S. M. Reid, J. T. Goodman, R. Stumpf, W. M. Davis, *Organometallics*, (1999), **18**, 3649.

³⁰ R. Baumann, R. Stumpf, W. M. Davis, Lan-Chang Liang, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, (1999), **121**, 7822.

³¹ D. D. Graf, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics*, (1998), **17**, 5820.

³² Lan-Chang Liang, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics*, (2000), **19**, 2526.

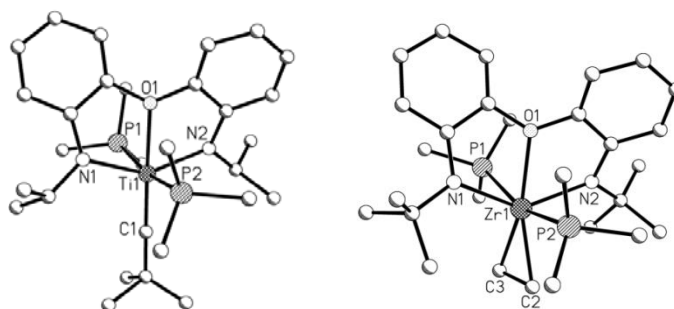


Figura 1.1.1. Complejos octaédricos de titanio y zirconio de derivados de **1**.

Como se puede observar en la tabla 1.1.1, numerosos compuestos derivados de Zr^{IV} , Ti^{IV} y Hf^{IV} han recibido especial atención por parte de algunos grupos de investigación, posiblemente debido a que algunos de sus derivados presentan actividad como catalizadores en reacciones de polimerización de etileno o 1-hexeno.^{28,29}

En el caso de los compuestos de aluminio y galio tetracoordinados, incluidos en la tabla 1.1.1, la geometría observada entorno al centro metálico es piramidal de base trigonal distorsionada en la que el átomo de oxígeno del ligante ocupa la posición apical de la pirámide mientras que los átomos de nitrógeno ocupan dos de las posiciones de la base trigonal. Es interesante mencionar que los complejos de galio y aluminio incluidos en esta tabla fueron reportados como iniciadores de la polimerización por apertura del anillo de *rac*-láctido, ϵ -caprolactona y carbonato de trimetilo.³³

Un complejo de aluminio no incluido en la tabla, es el mostrado en la figura 1.1.2, en el que el ligante se comporta como *N,N*-bidentado uniéndose al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno.³³

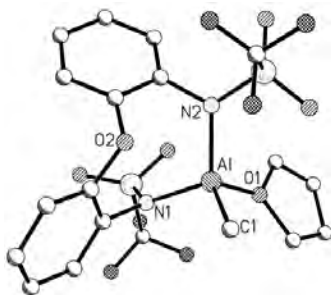
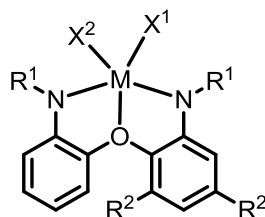


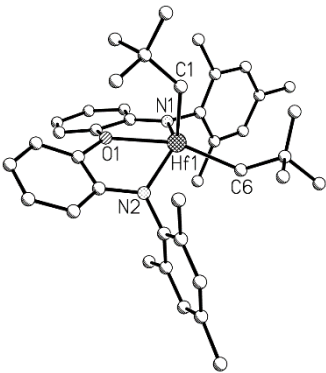
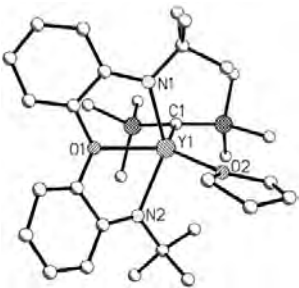
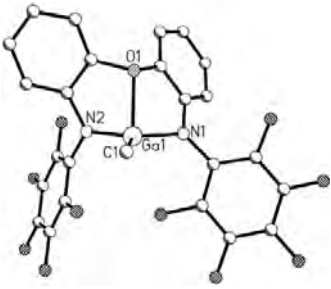
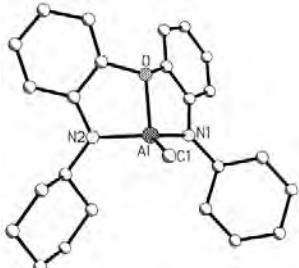
Figura 1.1.2. Complejo de Al^{III} de un derivado de **1**.

³³ F. Hild, N. Neehaul, F. Bier, M. Wirsum, C. Gourlaouen, S. Dagorne, *Organometallics*, (2013), **32**, 587.

Tabla 1.1.1. Complejos metálicos reportados de derivados de **1**. La estructura de los mismos concuerda de con la estructura general mostrada a continuación:



Ejemplo	Otros compuestos					Referencia
	M	X ¹	X ²	R ¹	R ²	
	Ti	Me	Me	t-Bu	H	16
		NMe ₂	NMe ₂	Mes	H	20
		Cl	N(Me) ₂	Mes	H	20
		Cl	Cl	i-Pr	H	18
		Me	Me	i-Pr	H	18
		CH ₂ CMe ₃	CH ₂ CMe ₃	i-Pr	H	18
		NMe ₂	NMe ₂	t-Bu	H	17
		Cl	Cl	t-Bu	H	17
	Zr	NMe ₂	NMe ₂	Mes	H	20
		Cl	Cl	Mes	H	20
		Me	Me	Mes	H	20
		CH ₂ CMe ₃	CH ₂ CMe ₃	Mes	H	20
		Ph	Ph	Mes	H	20
		Cl	Cl	i-Pr	H	18
		Me	Me	i-Pr	H	18
		Et	Et	i-Pr	H	18
		Pr	Pr	i-Pr	H	18
		i-Bu	i-Bu	i-Pr	H	18
		CH ₂ CMe ₃	CH ₂ CMe ₃	i-Pr	H	18
		NMe ₂	NMe ₂	t-Bu	H	17
		NMe ₂	NMe ₂	t-Bu	Me	17
		NMe ₂	NMe ₂	t-Bu	Et	17
		Cl	Cl	t-Bu	H	17
	Cl	Cl	t-Bu	Me	17	
	Cl	Cl	t-Bu	Et	17	
	I	I	t-Bu	H	17	
	Me	Me	t-Bu	H	17	
	Me	Me	t-Bu	Me	17	
	Me	Me	t-Bu	Et	17	
	Et	Et	t-Bu	H	17	
	Pr	Pr	t-Bu	H	17	
	i-Bu	i-Bu	t-Bu	H	17	
	Cl	CH ₂ CMe ₃	t-Bu	H	17	

Ejemplo	Otros compuestos					Referencia
	M	X ¹	X ²	R ¹	R ²	
	Hf	NMe ₂	NMe ₂	Mes	H	20
		Cl	Cl	Mes	H	20
		Me	Me	Mes	H	20
		Et	Et	Mes	H	20
		CH ₂ CHMe ₂	CH ₂ CHMe ₂	Mes	H	20
		CH ₂ CMe ₃	CH ₂ CMe ₃	Mes	H	20
		Ph	Ph	Mes	H	20
		NMe ₂	NMe ₂	t-Bu	H	17
		Cl	Cl	t-Bu	H	17
		Me	Me	t-Bu	H	17
		Et	Et	t-Bu	H	17
		CH ₂ CHMe ₂	CH ₂ CHMe ₂	t-Bu	H	17
		Cl	CH ₂ CMe ₃	t-Bu	H	17
		Me	CH ₂ CMe ₃	t-Bu	H	17
	Y	CH(SiMe ₃) ₂	thf	t-Bu	H	19
	Ga	Me	-	C ₆ F ₅	H	21
		Me	Me	C ₅ H ₉	H	21
	Al	Me	-	C ₆ H ₁₃	H	21
		OCH ₂ Ph	-	C ₅ H ₉	H	21
		Me	-	C ₆ F ₅	H	21

1.1.2 Complejos metálicos de análogos de bis-(2-aminofenil)tioéter (2)

En comparación con los complejos metálicos de derivados de **1** existe un menor número de reportes de complejos metálicos conteniendo a ligantes análogos de **2**, en donde existe un átomo de azufre como donador. En la tabla 1.1.2 se compilan algunos de los ejemplos encontrados en la literatura. Todos los compuestos que se mencionan en esta tabla contienen al ligante unido como *N,S,N*-tridentado.

En el caso de los complejos de Zr^{IV} se observan dos geometrías entorno al centro metálico. En el primer ejemplo, la geometría en estado sólido puede describirse como bipirámide trigonal distorsionada en la que el ligante se encuentra unido en forma facial, en donde el átomo de azufre ha ocupado una posición axial y los átomos de nitrógeno posiciones ecuatoriales. En este trabajo se ha reportado que en solución, las formas *fac* y *mer* se encuentran en interconversión rápida a temperatura ambiente. En el segundo ejemplo de la tabla 1.1.2, en estado sólido la geometría entorno a zirconio ha sido descrita como pirámide de base cuadrada distorsionada, en donde el ligante ocupa tres posiciones de la base.³⁴

Para los complejos de Cr^{III} , la geometría propuesta por cálculos computacionales ha sido descrita como octaédrica distorsionada, con el ligante unido en forma meridional. Cabe resaltar que los compuestos de Cr^{III} enlistados en la tabla 1.1.2 son propuestos como catalizadores en las reacciones de polimerización de etileno.³⁵

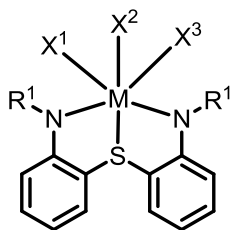
En los compuestos de tántalo, la geometría reportada en estado sólido es pseudooctaédrica, con el átomo de azufre y el Cp^* ocupando las posiciones axiales y los átomos de nitrógeno y los ligantes cloruro o hidrógeno en el plano ecuatorial. Cabe mencionar que en estos estudios se ha propuesto que en solución el desplazamiento químico de los grupos NH del ligante es indicativo de la cantidad de densidad electrónica en el centro metálico.³⁶

³⁴ D. D. Graf, R. R. Schrock, W. M. Davis, R. Stumpf, *Organometallics*, (1999), **18**, 843.

³⁵ Jing-Yu. Liu, Yue-Sheng Li, Jing-Yao Liu, Ze-Sheng Li, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, (2006), **244**, 99.

³⁶ R. Fandos, J. Fernández-Gallardo, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, *Organometallics*, (2011), **30**, 1551.

Tabla 1.1.2. Complejos metálicos reportados de derivados de **2**. La estructura de los mismos concuerda de con la estructura general mostrada.



Ejemplo	Otros compuestos					Referencia
	M	X ¹	X ²	X ³	R ¹	
	Zr	Cl	NMe ₂	-	t-Bu	22
		Me	Me	-	t-Bu	22
	Cr	Cl	Cl	Cl	Cl	CH ₃ C(C ₆ H ₅)
	Cr	Cl	Cl	Cl	CH ₃ C(<i>o</i> -CH ₃ -(C ₆ H ₄))	23
		Cl	Cl	Cl	CH ₃ C(<i>p</i> -CH ₃ -(C ₆ H ₄))	23
	Ta	Cl	Cp*	Cl	H	24
		Me	Cp*	Me	H	24
		Cl	Cp*	Me	H	24
	H	Cp*	H	H	24	
	t-BuNCH ₂	Cp*	-	H	24	
	-κ ² -C,N					

Dada la diversidad de las geometrías estabilizadas por ligantes análogos de **1** y **2**, con diferentes centros metálicos, surge el interés por la evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes **1** y **2** hacia paladio y platino en distintos estados de oxidación. Los resultados son descritos en el presente capítulo.

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Evaluar el efecto de la naturaleza del átomo donador D y la naturaleza del centro metálico en el comportamiento coordinante de los ligantes diarilamino de fórmula general $D\{[(C_6H_4)NH_2]_2$ [$D = O$ (**1**), S (**2**)] hacia paladio y platino.

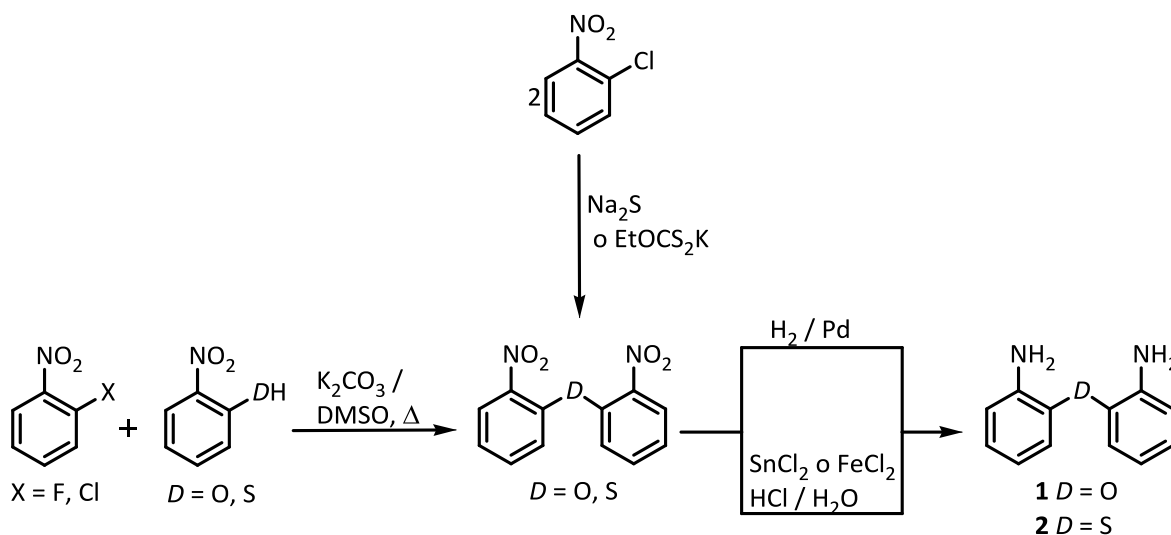
1.2.2 Específicos

- Preparar ligantes diamínicos isoestructurales con diferentes átomos donadores
- Sintetizar y caracterizar complejos de Pd^{II} y Pt^{II} derivados de **1** y **2**
- Sintetizar y caracterizar complejos de Pd^{IV} y Pt^{IV} derivados de **1** y **2**
- Determinar la estructura en solución y en estado sólido de los complejos obtenidos

1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Síntesis de los ligandos 1 y 2.

Existen múltiples reportes relacionados con la obtención de los compuestos **1** y **2** y análogos de estos; la síntesis se basan en la preparación de los compuestos dinitrados mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática a partir de los reactivos correspondientes^{34,37,38} o mediante el uso de sales donadoras de azufre para acoplar dos unidades de los halogenuros de arilo,^{35,39,40} con la posterior reducción de los grupos nitro mediante hidrogenación catalítica^{34,35,37} o mediante el uso de sales de hierro⁴¹⁻⁴³ o estaño⁴⁰ conteniendo el centro metálico un estado de oxidación bajo y en medio ácido, esquema 1.3.1. Los derivados alquilados de las dianilinas **1** o **2** suelen ser obtenidos mediante reacciones de condensación con cetonas o halogenuros de alquilo.^{28 - 35}



Esquema 1.3.1 Rutas sintéticas para la obtención de **1** y **2**.

³⁷ J. J. Randall, C. E. Lewis, P. M. S. Lagan, *J. Org. Chem.*, (1962), **27**, 4098.

³⁸ J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.* (1988), **41**, 995.

³⁹ C. C. Price, G. W. Stacy, *Org. Synth.* (1955), **3**, 667.

⁴⁰ L. D. Hartung, H. J. Shine, *J. Org. Chem.*, (1969), **4**, 1013.

⁴¹ J. Dong, Y. Zhao, R. Zhao, R. Zhou, *J. Environ. Sci.*, (2010), **22**, 1741.

⁴² R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, Annette-Enrica Surkus, Marga-Martina Pohl, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.*, (2011), **47**, 10972.

⁴³ Y. Mu, Han-Qing Yu, Jia-Chuan Zheng, Shu-Juan Zhang, Guo-Ping Sheng, *Chemosphere*, (2004), **54**, 789.

En este trabajo, los ligantes **1** y **2** fueron sintetizados mediante la reacción de *bis*-(2-nitrofenil)éter y de *bis*-(2-nitrofenil)tioéter con hierro metálico en una proporción molar 1:10, utilizando ácido clorhídrico como catalizador, un medio acuso y a reflujo. Los productos **1** y **2** se aislaron con un 85% y 61% de rendimiento respectivamente.

Los precursores dinitrados *bis*-(2-nitrofenil)éter y *bis*-(2-nitrofenil)tioéter fueron preparados mediante la metodología reportada^{38,39}. Para la obtención del compuesto *bis*-(2-nitrofenil)éter se hizo reaccionar al 2-fluoronitrobenceno y 2-nitrofenol en cantidades equimolares y en presencia de un pequeño exceso de carbonato de potasio, usando dimetilsulfóxido como disolvente y reflujo. El producto se purificó cristalizándolo de una solución en éter etílico.

El compuesto *bis*-(2-nitrofenil)tioéter se sintetizó haciendo reaccionar 2-cloronitrobenceno con un ligero exceso de *O*-etilditiocarbonato de potasio en etanol a temperatura de reflujo y se purificó por cristalización lenta de una solución en acetona.

Aunque existen múltiples reportes relacionados con la síntesis de **1** y **2** y su uso como agentes quelatantes o como precursores de otros compuestos, su asignación inequívoca en solución utilizando la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) no ha sido reportada. Por lo anterior y con fines comparativos, se llevó a cabo la caracterización en solución de **1** y **2** mediante RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, así como en estado sólido por espectroscopía vibracional de infrarrojo y Raman y por difracción de rayos X de monocristal. Los datos de **1** y **2** por RMN se muestran en la tabla 1.3.3.

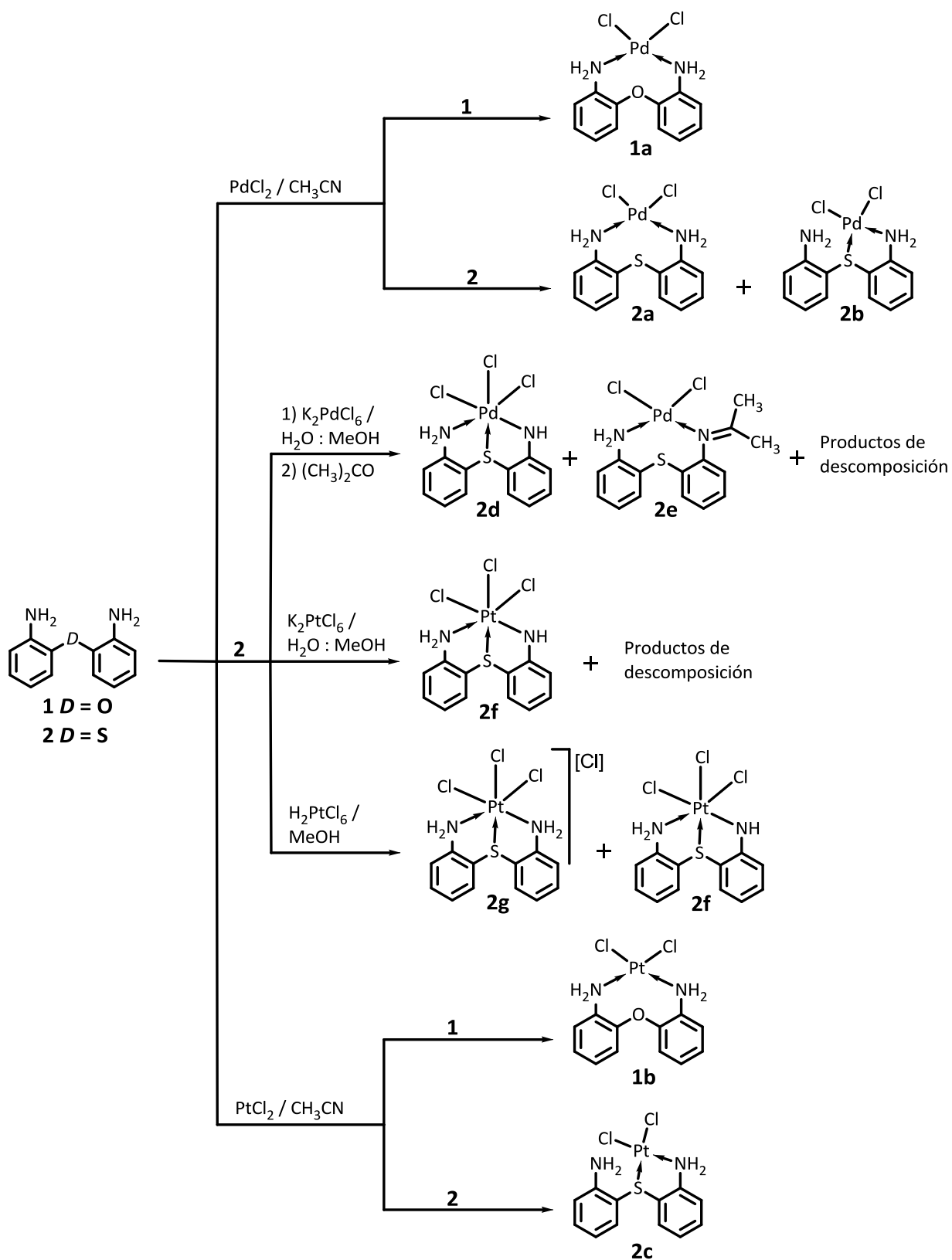
1.3.2 Evaluación del comportamiento coordinante de **1** y **2** hacia Pd y Pt.

Los compuestos **1** y **2** se hicieron reaccionar con las sales cloradas de paladio y platino del tipo MCl_2 y $K_2[MCl_6]$ de acuerdo al esquema de reacción 1.3.2, identificándose a los compuestos **1a**, **1b**, **2a–2g** como los productos de reacción.

Los complejos **1a**, **2a** y **2b** fueron obtenidos de la reacción de **1** y **2** con $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ utilizando acetonitrilo como disolvente, a temperatura ambiente. El compuesto **1a** se obtuvo con un rendimiento de 73%, en tanto que **2a** y **2b** se obtuvieron como una mezcla de productos. De los datos de 1H se determinó que **2a** se obtuvo en un 25%, mientras que el producto mayoritario identificado como **2b** se obtuvo en un 75%.

Por otro lado, los complejos **1b** (sólido amarillo) y **2c** (sólido verde) se obtuvieron de la reacción de $PtCl_2$ con **1** y **2** respectivamente, usando acetonitrilo y reflujo. El complejo **1b** se obtuvo con un rendimiento del 72%, mientras que **2c** fue obtenido en un 92%.

Los compuestos **2d** y **2f** fueron obtenidos de la reacción de **2** con las sales correspondientes de Pd^{IV} y Pt^{IV} . El compuesto **2d** se obtuvo como un sólido azul oscuro con un rendimiento de 36%, mientras que el complejo **2f** (cristales de color ámbar) se obtuvo con un rendimiento de 35%.



Esquema 1.3.2. Síntesis de los complejos **1a**, **1b** y **2a-2g**.

A excepción de **2e** que sólo fue caracterizado por difracción de rayos X de monocristal, todos los compuestos de paladio y platino derivados de **1** y **2** fueron caracterizados mediante punto de fusión, espectroscopía vibracional de Infrarrojo y Raman, RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en una mezcla de disolventes 2:1 de DMF-Acetona- d_6 , o DMF- d_7 , así como por difracción de rayos X de monocristal.

1.3.3 Espectroscopía vibracional de infrarrojo para los compuestos **1**, **2**, **1a**, **1b**, **2a–2g**

Los compuestos metálicos de paladio y platino derivados de **1** y **2** fueron analizados en estado sólido por espectroscopía vibracional de infrarrojo, en pastilla de KBr. En la tabla 1.3.1 se presentan las frecuencias en que fueron observadas las bandas de vibración más representativas de cada complejo, así como las correspondientes a los ligantes libres **1** y **2**.

Tabla 1.3.1. Número de onda para bandas características en infrarrojo de los compuestos **1**, **2**, **1a**, **1b**, **2a–2g**

COMPUESTO	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$			
	ν N-H	ν C-H	ν C=C	ν C-O-C
1	3442	3036	1621, 1495	1203
1a	3452	3129	1620, 1492	1189
1b	3474	3090	1592, 1490	1209
2	3455	3059	1611, 1472	-
2a	3440	3096	1588, 1480	-
2b	3440	3096	1588, 1480	-
2c	3440	3062	1618, 1480	-
2d	3440	[a]	1625, 1424	-
2f	3448	3080	1547, 1478	-
2g	2797 (ν NH_2^+)	3083	1547, 1478	-

[a] Traslapada con N-H

Como se aprecia en la tabla 1.3.1, el número de onda de la banda de vibración de tensión (ν) del grupo N-H de los compuestos **1a**, **1b** y **2a–2f** no sufre modificaciones notables con respecto a **1** y **2**. Sin embargo, para **2g** se observó una banda intensa y ancha centrada en 2797 cm^{-1} atribuible a la ν del grupo NH_2^+ , que se coordina al centro metálico.

En lo referente a las vibraciones ν C-H de los anillos aromáticos en los complejos **2a**, **2b**, **2f**, **2d** y **2g**, se observa que éstas se desplazan a números de onda ligeramente mayores con respecto al ligante libre. La coordinación del ligante hacia el centro metálico parece no ejercer un efecto pronunciado sobre los anillos aromáticos ya que ni los números de onda debidos a la vibración de tensión C=C ni los debidos a C-O-C sufren modificaciones notables con respecto al ligante.

1.3.4 Espectroscopía vibracional Raman de los compuestos **1**, **2**, **1a**, **1b**, **2a** y **2b**

Tanto los ligantes **1** y **2** como los complejos sintetizados con paladio y platino, excepto **2e**, fueron caracterizados en estado sólido mediante espectroscopía vibracional Raman. En la tabla 1.3.2 se enlistan los números de onda de las bandas más representativas de los compuestos **1**, **2**, **1a**, **1b**, **2a** y **2b**, cuya espectroscopía fue posible obtener. Los espectros Raman de los compuestos **2c**, **2d**, **2f** y **2g** mostraron un ensanchamiento pronunciado en sus espectros que imposibilitó la lectura de los números de onda a los cuales aparecen las bandas de vibración características mostradas en la tabla 1.3.2. Observaciones similares para algunos complejos de Pd^{II}, y Pt^{IV}⁴⁴ han sido atribuidas a compuestos que presentan fluorescencia.

Tabla 1.3.2. Número de onda para bandas características en Raman de los compuestos **1**, **2**, **1a**, **1b**, **2a** y **2b**

COMPUESTO	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$			
	ν C-H	ν C=C	C-O-C	M-Cl
1	3063	1611	1149	-
1a	3070	1601	1163	319
1b	3085	1603	1172	324
2	3060	16013	-	-
2a	3049	1589	-	318
2b	3049	1589	-	318

En los complejos **1a**, **1b**, **2a** y **2b** las bandas de ν Pd-Cl fueron observadas en el intervalo de 318 a 324 cm^{-1} .

⁴⁴ F. A. Al-Saif, *Int. J. Electrochem. Sci.*, (2014), **9**, 398.

1.3.5 Espectroscopía de RMN de los compuestos **1–1b**, **2–2d**, **2f** y **2g**

Los compuestos **1–1b**, **2–2d**, **2f** y **2g** fueron caracterizados en solución por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ utilizando una mezcla de disolventes *N,N*-dimetilformamida-acetona-*d*₆ (2:1) En la tabla 1.3.3 se enlistan los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento obtenidos a temperatura ambiente (t a). La asignación de cada una de las señales para los compuestos **1–1b**, **2**, **2c**, **2d** y **2g** se corroboró mediante espectroscopía bidimensional homo y heteronuclear, mientras que para la mezcla de **2a** y **2b** y para **2f** la asignación se llevó a cabo por comparación y con espectros de correlación homonuclear $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY.

1.3.5.1 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos **1-1b**, **2-2d**, **2f** y **2g**

Dado el efecto de protección debido a la conjugación del par libre de electrones del grupo NH_2 y el átomo de oxígeno presentes en el compuesto **1**, los protones de los anillos aromáticos se observaron fuertemente protegidos en el intervalo de 6.87 a 6.53 ppm, figura 1.3.1. Para **1**, la señal asignada a H3 se realizó con un experimento Noesy con base en la correlación observada entre el grupo NH_2 ($\delta = 4.83$ ppm) y la señal múltiple ($\delta = 6.87\text{-}6.81$ ppm) asignada a los protones H3 y H4. Una vez, asignada la señal múltiple para H3 y H4, con las correlaciones observadas en el experimento bidimensional COSY ($^1\text{H}-^1\text{H}$) fue posible asignar a los protones H5 y H6. Una señal doble de dobles observada en 6.66 ppm se asignó a H6, la cual mostró correlación en el espectro COSY con una doble de doble de dobles (ddd) en 6.53 ppm, que fue asignada a H5.

Los espectros de ^1H de los productos de reacción de **1** con MCl_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) muestran a todas las señales de los anillos aromáticos desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto a **1** en el intervalo de 7.83 a 7.10 ppm. Lo anterior puede ser atribuido a la coordinación del ligante hacia el centro metálico y la consecuente desprotección de estos protones, originada por la ausencia de la conjugación del par de electrones del grupo NH_2 en los anillos aromáticos.

Los espectros de ^1H de **1a** y **1b** mostraron tres señales en la región aromática al igual que el ligante libre **1**, figura 1.3.1. Por el número de señales observadas en **1a** y **1b** se sugiere que **1** se encuentra unido al centro metálico mediante los átomos de nitrógeno de ambos anillos aromáticos. En estos espectros se observaron

señales dobles en 7.81 ppm (para **1a**) y 7.83 ppm (para **1b**) ppm asignables a los protones H3 debido que se propone que es una de las posiciones más afectadas por la coordinación del grupo NH₂ al centro metálico; en ambos complejos se observó una señal múltiple en el intervalo de 7.30 a 7.22 ppm que fue asignada a los protones H4 y H6, así como una señales *ddd* en 7.10 y 7.12 ppm para **1a** y **1b** respectivamente, que fue asignada a los protones H5. La asignación de H3 fue confirmada mediante un experimento Noesy para el compuesto **1b**, en el que se observó la correlación del grupo NH₂ ($\delta = 7.60$ ppm) con el protón H3 ($\delta = 7.83$ ppm).

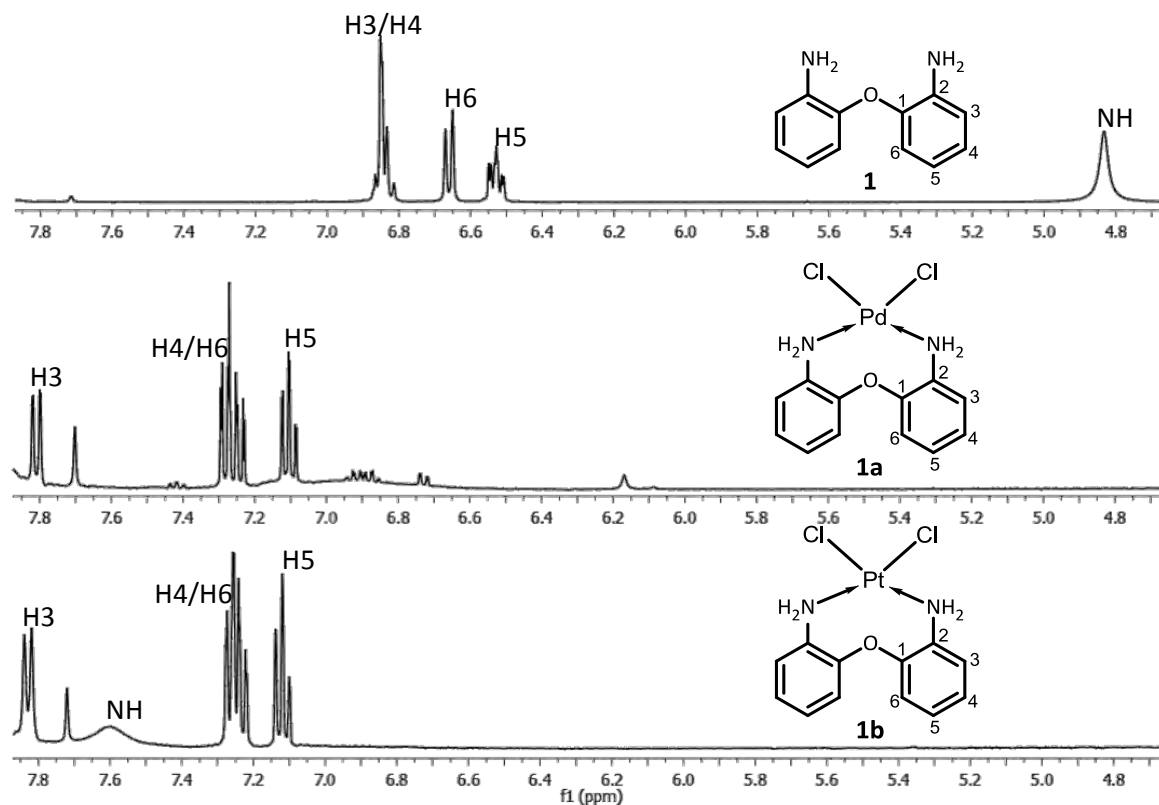


Figura 1.3.1. Espectros de ¹H de **1**, **1a** y **1b** en una mezcla de DMF-acetona-*d*6 (2:1) a t a.

El espectro de ¹H de **2** (figura 1.3.2) mostró cuatro señales en la región de protones aromáticos con las multiplicidades esperadas para un sistema *orto*-disustituido; en 7.13 y en 6.80 ppm se observaron dos señales dobles que fueron asignadas a H6 y H3 respectivamente; dos dobles de dobles (*dd*) en 7.02 y 6.54 ppm se asignaron a H4 y H5. Aunque en solución de DMF-acetona-*d*6 (2:1) no fue posible observar la

señal de los protones intercambiables de los grupos NH_2 de **2**, esta señal sí fue observada como una señal ancha en 5.30 ppm cuando se utilizó dimetilsulfóxido deuterado ($\text{DMSO-}d_6$) como disolvente. Asimismo, es necesario mencionar que como **2** en $\text{DMSO-}d_6$ mostró el mismo patrón de señales para los anillos aromáticos que el observado en la mezcla de DMF-acetonad- d_6 , se obtuvo un experimento Noesy ($^1\text{H-}^1\text{H}$) para establecer y comprobar la correlación de la señal doble asignada para H3 ($\delta = 7.83\text{ppm}$) con la señal del NH ($\delta = 5.30\text{ ppm}$). Con fines comparativos, los datos que se utilizan en el presente trabajo son los obtenidos en la mezcla DMF-acetona- d_6 .

El espectro de ^1H del producto de reacción de **2** con PdCl_2 mostró ocho señales entre 7.98 ppm y 6.60 ppm, figura 1.3.2. Tanto el número de señales observadas como su relación de intensidades indicó la presencia de, al menos, dos compuestos, los cuales fueron propuestos como **2a** y **2b** en proporción aproximada de 25:75 obtenida por la medición de las integrales de las señales dobles en 7.04 ppm y 6.89 ppm para ambas especies. Esta propuesta concuerda con lo observado en el espectro de ^{13}C del producto de reacción, que mostró 18 señales en la región de carbonos aromáticos. Cabe mencionar que la estructura de los productos **2a** y **2b** fue posteriormente confirmada mediante difracción de rayos X de monocristal.

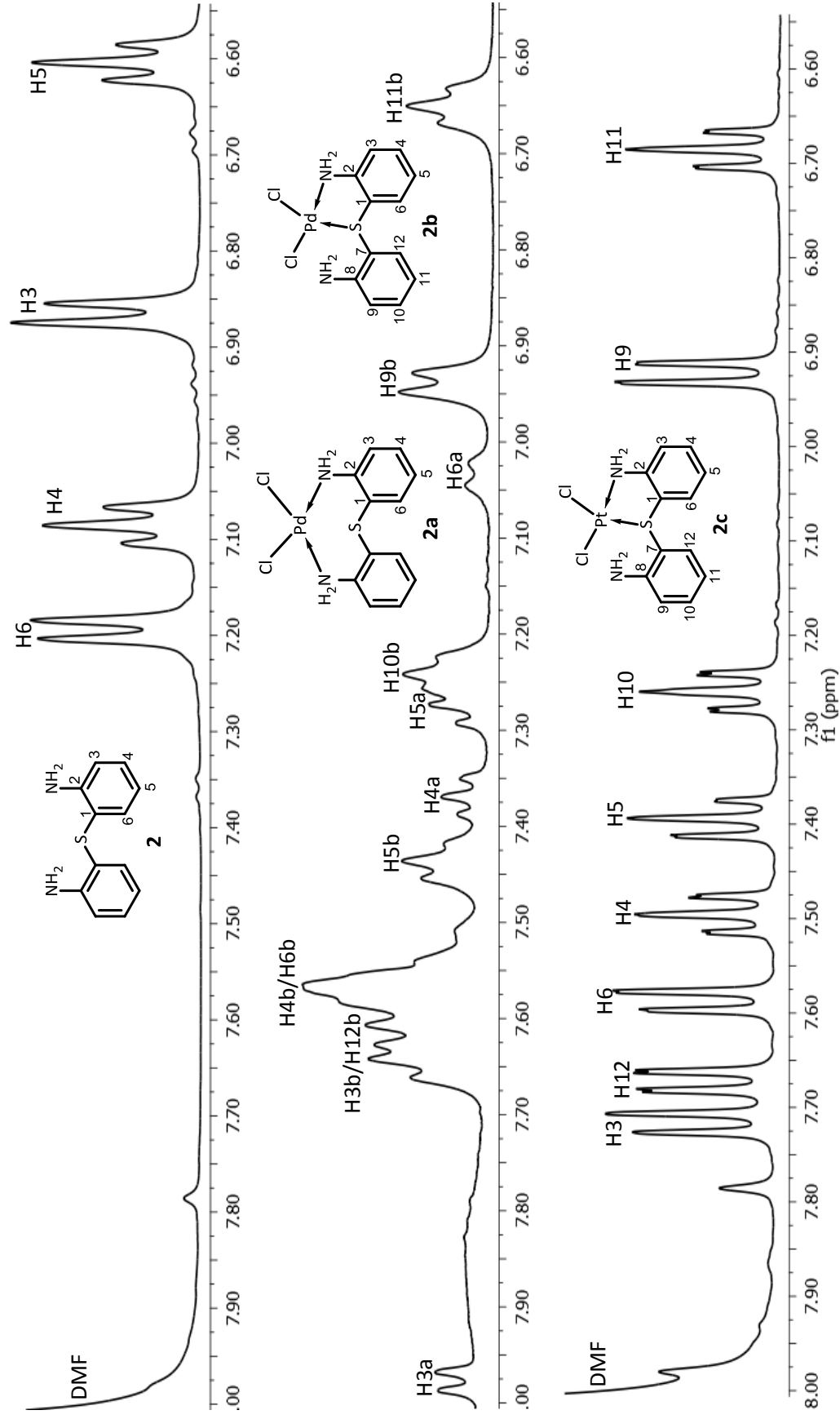


Figura 1.3.2. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos **2** y **2c** en solución en mezcla DMF-acetona- d_6 (2:1) y en DMF- d_7 para la mezcla de **2a** y **2b** a t a. Las letras a y c indican el compuesto al que pertenece la señal.

El espectro de ^1H de **2c** mostró 8 señales entre 7.65 y 7.20 ppm con desplazamientos químicos diferentes a los observados para **2**, figura 1.3.2. Cada una de las señales integró para un protón lo cual sugirió la presencia de una sola especie en la que los anillos aromáticos no fueran magnéticamente equivalentes. Tanto el número de señales observadas como los desplazamientos químicos de H3, H6 y H12 a campos bajos con respecto a **2** sugirieron la coordinación de un grupo NH_2 y del átomo de azufre del ligante hacia el centro metálico. Proponiendo que la señal doble observada en 7.83 ppm corresponde a H3, se asignó a la señal *ddd* en 7.43 ppm para H4; H5 fue asignado a la *ddd* en 7.33 ppm y H6 a la señal *dd* en 7.52 ppm. Estas señales pertenecen a los protones del anillo aromático del anillo quelato de cinco miembros y se observaron más desplazadas hacia frecuencias mayores comparadas con las del fragmento sin coordinar. Este fragmento se ve principalmente afectado por la coordinación del azufre lo cual ocasiona el desplazamiento de la señal doble de dobles de H12 hasta 7.61 ppm por encontrarse en posición *orto*, mientras que las posiciones más alejadas del átomo de azufre se vieron menos afectadas, encontrándose las señales *ddd* debidas a H11 y H10 en 6.62 ppm y 7.20 ppm respectivamente y la señal *dd* debida a H9 en 6.86 ppm.

Para **2d** se observaron tres señales en la zona de protones aromáticos la cuales indicaron que éstos son magnéticamente equivalentes, por lo que el ligante se encuentra coordinado al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno y el átomo de azufre. La señal *ddd* en 7.61 ppm se asignó a los protones H4 y H10, la cual con un experimento Cosy muestra una correlación con una señal múltiple en el intervalo de 7.52–7.49 ppm que se asignó a los protones H3, H9, H6 y H12, mientras que la señal *ddd* en 7.40 ppm fue atribuida a los protones H5 y H11 debido a que correlaciona con la señal múltiple observada entre 7.52–7.49 ppm y con la señal *dd* observada en 7.61 ppm.

Los espectros de ^1H a temperatura ambiente de los compuestos **2f** y **2g** mostraron cuatro señales para los protones de los anillos aromáticos. En ambos casos la señal más desplazada hacia frecuencias mayores fue la de H3 ($\delta = 8.08$ para **2f** y 8.49 ppm para **2g**), la cual se mostró como una doble que correlacionó con una señal *dd* ancha hacia frecuencias menores en 7.15 (**2f**) y 7.50 (**2g**) ppm asignada a H4; esta *dd* correlacionó con una *dd* asignada para H5 ($\delta = 7.32$ ppm para **2f** y 7.58 ppm en

2g). Al igual que H4, la señal de H6 fue observada como una señal doble ancha, figura 1.3.3. Ante la posibilidad de atribuir el ensanchamiento de las señales de H4 y H6 a un equilibrio entre los isómeros *fac* y *mer* a temperatura ambiente, se determinaron los espectros de **2f** y **2g** a 40 °C. Es necesario mencionar que mientras el espectro a 40 °C de **2f** mostró señales adicionales que podrían deberse a productos de descomposición, el espectro de **2g** a 40 °C mostró cuatro señales finas con las multiplicidades esperadas para un sistema ABCD en la región aromática, figura 1.3.3.

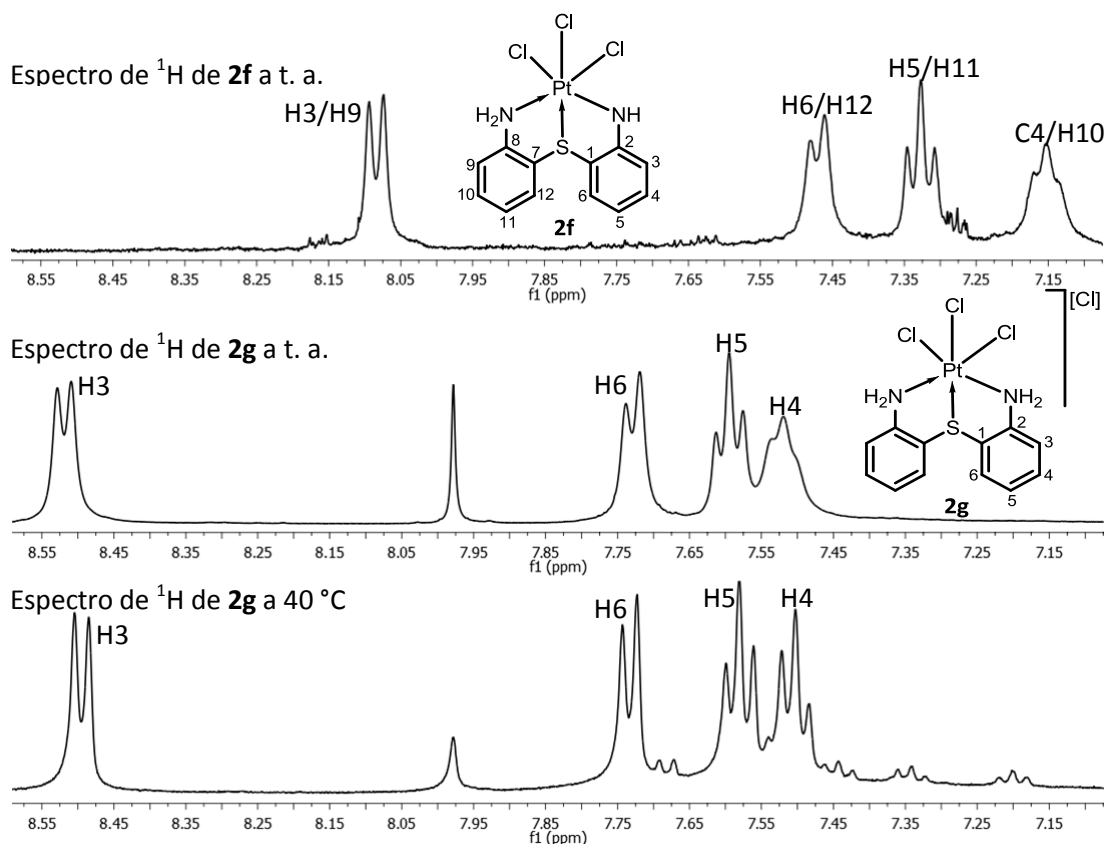
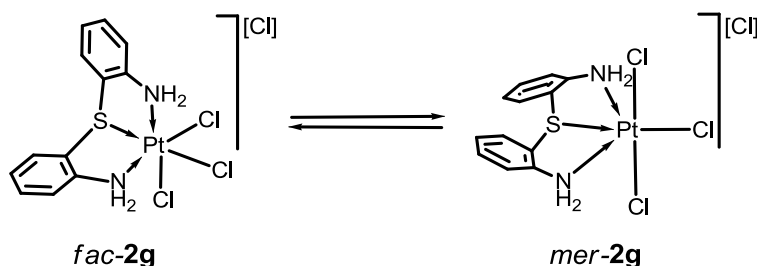


Figura 1.3.3. Espectros de ^1H de **2f** a temperatura ambiente en acetona- d_6 y de **2g** a temperatura ambiente y a 40 °C en mezcla DMF- d_7 -acetona- d_6 (2:1).

La observación de señales finas en el espectro de ^1H de **2g** a 40 °C se atribuye a un equilibrio entre dos especies estructuralmente parecidas (isómeros *fac* y *mer*), esquema 1.3.3. Este comportamiento en estado sólido ha sido propuesto previamente para complejos de titanio y zirconio derivados de ligantes análogos de **1** que presentan una geometría de bipirámide trigonal alrededor del centro metálico, en la que el ligante se coordina en forma facial, pero que en solución por

RMN muestra un rápido intercambio en las posiciones entre los dos grupos que completan la esfera de coordinación del centro metálico. Lo anterior presumiblemente a través de un intermediario en el que el ligante se encuentra coordinado de forma meridional.^{29,31}



Esquema 1.3.3. Equilibrio propuesto en solución entre los isómeros *fac* y *mer* para el compuesto **2g**.

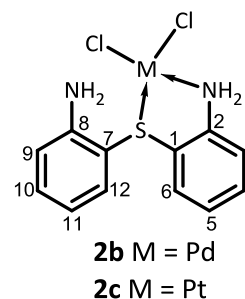
Tabla 1.3.3. Datos de ¹H y ¹³C{¹H} para **1–1b**, **2-2d**, **2f** y **2g**

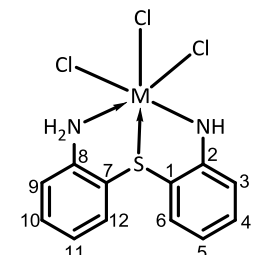
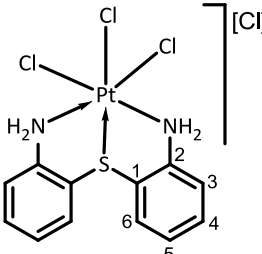
δ (ppm)		¹³ C	NUMERACIÓN
¹ H			
1 ^[a]	6.87-6.81(m, 4H, H3 / H4) 6.66(d, 2H, H6, ³ J = 8.31 Hz) 6.53(ddd, 2H, H5, ³ J = 8.31, 6.85, ⁴ J = 2.45 Hz) 4.83(s, a, 4H, NH)	144.1(C1) 140.2(C2) 124.4(C4) 118.4(C6) 117.3(C5) 116.3(C3)	<p>1 D = O 2 D = S</p>
1a ^[a]	7.81(d, 2H, H3, ³ J = 8.31 Hz) 7.30-7.23(m, 4H, H4 / H6) 7.10(ddd, 2H, H5, ³ J = 7.82, 7.82, ⁴ J = 1.47 Hz)	149.9(C2) 136.0(C1) 126.9(C4) 126.7(C5) 123.9(C3) 123.7(C6)	<p>1a D = O, M = Pd 1b D = O, M = Pt 2a D = S, M = Pd</p>
1b ^[a]	7.83(d, 2H, H3, ³ J = 7.82 Hz) 7.28-7.22(m, 4H, H4 / H6) 7.12(dd, 2H, H5, ³ J = 7.82, 7.82 Hz) 7.60(s, a, 4H, NH)	150.1(C2) 136.5(C1) 126.8(C4) 126.5(C5) 123.7(C3) 123.6(C6)	

Capítulo 1

Resultados y discusión

	$\delta(\text{ppm})$		NUMERACIÓN
	^1H	^{13}C	
2 ^[a]	7.13(d, 2H, H6, $^3J = 6.85$ Hz)	149.0(C2)	
	7.02(dd, 2H, H4, $^3J = 6.85, 6.85$ Hz)	133.9(C6)	
	6.80(d, 2H, H3, $^3J = 6.85$ Hz)	129.5(C4)	
	6.54(dd, 2H, H5, $^3J = 6.85, 6.85$ Hz)	117.8(C5)	
		116.9(C1)	
	115.6(C3)		
2a ^[c]	7.98(d, 2H, H3, $^3J = 7.82$ Hz)	145.5(C2)	
	7.37(dd, 2H, H4, $^3J = 7.82, 7.82$ Hz)	137.7(C6)	
	7.27(d, 2H, H5, $^3J = 8.31, 7.82$ Hz)	131.7(C4)	
	7.04(d, 2H, H6, $^3J = 8.31$ Hz)	126.6(C3)	
		123.7(C5)	
	123.0(C1)		
2b ^[c]	7.66-7.51(m, 2H, H3 / H4 / H6 / H12)	149.3(C8)	
	7.44(dd, 1H, H5, $^3J = 7.34, 7.34$ Hz)	145.7(C2)	
	7.20(dd, 1H, H10, $^3J = 7.82, 7.82$ Hz)	135.3(C12)	
	6.89(d, 1H, H9, $^3J = 7.82$ Hz)	132.9(C10)	
	6.62(dd, 1H, H11, $^3J = 7.82, 7.34$ Hz)	132.5(C1)	
		131.9(C4)	
		131.8(C6)	
		129.6(C5)	
		127.8(C3)	
		118.0(C9)	
		117.4(C11)	
	113.8(C7)		
2c ^[a]	7.65(d, 1H, H3, $^3J = 7.82$ Hz)	149.3(C8)	
	7.61(dd, 1H, H12, $^3J = 7.82, ^4J = 1.47$ Hz)	146.6(C2)	
	7.52(dd, 1H, H6, $^3J = 7.82, ^4J = 1.47$ Hz)	135.5(C12)	
	7.43(ddd, 1H, H4, $^3J = 7.82, 7.34, ^4J = 1.47$ Hz)	134.6(C1)	
	7.33(ddd, 1H, H5, $^3J = 7.82, 7.34, ^4J = 1.47$ Hz)	133.3(C10)	
	7.20(ddd, 1H, H10, $^3J = 7.82, 7.34$ Hz, $^4J = 1.47$ Hz)	131.9(C4)	
		131.3(C6)	
	6.86(dd, 1H, H9, $^3J = 7.82, ^4J = 1.74$ Hz)	130.0(C5)	
	6.62(ddd, 1H, H11, $^3J = 7.82, 7.34, ^4J = 1.47$ Hz)	127.2(C3)	
		117.6(C9/C11)	
	112.8(C7)		



$\delta(\text{ppm})$		NUMERACIÓN
^1H	^{13}C	
2d ^[a] 7.61(ddd, 2H, H4/H10, $^3J = 7.82, 7.43 \text{ Hz}$, $^4J = 1.56 \text{ Hz}$) 7.52-7.49(m, 4H, H3/H9, H6/H12) 7.40(ddd, 2H, H5/H11, $^3J = 7.82, 7.04 \text{ Hz}$, $^4J = 1.56 \text{ Hz}$)	146.7(C2/C8) 129.8(C3/C9) 129.7(C5/C11) 128.0(C6/C12) 125.1(C4/C10) 121.6(C1/C7)	 <p>2d M = Pd 2f M = Pt</p>
2f ^[a] 8.08(d, 2H, H3/H9, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$) 7.47(d, 2H, H6/H12, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$) 7.32(dd, 2H, H5/H11, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$) 7.15(dd, 2H, H4/H10, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$)	133.1(C5) 131.6(C3) C1, C2, C4 y C6 no se observan a t a.	 <p>2g</p>
2g ^[b] 8.49(d, 2H, H3, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$) 7.73(d, 2H, H6, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$) 7.58(dd, 2H, H5, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$) 7.50(dd, 2H, H4, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$)	147.0(C2) 134.0(C5) 132.2(C3) 130.0(C4) 127.3(C6) 117.6(C1)	

^[a] Desplazamientos químicos obtenidos en una mezcla de DMF-acetona-*d*6 (2:1) a t a.

^[b] Desplazamientos químicos obtenidos en una mezcla de DMF-*d*7-acetona-*d*6 (2:1) a 40 °C.

^[c] Desplazamientos químicos obtenidos en solución de DMF-*d*7 a t a.

1.3.5.2 Espectroscopía de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1–1b**, **2–2d**, **2f** y **2g**

En la tabla 1.3.3 se muestran los datos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **1–1b**, **2–2d**, **2f** y **2g** obtenidos en una mezcla de DMF-acetona-*d*₆, DMF-*d*₇-acetona-*d*₆ y en DMF-*d*₇.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1** y de sus derivados metálicos **1a** y **1b**, figura 1.3.5, se observaron seis señales en la región aromática para los carbonos de los dos anillos aromáticos, indicando que estos son magnéticamente equivalentes y apoyando la propuesta de que la coordinación de **1** hacia Pd^{II} y Pt^{II} es a través de ambos átomos de nitrógeno. En ambos complejos, **1a** y **1b**, los carbonos C2–C5 son observados hacia frecuencias mayores con respecto a **1**, mientras que la señal de C1 fue observada a frecuencias menores. En estos complejos, la comparación de los desplazamientos químicos de las señales asignadas a C1 en 136.0 (**1a**) y 136.5 (**1b**) ppm con respecto al ligante libre **1** ($\delta = 144.1$ ppm) muestra que en los complejos metálicos existe una fuerte protección electrónica en C1. Lo anterior podría deberse a que el anillo quelato de ocho miembros mantiene en solución una conformación del tipo *bote-silla*, originando que C1 se encuentre relativamente cercano al centro metálico quedando protegido del campo magnético externo por la densidad electrónica del metal, figura 1.3.4.

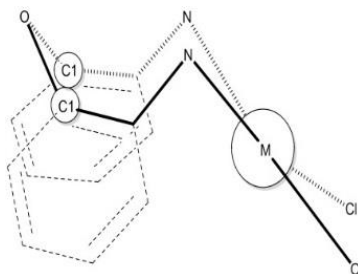


Figura 1.3.4. Conformación propuesta en solución para el anillo quelato de ocho miembros en los compuestos **1a** (M = Pd) y **1b** (M = Pt).

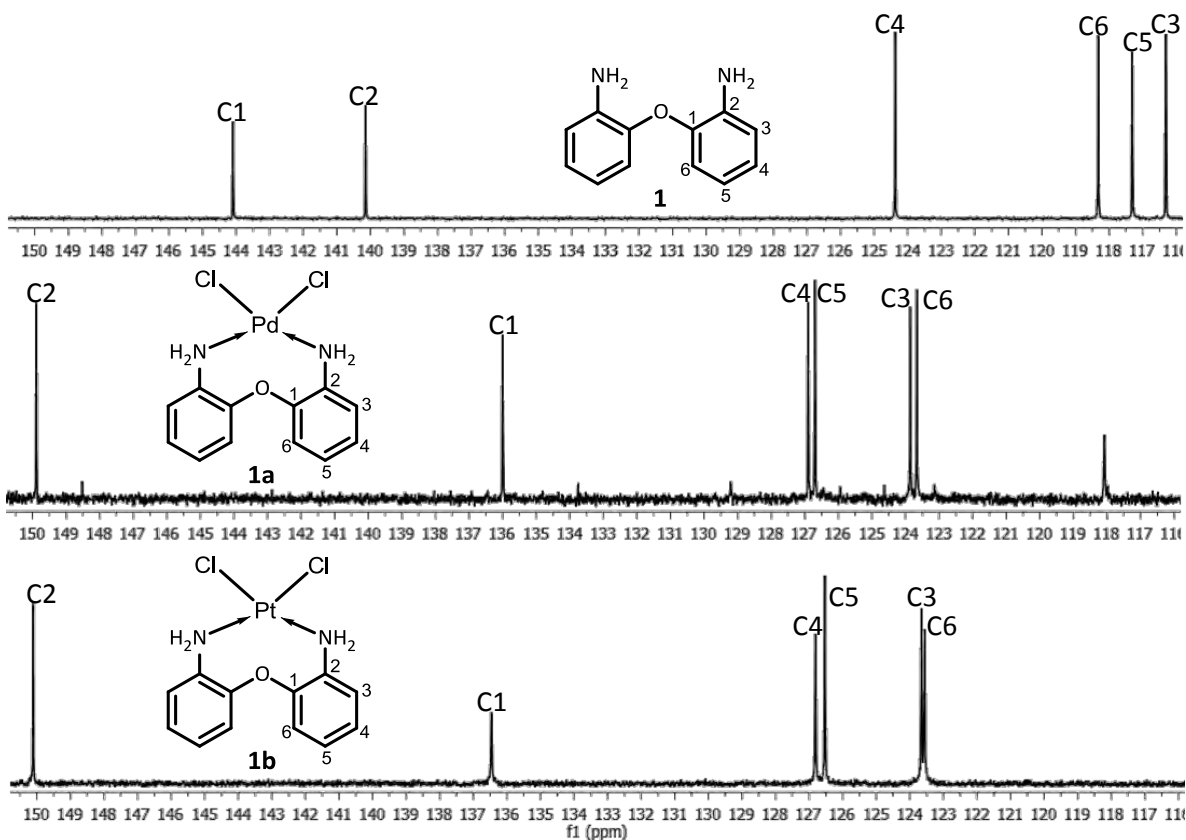


Figura 1.3.5. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1**, **1a** y **1b** en solución en mezcla DMF-acetona- d_6 (2:1) a t a.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2**, figura 1.3.6, mostró seis señales entre 148.6 ppm y 115.0 ppm correspondientes a un compuesto en donde los anillos aromáticos son magnéticamente equivalentes en solución.

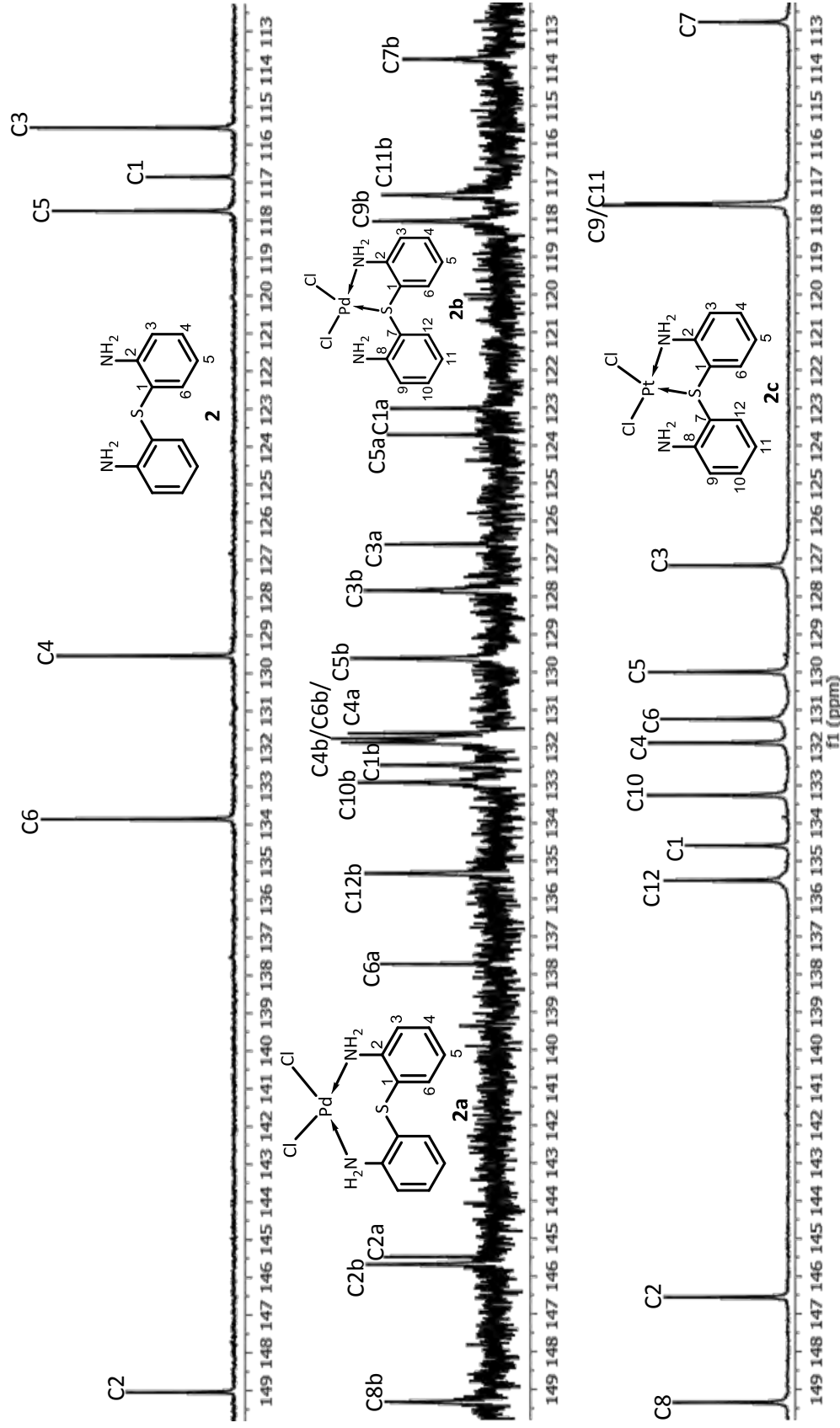


Figura 1.3.6. Espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2** y **2c** en una mezcla de DMF-acetona-*d*6 (2:1) y de la mezcla de **2a** y **2b** en DMF-*d*7, a t a. Las letras a y b indican el compuesto al que pertenece la señal.

Por otro lado, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de **2a** y **2b**, figura 1.3.6, se observaron 18 señales, lo cual concuerda con la obtención de, al menos, dos compuestos de paladio; uno de los cuales contiene a ambos anillos aromáticos que son magnéticamente equivalentes, sugiriendo que la coordinación de **2** se dio a través de los átomos de nitrógeno del ligante como se propone para **2a**. Para el segundo compuesto, se observó que los anillos aromáticos del ligante no son magnéticamente equivalentes, por lo cual se propuso que **2** se encuentra coordinado mediante un átomo de nitrógeno y el átomo de azufre, como se muestra para **2b**.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2c**, figura 1.3.6, mostró doce señales para un sistema en el que los anillos aromáticos del ligante no son magnéticamente equivalentes. Este resultado, apoya la propuesta de que el compuesto **2c** en solución contiene en su estructura a **2** coordinado al centro metálico mediante un átomo de nitrógeno y el átomo de azufre, quedando un fragmento NH_2 sin coordinar. Así, el anillo aromático que no tiene átomos de carbono involucrados en el anillo quelato, presenta señales cuyos desplazamientos químicos se asemejan más a los del ligante libre en comparación con las del segundo anillo para el que se ven desplazadas hacia frecuencias mayores respecto a **2**.

En el caso de **2d**, se observaron seis señales en la región aromática en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenido en una mezcla de DMF-acetona-*d*6 (2:1). Los desplazamientos químicos de las señales observadas para el compuesto mayoritario asignado como **2d** difieren de los encontrados para el ligante libre **2**. Lo anterior sugiere la obtención de un compuesto en el que los anillos aromáticos son magnéticamente equivalentes, lo cual permite reafirmar la propuesta de que en este complejo el ligante **2** se encuentra coordinado al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno, mientras que en **2d** la observación de un desplazamiento hacia frecuencias mayores de casi 5 ppm del carbono *ipso* a azufre (C1) permite proponer que el átomo de azufre también se encuentra unido al centro metálico.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2f** y **2g** obtenidos a temperatura ambiente mostraron solamente dos señales bien definidas atribuibles a C5 y C3. Sin embargo, en el espectro de **2g** obtenido a 40 °C se observaron las seis señales esperadas para una especie en la cual ambos anillos aromáticos son magnéticamente equivalentes. Es

necesario resaltar que las señales debidas a C2, C4 y C6 fueron observadas como señales anchas y poco intensas lo que soporta la propuesta de que en solución el compuesto **2g** existe como una mezcla de isómeros *fac-mer* que se encuentran en un intercambio lento a temperatura ambiente en el tiempo de escala de la RMN de ^{13}C . En la figura 1.3.7 se muestra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2f** a temperatura ambiente y los de **2g** a temperatura ambiente y a 40 °C.

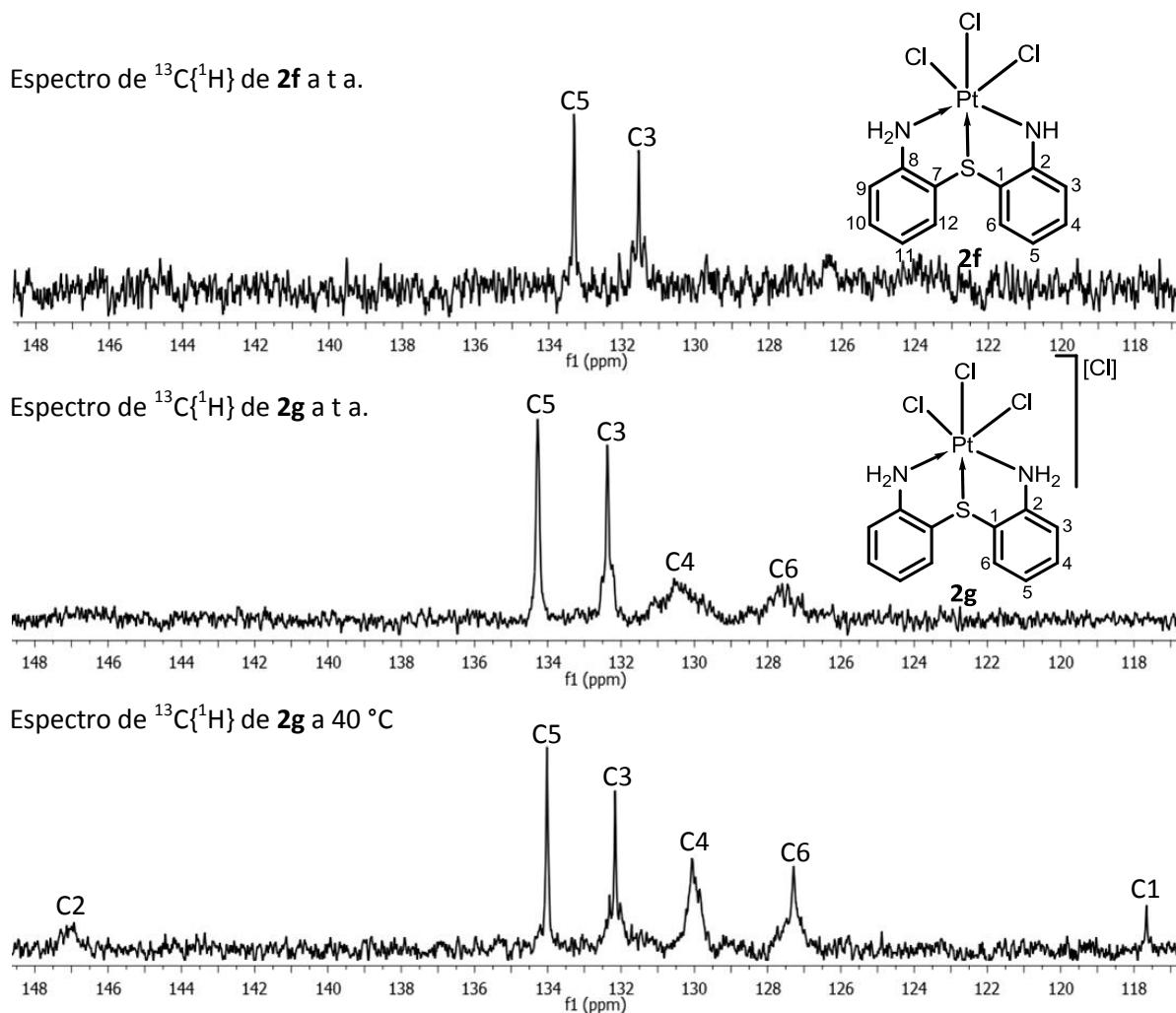


Figura 1.3.7. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2f** en acetona- d_6 a t a. y de **2g** en mezcla de DMF- d_7 -acetona- d_6 (2:1) a t a. y a 40 °C.

1.3.6. Difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **1a**, **1b**, **2a–2c**, **2e–2g**

Las estructuras de **1** y **2** fueron confirmadas mediante difracción de rayos X de monocristal, sin embargo no se hará ningún análisis extra de ellas ya que ya han sido previamente reportadas.⁴⁵ En la tabla 1.3.4 se incluyen los datos cristalográficos y de solución de los complejos **1a**, **1b**, **2a–2c**, **2e–2g**.

1.3.6.1. Estructura molecular de los compuestos **1a**, **1b** y **2a**

Los compuestos **1a**, **1b** y **2a** cristalizaron por evaporación lenta del disolvente de soluciones saturadas de DMSO, acetona y acetonitrilo respectivamente; obteniéndose como monosolvatos anaranjados para **1a**, amarillos para **1b** y rojos para **2a**. Las estructuras moleculares de estos compuestos fueron determinadas mediante difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **1a** cristalizó en el sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial $P2_1/c$, mientras que **1b** cristalizó en el sistema cristalino tetragonal en el grupo espacial $I-4$ y **2a** en el sistema triclinico en el grupo espacial $P-1$.

La estructura molecular de los compuestos **1a**, **1b** y **2a**, figura 1.3.8, contiene al ligante libre unido mediante ambos átomos de nitrógeno a paladio o platino en posición *cis*. Las distancias de enlace N–Pd y N–Pt fueron similares a las reportadas para compuestos análogos.^{46–52} En estos compuestos, la geometría local alrededor del centro metálico fue cuadrada distorsionada, conteniendo en su esfera de coordinación dos ligantes cloro. La coordinación de los átomos de nitrógeno al centro metálico originó en el ligante una conformación angular entre los planos de los anillos aromáticos (plano 1: C1–C6 y plano 2: C7–C12) cuyo ángulo diedro fue de 124.29°, 122.22° y 98.63° en **1a**, **1b** y **2a** respectivamente. El anillo quelato de ocho

⁴⁵ Yan-Qin Yuan, Sheng-Rong Guo, Li-Jin Wang, *Z. Kristallogr.*, (2008), **223**, 507.

⁴⁶ W. Liu, X. Chen, M. Xie, L. Lou, Q. Ye, Y. Yu, S. Hou, *J. Inorg. Biochem.*, (2008), **102**, 1942.

⁴⁷ L. Ma, J. Zhang, F. Zhang, C. Chen, L. Li, S. Wang, S. Li, *J. Coord. Chem.*, (2012), **65**, 3160.

⁴⁸ E. Pierce, E. Lanthier, C. Genre, Y. Chumakov, D. Luneau, C. Reber, *Inorg. Chem.*, (2010), **49**, 4901.

⁴⁹ J. Zhang, L. Ma, H. Lu, Y. Wang, S. Li, S. Wang, G. Zhou, *Eur. J. Med. Chem.*, (2012), **58**, 281.

⁵⁰ L. A. Onambebe, D. Koth, J. A. Czaplowska, U. S. Schubert, H. Görls, S. Yano, M. Obata, M. Gottschaldt, A. Prokop, *Chem. Eur. J.*, (2010), **16**, 14498.

⁵¹ L. Dahlenburg, H. Treffert, F. W. Heinemann, *Inorg. Chim. Acta*, (2008), **361**, 1311.

⁵² H. A. Ankersmit, N. Veldman, A. L. Spek, K. Eriksen, K. Goubitz, K. Vrieze, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta*, (1996), **252**, 203.

miembros presente en estos complejos mostró una conformación de tipo *bote-silla* (figura 1.3.9) localizando al átomo donador (*D*) y al centro metálico (*M*) (*D* = O, *M* = Pd en **1a** / *D* = O, *M* = Pt en **1b** y *D* = S, *M* = Pd en **2a**) en las posiciones relativas 1, 5 del anillo quelato y antiperiplanares, si se toma como referencia el plano 3 que contiene a los átomos N1, N2, C2, C5, C8 y C11. En la tabla 1.3.4 se incluyen algunos datos de distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros entre los planos 1 y 2 que han sido definidos para estos compuestos.

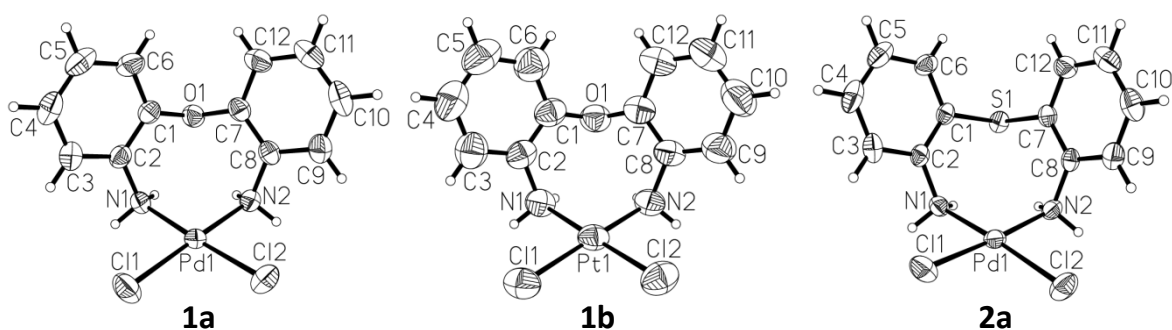


Figura 1.3.8. Estructura molecular de **1a** y **1b**. Por claridad, se omiten las moléculas de disolvente. Representación ORTEP al 50% de probabilidad.

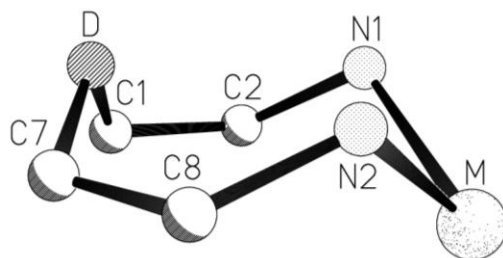


Figura 1.3.9. Conformación de tipo *bote-silla* de los anillos quelato de ocho miembros en los compuestos **1a** (*D* = O, *M* = Pd), **1b** (*D* = O, *M* = Pt) y **2a** (*D* = S, *M* = Pd).

Tabla 1.3.4. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) seleccionados para **1a**, **1b** y **2a**.

	1a	1b	2a
N1-M	2.0555(18)	2.065(7)	2.082(2)
N2-M	2.0607(18)	2.041(7)	2.070(3)
M-Cl1	2.3034(6)	2.300(2)	2.2995(9)
M-Cl2	2.3004(6)	2.287(2)	2.3020(9)
N1-M-N2	90.42(7)	90.4(3)	91.26(10)
Ángulo entre los planos 1 y 2	124.29	122.22	98.63

1.3.6.2 Estructura cristalina de **1a**

En **1a** se encontraron las interacciones que se muestran en la figura 1.3.10. Las interacciones en las direcciones *a*, *b* y *c* de la celda unitaria dan lugar a arreglos tridimensionales notables en la estructura cristalina de **1a**. En dirección del eje *a* se observó una interacción por puente de hidrógeno intermolecular entre el Cl1 unido al átomo de paladio y el H6 del anillo aromático de una molécula vecina (Cl1...H6) con una distancia de 2.944 Å. En dirección del eje *b*, se observaron interacciones por puente de hidrógeno del tipo NH...Cl con distancias de 2.406 y 2.487 Å. En la dirección del eje *c*, la estructura cristalina contiene moléculas alternadas de DMSO puenteadas a dos moléculas del complejo **1a** mediante dos interacciones del tipo NH...O(DMSO) con distancias de 2.162 y 2.117 Å y una interacción (DMSO)CH...Cl de 2.613 Å. Entre los ejes de la celda se observó un crecimiento de la estructura cristalina sostenido mediante interacciones intermoleculares del tipo (DMSO)CH...Cl con distancias de 2.593 y 2.610 Å e interacciones de atracción entre los anillos aromáticos de dos moléculas del complejo, del tipo $\pi\cdots\pi$ desplazada a una distancia de 3.641 Å entre los centroides de los anillos aromáticos involucrados y con una desviación de 22.2°. Las distancias entre el centroide de un anillo aromático y C1 del otro anillo son de 3.501 y 3.602 Å, las cuales están por debajo de límite de 3.8 Å aceptado para estas interacciones⁵³.

⁵³ J. W. Steed y J. L. Atwood, "Supramolecular Chemistry", Wiley, (2009), segunda edición, p 35.

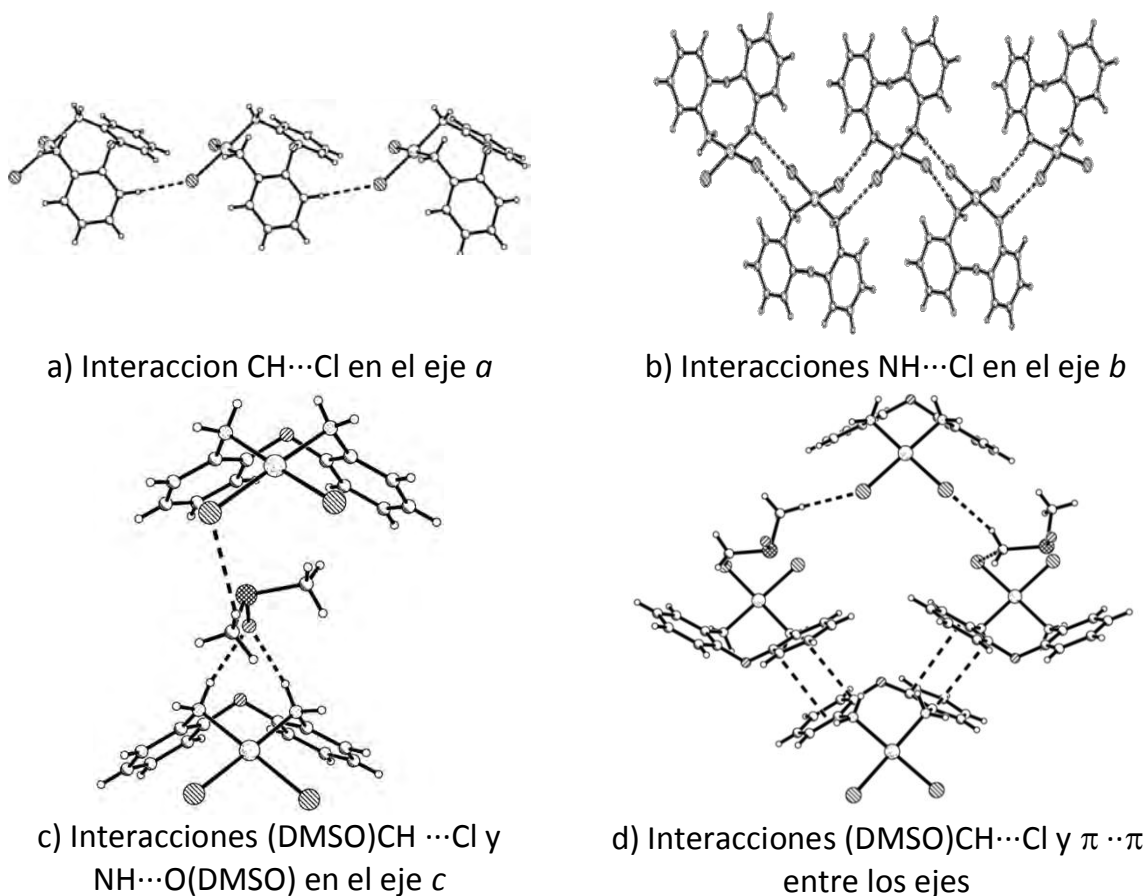
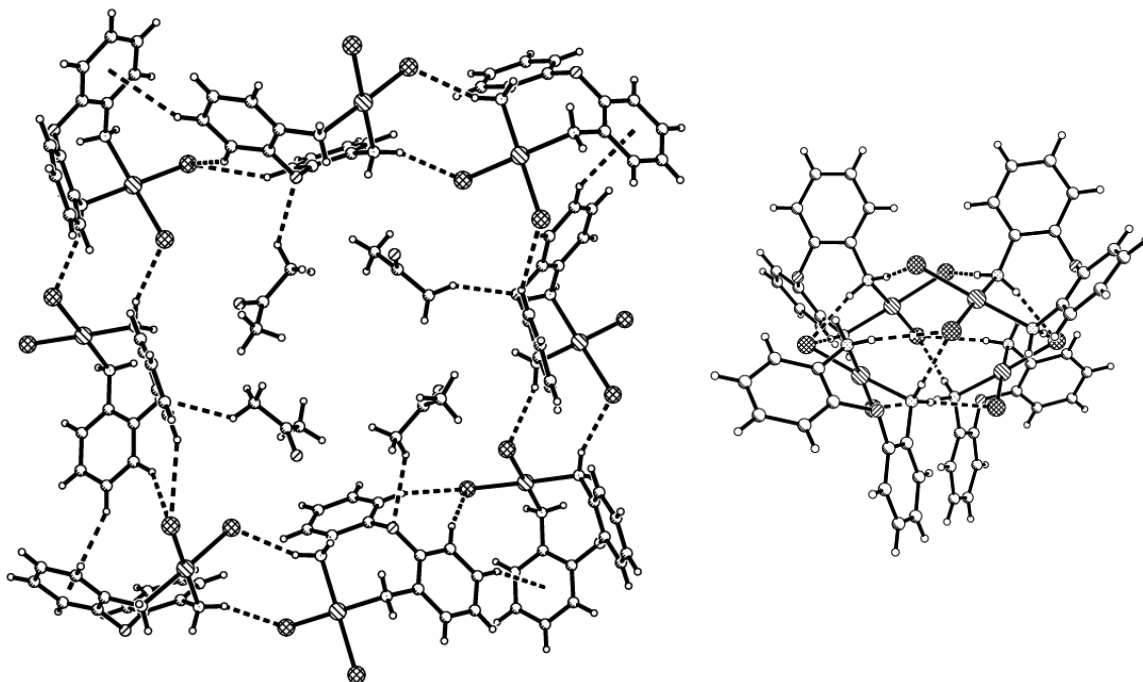


Figura 1.3.10. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **1a**

1.3.6.3 Estructura cristalina de **1b**

La estructura cristalina del compuesto **1b** consiste de capas en el plano *ab*, figura 1.3.11a, en las que se observaron dos interacciones intermoleculares del tipo NH...Cl a 2.465 Å, en estas, el hidrógeno de N2 de la primera molécula interactúa con el Cl2 de la segunda y viceversa; la interacción de Cl1 con los hidrógenos H6 y H12 de una tercera molécula fue de 2.853 y 2.926 Å. Una tercera interacción intermolecular fue encontrada entre los anillos aromáticos de las moléculas que contienen a la interacción CH...Cl; esta interacción CH... π se forma entre H5 de una molécula y el anillo aromático de una segunda con una distancia de 3.075 Å y un ángulo de 64.6° entre los planos que contienen a los anillos aromáticos involucrados. La distancia entre los centroides de estos anillos fue de 5.263 Å, la

cual es ligeramente mayor que la comúnmente aceptada (5 Å).⁵⁴ La extensión de las interacciones intermoleculares antes mencionadas da lugar a la formación de una capa en la que quedan huecos que se encuentran ocupados por cuatro moléculas de acetona desordenadas, con las que existen interacciones del tipo (acetona)CH \cdots O a distancias de 2.639 Å.



a) Interacciones NH \cdots Cl, CH \cdots Cl, (Acetona)CH \cdots O y CH \cdots π en el plano *ab*. Capa formada en la que se observan huecos ocupados por moléculas de acetona.

b) Interacciones NH \cdots Cl entre las capas del plano *ab*

Figura 1.3.11. Interacciones observadas en la estructura cristalina de **1b**

Las capas formadas en el plano *ab* se interconectan a lo largo del eje *c* mediante interacciones NH \cdots Cl entre uno de los hidrógenos de N1 y N2 de una molécula de **1b** y el átomo de Cl1 de una segunda molécula, cuyas distancias fueron de 2.618 y 2.410 Å respectivamente, mientras que el segundo hidrógeno de N2 formó una interacción con el Cl2 de una tercera molécula con una distancia de 2.465 Å. Cada

⁵⁴ E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector, "The importance of Pi-interactions in Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering", Wiley, (2012), p. 112.

molécula a su vez, participa en interacciones similares a las antes descritas, dando lugar a un arreglo como el que se muestra en la figura 1.3.11b en el que participan cuatro moléculas de complejo.

1.3.6.4 Estructura cristalina de **2a**

En la estructura cristalina del compuesto **2a** se observaron las interacciones intermoleculares que se muestran en la figura 1.3.12. La estructura crece a lo largo del eje *a* a través de dos interacciones del tipo NH...N(acetonitrilo) en las que participan un hidrógeno de N1 y uno de N2 de una molécula de **2a** con el átomo de nitrógeno de acetonitrilo con distancias de 2.350 y 2.364 Å, respectivamente. En la misma dirección se encuentra una interacción débil NCCH₃...Cl a 2.969 Å. En la dirección del eje *b* se observaron interacciones intermoleculares del tipo CH...Cl a 2.922 Å entre H5 de una molécula y el Cl2 de una molécula vecina, mientras que en dirección del eje *c* se observó la asociación intermolecular NH...Cl en las que se ven involucrados un átomo de hidrógeno de N1 y uno de N2 interaccionando a 2.451 y 2.519 Å con los Cl1 y Cl2 de dos moléculas vecinas, que a su vez forman interacciones similares.

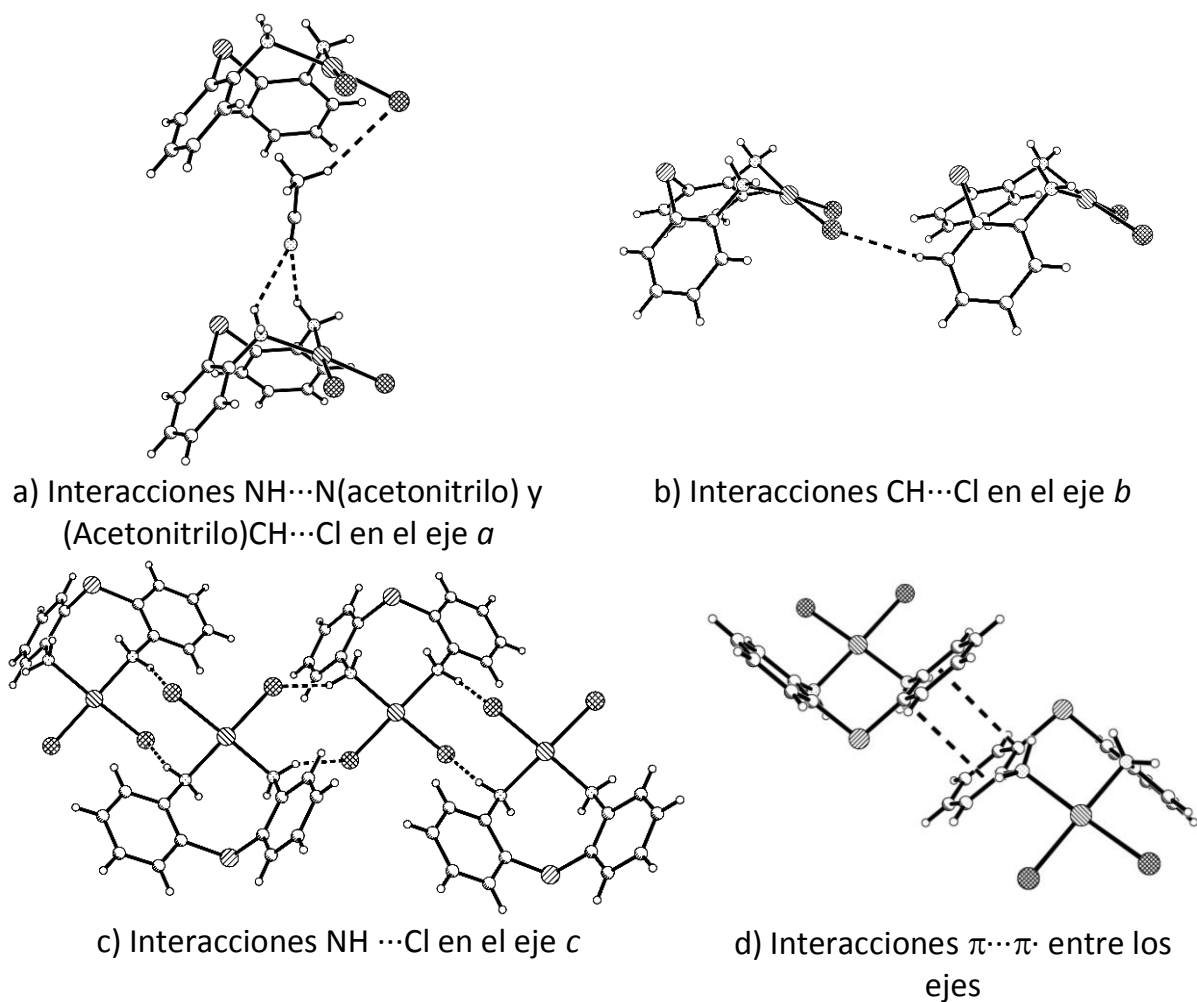


Figura 1.3.12. Interacciones observadas en la estructura cristalina de **2a**.

Por otro lado, entre los ejes de la celda unitaria se observó una interacción de tipo $\pi\cdots\pi$ desplazada a una distancia entre centroides de 3.696 Å y una desviación de 22°, figura 1.3.12d. En este arreglo se encontró que la distancia entre C1 de uno de los anillos aromáticos involucrados y el centroide del segundo fue de 3.499 Å la cual es menor a la distancia límite comúnmente aceptada (3.8 Å) para este tipo de interacciones.⁵³

1.3.6.5. Estructura molecular de los compuestos **2b** y **2c**

El compuesto **2b** cristalizó de la evaporación lenta de las aguas madre del crudo de reacción en forma de cristales anaranjados, mientras que el compuesto **2c** cristalizó en forma de cristales verdes, de la evaporación lenta de una solución saturada del crudo en acetona. La estructura de ambos compuestos fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. Tanto el compuesto **2b** como el **2c** cristalizan en el sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$.

La estructura molecular de ambos compuestos contiene al ligante unido al centro metálico mediante un átomo de nitrógeno y un átomo de azufre, dando lugar a la formación de un anillo quelato de cinco miembros, con los cloros en posición *cis*, figura 1.3.13. Las distancias N–M y S–M (M = Pd para **2b** y M = Pt para **2c**) fueron similares a las encontradas en compuestos de coordinación que contienen este tipo de enlaces.^{48, 52,55, 56} Tanto en **2b** como en **2c** la coordinación del átomo de azufre y un átomo de nitrógeno del ligante a paladio y platino respectivamente, deja libre un fragmento $-C_6H_4NH_2$ permitiendo que el grupo NH_2 establezca una interacción intramolecular del tipo $NH\cdots Cl$ con el Cl2 a una distancia de 2.645 Å en **2b** y 2.748 Å en **2c**. Esta interacción provoca que el anillo aromático que contiene al NH_2 libre permanezca en una posición angular con respecto al plano del anillo quelato, de tal forma que entre el plano 1 (S1, C1, C2, N1, M) y el plano dos (C7-C12) se encuentran ángulos diedros con valores de 72.8° y 72.3° para **2b** y **2c** respectivamente. En ambos compuestos se encontró que la geometría local del centro metálico fue cuadrada distorsionada. En la tabla 1.3.5 se incluyen algunas distancias de enlace y ángulos selectos encontrados en la estructura molecular de **2b** y **2c**.

⁵⁵ H. A. Ankersmit, N. Veldman, A. L. Spek, K. Vrieze, G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta*, (1996), **252**, 339.

⁵⁶ A. Caubet, C. López, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Organomet. Chem.*, (2003), **669**, 164.

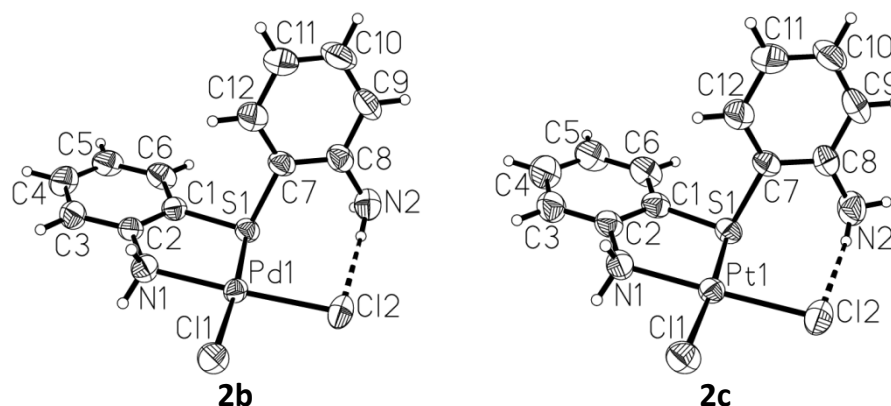


Figura 1.3.13. Estructura molecular de **2b** y **2c**. Por claridad, se omiten las moléculas de disolvente. Representación ORTEP aL 50% de probabilidad.

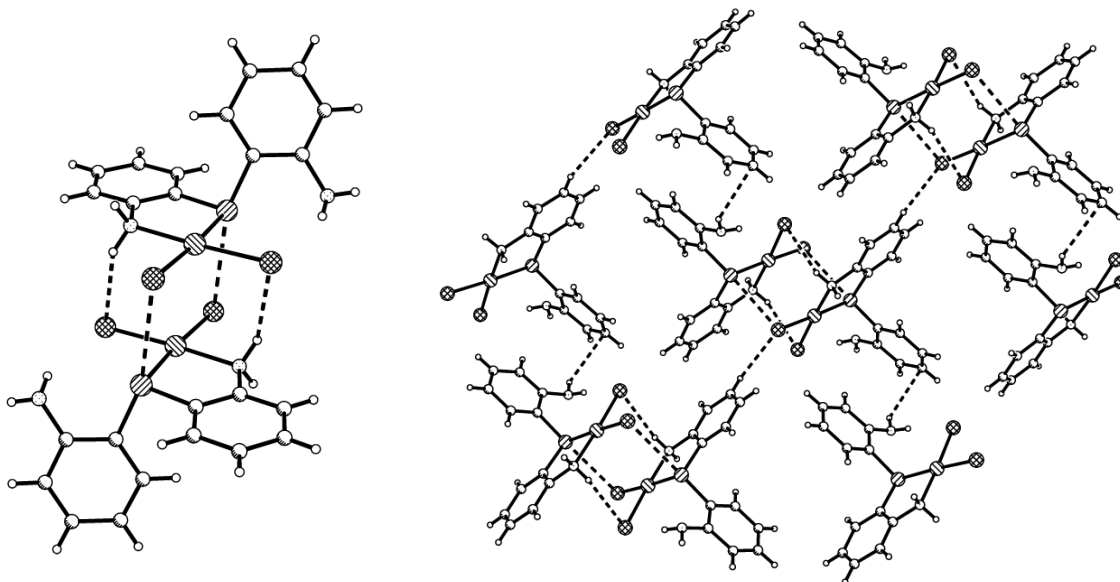
Tabla 1.3.5. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) seleccionados para **2b** (M = Pd) y **2c** (M = Pt).

	2b	2c
N1-M	2.034(3)	2.031(3)
S1-M	2.2604(10)	2.2390(8)
M-Cl1	2.3017(10)	2.3169(8)
M-Cl2	2.3010(11)	2.3102(8)
N1-M-S1	87.01(10)	87.34(8)
Ángulo entre planos 1 y 2	72.8	72.3

1.3.6.6 Estructura cristalina de **2b**

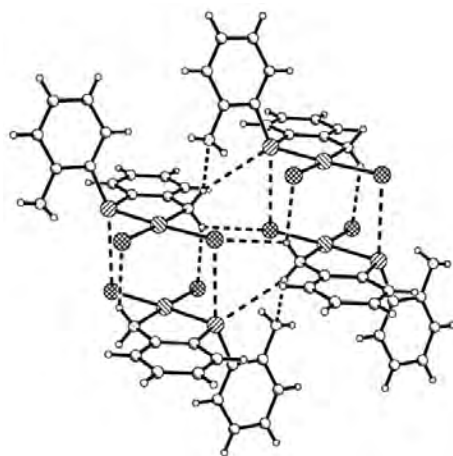
En la estructura cristalina del compuesto **2b**, figura 1.3.14, se encontró la asociación de dos moléculas en la cual los planos que contienen a los átomos N1, S1, Pd1, Cl1 y Cl2 de ambas moléculas se encuentran paralelos entre sí, con los átomos de paladio eclipsados. Este arreglo es soportado por dos interacciones del tipo NH...Cl entre un átomo de hidrógeno de N1 de una molécula y el Cl2 de la otra a 2.724 Å, así como dos interacciones no clásicas Cl...S entre Cl1 de la primer molécula y S1 de unasegunda molécula a 3.346 Å. Aunque los átomos de paladio en este arreglo se encuentran eclipsados a 3.339 Å, esta distancia es ligeramente mayor a dos veces el radio de van der Waals del átomo de paladio ($2r_{\text{vWPd}} = 3.26$ Å), lo que sugiere que no hay una interacción considerable entre dichos átomos.

El arreglo antes descrito juega un papel importante como bloque de construcción para el resto de la red cristalina. En el plano ac , figura 1.3.14b, existen interacciones del tipo $NH\cdots C$ entre un átomo de hidrógeno de N2 y C10 de una molécula cercana a 2.825 Å, así como una interacción $CH\cdots Cl$ entre H4 y Cl1 de dos moléculas que pertenecen a distintos arreglos a 2.905 Å.



a) Interacciones $NH\cdots Cl$ y $Cl\cdots S$ encontradas entre dos moléculas de **2b**

b) Interacciones $NH\cdots C$ y $CH\cdots Cl$, observadas en el plano ac .



c) Interacciones $NH\cdots N$, $NH\cdots S$ y $NH\cdots Cl$ en dirección del eje b .

Figura 1.3.14. Interacciones intramoleculares en la estructura cristalina de **2b**.

A lo largo del eje b , cada molécula que forma parte del arreglo descrito establece interacciones $\text{NH}\cdots\text{N}$ y $\text{NH}\cdots\text{S}$ entre un hidrógeno de N1 de una molécula del complejo y el N2 y S1 de una molécula vecina a 2.401 Å y 2.988 Å respectivamente. Una interacción $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ en dirección del eje b se observó entre el segundo átomo de hidrógeno de N1 y el Cl1 de una molécula cercana, a 2.754 Å, figura 1.2.14c.

1.3.6.7 Estructura cristalina de **2c**

En la estructura cristalina de **2c** se encontraron las interacciones que se muestran en la figura 1.3.15. En el plano ab se observó un arreglo entre dos moléculas que involucran los planos paralelos que contienen a Pt, Cl1, Cl1, N1 y N2 y los átomos de Pt eclipsados a una distancia de 3.365 Å, la cual es mayor a dos veces el radio covalente de Pt (2.56 Å) pero menor a la suma de los radios de van der Waals de Pt (3.44 Å) indicando la existencia de una interacción débil $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$. Este arreglo de dos moléculas permite dos interacciones $\text{NH}\cdots\text{Cl}_2$ a 2.765 Å y otras dos del tipo $\text{Cl}\cdots\text{S}$ a 3.417 Å. Esta asociación da lugar a la formación de bloques que crecen a lo largo del eje b mediante interacciones del tipo $\text{NH}\cdots\text{N}$ entre un hidrógeno de N1 y N2 de una molécula vecina a 2.263 Å y una interacción $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ entre un hidrógeno de N1 y el Cl1 de una molécula cercana a 2.772 Å. Estos bloques se encuentran separados por moléculas de acetona desordenadas a lo largo del eje a .

En el eje c se observaron interacciones débiles del tipo $\text{NH}\cdots\text{C}$ (2.726 Å) entre un hidrógeno de N2 y C10 de una molécula vecina y del tipo $\text{CH}\cdots\pi$, entre H9 y el anillo aromático que contiene a los carbonos C7-C12 de otra molécula a 3.224 Å, así como por la interacción de H4 y el anillo aromático constituido por los carbonos C1-C6 a 3.531 Å, figura 1.3.15c.

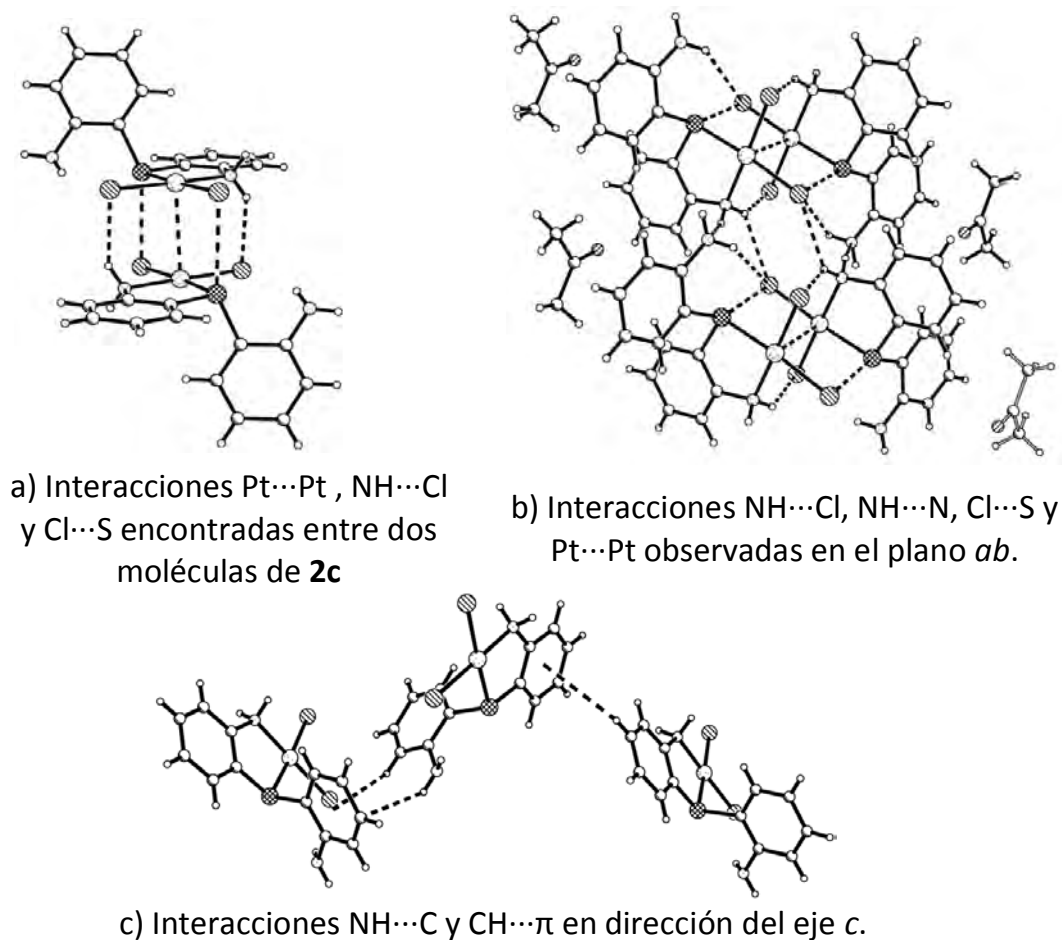


Figura 1.3.15. Interacciones intermoleculares en la estructura cristalina de **2c**.

1.3.6.8 Estructura molecular de **2e**

El compuesto **2e** fue identificado como un coproducto en la reacción de **2** con $K_2[PdCl_6]$ y fue cristalizado del crudo de reacción por evaporación lenta de una solución de acetona. Como se puede observar de su estructura molecular (figura 1.3.16), el compuesto **2e** es el producto de la condensación de una molécula de acetona con un grupo NH_2 de **2**, el cual se encuentra coordinado al átomo de paladio a través de los átomos de nitrógeno en posición *cis*. La coordinación del ligante lleva a la formación de un anillo quelato de ocho miembros con los átomos de paladio y azufre ocupando las posiciones relativas 1,5. El anillo quelato de ocho miembros presentó una conformación de tipo *bote-silla*, mientras que el ligante adquiere una conformación angular entre los anillos aromáticos, cuyos planos 1 (C1-C6) y 2 (C7-C12) muestran un ángulo diedro de 72.0° . En la tabla 1.3.6 se

incluyen algunos datos de distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros seleccionados para **2e**.

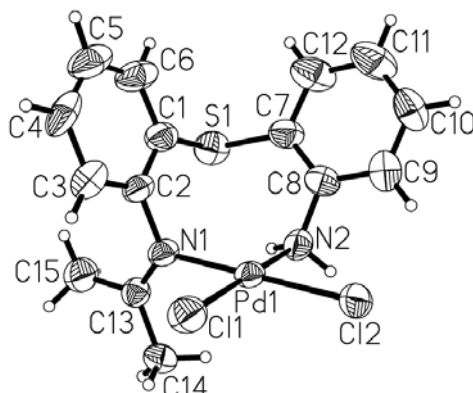


Figura 1.3.16. Estructura molecular de **2e**. Representación ORTEP al 40% de probabilidad.

Tabla 1.3.6. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) seleccionados para **2e**.

2f	
N1-Pd1	2.043(7)
N2-Pd1	2.069(8)
Pd1-Cl1	2.298(3)
Pd-Cl2	2.293(2)
N1-Pd1-N2	90.2(3)
Ángulo entre planos 1 y 2	72.0

La geometría cuadrada distorsionada entorno al átomo de paladio y la presencia de sólo dos átomos de cloro unidos a él, muestran que el ión Pd^{IV} se redujo a Pd^{II}.

1.3.6.9 Estructura cristalina de **2e**

En la figura 1.3.17 se muestran las interacciones intermoleculares encontradas en la estructura cristalina de **2e**; la estructura muestra un carácter bidimensional creciendo en dirección del eje *b* mediante dos interacciones intermoleculares del tipo NH...Cl entre ambos átomos de hidrógeno de N2 con Cl1 y Cl2 de una molécula adyacente a distancias de 2.381 y 2.552 Å respectivamente, así como una interacción CH...Cl entre un hidrógeno de C14 y Cl2 a 2.896 Å, figura 1.3.17a.

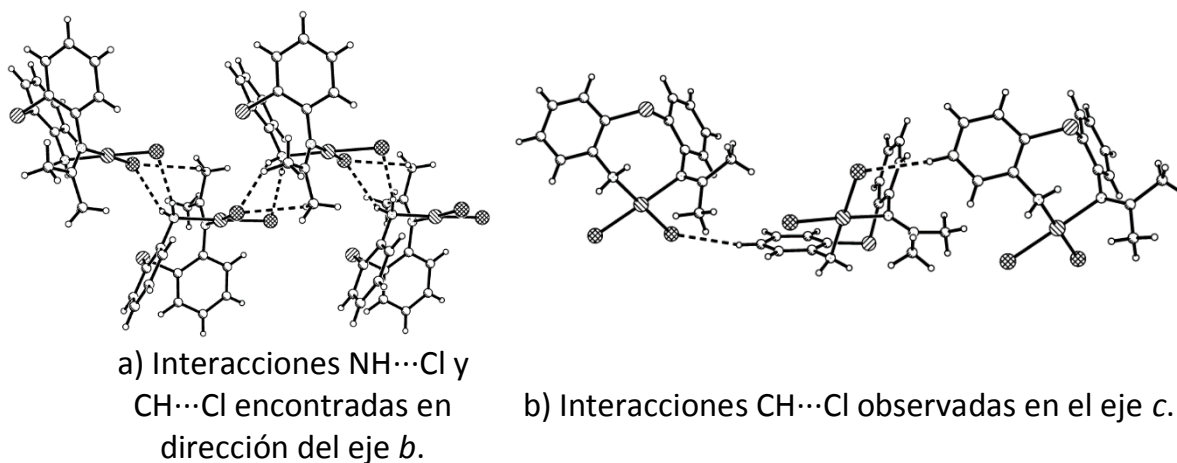


Figura 1.3.17. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **2e**.

En dirección del eje *c* la estructura cristalina se mantiene cohesionada mediante interacciones CH...Cl entre H10 y Cl1 de dos moléculas vecinas, figura 1.2.17b.

1.3.6.10 Estructura molecular de **2f** y **2g**

La evaporación lenta de una solución de acetona de los crudos de reacción de **2f** y **2g** dio lugar a la formación de cristales de color café y amarillo verdoso, respectivamente, los cuales fueron adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. Ambos compuestos cristalizaron en un sistema triclinico en el grupo espacial *P*-1.

En **2f** y **2g** las estructuras muestran que **2** está unido mediante ambos átomos de nitrógeno y el átomo de azufre hacia el centro metálico formando dos anillos quelato de cinco miembros (figura 1.3.18), con distancias de enlace similares a las reportadas en compuestos análogos.^{57,58} En ambos compuestos, la geometría local del átomo de platino es descrita como octaédrica distorsionada, en la cual el ligante ocupa tres sitios de coordinación formando una cara del octaedro (isómero *fac*). La esfera de coordinación de Pt^{IV} se completa con tres ligantes cloro.

⁵⁷ V. Amani, N. Safari, H. R. Khavasi, M. Akkurt, Polyhedron, (2009), **28**, 3026.

⁵⁸ G. M. Rakić, S. Grgurić-ŠipKa, G. N. Kaluderović, M. Bette, L. Filipović, S. Arandelović, Ž. Lj. Tešić, Eur. J. Med. Chem., (2012), **55**, 214.

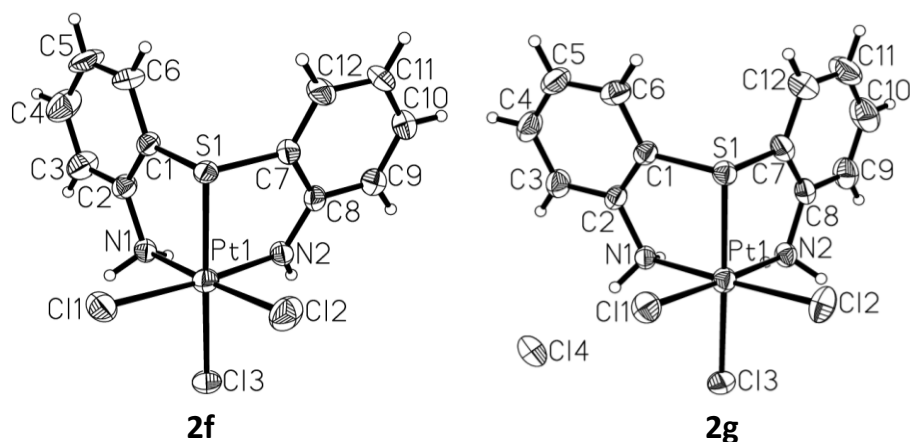


Figura 1.3.18. Estructura molecular de **2f** y **2g**. Por claridad, se omiten las moléculas de disolvente. Representación ORTEP al 50% de probabilidad.

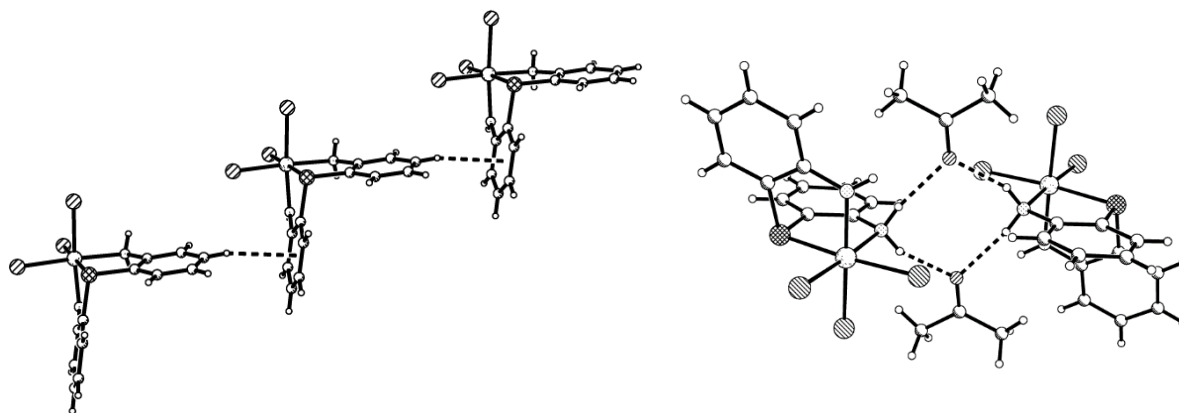
Debido a que **2f** es un compuesto de Pt^{IV} y para mantener el balance de cargas, uno de los átomos de nitrógeno se encuentra unido covalentemente al metal; con base en el análisis de las distancias N1-Pt1, N2-Pt1, Pt1-Cl1 y Pt1-Cl2 (ver tabla 1.3.7) se propone que N2 se encuentra unido de forma covalente debido a que su distancia de 2.017(5) es la más corta de las dos. En la tabla 1.3.7 se incluyen algunas distancias, ángulos de enlace y el ángulo diedro entre los planos 1 (que comprende a C1-C6) y el plano 2 (que comprende a C7-C12) encontrados en los compuestos **2f** y **2g**.

Tabla 1.3.7. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace ($^{\circ}$) y ángulos diedros ($^{\circ}$) seleccionados en las estructuras de **2f** y **2g**.

	2f	2g
N1-Pt1	2.065(5)	2.066(3)
N2-Pt1	2.017(5)	2.071(3)
S1-Pt1	2.2793(14)	2.2808(8)
Pt1-Cl1	2.3573(15)	2.3056(7)
Pt1-Cl2	2.3140(16)	2.3109(8)
Pt1-Cl3	2.3246(15)	2.3257(9)
N1-Pt1-S1	88.26(15)	87.39(8)
S1-Pt1-N2	86.05(15)	88.21(8)
Ángulo entre planos 1 y 2	104.75	106.59

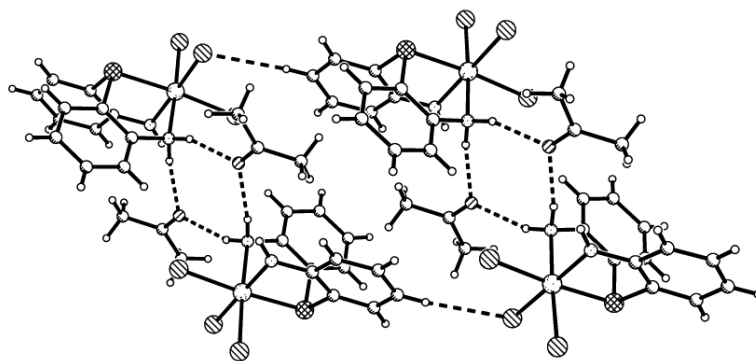
1.3.6.11 Estructura cristalina de 2f

En la estructura cristalina del compuesto **2f** se encontraron las interacciones que se muestran en la figura 1.3.19. En dirección del eje *a* se observaron interacciones del tipo CH \cdots π entre el H4 y el anillo aromático constituido por C7-C12, de una molécula adyacente a 2.800 Å, figura 1.3.19a. En el plano *bc* se encontró un arreglo de dos moléculas de **2f** puenteadas por dos moléculas de acetona mediante dos interacciones del tipo NH \cdots O(Acetona) entre los los átomos de hidrógeno de N1 y los átomos de oxígeno de acetona a 2.056 Å y 2.092 Å. Así mismo, se encontraron dos interacciones CH \cdots Cl a 2.913 Å entre H3 y Cl1 de las moléculas involucradas en el arreglo descrito en el plano *bc*, figura 1.3.19b.



a) Interacciones CH \cdots π en dirección
a

b) Interacciones NH \cdots O(Acetona)
encontradas entre dos moléculas de
2f y acetona



c) Interacciones CH \cdots Cl observadas en dirección del eje *b*.

Figura 1.3.19. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **2f**.

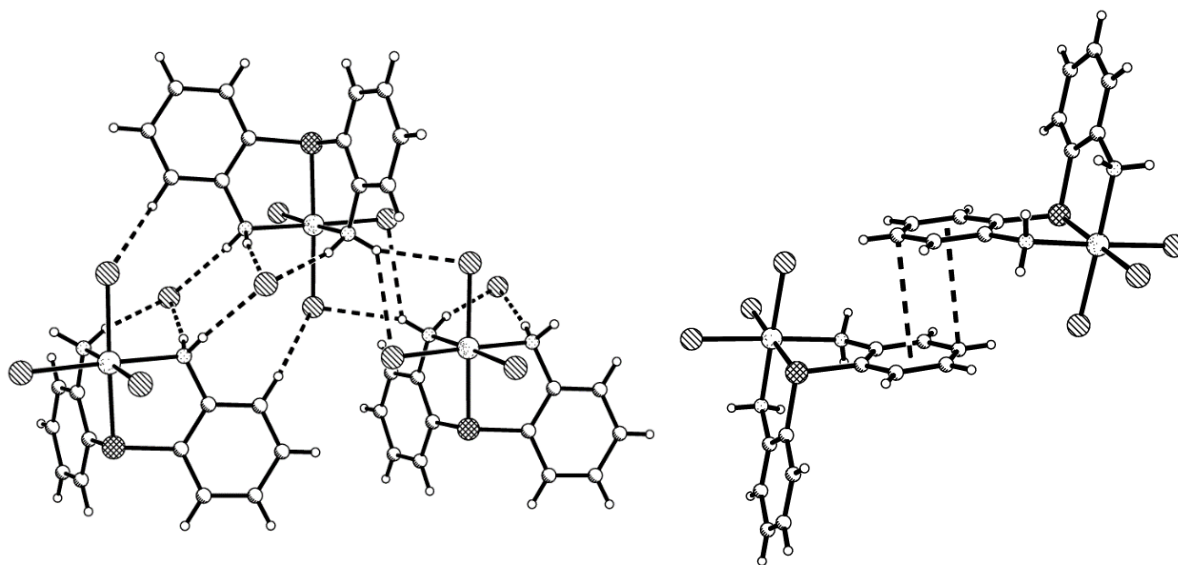
En la figura 1.3.19c se muestran las interacciones CH...Cl en la estructura cristalina a lo largo del eje *b*, a 2.835 Å entre el H11 y Cl2 de dos moléculas vecinas.

1.3.6.12 Estructura cristalina de **2g**

La estructura cristalina del compuesto **2g** se mantiene mediante las interacciones que se muestran en la figura 1.3.20. En la dirección del eje *c* cada molécula de **2g** establece interacciones con dos moléculas vecinas; por un lado, establece una interacción por puente de hidrógeno de tipo CH...Cl mediante H3 con Cl3 de una molécula cercana a 2.912 Å y, por otro lado, forma dos interacciones NH...Cl mediante un hidrógeno de N1 y un hidrógeno de N2 con Cl4 a 2.272 Å y 2.205 Å respectivamente. El segundo átomo de hidrógeno de N2 interacciona con Cl4 a 2.289 Å mientras que el segundo átomo de hidrógeno de N1 interacciona a 2.942 Å con Cl2 y a 2.540 Å con Cl3 de una tercera molécula de complejo, figura 1.3.20a.

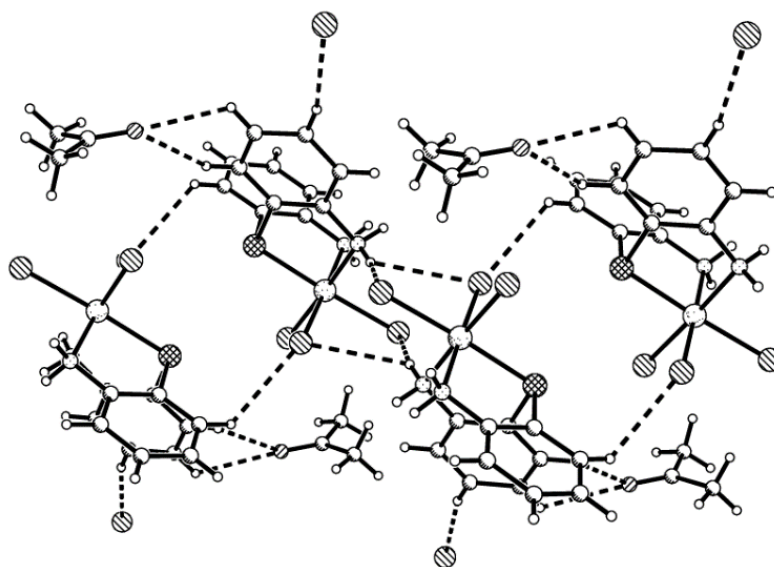
La proyección de la red cristalina en el plano *bc* (figura 1.3.20c) permite observar interacciones adicionales a las encontradas en la dirección *c* tales como las CH...Cl a 2.927 Å entre H10 y el anión Cl4 y CH...O(acetona) a través de H11 y H12 con el átomo de oxígeno de una molécula de acetona.

Entre los ejes de la celda unitaria se observó un arreglo como el que se muestra en la figura 1.3.20b el cual consiste de un apilamiento de moléculas que establecen una interacción de tipo $\pi \cdots \pi$ desplazada entre los anillos aromáticos constituidos por C1-C6 de dos moléculas con una distancia entre el centroide de cada uno de ellos y C4 de 3.531 Å y una desviación entre las caras de los anillos aromáticos de 21.6°.



a) Interacciones CH...Cl y NH...Cl observadas en dirección *a*.

b) Interacciones $\pi\cdots\pi$ encontradas entre los ejes



c) Interacciones CH...Cl, CH...O(Acetona) y NH...Cl observadas en el plano *bc*.

Figura 1.3.20. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **2g**.

Tabla 1.3.8. Datos cristalográficos seleccionados para **1a**, **1b**, **2a-2c**, **2e-2g**.

	1a	1b	2a	2b	2c	2e	2f	2g
Fórmula	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ SCl ₂ Pd	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ Cl ₂ Pt	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ SCl ₂ Pd	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ SCl ₂ Pd	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ SCl ₂ Pt·1/2(C ₃ H ₆ O)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ SCl ₂ Pd	C ₁₅ H ₁₇ N ₂ O ₂ SCl ₃ Pt	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ SCl ₄ Pt
Peso molecular	455.66	524.30	434.65	393.60	511.33	433.66	574.81	611.26
Tamaño del cristal (mm)	0.2113 × 0.1622 × 0.06	0.2689 × 0.0784 × 0.0406	× 0.2791 × 0.0856 × 0.0181	× 0.2191 × 0.1864 × 0.0181	× 0.3604 × 0.2669 × 0.199	0.1334 × 0.0745 × 0.0631	× 0.4054 × 0.1161 × 0.0924	× 0.1496 × 0.1154 × 0.0272
Sistema cristalino	Monoclínico	Tetragonal	Triclinico	monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	I-4	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	C2/c	P-1	P-1
a (Å)	9.2945(3)	17.16188(18)	8.9837(3)	14.5945(5)	14.7427(2)	27.626(4)	9.4173(2)	9.6723(3)
b (Å)	11.2156(5)	17.16188(18)	9.4128(3)	6.4110(3)	6.72165(10)	9.1269(13)	10.4438(3)	10.1370(3)
c (Å)	17.0824(8)	12.11176(2)	10.4752(3)	16.1332(5)	15.9629(2)	16.944(2)	11.3200(2)	10.7563(3)
α (°)	90.00	90.00	86.732(2)	90.00	90.00	90.00	111.972(2)	87.371(2)
β (°)	96.511(4)	90.00	77.473(3)	96.900(3)	95.9503(14)	124.80(2)	97.212(2)	74.702(2)
γ (°)	90.00	90.00	77.552(3)	90.00	90.00	90.00	108.371(3)	79.131(2)
V (Å ³)	1769.26(13)	3569.01(9)	844.34(4)	1498.58(9)	1573.33(4)	3508.2(9)	941.62(4)	999.01(5)
Z	4	8	2	4	4	8	2	2
ρ _{calc} (mg/mm ³)	1.711	1.952	1.710	1.745	2.159	1.642	2.027	2.032
μ (m/mm ⁻¹)	1.475	17.527	1.534	1.717	9.383	12.395	7.991	7.667
F(000)	912.0	2000.0	432.0	776.0	968.0	1728.0	548.0	584.0
(GOF of F ²)	1.060	1.068	1.059	0.970	1.089	0.973	1.067	1.050
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
θ (°)	26.37	67.07	26.37	26.37	26.37	74.5	25.12	26.37
Parámetro de Flack	No aplica	-0.05(2)	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica
Reflexiones colectadas	28152	18709	31112	21922	50009	13974	32328	24460
Corrección por absorción	Análítico	Multi-scan	Análítico	Análítico	Análítico	Análítico	Análítico	Análítico
Método de solución	Directos	Directos	Directos	Directos	Patterson	Directos	Patterson	Patterson
Reflexiones independientes (R _{int})	3608[0.0285]	3191[0.0626]	3441[0.0491]	3028[0.0499]	3192[0.0434]	3534[0.1154]	3327[0.1267]	4031[0.0417]
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.021, 0.0459	0.0326, 0.0798	0.0289, 0.0712	0.0249, 0.0423	0.0165, 0.0368	0.0524, 0.0958	0.0389, 0.0955	0.0217, 0.0502
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.0290, 0.0488	0.0360, 0.0830	0.0400, 0.0772	0.0391, 0.0449	0.0202, 0.0384	0.1160, 0.1274	0.0429, 0.0996	0.0249, 0.0518
Pico máximo y mínimo (eÅ ⁻³)	0.31/-0.34	1.04/-0.38	0.72/-0.38	0.29/-0.30	1.26/-0.59	0.80/-0.69	2.11/-1.38	1.02/-0.52

1.4 Conclusiones

Del análisis estructural de los productos obtenidos se concluye lo siguiente:

Los compuestos **1** y **2** permitieron la obtención de derivados de Pd^{II} y Pt^{II}; **2** dio lugar además, a la obtención de derivados de Pd^{IV} y Pt^{IV}. Lo anterior es atribuido a la naturaleza del átomo de azufre, que permite una interacción S→M más favorecida con respecto a la interacción O→M. Bajo las condiciones experimentales utilizadas se concluye que la capacidad coordinante de **1** y **2** es afectada por la polaridad del disolvente y su capacidad coordinante; lo anterior se propone de la observación de la estructura en estado sólido de los complejos de paladio y platino que fueron identificados por difracción de rayos X de monocristal y que se mantiene en solución en disolventes poco polares y poco coordinantes como lo son la *N,N*-dimetilformamida y acetona pero no en dimetilsulfoxido.

El compuesto **1** se comporta exclusivamente como un ligante *N,N'*-bidentado hacia paladio y platino bajo las condiciones experimentales utilizadas, dando lugar a la formación de anillos quelato de ocho miembros (compuestos **1a** y **1b**), en donde no se observa la interacción O→M. Al igual que en los derivados metálicos de **1**, en **2a** la interacción S→M no es observada; lo anterior se atribuye a la conformación *bote-silla* que predomina en estado sólido, en la cual no es favorecida esta interacción. Asimismo, el compuesto **2** demostró una mayor versatilidad hacia la coordinación metálica; a través de la obtención de **2a** en donde un comportamiento *N,N*-bidentado fue evidenciado en solución y en estado sólido, así como un comportamiento *N,S*-bidentado, determinado en **2b** y **2c** además de un comportamiento de *N,S,N*-tridentado en **2d**, **2f** y **2g**. En el caso de Pt^{II}, la observación de exclusivamente un modo de coordinación *N,S*-bidentado es atribuible a la considerable capacidad donadora del átomo de azufre combinada con la interacción favorecida ácido blando - base blanda entre Pt-S.

La observación de la mezcla **2a** y **2b** pone de manifiesto la competencia entre los átomos donadores nitrógeno y azufre por los sitios de coordinación hacia paladio, lo cual no ocurre en **1** en donde debido a la mayor dureza del átomo de oxígeno no existe una competencia por los sitios de coordinación.

1.5 Procedimiento experimental

Los espectros de infrarrojo y Raman de los compuestos sintetizados fueron determinados en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin-Elmer y un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-Raman respectivamente.

Los espectros mono y bidimensionales de RMN fueron determinados en un espectrómetro Varian VNMRS 400 utilizando como disolventes *N,N*-dimetilformamida y acetona deuterados. Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron registrados a 399.78 MHz y 100.53 MHz respectivamente. Los espectros fueron referenciados con las señales características de los disolventes residuales y los desplazamientos químicos son reportados con respecto a la frecuencia interna de tetrametilsilano (TMS).

Las estructuras cristalinas de los compuestos **1a**, **1b**, **2a–2c**, **2e–2g** fueron determinadas en un difractómetro Oxford CCD Xcalibur modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas utilizando la paquetería del software Olex2.

A menos que se indique lo contrario, todas las manipulaciones se llevaron a cabo utilizando disolventes previamente purificados mediante métodos convencionales y utilizando técnicas Schlenk.

1.5.1 Síntesis de **1**

El compuesto **1** se obtuvo a partir de la reducción del *bis*(2-nitrofenil)éter el cual fue obtenido de acuerdo a lo descrito en la literatura.³⁷

La reducción de *bis*-(2-nitrofenil)éter se realizó mezclando 4.296 g (76.923 mmol) de hierro metálico en polvo y 2 mL de ácido clorhídrico concentrado en 20 mL de agua utilizando agitación y reflujo durante 20 minutos. Posteriormente, se agregaron 2.00 g (7.692 mmol) de *bis*-(2-nitrofenil)éter y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación y reflujo durante 24 horas. La suspensión negra resultante fue tratada con 20 mL de solución 2.5 M de hidróxido de sodio en agua y extraída con cloroformo (3 × 20 mL). Se eliminaron los residuos de agua de la fase orgánica

con sulfato de sodio anhidro y se dejó evaporar a temperatura ambiente, con lo que se obtuvo un sólido de color salmón. El sólido obtenido fue identificado como **1**, 1.320 g (6.600 mmol), con un rendimiento de 85%. P. de fusión 64 °C. Análisis elemental calculado para $C_{12}H_{12}N_2O$: C, 71.98; H, 6.04. Determinado: C, 71.53; H, 6.31%.

1.5.2 Síntesis de **1a**

A una solución de 0.065 g (0.250 mmol) de $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ en 10 mL de acetonitrilo enfriada a 0 °C se agregaron 0.050 g (0.250 mmol) de **1** y se mantuvo la mezcla de reacción en agitación constante a 0 °C durante 24 horas. Se filtró la suspensión formada para separar un sólido amarillo que fue lavado dos veces con 3 mL de acetonitrilo, obteniéndose 0.092 g (0.246, 98 %) de **1a** como un sólido amarillo. P. desc. 254 °C. Análisis elemental calculado para $C_{12}H_{12}N_2OPdCl_2 \cdot C_2H_6OS$: C, 36.90; H, 3.98. Determinado: C, 36.88; H, 3.93%.

1.5.3 Síntesis del complejo **1b**

A 0.080 g (0.300 mmol) de $PtCl_2$ disuelto en acetonitrilo caliente se agregaron 0.060 g (0.300 mmol) de **1**; la solución obtenida se agitó y calentó a temperatura de reflujo durante 72 horas con lo cual se observó la formación de una solución café rojizo y un sólido amarillo, que fueron separados por filtración obteniéndose 0.084 g (0.223 mmol, 74 %) de **1b** como un sólido amarillo. P. desc. 176 °C. Análisis elemental calculado para $C_{12}H_{12}N_2OPtCl_2 \cdot 1/2(C_3H_6O)$: C, 32.74; H, 3.05. Determinado: C, 32.61; H, 3.15%.

1.5.4 Síntesis de **2**

El compuesto **2** se obtuvo de la reducción del *bis*-(2-nitrofenil)tioéter el cual fue obtenido de acuerdo a lo descrito en la literatura.³⁹

En un matraz balón se suspendieron 4.047 g (72.464 mmol) de hierro metálico en polvo en 20 mL de agua; se agregaron 2 mL de ácido clorhídrico concentrado y se procedió a calentar la mezcla a reflujo durante 20 minutos. Posteriormente se adicionaron 2.00 g (7.246 mmol) de *bis*-(2-nitrofenil)tioéter y se continuó con la agitación y calentamiento durante 24 horas. La suspensión obtenida se enfrió hasta

alcanzar la temperatura ambiente para después tratarse con 20 mL de solución 2.5 M de hidróxido de sodio en agua. Se extrajo tres veces con 20 mL de cloroformo y se adicionó a la fase orgánica una pequeña cantidad de carbón activado dejando en agitación continua durante diez minutos; esta se pasó a través de una columna de sulfato de sodio anhidro con la finalidad de eliminar los residuos de agua. De la evaporación del cloroformo se obtuvieron 0.960 g (4.444 mmol, 61%) de un sólido amarillo pálido identificado como **2**. P. de fusión 88 °C. Análisis elemental calculado para $C_{12}H_{12}N_2S$: C, 66.63; H, 5.59; N, 12.95. Determinado: C, 66.85; H, 5.68; N, 12.76%.

1.5.5 Síntesis de **2a** y **2b**

En un matraz provisto de una barra magnética se disolvieron 0.120 g (0.463 mmol) de $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ en 20 mL de acetonitrilo, la solución obtenida se enfrió a 0 °C con un baño de hielo. Posteriormente, se adicionaron 0.100 g (0.463 mmol) de **2** y se continuó con la agitación durante 24 horas permitiendo que el sistema de reacción alcanzara la temperatura ambiente. La suspensión se filtró recuperándose 0.172 g de un sólido amarillo, el cual mostró ser la mezcla de los compuestos **2a** y **2b**, en proporción de 25:75 estimada por RMN de 1H , (0.437 mmol, 94% con base en el ligante). P. desc. 239 °C para **2a** y superior a 250 °C para **2b** determinado de cristales. Análisis elemental calculado para $C_{24}H_{24}Cl_4N_4Pd_2S_2$: C, 36.62; H, 3.07. Determinado: C, 36.05; H, 3.06.

1.5.6 Síntesis de **2c**

En un matraz provisto de una barra magnética se disolvieron 0.100 g (0.287 mmol) de $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$ en 20 mL de acetonitrilo y se adicionaron 0.0621 g (0.287 mmol) de **2**. La mezcla de reacción permaneció a temperatura de reflujo y en agitación constante durante 15 horas, con lo que se observó la formación de una solución verde y una mínima cantidad de sólido negro suspendido el cual fue separado por filtración. Se evaporó el disolvente de la fase líquida a presión reducida obteniéndose 0.127 g del compuesto **2c** en forma de un sólido verde (0.263 mmol, 92%). P. desc. 244 °C.

1.5.7 Síntesis de 2d y 2e

En un matraz balón provisto de una barra magnética se disolvieron 0.100 g (0.25 mmol) de $K_2[PdCl_6]$ en 5 mL de metanol y se adicionaron 0.054 g (0.25 mmol) de **2**. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 48 horas, obteniéndose una solución azul oscuro que por evaporación dio lugar a un sólido azul oscuro que se lavó dos veces con 3 mL de agua, se filtró y se secó con corriente de aire dando 0.038 g (0.089 mmol, 36%) de **2d** en forma de un sólido azul oscuro. P. desc. 169 °C.

Cuando el crudo de reacción constituido principalmente de **2d** se disuelve en acetona y se deja en evaporación lenta se obtiene a **2e** en forma de cristales de color amarillo verdoso.

1.5.8 Síntesis de 2f

En un matraz balón provisto de una barra magnética se suspendieron 0.112 g (0.230 mmol) de $K_2[PtCl_6]$ y 0.050 g (0.230 mmol) de **2**, en 10 mL de MeOH. La mezcla de reacción obtenida se refluyó y se le adicionaron 4 mL de agua, continuando con el calentamiento durante media hora más. Posteriormente, la suspensión café formada se filtró en caliente para separar un residuo sólido negro; de la fase líquida se obtuvieron cristales de color café que fueron separados por filtración y redisolventos en acetona. El sólido separado fue suspendido en 5 mL de acetona y filtrado nuevamente obteniéndose así una solución de color café que se juntó con la solución de los cristales antes mencionados y se secó utilizando sulfato de sodio anhidro, para posteriormente ser evaporada a presión reducida. De la evaporación del disolvente, se obtuvieron 0.042 g (0.081 mmol, 35%) de **2f** en forma de un sólido café. P. desc. 134 °C. Análisis elemental calculado para $C_{12}H_{11}N_2SPtCl_3 \cdot C_3H_6O$: C, 31.34; H, 2.98. Determinado: C, 31.38; H, 2.98%.

1.5.9 Síntesis de 2g

En un matraz balón provisto de una barra magnética se disolvieron 0.150 g (0.290 mmol) de $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ en 10 mL de metanol y se adicionaron 0.063 g (0.290 mmol) de **2**. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente, obteniéndose una solución café y un precipitado amarillo verdoso.

Posteriormente, la suspensión se filtró y el sólido obtenido se lavó dos veces con acetona fría y se secó con flujo de aire recuperándose 0.127 g (0.230 mmol, 79%) de **2g** como un sólido amarillo pálido. P. desc. 147 °C. La evaporación lenta de la fase líquida del crudo de reacción dio lugar a 0.020 g (0.039 mmol, 13%) de **2f** en forma de cristales cafés. ESI-HRMS: calculado para $C_{12}H_{12}Cl_3N_2PtS$ $[M]^+$ 515.9429, determinado 516.9418, error 2.5 ppm.

Capítulo 2. Síntesis y reactividad de complejos de Pd^{II} y Pt^{II} del tipo [M((C₆H₄NH₂)₂S)₂][BF₄]₂ hacia derivados carbonílicos

2.1 Antecedentes

En el área de catálisis, existe un interés especial por la síntesis de complejos del grupo 10 altamente electrofílicos debido a que se ha establecido que la carga en el centro metálico favorece la activación de enlaces C-H.⁵⁹⁻⁶¹ En este contexto, la síntesis de compuestos catiónicos de platino derivados de ligantes σ donadores o π aceptores que estabilizan la carga del centro metálico ha sido reportada.

En el caso específico de complejos de rodio, iridio, níquel, paladio y platino, han sido reportados derivados de compuestos análogos a **2**, que contienen en su estructura un átomo de azufre como donador. Por ejemplo, en el ligante tipo pinza S(O)P₂ ha sido reportado un comportamiento *P,S,P*-tridentado.⁵⁹ Cabe resaltar que los reportes de estos complejos catiónicos comprueban la capacidad del ligante S(O)P₂ para estabilizar centros metálicos del grupo 10 con una carga formal positiva, en donde la geometría local entorno a los centros metálicos es cuadrada distorsionada, figura 2.1.1.

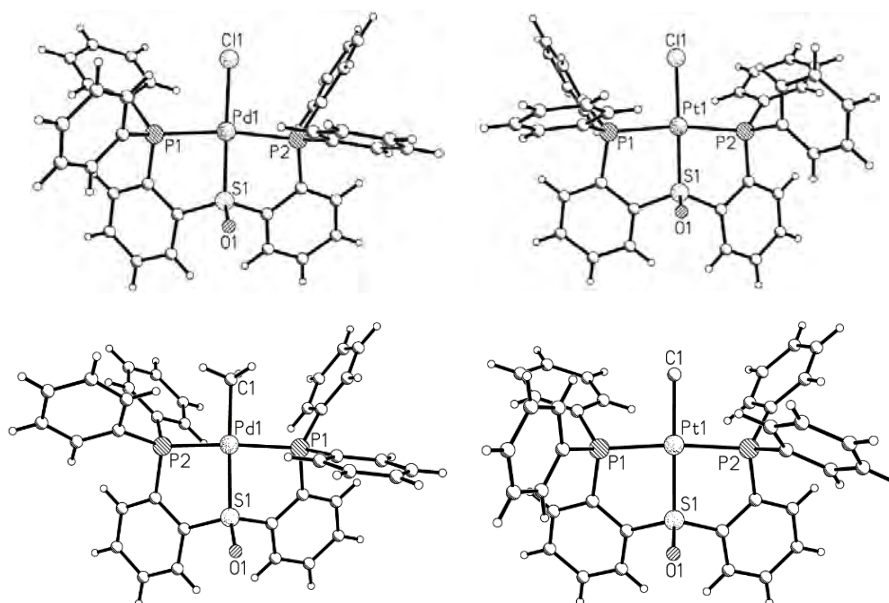


Figura 2.1.1. Estructura molecular de complejos monocatiónicos de Pd^{II} y Pt^{II} derivados del ligante S(O)P₂. Por claridad se omiten los aniones.

⁵⁹ D. L. M. Suess, J. C. Peters, *Organometallics*, (2012), **31**, 5213.

⁶⁰ T.G. Driver, T. J. Williams, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics*, (2007), **26**, 294.

⁶¹ J. C. Thomas, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), **125**, 8870.

En estos estudios se ha determinado que el compuesto dicatiónico mostrado en la figura 2.1.2 se comporta como un ácido de Lewis fuerte que polimeriza al tetrahidrofurano.

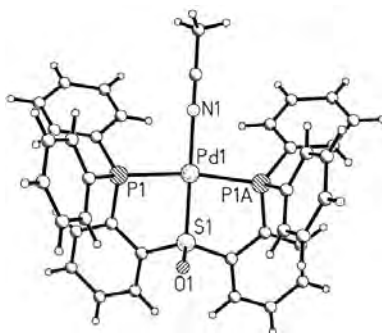


Figura 2.1.2. Estructura molecular de un complejo dicatiónico de Pd^{II} derivado de un ligante del tipo S(O)P₂. Por claridad se omitieron los aniones.

Además de compuestos mononucleares, el ligante del tipo S(O)P₂ da lugar a la formación de un complejo dinuclear de paladio(II) cuya distancia Pd-Pd fue de 2.5793 (4) Å. En este compuesto dos unidades del ligante se unieron a ambos centros metálicos; cada unidad del ligante se enlazó mediante un átomo de fósforo y el átomo de azufre a un átomo de paladio y, mediante el segundo átomo de fósforo al segundo centro metálico, actuando así un fragmento del ligante como puente entre los dos átomos de paladio. La esfera de coordinación de cada átomo de paladio se completó por el enlace M-M, Figura 2.1.3.

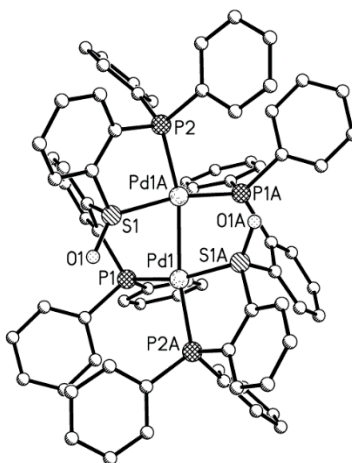


Figura 2.1.3. Estructura molecular del complejo dinuclear de Pd^{II} derivado del ligante S(O)P₂.

Por otro lado, se sabe que la síntesis de iminas, especialmente las bases de Schiff macrocíclicas, es una área en la que se aprovecha la capacidad de los compuestos de coordinación para actuar como una estructura base que estabiliza a los intermediarios de reacción y dirigen el curso de las reacciones. Sin embargo, esta área no está exenta de la combinación de múltiples variables que determinan el producto a obtener, entre las que están: la proporción relativa entre los sustratos (amina y compuesto carbonílico), la naturaleza de los sustratos y del catión, la relación entre el radio iónico y el tamaño de la cavidad, la conformación de los intermediarios acíclicos y las propiedades de coordinación de los contraiones. Lo anterior implica que en ocasiones no se observen los productos esperados y en su lugar, se obtengan compuestos acíclicos que se esperarían como intermediarios de reacción.⁶²

En lo referente a iones metálicos del grupo 10, estos se han utilizado como horma en la síntesis de complejos que contienen ligantes polidentados, los cuales han sido obtenidos de la reacción de condensación de compuestos carbonílicos con aminas y que es asistida por el ión metálico, especialmente en aquellos en los que el ligante es difícil de aislar debido a su inestabilidad.⁶³ En este contexto se ha reportado una serie de compuestos de paladio y platino que contienen ligantes *N,N,N*-tridentados que han sido sintetizados mediante condensación asistida por el metal. En estos trabajos se ha descrito que si se parte de compuestos tales como [Pd(COD)Cl₂] (COD = 1,5-ciclooctadieno), [PdMe(COD)Cl] y [Pt(SMe₂)₂Cl₂] es necesario que un ligante cloruro sea desplazado de la esfera de coordinación del centro metálico, lo cual indica la necesidad de vacantes de coordinación durante el proceso de formación y estabilización de los productos finales.^{64,65}

Basados en estos antecedentes, en este trabajo se propuso sintetizar complejos de Pd(II) y Pt(II) derivados de **2** en los que se tiene una carga formal positiva (2+) en el centro metálico y explorar la capacidad de estos compuestos para actuar como ahorma en reacciones de condensación del grupo amino de **2** con compuestos carbonílicos, las cuales son asistidas por el ión metálico.

⁶² W. Radecka-Paryzeck, V. Patroniak, J. Lisowski, *Coord. Chem. Rev.*, (2005), **249**, 2156.

⁶³ Wen-Huan Sun, K. Wang, K. Wedeking, D. Zhang, S. Zhang, J. Cai, Y. Li, *Organometallics*, (2007), **26**, 4781.

⁶⁴ M. Bortoluzzi, G. Paolucci, B. Pitteri, A. Vavasori, *Inorg. Chem. Commun.* (2006), **9**, 1301.

⁶⁵ M. Bortoluzzi, G. Paolucci, B. Pitteri, P. Zennaro, V. Bertolasi, *J. Organomet. Chem.* (2011), **696**, 2565.

2.2 Objetivos

2.2.1 General

Evaluar la capacidad coordinante de **2** hacia Pd^{II} y Pt^{II} para establecer sus modos de coordinación a través de la obtención de complejos de naturaleza iónica y explorar posteriormente su reactividad hacia algunos derivados carbonílicos como dimetilcetona, fenilmetilcetona y benzaldehído.

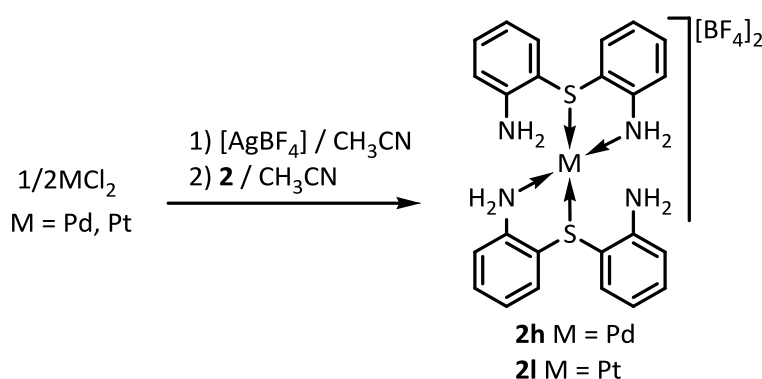
2.2.2 Específicos

- Sintetizar complejos iónicos de Pd^{II} y Pt^{II} derivados de **2**.
- Explorar la reactividad de los complejos obtenidos de Pd^{II} y Pt^{II} derivados de **2** hacia compuestos carbonílicos tales como dimetilcetona, fenilmetilcetona y benzaldehído.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Síntesis de **2h** y **2l**

Los compuestos **2h** y **2l** se obtuvieron de la reacción de dos equivalentes de **2** con sales del tipo $[M(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$). Las sales de tetrafluoroborato de *tetrakis*acetoneitrilopaladio(II) y tetrafluoroborato de *tetrakis*acetoneitriloplatino(II) se prepararon *in situ* haciendo reaccionar PdCl_2 y PtCl_2 con dos equivalentes de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, esquema 2.3.1.



Esquema 2.3.1. Síntesis de **2h** y **2l**.

Tanto **2h** como **2l** fueron aislados en forma de cristales de color rojo y amarillo verdoso en rendimientos de 86% y 68%, respectivamente. Los compuestos **2h** y **2l** fueron caracterizados en estado sólido mediante espectroscopía de IR, Raman y difracción de rayos X de monocristal; así como en solución por RMN de ^1H , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$.

2.3.2 Espectroscopía vibracional de los compuestos **2h** y **2l**

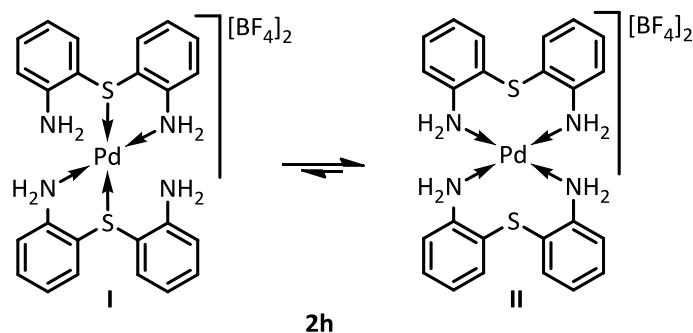
Los compuestos **2h** y **2l** presentaron espectros de infrarrojo muy similares con bandas intensas y anchas en 3393 cm^{-1} y 3390 cm^{-1} respectivamente, asignadas a la vibración de tensión N-H; los números de onda para las $\nu\text{C-H}$ y $\nu\text{C=C}$ también fueron similares. En ambos complejos, las bandas anchas intensas debidas a la tensión asimétrica del anión tetrafluoroborato fueron identificadas en 1084 cm^{-1} , ver tabla 2.3.1. Los espectros de espectroscopía vibracional Raman de **2h** y **2l**

mostraron bandas de tensión y flexión muy ensanchadas, por lo que su asignación por esta espectroscopía no fue posible realizarla.

2.3.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2h** y **2l**

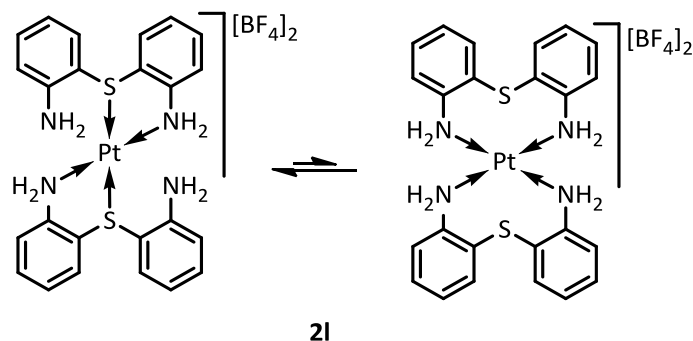
Los compuestos **2h** y **2l** fueron obtenidos como sólidos ligeramente solubles en acetonitrilo y metanol que fueron estables en estas soluciones durante varios días, sin embargo, en dimetilsulfóxido tanto **2h** como **2l** se transformaron dando lugar a mezclas complejas de productos que no pudieron ser identificados. Debido a su baja solubilidad en disolventes deuterados como metanol y acetonitrilo, estos fueron solamente caracterizados por RMN de ^1H , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y COSY ^1H - ^1H .

El espectro de ^1H de **2h** en CD_3OD presentó tres señales anchas en la región de 7.16 a 6.65 ppm correspondientes a los protones de los anillos aromáticos, indicando que en solución ambos anillos aromáticos son magnética y químicamente equivalentes, figura 2.3.1, ver tabla 2.3.2. El número de señales y su anchura se puede atribuir a la observación de los contribuyentes **I** y **II** que se encuentran en intercambio lento en el tiempo de escala de la resonancia de ^1H a temperatura ambiente, esquema 2.3.2, en donde la coordinación de **2** a través de ambos nitrógenos hacia el ión Pd^{II} da lugar al contribuyente favorecido **II** a través del modo de coordinación *N,N*-bidentado. Asimismo, el contribuyente **I** puede ser considerado si un átomo de nitrógeno se descoordina y permanecen unidos al ión Pd^{II} un átomo de nitrógeno y el átomo donador de azufre dando lugar al modo *N,S*-bidentado. Alternativamente también puede decirse que en el contribuyente mayoritario en solución (**II**), la anchura de la señales puede ser atribuida a los equilibrios conformacionales que en solución presentan los dos anillos quelato de ocho miembros.



Esquema 2.3.2. Estructura propuesta para los contribuyentes a la estructura del complejo **2h** en solución a t a.

En el espectro de ^1H de **2l** se observaron dos compuestos; para el compuesto principal se identificaron seis señales múltiples anchas en la zona de protones aromáticos que muestran la no equivalencia de los anillos aromáticos, figura 2.3.1, por lo que se propone que el ligante **2** en este complejo se ha coordinado al ión Pd^{II} en un modo *N,S*-bidentado, esquema 2.3.3. La comparación de los espectros de ^1H de **2h** y **2l** sugiere que el producto minoritario puede ser atribuido al complejo que presenta el modo *N,N*-bidentado.



Esquema 2.3.3. Estructura propuesta para **2l** en solución a t a.

Los datos de ^1H obtenidos para **2h** y **2l** relacionados con la propuesta de la observación de dos diferentes modos de coordinación de **2** hacia Pd^{II} y Pt^{II} , se atribuye a la mayor blandura del ión Pt^{II} comparada con Pd^{II} , permitiendo que el modo *N,S*-bidentado predomine en **2l** a expensas del modo *N,N*-bidentado. Asimismo se propone que la mayor dureza del ión Pd^{II} y de los átomos de nitrógeno favorece el modo de coordinación *N,N*-bidentado de **2**, bajo las condiciones experimentales de reacción y de análisis en solución utilizadas.

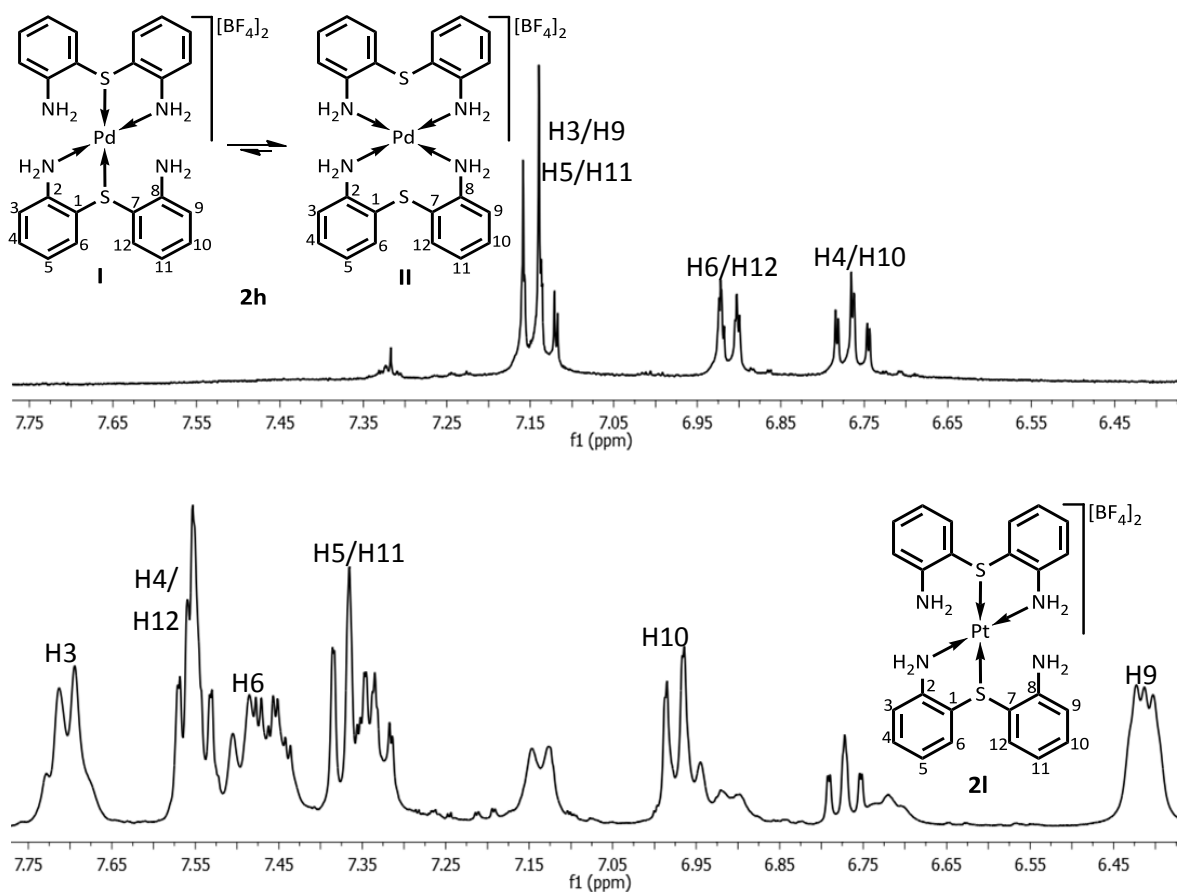


Figura 2.3.1. Ampliación de la región aromática de los espectros de ^1H de **2h** y **2l**.

Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de **2h** y **2l** mostraron señales finas en -1.17 y -1.12 ppm, correspondientes a los iones tetrafluoroborato, mientras que por espectroscopía de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, los iones $[\text{BF}_4]^-$ se observaron en -154.9 y -153.9 ppm, respectivamente.

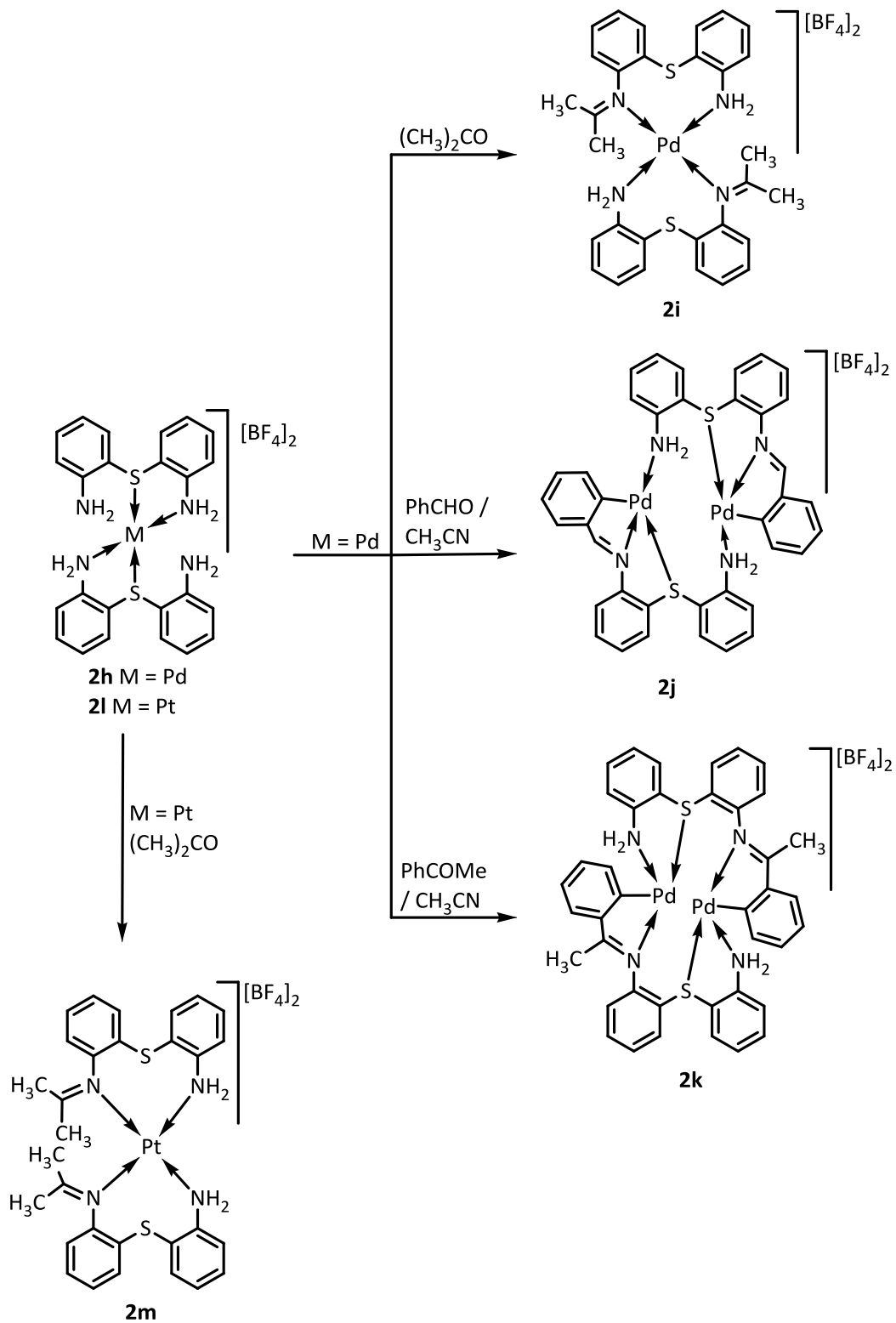
2.3.4 Evaluación de la reactividad de **2h** y **2l** hacia aldehídos y cetonas

Debido a que en solución se propone un equilibrio a temperatura ambiente para **2h** y **2l** entre los contribuyentes **I** y **II**, se evaluó la reactividad del grupo NH_2 haciéndolos reaccionar con algunos derivados carbonílicos como etanal, benzaldehído, acetona, acetofenona y benzofenona en proporciones 1:20 a temperatura ambiente. Del análisis de los datos obtenidos en estado sólido se dedujo la formación de los compuestos **2i**, **2j** y **2k** como productos de reacción de **2h** con benzaldehído, acetona y acetofenona, mientras que **2m** fue obtenido de la reacción de **2l** con acetona, esquema 2.3.4. Es necesario comentar que el complejo

2h no reaccionó con etanal; mientras que **2l** no reaccionó con etanal, benzaldehído ni benzofenona.

Los productos **2i**, **2j**, **2k** y **2m** se obtuvieron como sólidos parcialmente solubles en acetonitrilo y muy poco solubles en metanol, acetona y dimetilsulfóxido. El compuesto **2i** se obtuvo en un 77% de rendimiento en forma de cristales amarillo verdosos, mientras que **2j** y **2k** dieron lugar a la formación de cristales de color ámbar y amarillo verdoso en un 65% y 85% de rendimiento, respectivamente. El complejo **2m** fue obtenido como cristales incoloros en un 69% de rendimiento.

Del análisis de los datos en solución y en estado sólido, se determinó que los compuestos obtenidos **2i** y **2m** se obtuvieron como productos de condensación del grupo NH_2 con acetona. Asimismo los derivados **2j** y **2k** se identificaron como compuestos dinucleares cuya formación se propone a través de las siguientes etapas: a) La condensación del grupo amino con el compuesto carbonílico correspondiente. b) La incorporación del grupo imino a la esfera de coordinación del ión paladio. c) El desplazamiento de una unidad del ligante de dos fragmentos catiónicos. d) La asociación de los fragmentos remanentes para lo cual el ligante actúa como puente entre los dos centros metálicos y, e) La formación de enlaces C-Pd mediante la activación de una enlace C-H *orto* del anillo aromático proveniente del compuesto carbonílico utilizado. Es necesario precisar que en este trabajo no fue establecido el orden en el que ocurre lo antes descrito para la formación de **2j** y **2k**.



Esquema 2.3.4. Evaluación de la reactividad de **2h** y **2l** con aldehídos y cetonas.

2.3.5 Espectroscopía vibracional de infrarrojo de los compuestos 2h-2m

Los compuestos **2i–2k** y **2m** fueron caracterizados mediante espectroscopía vibracional de infrarrojo. En la tabla 2.3.1 se muestran los números de onda de las bandas características observadas para los compuestos de partida **2h** y **2l** y sus productos de reacción.

Tabla 2.3.1. Número de onda para bandas características en infrarrojo de los compuestos **2h-2m**

COMPUESTO	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)				
	ν N-H	ν C-H	ν C=N	ν C=C	ν B-F
2h	3393	3100	-	1562, 1478	1084
2i	3232	3057	1708	1578, 1482	1083
2j ^[a]	3289	3062	1619	1608, 1451	1084
2k ^[a]	3251	3055	1631	1576, 1480	1083
2l	3390	3096	-	1564, 1479	1084
2m	3228	3105	1705	1585, 1487	1085

^[a]Se observaron señales ensanchadas que se traslapan entre sí.

Los compuestos **2i–2K** y **2m** presentaron las bandas de vibración de tensión N-H en el intervalo de 3289 a 3228 cm⁻¹ las cuales están a frecuencias menores respecto a los compuestos de partida **2h** y **2l**, este corrimiento hacia frecuencias menores se atribuye al cambio en la esfera de coordinación del centro metálico. Adicionalmente, para estos compuestos se observaron bandas ligeramente anchas y de intensidad media, ausentes para **2h** y **2l**, entre 1708 y 1619 cm⁻¹ y asignables a la vibración de tensión C=N las cuales indican la obtención de los productos de condensación del grupo NH₂ con los respectivos compuestos carbonílicos. Para todos los productos se observó la banda de vibración de tensión asimétrica característica del anión tetrafluoroborato, banda que sugiere la obtención de compuestos iónicos.

2.3.6 Espectroscopía vibracional Raman de los compuestos 2h-2m

Los espectros Raman de los derivados **2i-2k** y **2m** mostraron un ensanchamiento de las bandas de tensión y flexión, por lo que su asignación por esta espectroscopía no pudo ser realizada. Por otro lado dicha asignación fue posible para los compuestos **2i** y **2m**, en la tabla 2.3.2 se muestran las frecuencias características.

Tabla 2.3.2. Número de onda para bandas características en Raman de los compuestos **2i** y **2m**.

COMPUESTO	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)		
	ν C-H	ν C=C	M-N
2i	3062, 2929	1581	430
2m	3059, 2903	1583	436

Como se observa de la tabla 2.3.2, para los compuestos **2i** y **2m** se observa la ν C-H del grupo CH₃ en 2929 y 2903 cm⁻¹, además de las bandas de vibración de tensión ν C-H de los anillos aromáticos en 3062 y 3059 cm⁻¹. Las bandas características para la ν M-N (M = Pd, Pt) fueron asignadas en 430 cm⁻¹ para **2i** y en 436 cm⁻¹ para **2m**.

2.3.7 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹¹B{¹H} y ¹⁹F{¹H} de los compuestos 2i-2k y 2m

Los derivados **2i**, **2k** y **2m** fueron caracterizados en solución de metanol-*d*4, mientras que los espectros de **2j** se obtuvieron en solución de DMSO-*d*6.

Aunque para **2i** y **2m** se utilizaron cristales para la determinación de los espectros de ¹H, en los espectros obtenidos se observó la presencia de, al menos, dos especies en cada caso. Considerando que para **2i** y **2m** se asignaron al compuesto mayoritario cinco y seis señales en la zona de protones aromáticos, respectivamente, los cuales mostraron además la no equivalencia magnética y química de estos protones, se propuso que en solución los modos de coordinación probables son *N,N*- y/o *N,S*-bidentado. Los protones aromáticos para ambos complejos se mostraron desplazados hacia frecuencias altas respecto a sus precursores **2h** y **2l**; por lo que se deduce que ambos átomos de nitrógeno en **2i** y **2m** se encuentran coordinados al centro metálico. Además, en la región alifática se observaron dos señales simples en 2.10 y 1.32 ppm para **2i** y en 1.89 y 1.39 ppm

para **2m**. Las señales y la multiplicidad de los protones alifáticos descritos se interpretaron como la obtención de productos de la reacción de condensación de la acetona y del grupo NH₂ de **2h** y **2l**. Asimismo, comparando los datos en solución con los obtenidos por difracción de rayos X de monocristal, sección 2.3.8, se propone que el compuesto predominante para **2i** y **2m** puede ser el que presenta el modo de coordinación *N,N*-bidentado.

A diferencia de **2i** y **2m**, en los espectros de ¹H de **2j** y **2k** sólo se observó un compuesto en solución que presentó un mayor número de señales en la región de protones aromáticos (nueve para **2j** y ocho para **2k**). Para **2j** se observó una señal simple en 8.60 ppm asignada a un protón imínico, mientras que para **2k** se observó una señal simple en 1.16 ppm asignada a los protones de un grupo CH₃ unido a un carbono de tipo imínico. Es necesario mencionar que la comparación de los datos en solución con los obtenidos por difracción de rayos X de monocristal de **2j** y **2k**, permitió proponer que en estos complejos el modo de coordinación es *N,S*-bidentado, en donde la condensación de los grupos carbonílicos con un grupo NH₂ y la activación de un enlace C-H del benzaldehído (en **2j**) y de la fenilmetilcetona (en **2k**) utilizadas en la reacción, justifica adecuadamente el mayor número de señales mostradas en la región aromática.

A manera de ejemplo, en la figura 2.3.2 se muestran los espectros de ¹H obtenidos para **2i** y **2k** y en la tabla 2.3.3 se muestran los desplazamientos químicos correspondientes a las señales observadas, así como las constantes de acoplamiento determinadas. La asignación de las señales observadas en los espectros de RMN de ¹H se realizó mediante el análisis de la multiplicidad de las mismas, las constantes de acoplamiento y espectroscopía de correlación homonuclear COSY.

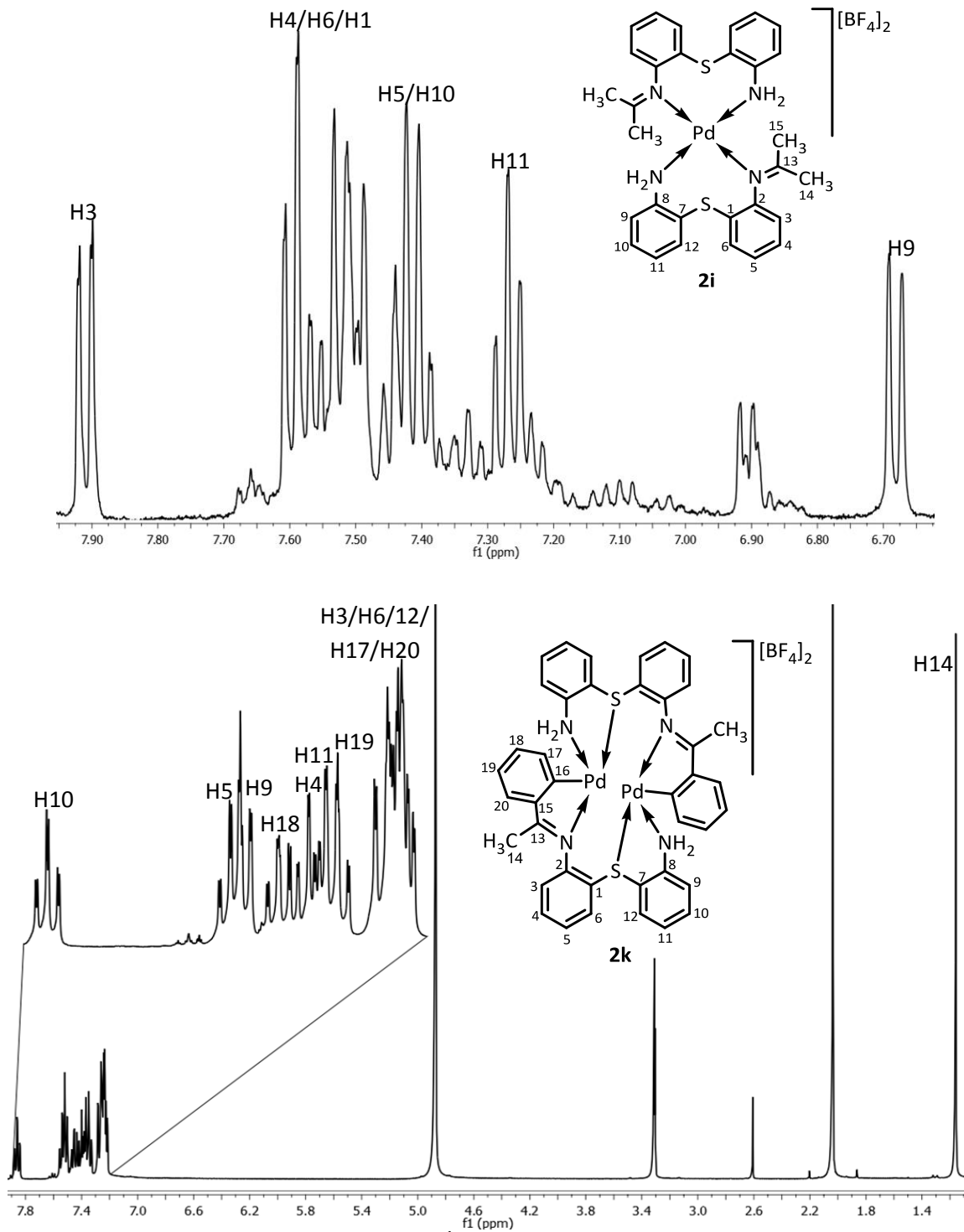
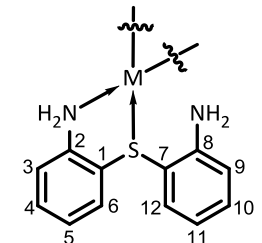
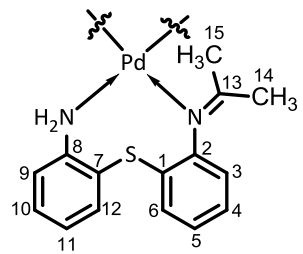
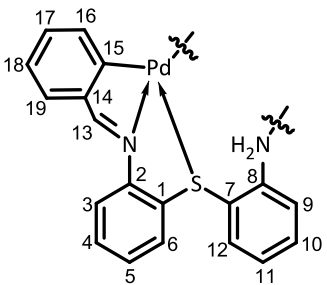
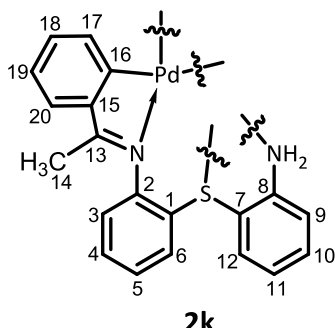
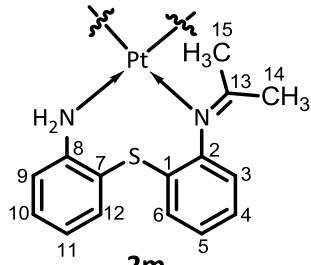


Figura 2.3.2. Espectros de RMN de ^1H de **2i** (arriba, región de aromáticos) y **2k** (abajo) en metanol- d_4 a temperatura ambiente.

Tabla 2.3.3. Datos de RMN de ^1H y ^{11}B y ^{19}F para los compuestos **2h**, **2i**, **2k-2l** y en solución de metanol- d_4 a t a.

	$\delta(\text{ppm})$			NUMERACIÓN
	^1H	^{11}B	^{19}F	
2h	7.16-7.12(m, 8H, H3/H9/H5/H11) 6.91(dd, 4H, H6 / H12, $^3J = 8.22$ Hz, $^4J = 1.56$ Hz) 6.76(ddd, 4H, H4 / H10, $3J = 7.43$ Hz, $4J = 1.56$ Hz)	-1.17	-154.9	 <p>2h M = Pd 2l M = Pt</p>
2i	7.97(dd, 2H, H3, $^3J = 7.82$, $^4J = 1.47$ Hz) 7.61-7.48(m, 6H, H4 / H6 / H12) 7.45-7.39(m, 4H, H5 / H10) 7.27(ddd, 2H, H11, $^3J = 7.82$, 7.82 , $^4J = 1.47$ Hz) 6.68(d, 2H, H9, $^3J = 8.31$, $^4J = 1.47$ Hz) 2.10(s, 6H, H15) 1.32(s, 6H, H14)	-1.14	-154.1	 <p>2i</p>
2j^a	8.60(s, 2H, H13) 7.93(d, 2H, H9, $^3J = 8.31$ Hz) 7.71-7.65(m, 4H, H4 / H10) 7.57(d, 2H, H3, $^3J = 7.34$ Hz) 7.51(dd, 2H, H11, $^3J = 7.82$, 7.82 Hz) 7.29-7.18(m, 8H, H12 / H17 / H18 / H19) 7.06(dd, 2H, H5, $^3J = 7.82$, 7.34 Hz) 6.90(d, 2H, H6, $^3J = 7.82$ Hz) 6.49(d, 2H, H16, $3J = 7.34$ Hz)	-1.36	-148.2	 <p>2j</p>

	$\delta(\text{ppm})$			NUMERACIÓN
	^1H	^{11}B	^{19}F	
2k	7.86(ddd, 2H, H10, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$) 7.54(ddd, 2H, H5, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$) 7.51(dd, 2H, H9, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$) 7.45(ddd, 2H, H18, $^3J = 8.07, 7.58 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$) 7.40(ddd, 2H, H4, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$) 7.37(ddd, 2H, H11, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$) 7.35(ddd, 2H, H19, $^3J = 7.58, 7.58 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$) 7.28-7.21(m, 10H, H3, H6, H12, H17, H20) 1.16(s, 6H, H14)	-1.17	-154.6	
2l	7.72-7.69(m, 2H, H3) 7.57-7.53(m, 4H, H4 / 12) 7.50-7.44 ^b (m, H6) 7.39-7.32(m, 4H, H5 / H11) 6.99-6.94(m, 4H, H10) 6.42-6.40(m, 2H, H9)	-1.12	-153.9	
2m	7.87 (d, 2H, H9, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$) 7.65(d, 2H, H3, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$) 7.52-7.49(m, 4H, H10 / H12) 7.41(dd, 2H, H5, $^3J = 7.82, 7.82 \text{ Hz}$) 7.36-7.32(m, 4H, H4 / H11) 6.77(d, 2H, H6, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$) 1.89(s, 6H, H15) 1.39(s, 6H, H14)	-1.15	-154.3	

^aDatos obtenidos en DMSO-*d*6

^bTraslapada con señales de otra especie

En los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de **2i**, **2j**, **2k** y **2m** se observó la señal correspondiente al ión tetrafluoroborato que confirma la obtención de complejos de tipo iónicos.⁶⁶

⁶⁶ U. Hernández-Balderas, G. Rodríguez-García, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, R. Moreno-Esparza, M. Florez-Alamo, *Polyhedron*, (2012), **36**, 104.

2.3.8 Difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **2h-2m**

La estructura molecular de los compuestos **2h-2m** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. En la tabla 2.3.7 se incluyen sus datos cristalográficos y de solución. Los cristales obtenidos para **2h**, **2i**, **2j** y **2k** fueron adecuados para la determinación de su estructura molecular por difracción de rayos X de monocristal, mientras que con los cristales de **2h** y **2m** sólo fue posible determinar su estructura preliminar debido a la baja calidad de los cristales.

2.3.8.1 Estructura molecular de los compuestos **2h** y **2l**

Los compuestos **2h** y **2l** cristalizaron en un sistema monoclinico en el grupo espacial $C2/c$ para **2h** y en el grupo espacial $P2_1/n$ para **2l**. La estructura molecular de **2h** obtenida como un solvato de acetonitrilo y la preliminar de **2l** se muestran en la figura 2.3.3.

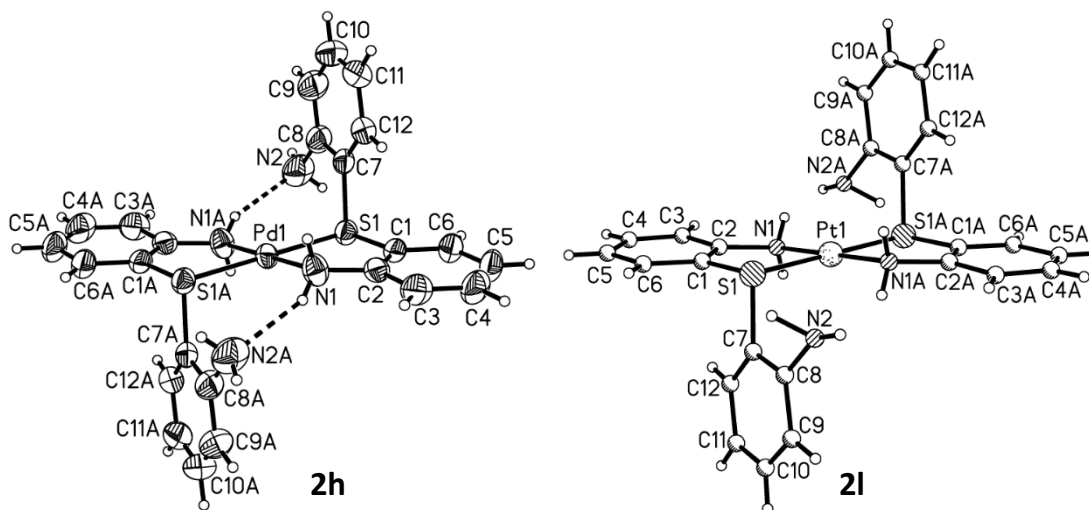


Figura 2.3.3. Fragmentos catiónicos de **2h** y **2l**. Representación ORTEP al 50% de probabilidad. Por claridad se omitió una molécula de acetonitrilo para **2h**.

Las estructuras moleculares de los complejos **2h** y **2l** presentaron un centro de simetría por lo cual la unidad asimétrica consistió de solamente la mitad de las mismas. En **2h** y **2l** se observaron dos unidades de **2** enlazadas al centro metálico en forma *N,S*-bidentada formando dos anillos quelato de cinco miembros, con un fragmento $(C_6H_4)NH_2$ de **2** sin participar en la esfera de coordinación del centro

metálico. En **2h**, el fragmento (C₆H₄)NH₂ no coordinado adquiere una disposición casi perpendicular al plano del anillo aromático que participa en el anillo quelato; el ángulo diedro medido entre el plano que comprende a C1-C6 (plano 1) y el plano que comprende a C7-C12 (plano 2) fue de 88.07°. En **2h**, esta conformación se estabiliza mediante enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares del tipo NH...N entre un átomo de hidrógeno del N1 y el átomo N2A y entre un átomo de hidrógeno de N2A y el átomo N2 cuya distancia fue de 2.265 Å. Si se toma como referencia el plano que comprende a Pd1, N1, N1A, S1 y S1A (plano 3) se encuentra que los átomos C1 y C2 comprendidos en el plano 1 y C1A y C2A se encuentran desviados del plano 3 por 11.25°. En **2h** y **2i** la geometría entorno al centro metálico M puede ser descrita como cuadrada distorsionada en la que los átomos de nitrógeno (N1 y N1A), así como los átomos de azufre (S1 y S1A) se encuentran en una disposición mutuamente *trans*. En la tabla 2.3.4 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados encontrados para **2h**. Con fines comparativos en la tabla 2.3.4 también se incluyen los datos correspondientes al complejo **2b** (capítulo 1), debido a que este complejo al igual que **2h** presenta el modo de coordinación *N,S*-bidentado con la formación de un anillo quelato de cinco miembros

Tabla 2.3.4. Datos de distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) seleccionados en **2b** y **2h**.

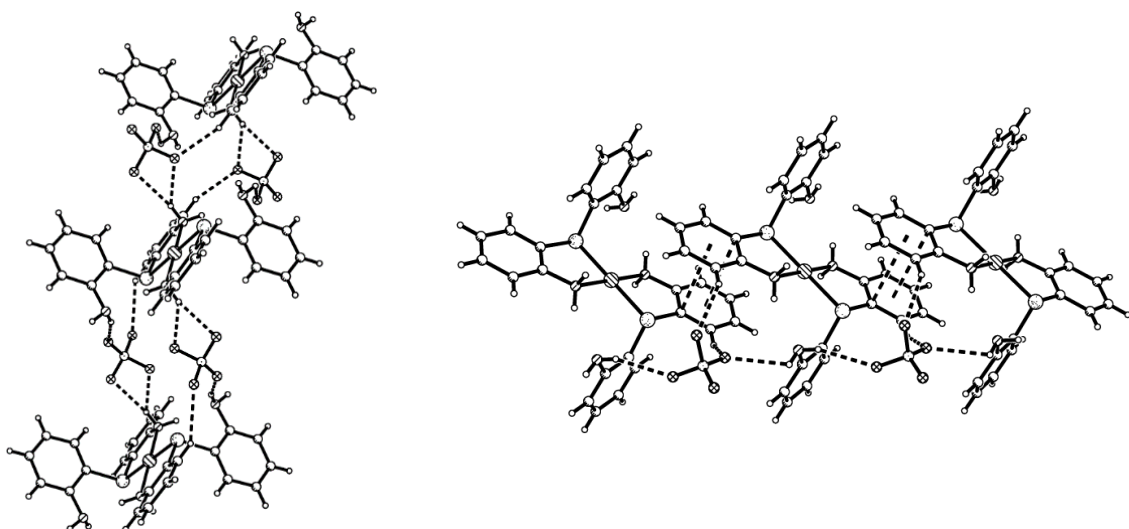
	2b	2h
Pd1-N1	2.034(3)	2.046(3)
Pd1-S1	2.2604(10)	2.3025(8)
Pd1-Cl1	2.3017(10)	-
Pd1-Cl2	2.3010(11)	-
N1-Pd1-S1	87.01(10)	85.65(10)
Ángulo entre planos 1 y 2	73.15	88.07
Ángulo entre planos 1 y 3	178.62	168.75

Como se puede observar, las distancias de enlace Pd-N y Pd-S son significativamente más largas en **2h** comparadas con **2b**, lo cual podría deberse a un mayor efecto estérico debido a que los ligantes cloruro de **2b** han sido reemplazados con una segunda unidad de **2**. A lo anterior también puede atribuirse el ángulo de mordida S1-Pd1-N1 ligeramente menor para **2h**, el cual a su vez tiene

como consecuencia una mayor desviación del plano en del anillo quelato reflejado en un menor ángulo entre los planos 1 y 3 en **2h**.

2.3.8.2 Estructura cristalina de **2h**

En la estructura cristalina del **2h** se observaron las interacciones que se muestran en la figura 2.3.4



a) Interacciones NH...F y CH...F encontradas en dirección del eje *a*

b) Interacciones NH...F, CH...F y $\pi\cdots\pi$, observadas en el eje *b*.

Figura 2.3.4. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **2h**.

En el eje *a* se observaron asociaciones moleculares del tipo NH...F y CH...F entre los aniones tetrafluoroborato y los fragmentos catiónicos. Cada fragmento catiónico presenta tres interacciones por puente de hidrógeno del tipo NH...F. Las dos primeras se forman con los átomos de hidrógeno enlazados a N1 y los átomos de flúor F1 y F4 de un anión tetrafluoroborato a 2.187 Å y 2.233 Å respectivamente; la tercera interacción se presenta entre el hidrógeno unido a N2 y el átomo de flúor F3 de un segundo anión tetrafluoroborato a 2.375 Å. Asimismo, se encontraron tres interacciones del tipo CH...F, dos de éstas interacciones se forman entre los hidrógenos H4 con dos átomos de flúor etiquetados como F3 y F4 de un anión tetrafluoroborato a 2.631 Å y 2.590 Å, la tercera interacción se forma entre H6 con F2 de otro anión tetrafluoroborato a 2.507 Å.

En dirección del eje *b*, se observa el arreglo que se muestra en la figura 2.3.4b. En este arreglo, los fragmentos catiónicos se apilan formando dos interacciones del tipo $\pi\cdots\pi$ desplazadas entre los anillos aromáticos comprendidos por C1-C6 de un catión y el anillo aromático comprendido por C1A-C6A de un catión vecino. La distancia encontrada entre los centroides de los anillos involucrados fue de 3.741 Å, mientras que entre el centroide de un anillo y el átomo C1 del segundo anillo fue de 3.559 Å; la desviación entre centroides fue de 18.25°. Estos valores se encuentran por debajo de los valores aceptados para interacciones del tipo $\pi\cdots\pi$ (3.8 Å) entre centroides y desplazamientos alrededor de 20°.⁵³

2.3.8.3 Estructura molecular de los compuestos **2i** y **2m**

El compuesto **2i** se obtuvo como un solvato de acetona que cristalizó en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$. Para **2m** sólo fue posible determinar una estructura preliminar debido a que los cristales obtenidos no fueron adecuados para la determinación de un modelo molecular totalmente refinado. En la figura 2.3.5 se muestra la estructura de los fragmentos catiónicos de **2i** y **2m**.

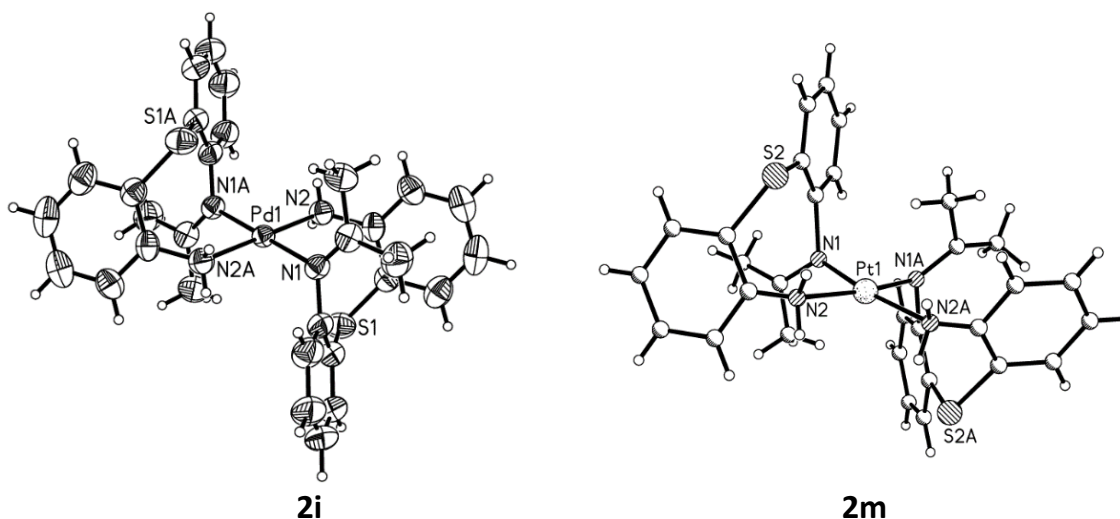


Figura 2.3.5. Estructura del fragmento catiónico de **2i** y **2m**. Representación ORTEP al 50% de probabilidad. Por claridad se omitió la molécula de acetona para **2i**.

En la figura 2.3.5 se observa que los compuestos **2i** y **2m** son producto de la condensación del grupo amino de **2h** y **2l** con una molécula de acetona y que el modo de coordinación es *N,N*-bidentado. En ambos casos, los anillos de ocho

miembros formados presentan una conformación de bote torcido-bote torcido (figura 2.3.6) dejando a los átomos de azufre y paladio en posiciones relativas 1, 5 en los anillos quelato. La distancia encontrada S1-Pd1 en **2i** fue de 3.361 Å y es ligeramente menor a la suma de los radios de van der Waals de ambos átomos [$\Sigma r_{vdW}(S, Pd) = 3.43 \text{ Å}$], lo cual sugiere la existencia de una débil interacción transanular S...Pd.

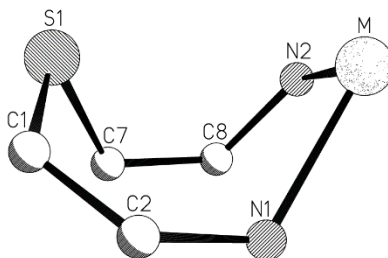


Figura 2.3.6. Conformación bote torcido-bote torcido del ciclo de ocho miembros en **2i** (M = Pd) y **2m** (M = Pt).

En los dos compuestos se encuentra una geometría cuadrada distorsionada entorno al centro metálico en la cual los átomos de nitrógeno N1 y N2 de la misma unidad de ligante están en posición *cis*. Cabe resaltar que mientras en **2i** los átomos de nitrógeno de los fragmentos imínicos ocupan posiciones *trans*, en **2m** los nitrógenos del mismo tipo ocupan posiciones mutuamente *cis* en la esfera de coordinación del centro metálico. En la tabla 2.3.5 se incluyen algunos datos de distancias y ángulos de enlace encontrados en **2i**. Con fines comparativos también se incluyen los datos correspondientes de **2a** y **2e** descritos en el capítulo 1, debido a que estos complejos al igual que **2i** muestran en estado sólido un modo de coordinación *N,N*-bidentado.

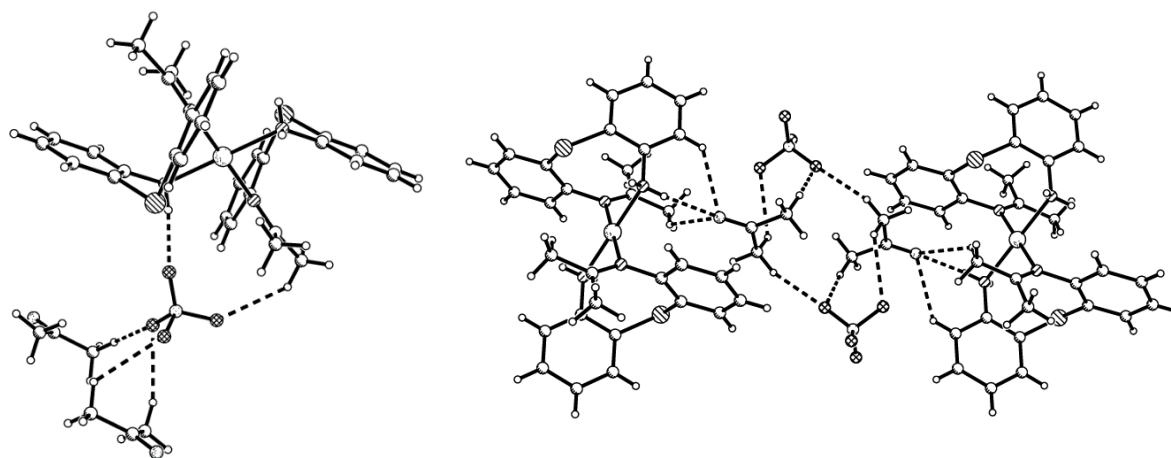
Tabla 2.3.5. Datos de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados en las estructuras de **2a**, **2e** y **2i**.

	2a	2e	2i
Pd1-N1	2.082(2)	2.043(7)	2.058(3)
Pd1-N2	2.070(3)	2.069(8)	2.082(4)
Pd1-Cl1	2.2995(9)	2.298(3)	-
Pd1-Cl2	2.3020(9)	2.293(2)	-
N1-Pd1-N2	91.26(10)	90.2(3)	92.02(14)

De la comparación de los datos de la tabla 2.3.5 se observa que las distancias de enlace Pd1-N1 en los compuestos **2e** y **2i** son ligeramente más cortas que las Pd1-N2, lo cual puede considerarse como una consecuencia del mayor carácter donador σ - aceptor π de la base de Schiff (fragmento imínico) comparado con el fragmento anilínico al que pertenece N2; la magnitud de las distancias de enlace Pd1-N1 muestra el orden **2a** > **2i** > **2e**. La mayor distancia de enlace Pd1-N1 y ángulo N1-Pd1-N2 de **2i** respecto a **2e** puede ser asociada al efecto estérico que origina el reemplazo de los ligantes cloro en **2e** por una molécula derivada de **2**, a la que se le ha condensado un fragmento imínico y que forma parte de un segundo anillo quelato de ocho miembros.

2.3.8.4 Estructura cristalina de **2i**

En la estructura cristalina de **2i** se encontraron diversas interacciones, algunas de las cuales se muestran en la figura 2.3.7. En la dirección del eje *c* se observó un arreglo de moléculas que alterna fragmentos catiónicos de **2i** con aniones tetrafluoroborato y moléculas de acetona (figura 2.3.7b). Cada fragmento catiónico de **2i** presenta dos interacciones CH...O(Acetona); la primera interacción H9...O(Acetona) es de 2.534 Å, mientras que la segunda H15...O(Acetona) es de 2.630 Å. Una interacción NH2...O(Acetona) a 2.106 Å fue también encontrada. A su vez, la molécula de acetona se asocia a dos aniones tetrafluoroborato mediante interacciones (Acetona)CH16...F y (Acetona)CH18...F de 2.568 y 2.474 Å, respectivamente, formadas con un anión tetrafluoroborato; mientras que otra interacción (Acetona)CH16...F de 2.278 Å es formada con un segundo anión tetrafluoroborato. Con el siguiente fragmento catiónico se observan interacciones equivalentes, repitiéndose este patrón a lo largo del eje *c* para formar bloques que se asocian en dirección de *a* mediante interacciones de tipo H14...F2 y NH2...F1 de 2.565 y 1.934 Å respectivamente, como se muestra en la figura 2.3.7a.



a) Interacciones CH...F y NH...F en dirección *a*.

b) Interacciones CH...O(Acetona), NH...O(Acetona) y (Acetona)CH...F observadas en dirección del eje *c*.

Figura 2.3.7. Interacciones observadas en la estructura cristalina de **2i**.

2.3.8.5 Estructura molecular de los compuestos **2j** y **2k**

Los compuestos **2j** y **2k** cristalizan tanto a partir de la evaporación de las aguas madres de la reacción como de soluciones saturadas del producto de reacción libres del exceso de acetofenona o benzaldehído utilizados en la reacción. El compuesto **2j** cristaliza en un sistema monoclinico en el grupo espacial $C2/c$, mientras que el compuesto **2k** cristaliza en un sistema triclinico en el grupo espacial $P-1$. En la figura 2.3.8 se muestra la estructura molecular para ambos compuestos. Del análisis de la estructura de **2j** y **2k** se puede observar que un fragmento $(C_6H_4)NH_2$ se ha condensado con benzaldehído y acetofenona, respectivamente, dando lugar a la formación de las iminas correspondientes.

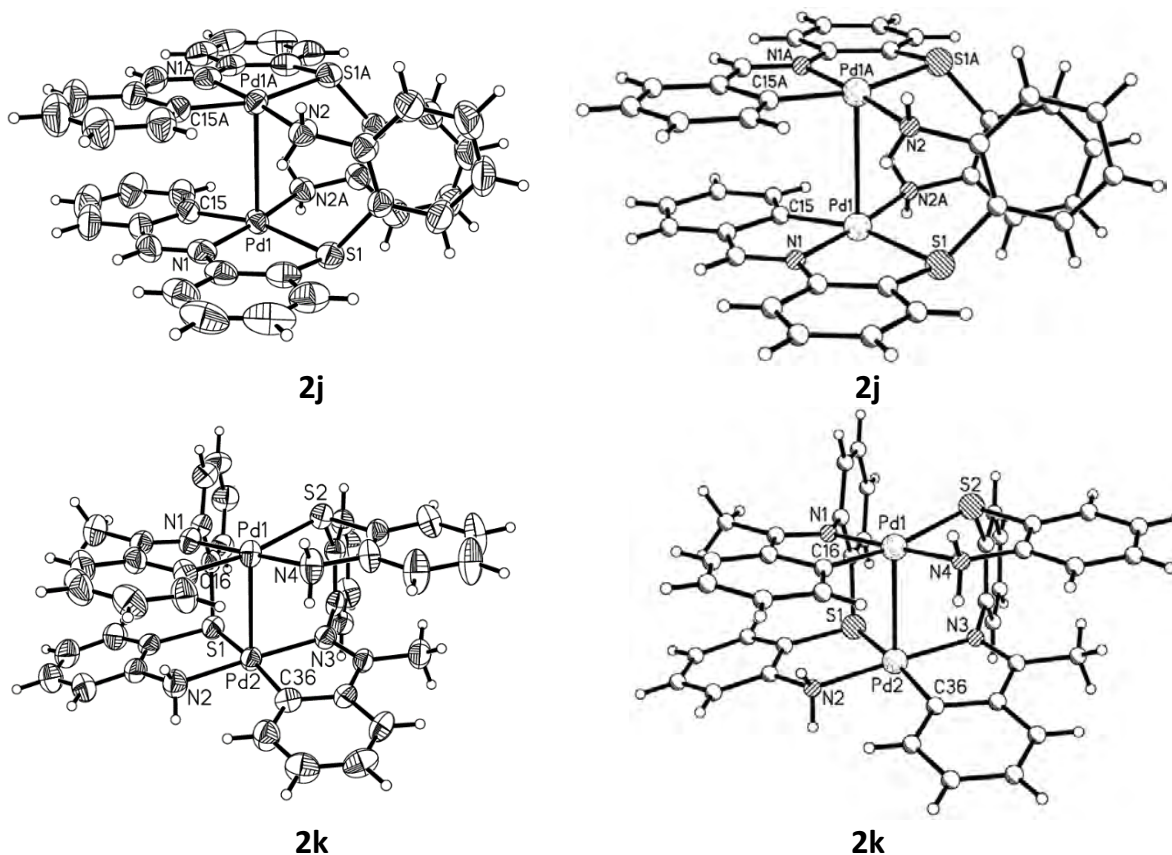


Figura 2.3.8. Estructura del fragmento catiónico de **2j** y **2k** en dos representaciones. Representaciones ORTEP al 50% de probabilidad. Por claridad se omitió una molécula de acetofenona para **2k**.

Tanto **2j** como **2K** pueden ser descritos como complejos dinucleares productos de la transformación de dos unidades de **2h**; cada una de las cuales reaccionó con una molécula de benzaldehído o con fenilmetilcetona y perdió una unidad del ligante **2**. En **2j**, los átomos de N1 (imínico) y S1 se unen al átomo de paladio (Pd1), mientras que el átomo de N2 (del grupo NH₂) se enlaza a un segundo centro metálico etiquetado como Pd1A, actuando así como puente entre Pd1 y Pd1A. La segunda unidad de ligante presenta un comportamiento análogo, en donde los átomos N1A (imínico) y S1A se enlazan a Pd1A, y el átomo de N2 (del NH₂) se une a Pd1. Adicionalmente, se puede observar que el anillo aromático proveniente de benzaldehído sufre una *orto*-metalación por activación de un enlace C-H *orto*, completándose la esfera de coordinación de cada centro metálico con un enlace Pd-C.

En **2k** los átomos S1 y N2 (del grupo NH₂) se encuentran unidos al centro metálico Pd2, mientras que el átomo N1 (imínico) se une a Pd1. Un modo de coordinación análogo se observa para la segunda unidad de ligante involucrada en este complejo, uniéndose a Pd1 los átomos N4 (del NH₂) y átomo S1, mientras que el átomo de nitrógeno N3 (imínico) se une a Pd2. La esfera de coordinación de cada centro metálico se ve completada por la formación de un enlace Pd-C producto de la activación del enlace C-H en posición *orto* del anillo aromático de la acetofenona.

En ambos compuestos, la geometría entorno a los átomos de paladio puede ser descrita como cuadrada distorsionada, en donde los átomos de nitrógeno imínico y del grupo NH₂ ocupan posiciones mutuamente *trans* quedando las otras dos posiciones ocupadas por los átomos de azufre y carbono. Las distancias de enlace Pd-N y Pd-C son similares a las reportadas para compuestos que contienen este tipo de enlaces.^{52,67} En la tabla 2.3.6 se incluyen algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados en **2j** y **2k**.

Tabla 2.3.6. Datos de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados en **2j** y **2k**.

	2j	2k
Pd-Pd	3.0667(3)	2.9919(6)
Pd1-N1	2.017(2)	2.038(4)
Pd1-N2A	2.084(2)	-
Pd1-C15	2.001(3)	-
Pd1-S1	2.3888(7)	-
Pd1-N4	-	2.071(4)
Pd1-S2	-	2.4008(15)
Pd1-C16	-	1.994(5)
Pd2-N2	-	2.073(4)
Pd2-N3	-	2.031(4)
Pd2-S1	-	2.3860(15)
Pd2-C36	-	1.989(5)
S1-Pd1-N1	84.07(7)	-
N1-Pd1-C15	81.61(10)	-
S1-Pd2-N2	-	84.84(13)
N3-Pd2-C36	-	80.8(2)
S2-Pd1-N4	-	84.15(13)
N1-Pd1-C16	-	80.0(2)

⁶⁷ M. Barraco, Tesis: "Síntesis y caracterización de nuevos imidato-complejos de paladio(II) con *bencilidenanilina*", Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena 2009.

Es interesante mencionar que aunque el modo de coordinación en ambos complejos **2j** y **2k** es similar y la naturaleza de los átomos de nitrógeno que participan en el modo *N,S*-bidentado es diferente (en **2j** es un nitrógeno imínico, en **2k** el nitrógeno es de tipo amínico), las distancias y ángulos de enlace encontrados en **2j** y **2k** son similares entre sí. Sin embargo, si se compara la distancia de enlace Pd-S encontrada en **2j** y **2k** con la encontrada en **2b** y **2h** [2.2604(10) Å y 2.3025(8) Å] se observa que la distancias en **2j** y **2k** son mayores, lo cual puede atribuirse a un mayor efecto *trans* por parte del anillo aromático del que forma parte el átomo de carbono enlazado a paladio comparado con el ejercido por un átomo de cloro (**2b**) u otro átomo de azufre (**2h**).

El modo de coordinación de los ligantes derivados de **2h** en los complejos **2j** y **2k** favorece un arreglo facial hacia los centros metálicos, entre los que hay una distancia de 3.0667(3) Å en **2j** y de 2.9919(6) Å en **2k**. En ambos casos, esta distancia es menor a dos veces el radio de van der Waals del átomo de paladio [$2 \times r_{\text{vdW}}(\text{Pd}) = 3.26 \text{ \AA}$] y considerablemente mayor a las distancias reportadas para compuestos en los que se considera la existencia de enlaces Pd-Pd (2.57 Å)⁶⁸ lo cual indica la existencia de una interacción Pd...Pd.

2.3.8.6 Estructura cristalina de **2j**

La estructura cristalina de **2j** muestra un carácter tridimensional. En el plano *ab* se encontraron las interacciones mostradas en la figura 2.3.9a. Cada anión tetrafluoroborato participa en tres interacciones diferentes del tipo CH...F con dos fragmentos catiónicos vecinos. En el primer fragmento se encontraron las interacciones H3...F1 de 2.408 Å y H13...F2 de 2.380 Å; con un segundo fragmento catiónico se determinó la presencia de la interacción H16...F3 de 2.640 Å, que además participa en una interacción NH2...F3 de 2.108 Å. Adicionalmente, cada fragmento catiónico participa en cuatro interacciones equivalentes del tipo CH... π entre el hidrógeno H17 y el anillo comprendido por C7-C12. La distancia entre los centroides de los anillos involucrados es de 5.306 Å, mientras que entre H17 y la centroide del anillo C7-C12 es de 3.171 Å. Los anillos involucrados en esta interacción se encuentran en una disposición casi perpendicular, presentando un ángulo entre planos de 87°.

⁶⁸ R. S. Paton, J. M. Brown, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2012), **51**, 10448.

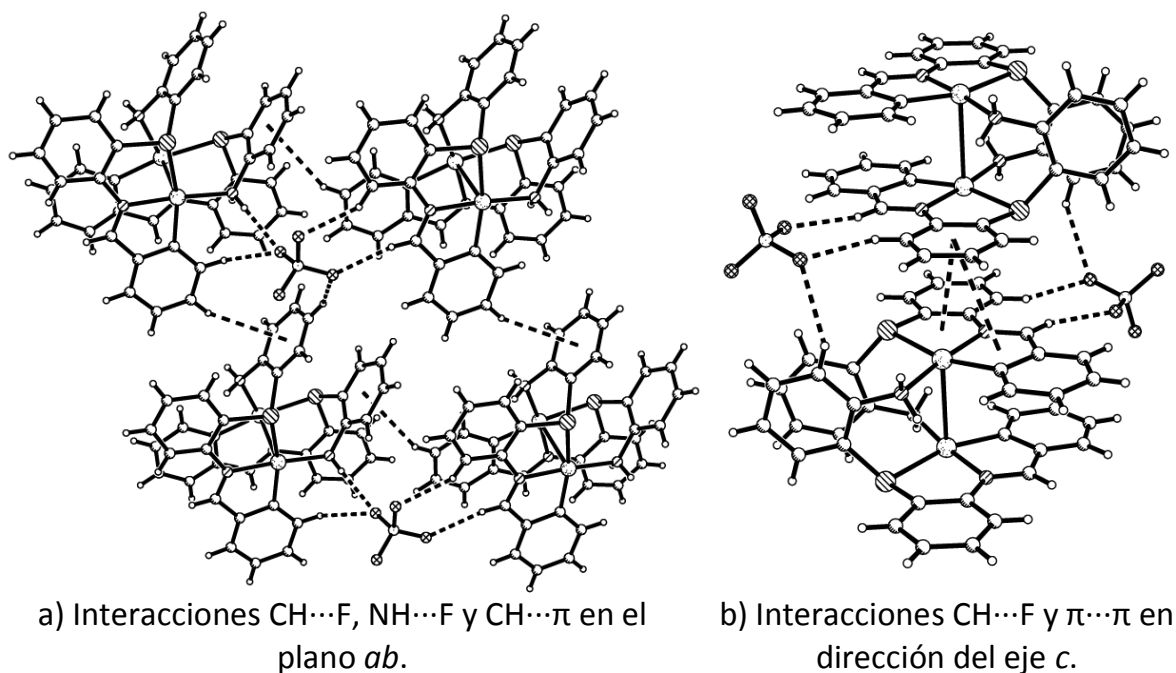


Figura 2.3.9. Interacciones observadas en la estructura cristalina de **2j**.

En el eje c se observa el apilamiento molecular que se muestra en la figura 2.3.9b, en éste los fragmentos catiónicos se encuentran puenteados mediante interacciones $\text{CH}\cdots\text{F}$. Cada tetrafluoroborato forma interacciones $\text{H3}\cdots\text{F1}$ de 2.408 Å y $\text{H13}\cdots\text{F2}$ de 2.380 Å con un fragmento catiónico, mientras que con un segundo catión se forma la interacción $\text{H9}\cdots\text{F1}$ de 2.597 Å. Adicionalmente, el apilamiento de cationes en la dirección c permite una cercanía entre los anillos quelato de cinco miembros fusionados formados por S1, C1, C2, N1 y Pd1 (anillo A) y C13, C14, C15, N1 y Pd1 (Anillo B) con el anillo aromático constituido por los átomos C1-C6. Entre los planos de los anillos quelato y el anillo aromático C1-C6 se observan ángulos de 176.92° con el anillo A y de 177.34° con el anillo B, lo que indica que dichos anillos se encuentran casi paralelos entre sí. Las distancias entre los centroides de los anillos A y B con el del anillo C1-C6 es de 3.600 y 3.597 Å respectivamente, mientras que el centroide de A y el átomo C2 se encuentran a 3.359 Å y la distancia entre el centroide de B y C6 está a 3.402 Å. La desviación entre el centroide de A y el de C1-C6 es de 21.15° mientras que con el centroide de B es de 19.24°. Así, las distancias relativamente cortas entre los centroides de los anillos quelato y el centroide de C1-C6, la desviación entre ellas y la disposición casi paralela entre los

planos de estos anillos sugieren la existencia de interacciones arilo...quelato que podrían clasificarse como $\pi\cdots\pi$ desplazadas.⁵⁴

2.3.8.7 Estructura cristalina de **2k**

En la figura 2.3.10 se muestran las interacciones que mantienen cohesionada a la estructura cristalina de **2k**. En dirección del eje *a* se observa un arreglo que alterna aniones y cationes entre los cuales se establecen dos tipos de interacciones principales: CH...F y NH...F. El anión que contiene a F1-F4 forma interacciones con un primer fragmento catiónico a 2.283 Å para NH2...F3, de 2.640 Å para H37...F3 y de 2.551 Å para H37...F2. Con un segundo catión se observaron las interacciones por puente de hidrógeno H5...F1, H5...F2 y H6...F4 a 2.652, 2.560 y 2.581 Å, respectivamente. Con el anión que contiene a F5-F8 se encontraron dos interacciones que se forman entre los hidrógenos unidos a N4 del tipo NH4...F5 a 2.429 y 2.524 Å, así como la interacción H29...F de 2.477 Å del primer catión, mientras que con el segundo se observaron interacciones H25...F8 y H26...F8 de 2.648 Å y 2.511 Å, actuando los aniones tetrafluoroborato como puentes entre los cationes. El arreglo descrito anteriormente se extiende en el eje *b* mediante una interacción H10...F6 formada con el átomo F6 del segundo anión tetrafluoroborato y con el H10 de un tercer catión a 2.432 Å, figura 2.3.10b.

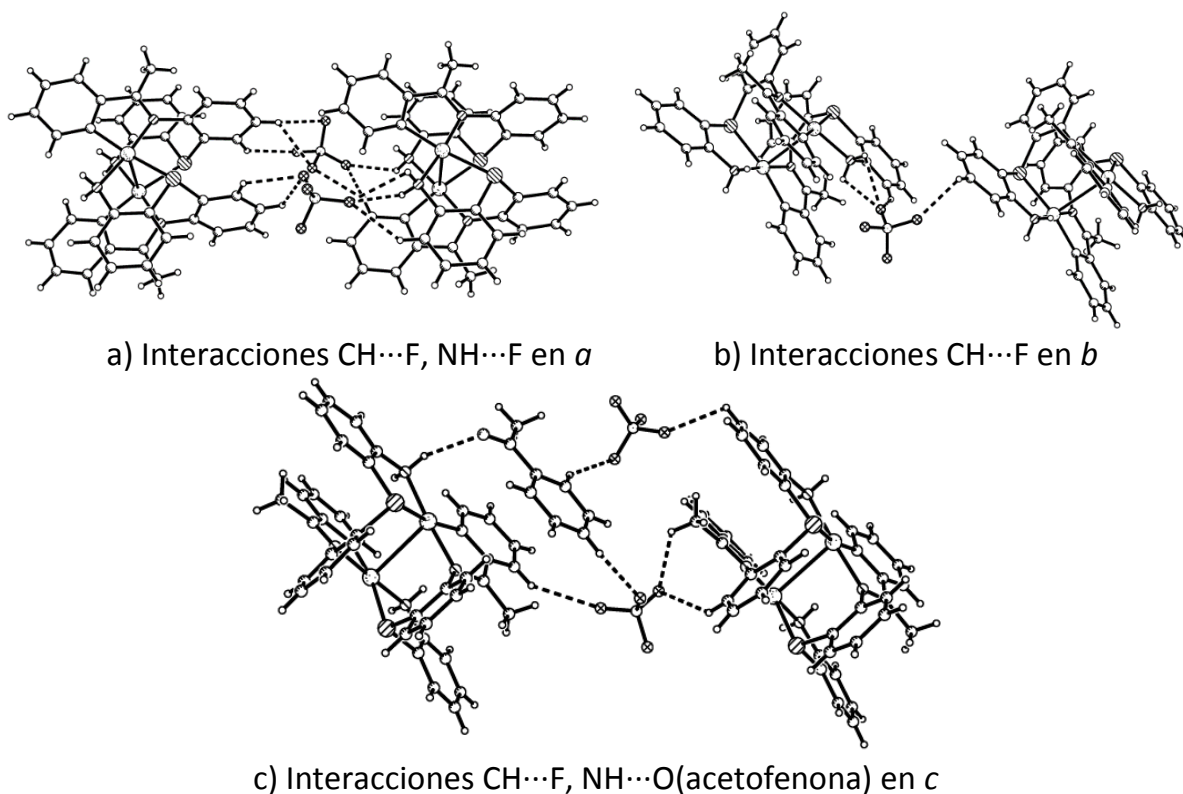


Figura 2.3.10. Interacciones observadas en la estructura cristalina de **2k**

En dirección del eje *c*, la red consiste de un arreglo como el mostrado en la figura 2.3.10c, en que se encuentran intercalados dos aniones tetrafluoroborato y una molécula de acetofenona entre los cationes. La molécula de acetofenona establece una interacción NH4...O de 2.431 Å e interacciones H34...F6 y H44...F4 de dos aniones tetrafluoroborato próximos a ella. Así mismo, el anión que contiene a F1-F4 actúa como puente entre los fragmentos catiónicos que lo rodean favoreciendo las interacciones H20...F1 a 2.661 Å que se forma con un primer catión, H23...F4 y H34...F3 de 2.538 y 2.578 Å que se presentan con un segundo fragmento catiónico. Con este segundo fragmento también se observa una interacción F7...H30 de 2.512 Å, que se forma con el segundo anión tetrafluoroborato implicado en este arreglo.

Tabla 2.3.7. Datos cristalográficos seleccionados para los compuestos **2h-2k**

	2h	2i	2j	2k
Fórmula	C ₂₆ H ₂₇ B ₂ N ₅ F ₈ PdS ₂	C ₃₆ H ₄₄ B ₂ N ₄ F ₈ S ₂ PdO ₂	C ₃₈ H ₃₀ B ₂ N ₄ F ₈ S ₂ Pd ₂	C ₄₀ H ₃₄ B ₂ N ₄ F ₈ S ₂ Pd ₂ O _{0.5}
Peso molecular	753.67	908.89	993.20	1029.25
Tamaño del cristal (mm)	0.6984 × 0.2638 × 0.2585	0.2795 × 0.1755 × 0.0751	0.3908 × 0.284 × 0.0712	0.1674 × 0.0778 × 0.052
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	triclinico
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁ /n	C2/c	P-1
a (Å)	17.8424(3)	12.5202(5)	18.1456(3)	12.6046(8)
b (Å)	7.80976(11)	11.1990(4)	13.0734(2)	13.0419(7)
c (Å)	23.0606(5)	14.7016(6)	16.2463(3)	14.7446(9)
α (°)	90.00	90.00	90.00	94.921(5)
β (°)	107.714(2)	92.024(4)	105.2545(19)	103.841(5)
γ (°)	90.00	90.00	90.00	103.358(5)
V (Å ³)	3061.02(9)	2060.08(14)	3718.25(12)	2264.1(2)
Z	4	2	4	2
ρ _{calc} (mg/mm ³)	1.635	1.465	1.774	1.510
μ (m/mm ⁻¹)	0.818	0.625	1.156	0.953
F(000)	1512.0	928.0	1968.0	1024.0
GOF of F ²	1.130	1.045	1.090	1.028
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
θ (°)	26.37	26.37	26.37	26.37
Reflexiones colectadas	53578	30550	37594	53580
Corrección por absorción	Análítico	Multi-scan	Análítico	Análítico
Método de solución	Directos	Directos	Directos	Directos
Reflexiones independientes (R _{int})	3130 (0.0323)	4195 (0.0531)	3781 (0.0334)	9259 (0.1289)
R ₁ , wR ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0405, 0.1020	0.0444, 0.1096	0.0247, 0.0553	0.0548, 0.0768
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.0457, 0.1074	0.0677, 0.1244	0.0338, 0.0614	0.1305, 0.0997
Pico máximo y mínimo (eÅ ³)	1.03/-0.63	0.75/-0.59	0.37/-0.35	0.86/-0.57

2.4 Conclusiones

Del análisis de los resultados se puede concluir lo siguiente:

Bajo las condiciones experimentales utilizadas, el ligante **2** permitió la obtención de complejos dicatiónicos de Pd^{II} y Pt^{II} (**2h** y **2l**) estables en estado sólido aunque inestables en disolventes polares fuertemente coordinantes. Estos complejos presentaron un adecuado efecto de moldeado en las reacciones de condensación asistidas por el ión metálico y que fueron utilizadas para la síntesis de los complejos iónicos **2i-2m**.

Los productos iónicos de Pd^{II} y Pt^{II} obtenidos por reacciones de condensación asistidas por el ión metálico mostraron diferentes modos de coordinación que se atribuyen a la estructura del compuesto carbonílico utilizado.

El cambio en el modo de coordinación *N,S*-bidentado observado en estado sólido en los complejos precursores **2h** y **2l** respecto a los complejos dicatiónicos **2i** y **2m** que mostraron un modo *N,N*-bidentado, se atribuye a la mayor capacidad donadora del átomo de nitrógeno del grupo imino comparada con el átomo de azufre contenidos en la estructura de **2i** y **2m**.

La obtención de los complejos dicatiónicos **2j** y **2k**, se favoreció por el carácter sp² del átomo de carbono de los anillos aromáticos de benzaldehído y fenilmetilcetona, los cuales permitieron la activación de enlaces C-H.

2.5 Procedimiento experimental

Los espectros de infrarrojo y Raman de los compuestos sintetizados fueron determinados en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin-Elmer y un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-Raman respectivamente.

Los espectros de una y dos dimensiones de RMN fueron determinados en un espectrómetro Varian VNMRS 400 utilizando metanol-*d*4 como disolvente. Los espectros de ^1H a 399.78 MHz fueron referenciados con las señales características de disolventes residuales y sus desplazamientos químicos son reportados con respecto a la frecuencia interna de tetrametilsilano (TMS). Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ fueron determinados a 128.27 y 376.14 MHz, utilizando la frecuencia de BF_3OEt_2 y CFCl_3 , respectivamente. Las estructuras cristalinas de los compuestos **2h-2m** fueron determinadas en un difractómetro Oxford CCD Xcalibur modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos mencionados fueron resueltas utilizando la paquetería de software Olex2.

2.5.1 Síntesis de 2h

En un matraz balón provisto de una barra magnética se adicionaron 0.042 g (0.162 mmol) de PdCl_2 y 15 mL de acetonitrilo; la mezcla se agitó y calentó a temperatura de reflujo hasta que se formó una solución anaranjada. Se permitió que la solución alcanzara la temperatura ambiente y entonces se adicionaron 0.063 g (0.324 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ observándose la formación instantánea de una suspensión amarilla que se agitó durante 5 horas. Transcurrido el tiempo de agitación se transfirió la fase líquida a otro matraz que contenía 0.070 g (0.324 mmol) de **2** disueltos en 3 mL de acetonitrilo. Al contacto, los reactivos formaron una suspensión roja que se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. La suspensión roja obtenida se filtró con celita y la fase líquida se dejó en evaporación a temperatura ambiente obteniéndose a **2h** como cristales rojos 0.111 g (0.140 mmol, 86%). P. desc. 170 °C.

2.5.2 Síntesis de 2i

El compuesto **2i** se obtuvo disolviendo 0.100 g (0.126 mmol) de cristales de **2h** en 10 mL de acetona. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 12 horas, tiempo en el que la solución inicialmente roja se tornó de color ámbar y formó una pequeña cantidad de precipitado amarillo. Se separaron las fases por filtración y el líquido se dejó evaporar a temperatura ambiente, obteniendo cristales de color amarillo verdoso impregnados de un residuo verdoso, por lo que fueron lavados con 2 mL de acetona fría. Tanto el precipitado amarillo obtenido en el crudo de la reacción como los cristales formados fueron identificados como **2i**. 0.077g (0.097 mmol, 77%). P. desc. 227-229 °C.

2.5.3 Síntesis de 2j

Para la obtención de **2j** se disolvieron 0.107 g (0.135 mmol) de **2h** en 5 mL de acetonitrilo y se adicionaron 0.292 g (2.75 mmol) de benzaldehído. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación continua a temperatura ambiente durante 24 horas observándose un cambio de coloración de la solución de roja a ámbar. Posteriormente se eliminó el disolvente por evaporación a presión reducida y se lavó el residuo cuatro veces con 5 mL de éter etílico. Después de secarse, se obtuvieron 0.044 g (0.044 mmol, 65%) de **2j** en forma de un sólido verde. P. desc. superior a 250 °C.

2.5.4 Síntesis de 2k

En un matraz balón provisto de una barra magnética se disolvieron 0.150 g (0.189 mmol) de **2h** en 5 mL de acetonitrilo y se adicionaron 464 mg (3.86 mmol) de acetofenona. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 72 horas observándose un cambio en la coloración de la solución de roja a ámbar. Se eliminó el disolvente por evaporación a presión reducida y se lavó el residuo cuatro veces con 5 mL de éter etílico y una vez con 3 mL de cloroformo. Después de secarse, se obtuvieron 0.082 g (0.080 mmol, 85%) de **2k** en forma de un sólido de color amarillo verdoso. P. desc. superior a 250 °C.

2.5.5 Síntesis de **2l**

En un matraz balón provisto de una barra magnética se adicionaron 0.100 g (0.376 mmol) de PtCl_2 y 15 mL de acetonitrilo; la suspensión obtenida se agitó y calentó a temperatura de reflujo hasta que se formó una solución amarilla. A la solución caliente se adicionaron 0.154 g (0.790 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ y se continuó con el calentamiento por 12 horas, posteriormente se observó la formación de una suspensión de color amarillo pálido que al enfriar a temperatura ambiente se filtró transfiriendo la fase líquida a otro matraz que contenía 0.162 g (0.752 mmol) de **2** disueltos en 3 mL de acetonitrilo. Al contacto los reactivos formaron una suspensión verde que se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. La suspensión verde obtenida se filtró con celita y la fase líquida se dejó en evaporación a temperatura ambiente obteniéndose, posteriormente, cristales amarillos impregnados de un residuo verde que fueron lavados con 3 mL de acetonitrilo frío quedando 0.204 g (0.255 mmol, 68%) de **2l** en forma de cristales de color amarillo verdoso. P. desc. 199 °C.

2.5.6 Síntesis de **2m**

La síntesis de **2m** se realizó disolviendo 0.075 g (0.094 mmol) de **2l** en 10 mL de acetona y agitando la solución formada por 24 horas a temperatura ambiente. Trascurrido el tiempo de agitación se filtró la solución y se dejó evaporar lentamente dando lugar a la formación de cristales incoloros impregnados de un residuo verde. El residuo verde se eliminó lavando una vez con 4 mL de acetona fría. Las aguas de lavado se dejaron en evaporación lenta observándose de nuevo la formación de cristales incoloros y un residuo verde por lo que se repitió el procedimiento de lavado y evaporación de las aguas de lavado dos veces más. Al final, se recuperaron 0.057 g (0.065 mmol, 69%) de **2m** como cristales incoloros. P. desc. 204-207 °C. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{S}_2\text{PtB}_2\text{F}_8$: C, 40.88; H, 3.66. Determinado: C, 41.23; H, 3.47%.

Capítulo 3. Síntesis y evaluación de la reactividad del complejo $[\text{Ir}\{(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2\text{S}\}\{2,3\text{-(CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_4\}][\text{PF}_6]$ hacia H_2 y bases de Lewis

3.1 Antecedentes

La síntesis de complejos metálicos derivados de ligantes del tipo escorpionato como el tris(pirazolil)borato ha sido ampliamente reportada en la química de coordinación moderna.⁶⁹ La versatilidad de estos ligantes hacia la coordinación metálica se atribuye a sus diferentes efectos estéricos y electrónicos que, al ser optimizados, controlan la reactividad del centro metálico. Una de las características más importantes de los compuestos tris(pirazolil)borato es su comportamiento como ligantes tridentados que muestran una marcada tendencia hacia la formación de complejos octaédricos con una coordinación facial.⁷⁰ A partir de la descripción de estos resultados, ha habido un constante interés en el desarrollo de ligantes tridentados *fac*-coordinantes, que incorporen átomos donadores duros y blandos como azufre y nitrógeno.⁷¹ En este contexto, el efecto de la variación de los átomos donadores ha sido extensamente estudiado en años recientes.

Con respecto a complejos de metales de transición pesados derivados de ligantes tridentados tipo pinza, estos son considerados como intermediarios importantes en una gran variedad de transformaciones químicas como la activación de enlaces E-H (E = H, C, Si). Algunos ejemplos de ese tipo de complejos son los reportados para los compuestos de iridio derivados de ligantes *POP*-, *PNP*- y *PS(O)P*-donadores, los cuales son flexibles y poseen características estéricas y electrónicas adecuadas para estabilizar complejos organometálicos de Ir^I, y que pueden ser utilizados en reacciones de activación de hidrógeno molecular, activación de enlaces Si-H o C-H, así como la incorporación de oxígeno molecular a la esfera de coordinación del centro metálico.^{59,72,73}

En relación a la formación de compuestos organometálicos derivados de ligantes *NDN* donadores (*D* = O, S), dos complejos de tántalo derivados de **2** han sido reportados.³⁶ En ese estudio se ha descrito que **2** se comporta como un ligante *N,S,N*-tridentado ocupando una cara triangular y, mostrando una geometría

⁶⁹ A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, J. Tejada, A. Lara-Sánchez, L. Sánchez-Barba, M. Fernández-López, A. M. Rodríguez, I. López-Solera, *Inorg. Chem.*, (2002), **41**, 5193.

⁷⁰ C. Pettinari, *Science & technology*, (1986), **10**, 94

⁷¹ C. Gwengo, R. M. Silva, M. D. Smith, S. V. Lindenman, J. R. Gardinier, *Inorg. Chim. Acta*, (2009), **362**, 4127.

⁷² A. J. Pontiggia, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *J. Organomet. Chem.*, (2011), **696**, 2870.

⁷³ E. Calimano, T. Don Tilley, *Dalton Trans.*, (2010), **39**, 9250.

pseudooctaédrica alrededor del centro metálico; en donde el ligante pentametilciclopentadienilo (Cp^*) se encuentra en una posición *trans* al átomo de azufre, figura 3.1.1.

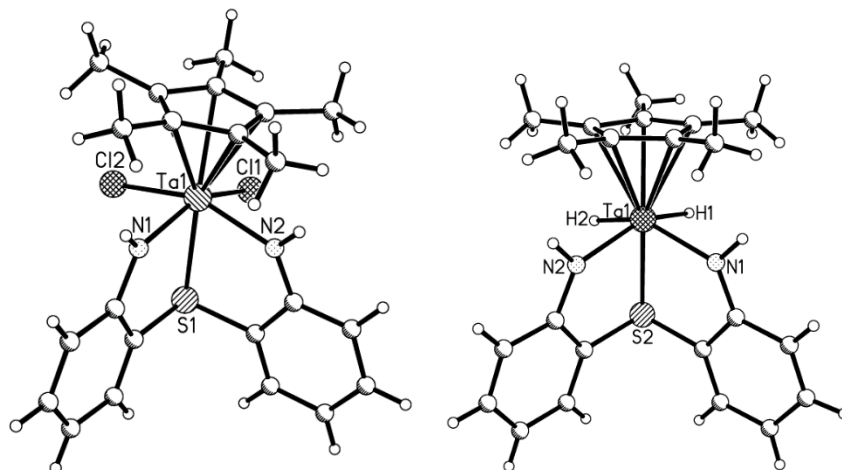


Figura 3.1.1. Complejos organometálicos de tántalo derivados de **2**.

En este trabajo se describió que el complejo diclorado de tántalo derivado de **2** reacciona fácilmente con trimetilaluminio, para producir un compuesto monometilado por sustitución de un cloruro. Este mismo complejo presenta la sustitución de sus dos cloruros por dos hidruros cuando se hace reaccionar con trietilborohidruro de sodio. La existencia del complejo dihidruro como un compuesto estable en presencia de grupos NH es congruente con el número reducido de reportes. Asimismo, la reactividad de estos compuestos con electrófilos como $B(C_6F_5)_3$ y nucleófilos como *ter*-butilisocianuro cuyos productos son caracterizados mediante RMN, también es descrita.³⁶

Basándose en los antecedentes descritos, en este capítulo se propuso evaluar el potencial de los ligantes *NDN* donadores **1** y **2** en la formación y estabilización de compuestos organometálicos de iridio que pueden ser utilizados, posteriormente, en transformaciones químicas.

3.2 Objetivos

3.2.1 General

Evaluar la capacidad coordinante de **1** y **2** hacia Ir^I, para explorar posteriormente la reactividad de los complejos organometálicos obtenidos con moléculas pequeñas.

3.2.2 Específicos

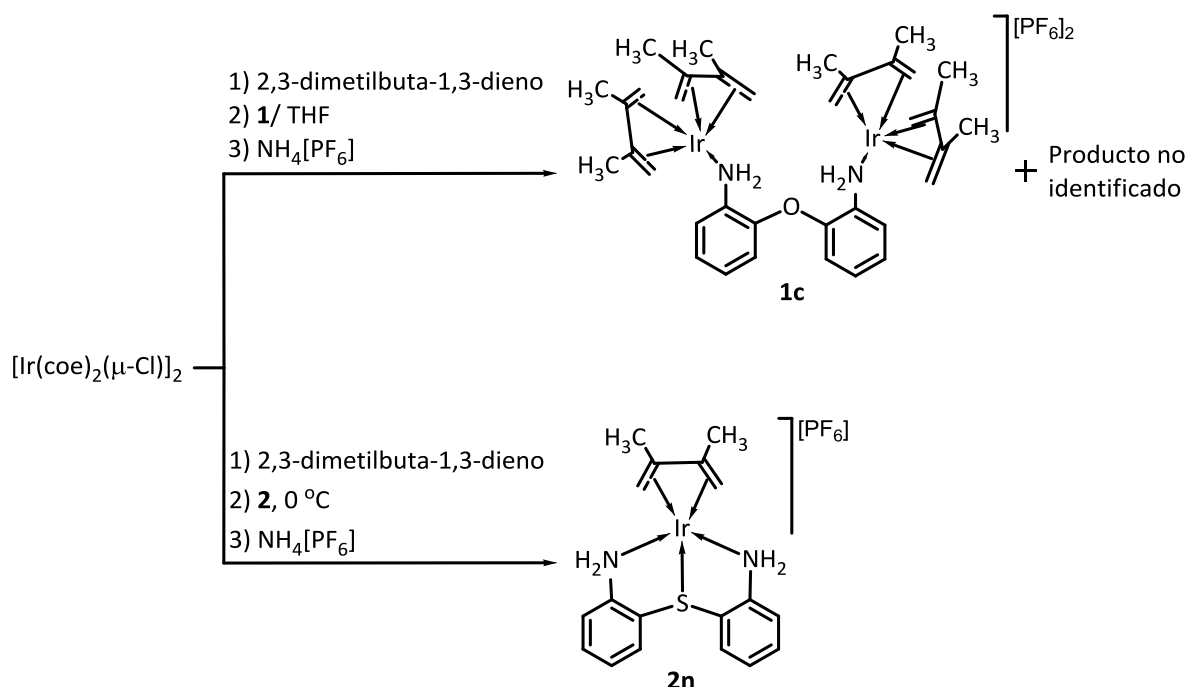
- Sintetizar compuestos organometálicos de Ir^I derivados de **1** y **2**.
- Evaluar la reactividad de los compuestos obtenidos de Ir^I derivados de **1** y **2**, hacia moléculas pequeñas como hidrógeno, etileno y silanos, así como con algunas bases de Lewis como fosfinas, monóxido de carbono y piridina.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Síntesis de los compuestos **1c** y **2n**

El procedimiento para la síntesis de los complejos de Ir^I derivados de **1** y **2**, es una modificación de metodologías reportadas para la formación de compuestos de Ir^I derivados de ligantes trispirazolilborato.^{74,75}

La obtención de **1c** y **2n** se llevó a cabo en tres etapas: en la primera se hizo reaccionar el compuesto [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂ con 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno a temperatura ambiente; en la segunda etapa de reacción se incorporó el ligante a la mezcla de reacción (a 0 °C para **2**) y, en la última etapa, se adicionó NH₄[PF₆] para la extracción de cloruros de la esfera de coordinación, esquema 3.3.1.



Esquema 3.3.1. Síntesis de **1c** y **2n**

Aunque en la evaluación de la capacidad coordinante de **1** se ocuparon diferentes condiciones de reacción en las que se varió la proporción de reactivos, el orden de adición y la temperatura de reacción, el producto principal identificado en todos

⁷⁴ I. I. Padilla-Martínez, M. L. Poveda, E. Carmona, *Organometallics*, (2002), **21**, 93.

⁷⁵ M. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *Organometallics*, (2000), **19**, 3120.

los casos fue **1c**. Mientras que, del estudio de **2** se estableció que solamente bajo las condiciones descritas en el esquema 3.3.1 se obtuvo **2n**. El compuesto **1c** se obtuvo en un 45% de rendimiento como un sólido beige estable al aire y la humedad, soluble en acetona y tetrahidrofurano, parcialmente soluble en diclorometano y cloroformo. El compuesto **2n** se obtuvo en un 92% de rendimiento como un sólido blanco estable al aire y la humedad, soluble en acetona y tetrahidrofurano pero parcialmente soluble en diclorometano y cloroformo.

3.3.2. Espectroscopía de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1c** y de **2n**

Los complejos **1c** y **2n** fueron caracterizados en solución mediante RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ usando como disolvente acetona-*d*6, tablas 3.3.1 y 3.3.2. La asignación de las señales se confirmó utilizando experimentos de correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY y NOESY, así como experimentos de correlación heteronuclear HETCOR a un enlace y a largo alcance.

En los espectros de ^1H de **1c** y **2n** se observó un sistema ABCD para los protones aromáticos de los dos grupos fenilo, indicando que los anillos aromáticos en ambos complejos son magnética y químicamente equivalentes.

En **1c**, los protones de los grupos metilo del fragmento 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno se observaron como una señal sencilla en 1.66 ppm que integró para 24 protones. La medición de las integrales de los protones aromáticos (8H) y de los protones del sistema *AB* del 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno (16H), permitió proponer que en este complejo se encuentran dos ligantes 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno unidos a un centro metálico. Con estos datos se dedujo que en **1** cada grupo NH_2 se ha coordinado a un átomo de iridio diferente, los que a su vez contienen en su esfera a dos fragmentos 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno. Los desplazamientos químicos de las señales alifáticas y la magnitud de la constante de acoplamiento H7A-H7B ($^2J = 2.17\text{Hz}$) es característica de un dieno π -coordinado,⁷⁶ por lo que se propone que el 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno presenta un coordinación hacia iridio del tipo $\eta^4:\pi^2$, figura 3.3.1.

⁷⁶ O. Boutry, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Organomet. Chem.*, (1997), **528**, 143.

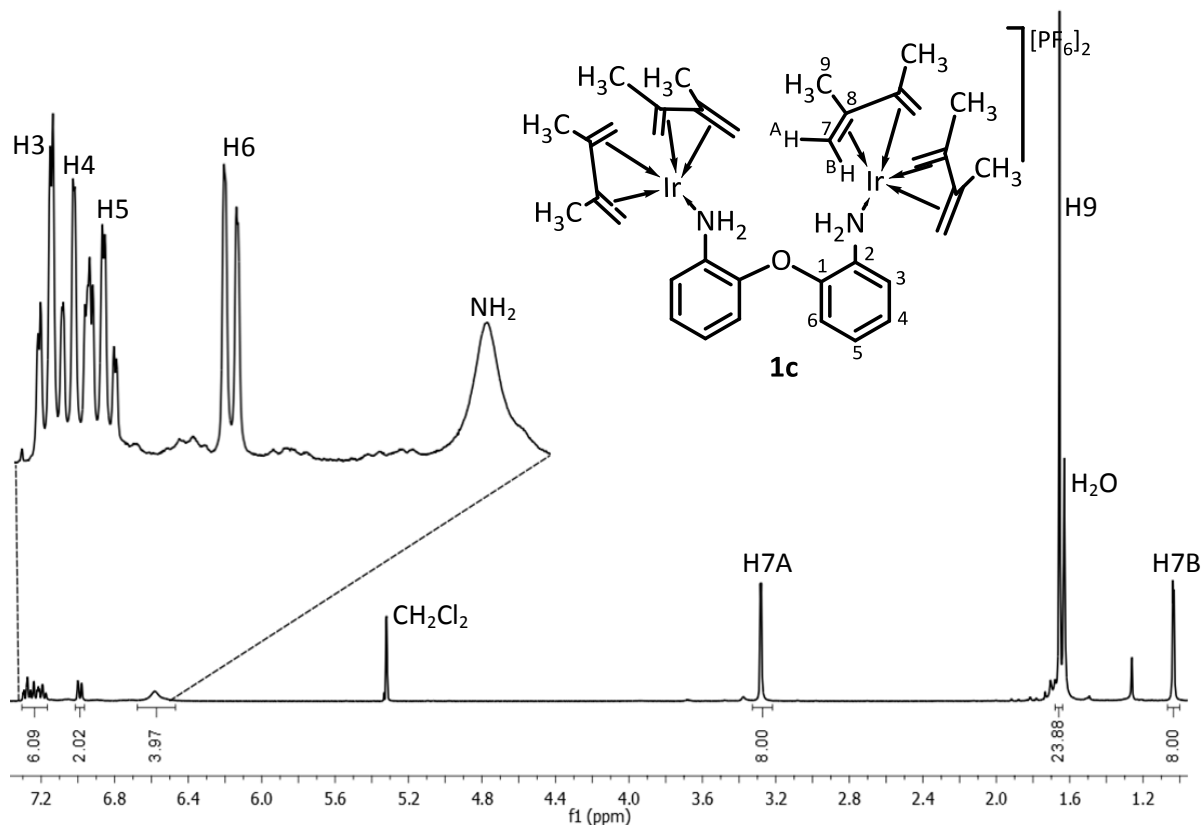


Figura 3.3.1 Espectro de ^1H de **1c** en CD_2Cl_2 a t a.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1c**, figura 3.3.2, se observaron seis señales en el intervalo de 146.6 a 117.8 ppm pertenecientes a los carbonos de los anillos aromáticos y tres señales en 103.3, 48.0 y 17.7 ppm asignadas a los carbonos del dieno C8, C7 y C9, respectivamente. Las señales del dieno coordinado se observaron considerablemente desplazadas a frecuencias menores respecto al dieno sin coordinar [143.6 (C8), 113.1 (C7) y 20.7 (C9) ppm].⁷⁷ Este comportamiento espectroscópico sugiere que la coordinación del dieno hacia el ión Ir^{I} es fuertemente favorecida.

⁷⁷ Spectral Database for Organic Compounds SDBS. Disponible en: http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, consultado el 23-11-2014.

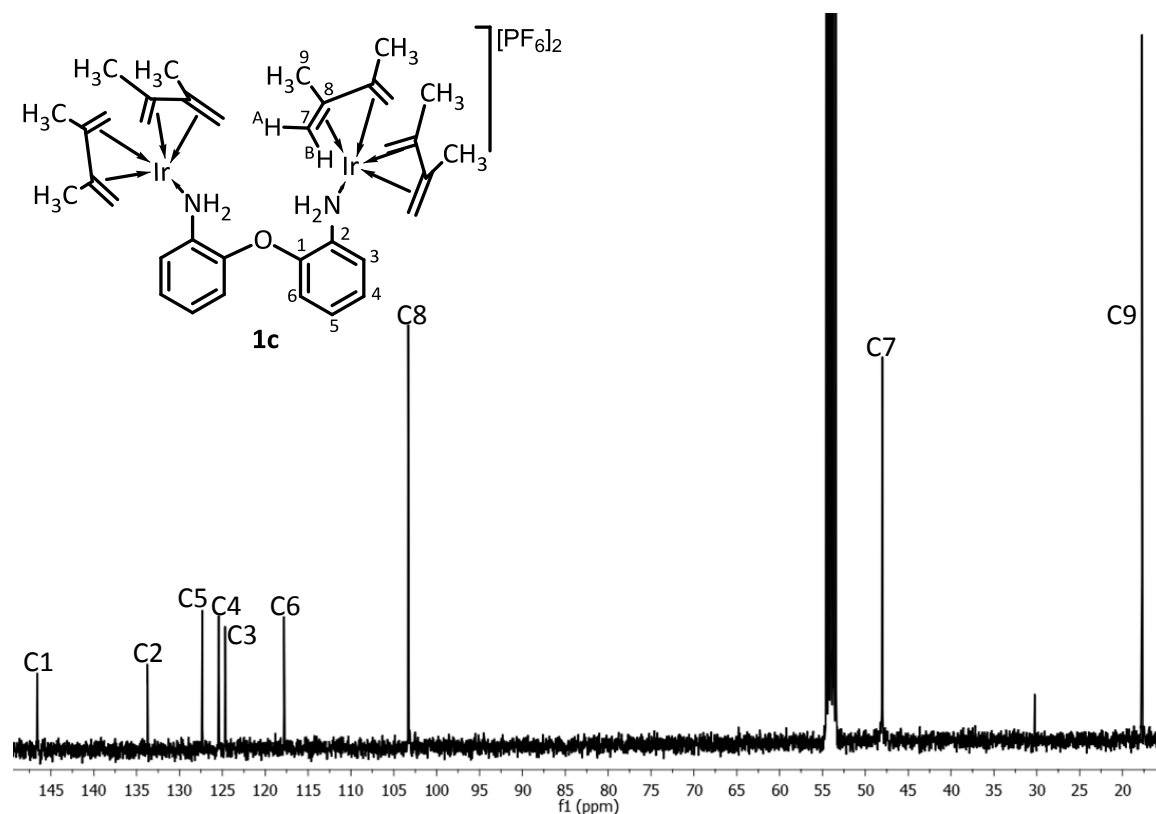


Figura 3.3.2. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1c** en CD_2Cl_2 a t a.

En el caso de **2n**, las integrales de las señales de los protones de los anillos aromáticos (8H) con respecto a las del fragmento 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno (4H para el sistema *AB* y, 6H para los grupos Me), sugieren que sólo una molécula de este dieno se unió al centro metálico con una hapticidad $\eta^4:\pi^2$. Lo anterior se confirma con la constante de acoplamiento de los protones del grupo metileno ($^2J_{\text{HA-HB}} = 2.75$ Hz) característica de dienos coordinados. Con estos datos se propone que en **2n**, ambos átomos de nitrógeno y el átomo de azufre de **2** se encuentran unidos al mismo centro metálico, como se muestra en el esquema 3.3.1. Por otro lado, la observación de los grupos NH_2 como sistemas *AB* implica un ambiente magnéticamente diferente para cada uno de los dos hidrógenos, lo cual requiere que **2** en este complejo, se encuentre fuertemente coordinado al centro metálico ocupando una cara triangular en la esfera de coordinación del átomo de iridio. Con base en lo anterior, se propuso que en solución **2n** contiene al ión iridio pentacoordinado, en donde **2** muestra un comportamiento *N,S,N*-tridentado, figura 3.3.3.

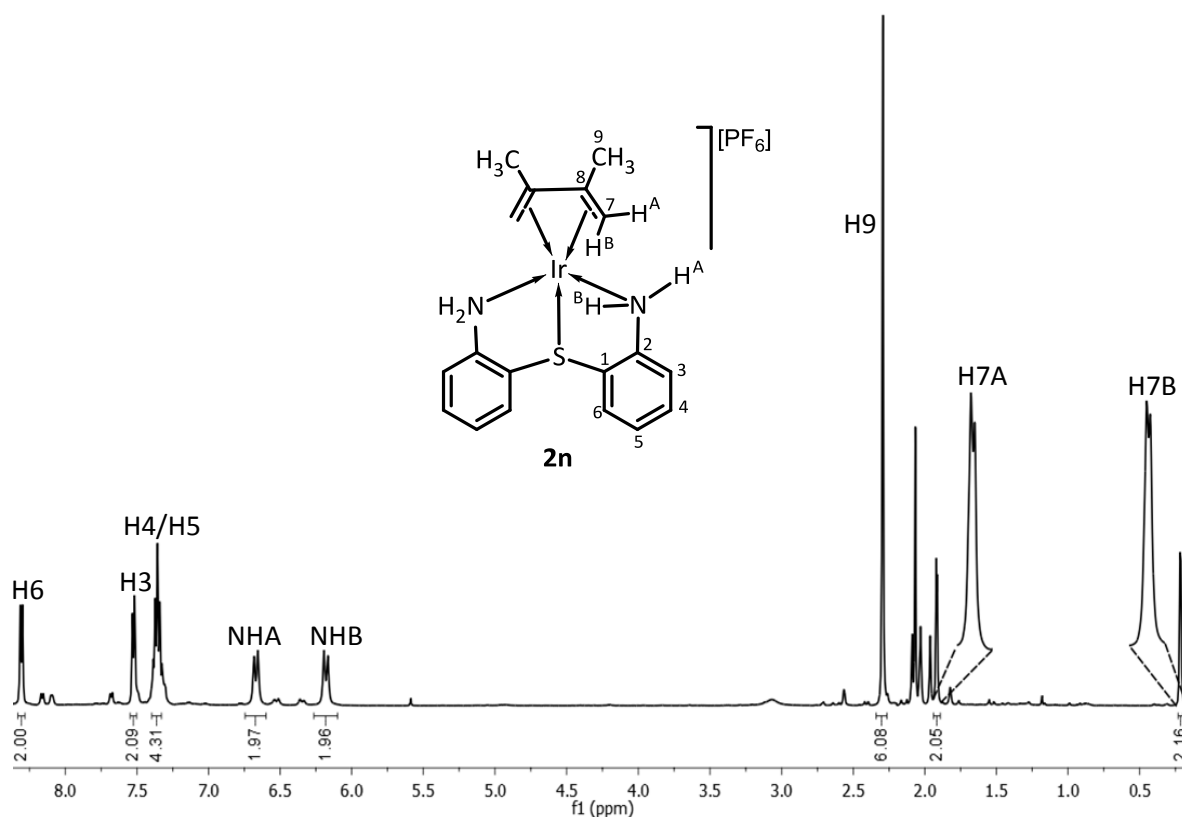


Figura 3.3.3. Espectro de ^1H de **2n** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a t a.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2n**, figura 3.3.4, se observaron seis señales para los carbonos de los anillos aromáticos desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto a **2**, con excepción de la señal de C2 que se desplazó hacia frecuencias menores. Las señales de 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno coordinado al igual que en **1c**, se observaron en la región alifática desplazadas hacia frecuencias menores respecto al dieno libre. El número de señales de carbono observadas en **2n**, muestra que ambas mitades de esta molécula se encuentran relacionadas por un plano de reflexión al igual que en **1c**.

La estructura propuesta para **1c** y **2n** en solución, es congruente con los datos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal de estos compuestos, ver sección 3.3.5. Por otra parte, las estructuras diferentes de **1c** y **2n** se atribuyen a la menor capacidad donadora del átomo de oxígeno de **1**, la cual no le permite desplazar a un ligante 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno de la esfera de coordinación del átomo de iridio, para la obtención de un compuesto monometálico como en **2n**.

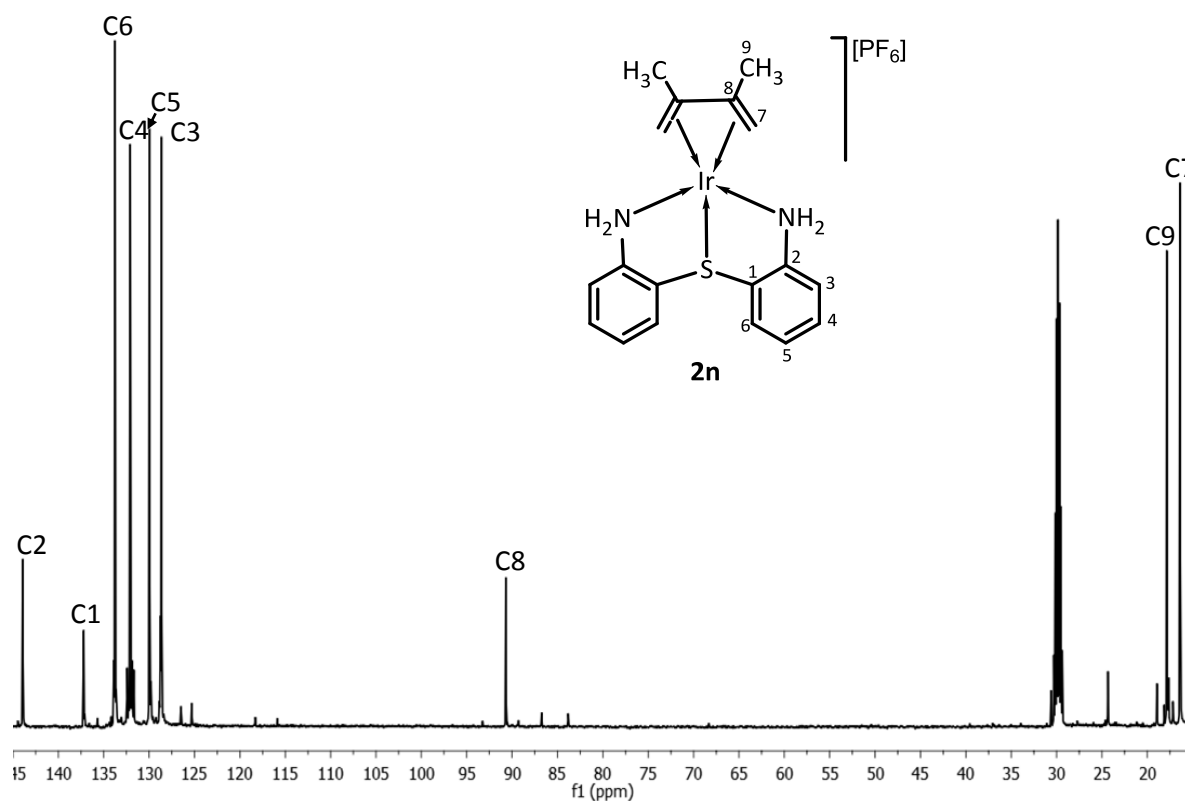


Figura 3.3.4. Espectro de ^{13}C de **2n** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a t a.

Del análisis de los datos en solución y en estado sólido de **1c** y **2n** se determinó que **2n** es el compuesto que posee características similares a las que presentan algunos complejos de Ir^{I} derivados de ligantes heteroescorpionato y que han sido utilizados en estudios de reactividad hacia moléculas sencillas.⁷⁸ En **2n**, el ligante libre **2** al igual que los heteroescorpionatos muestra un comportamiento tridentado y es donador de seis electrones. Este complejo en estado sólido muestra que los tres sitios de coordinación se encuentran en una cara triangular, con una geometría de bipirámide trigonal distorsionada entorno al centro metálico, forzando al resto de los ligantes a ocupar posiciones mutuamente *cis*.

Con base en lo anterior, se seleccionó al compuesto **2n** para explorar su reactividad hacia bases de Lewis, anisaldehído, silanos, etileno y dihidrógeno.

⁷⁸ A. Espinosa-Roa, "Síntesis de compuestos de iridio con ligantes de tipo homo- y heteroescorpionato. Reacciones de descarbonilación de aldehídos y formación de carbenobicíclicos", UAEH, Pachuca, México, 2012.

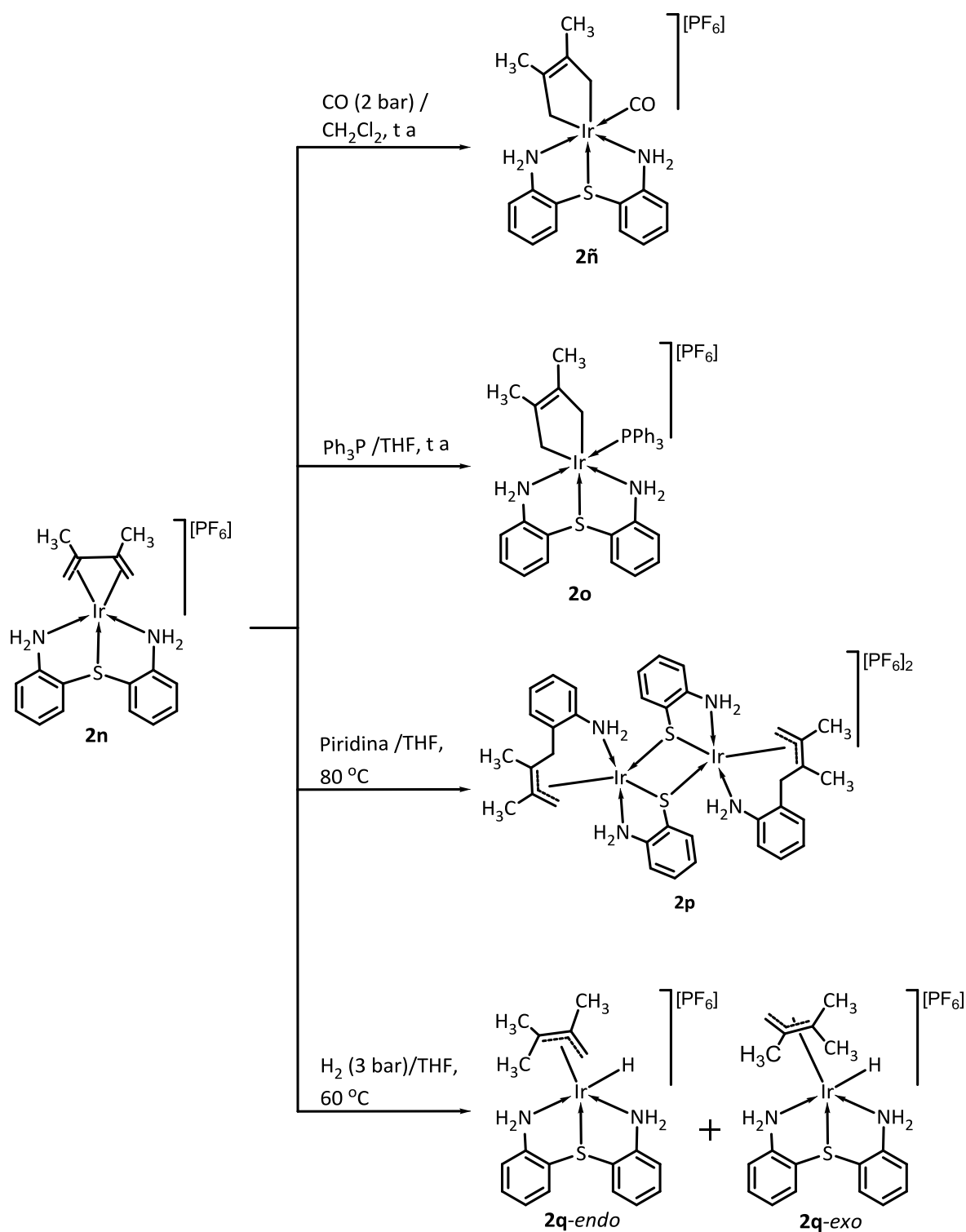
3.3.3 Evaluación de la reactividad de 2n con anisaldehído, trifenilsilano, trietilsilano, tetrahidrotiofeno y acetonitrilo

El análisis de la mezcla de reacción de **2n** con anisaldehído en una relación 1:2, durante 15 horas a 60 °C mostró la presencia de los compuestos de partida. Asimismo, esta reacción a 120 °C dio lugar a productos de descomposición de las materias primas. Por otra parte, el análisis de la mezcla de reacción de **2n** con trifenilsilano y trietilsilano en proporciones 1:1.5, por 24 horas a 60 °C indicó la presencia de los compuestos de partida, mientras que con etileno al igual que con las bases de Lewis tetrahidrotiofeno y acetonitrilo, se recuperaron mezclas complejas de productos cuya identificación y separación no fue posible realizar.

3.3.4 Evaluación de la reactividad de 2n con monóxido de carbono, trifenilfosfina, piridina y dihidrógeno

La reacción de **2n** con monóxido de carbono, trifenilfosfina, piridina y dihidrógeno procedió de acuerdo al esquema 3.3.2. Los compuestos **2ñ-2q** fueron caracterizados por RMN y en estado sólido por análisis elemental. La estructura molecular de **2p** y **2q-endo** fue confirmada por difracción de rayos X de monocristal.

Los complejos **2ñ** y **2o** se obtuvieron como sólidos blancos en un 76 y 86% de rendimiento, respectivamente. Ambos productos son solubles en cloroformo, diclorometano, acetona y tetrahidrofurano e insolubles en éter etílico y pentano. Los complejos **2p** y **2q** se obtuvieron como sólidos de color amarillo y blanco en un 60 y 68% de rendimiento. **2p** es soluble en acetonitrilo y parcialmente soluble en acetona y diclorometano, mientras que **2q** es soluble en diclorometano y tetrahidrofurano y parcialmente soluble en cloroformo.



Esquema 3.3.2. Evaluación de la reactividad de **2n** con monóxido de carbono, trifenilfosfina, piridina y dihidrógeno.

3.3.4.1. Espectroscopía de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2ñ** y **2o**

Los complejos **2ñ** (CD_2Cl_2) y **2o** (acetona-*d*6) fueron caracterizados en solución por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ver tabla 3.3.1. Para la asignación de de las señales observadas se utilizaron experimentos de correlación ^1H - ^1H COSY, NOESY, HETCOR a un enlace y a largo alcance.

Los espectros de ^1H de **2ñ** (figura 3.3.5) y **2o** (figura 3.3.6) mostraron cinco y seis señales para los protones aromáticos, respectivamente, indicando que en estos compuestos los anillos aromáticos son química y magnéticamente diferentes. Lo anterior también se observó en las señales de los protones de los grupos NH_2 ; en **2ñ** fueron observados dos sistemas *AB*, mientras que en **2o** se observó un sistema *AB* y uno *ABX* por acoplamiento a tres enlaces con el núcleo de ^{31}P . Estos datos espectroscópicos mostraron en **2ñ** y **2o** la ausencia del plano de reflexión presente en el compuesto de partida **2n**, la cual puede ser explicada por la incorporación de una molécula de CO en **2ñ** o, de una molécula de PPh_3 en **2o** a la esfera de coordinación de iridio, que además debería estar en posición *trans* a un grupo NH_2 .

La unión de la base de Lewis (CO o Ph_3P) al centro metálico en **2ñ** y **2o** requiere la presencia de una vacante de coordinación que se puede generar a través del cambio en el modo de coordinación del fragmento 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno de $\eta^4:\pi^2$ (en **2n**) a $\eta^2:\sigma^2$ (en **2ñ** y **2o**). En este cambio, se deben formar dos enlaces σ C-Ir y producir el aumento en el estado de oxidación de Ir^I a Ir^{III}. El cambio en el modo de coordinación del dieno se refleja en el espectro de ^1H tanto de **2ñ** como de **2o**, observándose cuatro señales para los protones de los grupos metileno desplazadas hacia frecuencias altas respecto a **2n**. En **2ñ**, los protones de los grupos metileno en el dieno se identificaron como dos sistemas *AB* con una $^2J = 15.7$ Hz, mientras que en **2o** se observaron como un sistema *ABX* por acoplamiento al átomo de fósforo, en el que se obtuvieron las siguientes constantes de acoplamiento: $^2J_{\text{HA-HB}} = 15.17$, $^3J_{\text{H13A-P}} = 7.95$ y $^3J_{\text{H16A-P}} = 10.11$ Hz. Cabe mencionar que en ambos casos las constantes de acoplamiento encontradas son similares a las reportadas para compuestos en los que se ha observado este cambio en el modo de coordinación del dieno.⁷⁵

Con los datos de ^1H de **2ñ** y **2o** se propone que **2** actúa en estos complejos como *N,S,N*-tridentado, ocupando una cara triangular en un ambiente hexacoordinado del centro metálico. Debido a que cada grupo metilo y metileno de los metalaciclos formados dieron señales con ambiente químicos diferentes, se propone que uno de los grupos metileno puede encontrarse en posición *trans* al átomo de azufre del ligante y el segundo, *trans* a uno de los átomos de nitrógeno. La sexta posición de coordinación es ocupada por la base de Lewis correspondiente.

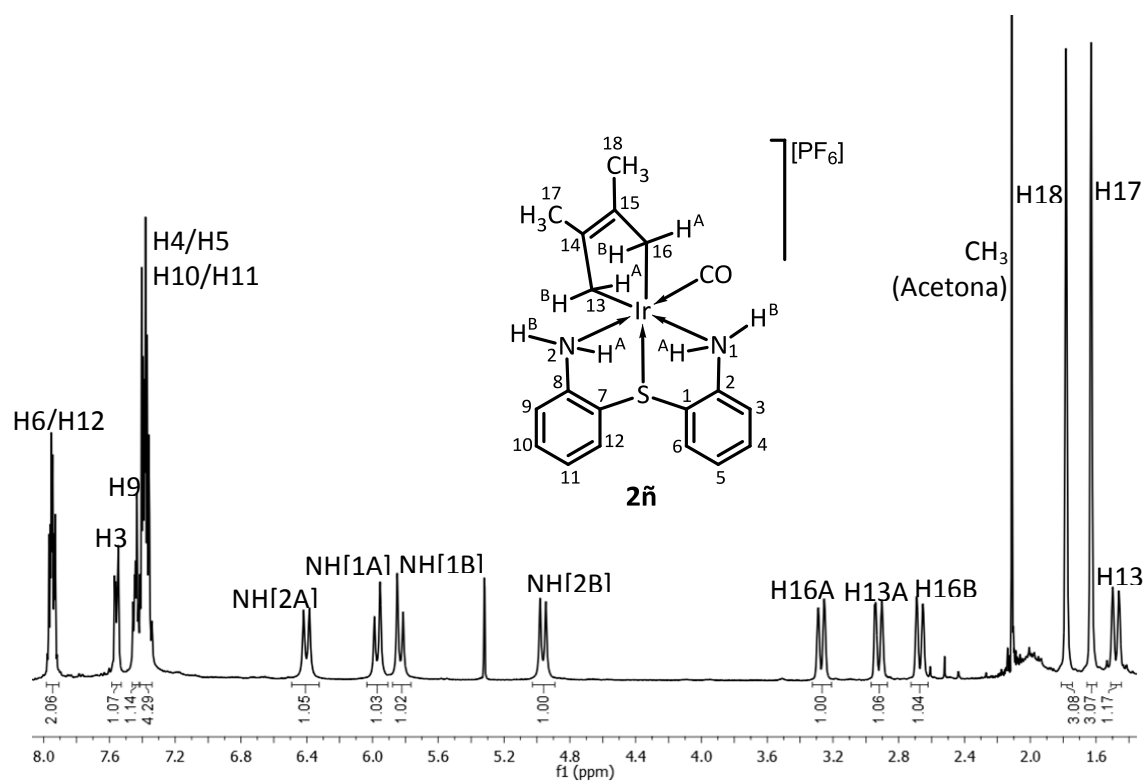


Figura 3.3.5. Espectro de ^1H de **2ñ** en CD_2Cl_2 a t. a.

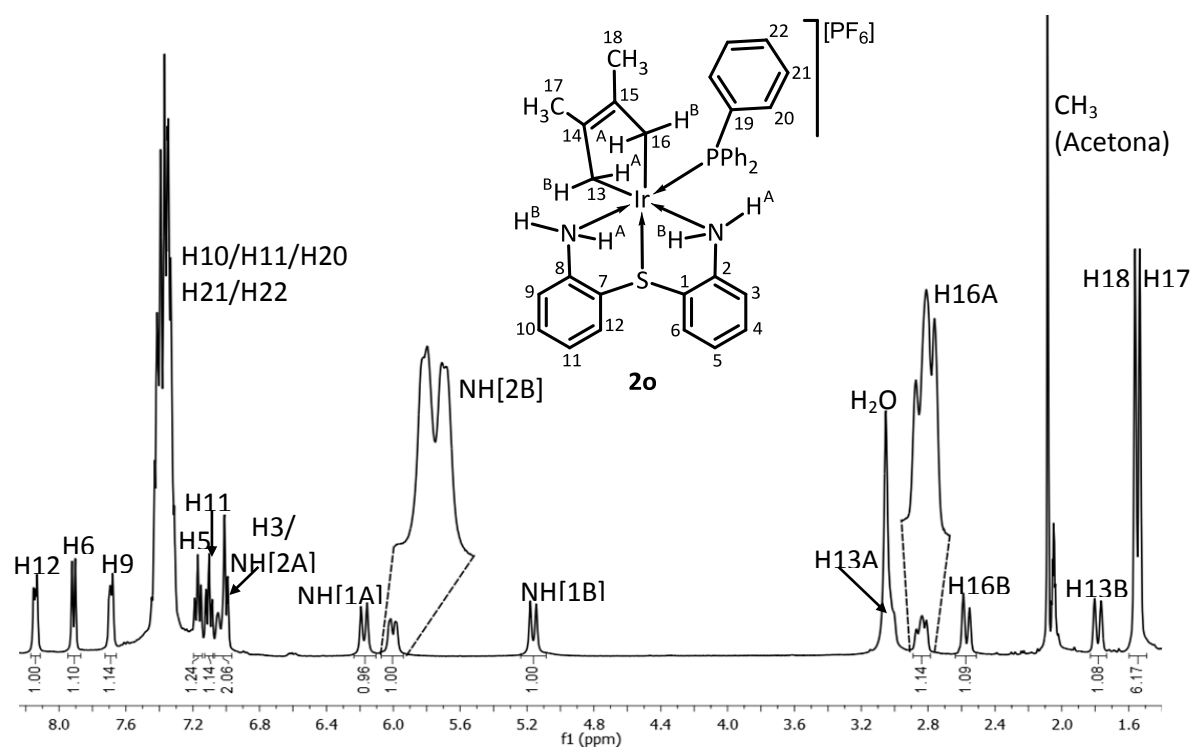


Figura 3.3.6. Espectro de ^1H de **2o** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a t a.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ los carbonos de los anillos aromáticos se observaron magnéticamente diferentes y fueron identificadas, además, las señales de monóxido de carbono y de trifenilfosfina. Lo anterior concuerda con la propuesta realizada con los datos de ^1H relacionada con la incorporación de estas bases de Lewis a la esfera de coordinación del átomo de iridio, que produce además en el dieno un cambio en el modo de coordinación de su compuesto precursor **2n** de $\eta^4:\pi^2$ a $\eta^2:\sigma^2$, así como en el número de oxidación de Ir^I a Ir^{III} .

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2ñ** y **2o**, figuras 3.3.7 y 3.3.8, se observaron doce señales para los carbonos aromáticos en el intervalo de 168 a 128 ppm, así como dos señales para los carbonos C14 y C15 correspondiente al dieno. Adicionalmente, para **2ñ** se identificó al carbono de CO en 168.2 ppm, mientras que para **2o** fueron observadas tres señales adicionales asignadas a los carbonos aromáticos de la molécula de trifenilfosfina. En la zona de carbonos alifáticos para ambos complejos, se observaron dos señales para los carbonos de los grupos metilo y otras dos señales, para los carbonos metilénicos del fragmento 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno. Las constantes de acoplamiento C-H de los grupos metileno, determinadas en el espectro de ^{13}C acoplado a ^1H de **2ñ**, fueron de 130.7 Hz (en CH_2 16) y de 129.5 Hz

(en CH₂13). En **2o** las constantes acoplamiento para los metilenos etiquetados como CH₂16 y CH₂13 fueron de 125.7 y 124.89 Hz, respetivamente. La diferencia de las ¹J_{C-H} de los metilenos en **2ñ** y **2o** con respecto a **2n** (¹J_{C7-H7} = 154.7 Hz) se atribuye al cambio en la hibridación de estos carbonos, es decir, de sp² a sp³.

En **2o** se observaron acoplamientos C-P a tres enlaces con C8 y a cuatro enlaces con C7 y C9; la magnitud de estos acoplamientos fue de 2.43, 3.23 y 3.12 Hz, respectivamente. En los carbonos etiquetados como C13 y C16 se encontraron acoplamientos C-P a dos enlaces (²J_{C-P} = 7.00 y 5.67 Hz), cuyas constantes son similares a las reportadas para compuestos que contienen una molécula de trimetilfosfina en la esfera de coordinación de iridio y que experimentaron cambios en el modo de coordinación de los dienos 2-metilbuta-1,3-dieno y buta-1,3-dieno de η⁴:π² a η²:σ².⁷⁵

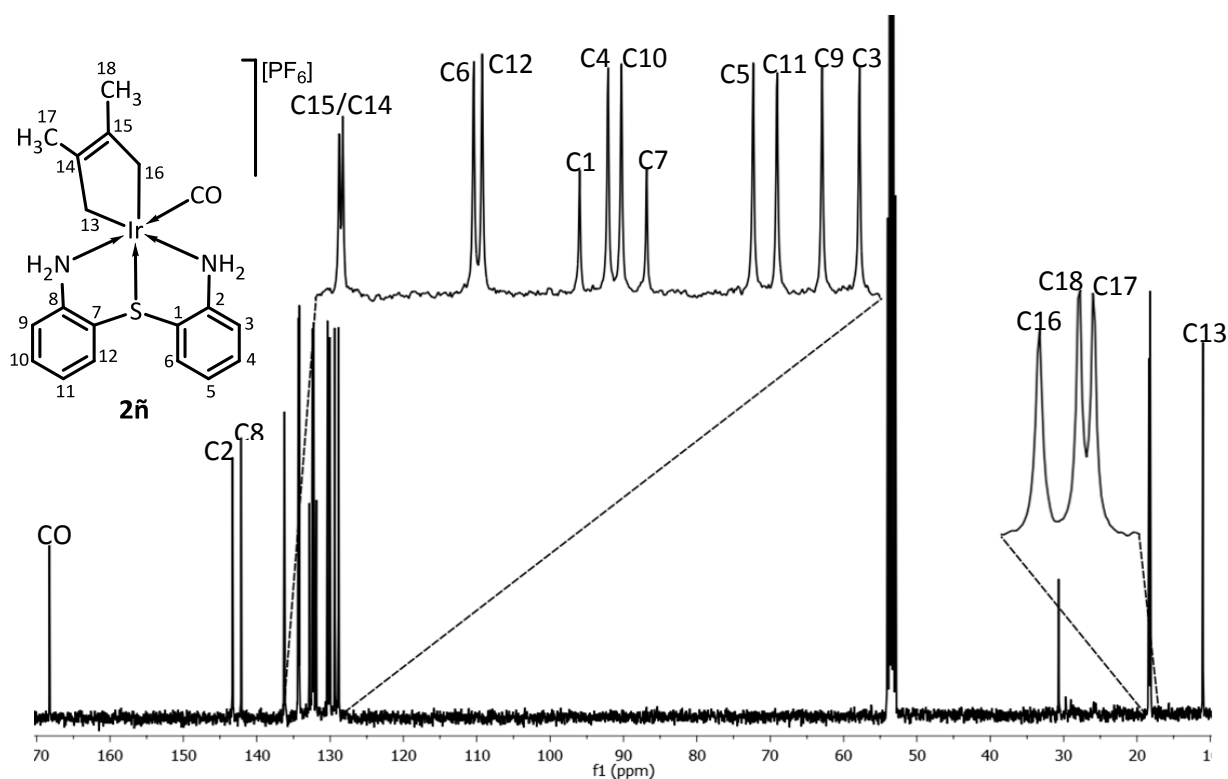


Figura 3.3.7. Espectro de ¹³C{¹H} de **2ñ** en CD₂Cl₂ a t a.

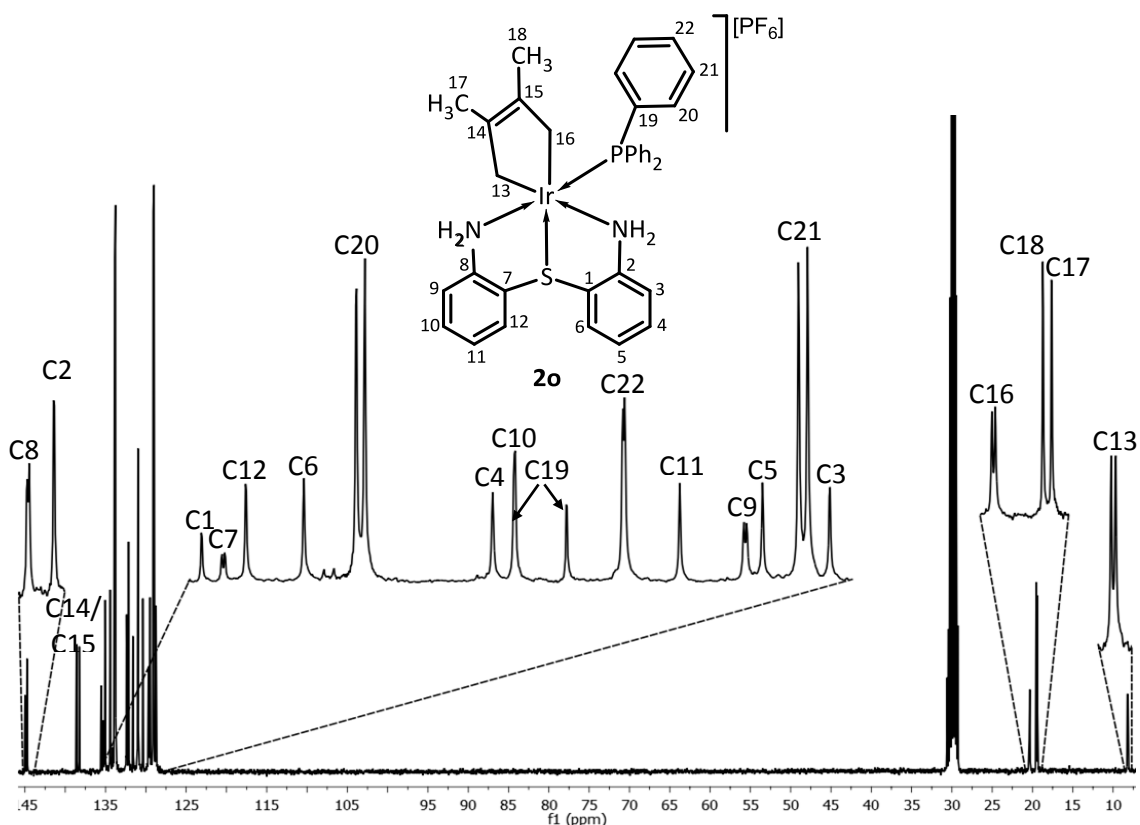


Figura 3.3.8. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2o** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a t a.

3.3.4.2 Espectroscopía de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2p**

El compuesto **2p** fue caracterizado por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en solución de acetona- d_6 , tabla 3.3.1 La asignación para este complejo se confirmó por experimentos de correlación homonuclear COSY ^1H - ^1H y heteronuclear HETCOR a un enlace y a largo alcance.

El análisis de los espectros de ^1H del producto de reacción de **2n** con piridina a temperatura ambiente y a 60 °C, indicó que la transformación de **2n** se realizó en cantidades muy pequeñas. Por lo anterior, la reacción se hizo a 80 °C identificándose posteriormente a **2p** como el producto principal, que se obtuvo de la fragmentación de **2** mediante la ruptura de un enlace S-C y, la formación de un enlace C-C entre un carbono del anillo fragmentado y un carbono de un metileno del 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno.

El espectro de ^1H de **2p**, figura 3.3.9, mostró ocho señales para los protones de los anillos aromáticos y dos señales dobles con patrones de acoplamiento *AB* para cada grupo NH_2 , evidenciando que tanto los anillos aromáticos como los grupos NH_2 son magnéticamente diferentes. En la zona de protones alifáticos se observaron dos señales simples para los protones de los grupos metilo del fragmento 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno, así como dos juegos de señales dobles con $^2J_{\text{H-H}} = 4.33$ y $^2J_{\text{H-H}} = 13.72$ Hz, asignadas a los protones de los grupos metileno que son diferentes entre sí; la *J* de menor magnitud corresponde al grupo CH_2 en donde el átomo de carbono posee una hibridación sp^2 , mientras que la constante de mayor magnitud es de un grupo CH_2 con hibridación sp^3 .

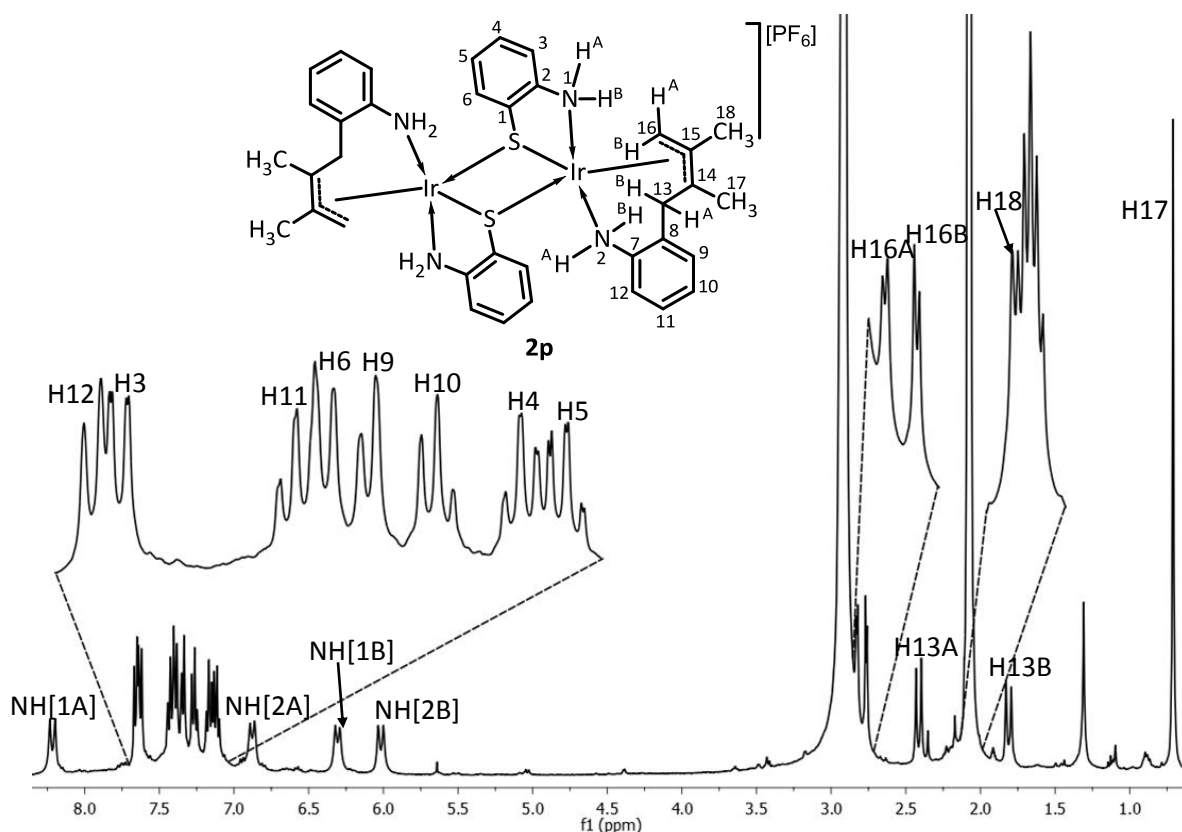


Figura 3.3.9. Espectro de ^1H de **2p** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ a t a.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2p**, figura 3.3.10 se observaron doce señales para los carbonos de los anillos aromáticos del ligante. Además, se observaron dos carbonos cuaternarios con $\delta = 116.9$ y 68.9 ppm, así como señales pertenecientes a dos grupos metilo ($\delta = 21.3$ y 20.4 ppm) y otras dos señales para los carbonos de los grupos metileno ($\delta = 37.5$ y 33.8 ppm). Los carbonos metilénicos presentaron

dos constantes de acoplamiento a un enlace ($^1J_{C-H}$) de 128.92 y 154.87 Hz, respectivamente, la primera correspondiente a un carbono con hibridación sp^3 , mientras que la segunda para un carbono sp^2 .

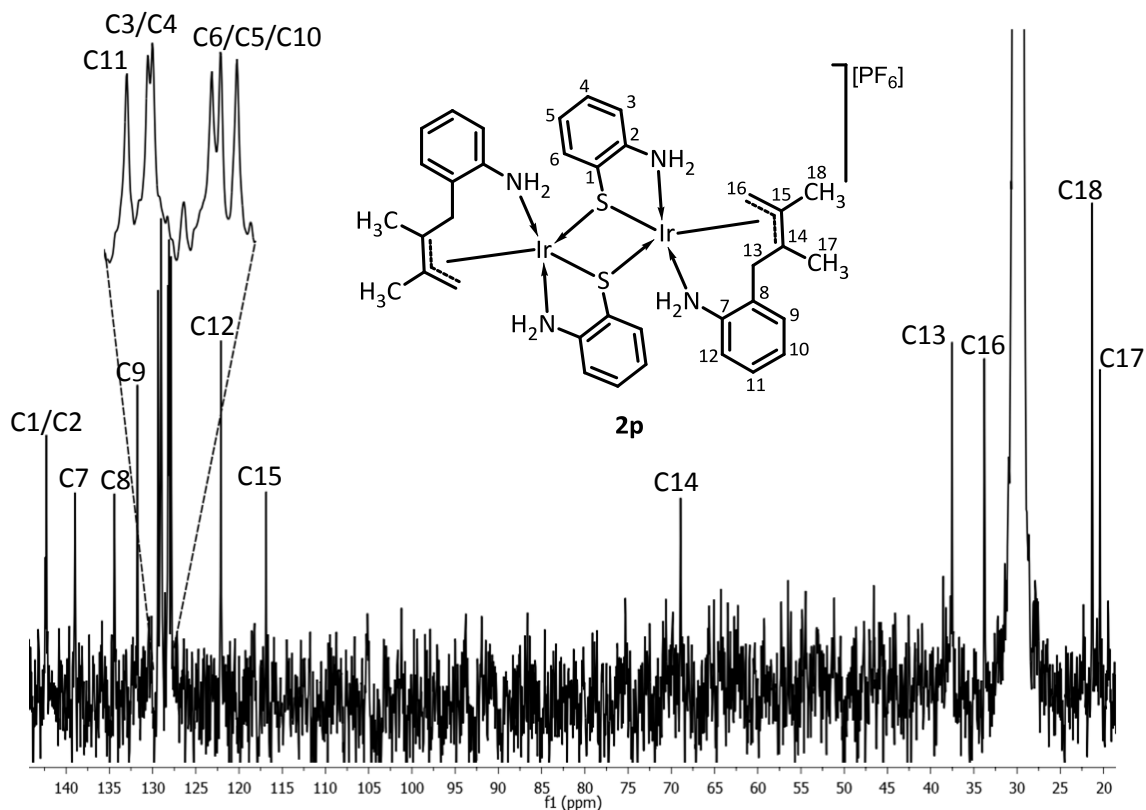


Figura 3.3.10. Espectro de $^{13}C\{^1H\}$ de **2p** en $(CD_3)_2CO$ a t a.

Con estos datos, se propone que un grupo alilo se ha coordinado al centro metálico que proviene del 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno como se muestra en la figura 3.3.11. La estructura propuesta en esta figura es acorde con la observación de dos señales para carbonos cuaternarios con desplazamientos químicos diferentes, con la presencia de dos carbonos para los grupos metilo y dos carbonos metilénicos con desplazamiento diferente entre sí; así como por la magnitud de las $^2J_{H-H}$ y $^1J_{C-H}$ obtenidas.

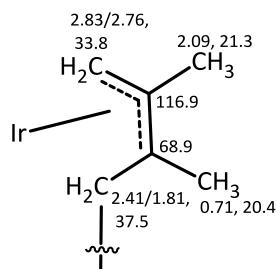


Figura 3.3.11 Fragmento alilo presente en **2p** y desplazamientos químicos (ppm) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ propuestos

El espectro HETCOR a largo alcance de **2p** mostró las correlaciones entre las señales dobles de los protones H13A ($\delta = 2.41$ ppm) y H13B ($\delta = 1.81$ ppm) con los carbonos cuaternarios de un anillo aromático en 139.0 (C7) y 134.4 (C8) ppm. Así mismo, se observó la correlación entre una señal doble de un anillo aromático (H9) con el carbono metilénico etiquetado como C13 en 37.5 ppm. Las correlaciones H-C a largo alcance indicaron que el grupo metileno con carácter sp^3 se encuentra directamente unido a uno de los anillos aromáticos de **2**. Dado que se observaron ocho señales en el espectro de ^1H para los anillos aromáticos y correlaciones a largo alcance entre los grupos NH_2 y los carbonos de los anillos aromáticos, se propone que el grupo metileno ha sustituido al átomo de azufre en uno de los anillos aromáticos de **2**, llevando así a la fragmentación del ligante. Sin embargo, dado el número de señales observadas en los espectros de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ es posible proponer que ambos fragmentos del ligante **2** se encuentran unidos al centro metálico como se muestra en la figura 3.3.12.

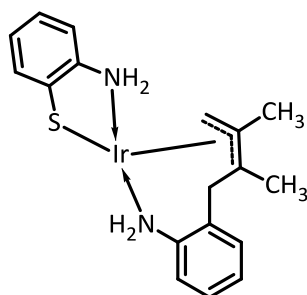


Figura 3.3.12. Fragmentos unidos al átomo de Ir de acuerdo a los datos ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2p**.

Un análisis posterior mediante rayos X de monocristal indicó que en estado sólido **2p** es un dímero del arreglo mostrado en la figura 3.3.13, en el cual los centros

metálicos se encuentran puenteados mediante el átomo de azufre. La estructura de **2p** en estado sólido podría conservarse en solución debido a que, excepto la señal debida a los protones de agua, en los espectros analizados no se observan señales adicionales de otros ligantes que puedan estar unidos al centro metálico, además de que el arreglo dimérico da lugar a un complejo de Ir^{III} de 18 electrones por lo que se esperaría que éste sea más estable en solución en comparación con el monómero que sería un complejo de 16 electrones.

Debido a que en ausencia de piridina el calentamiento de **2n** a 80 °C no conduce a la formación de **2p**, se propone que para su obtención inicialmente podría formarse un aducto de piridina análogo a **2ñ** o **2o**. La incorporación de piridina a la esfera de coordinación de iridio forzaría a uno de los átomos de carbono del metalacilo a ocupar una posición espacialmente cercana a los átomos de carbono *ipso* a azufre tal que, bajo las condiciones experimentales utilizadas, el aducto podría transformarse rápidamente a **2p**.

3.3.4.3 Espectroscopía de ¹H y de ¹³C{¹H} de **2q**

La mezcla de productos de reacción etiquetada como **2q** fue analizada en solución de CDCl₃ por RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, figuras 3.3.13 y 3.3.14.

El análisis del espectro de ¹H de la mezcla de reacción de **2n** con dihidrógeno a 60 °C, indicó la obtención de una mezcla de productos etiquetada como **2q**, figura 3.3.13. En esta mezcla se identificó la obtención de dos compuestos con desplazamientos químicos y multiplicidades similares entre sí. En la región aromática se observaron señales múltiples para los protones de los anillos aromáticos, mientras que en el intervalo de 6.60 a 3.80 ppm se observaron cuatro señales dobles para cada compuesto, asignadas a los protones de los grupos NH₂ que se mostraron como sistemas *AB*. En la zona de protones alifáticos entre 3.75 a 0.59 ppm, se identificaron cinco señales para ambos compuestos, tres de ellas presentaron una relación de integrales 3:1 con respecto a las otras dos restantes, además fue observada una señal cercana a -25.0 ppm que indicó la presencia de hidruros metálicos. La medición de la integral de las señales de los protones etiquetados para ambos complejos como H16 en 1.29 ppm y 0.59 ppm, indicó que los dos complejos se encuentran en una relación 3:7.

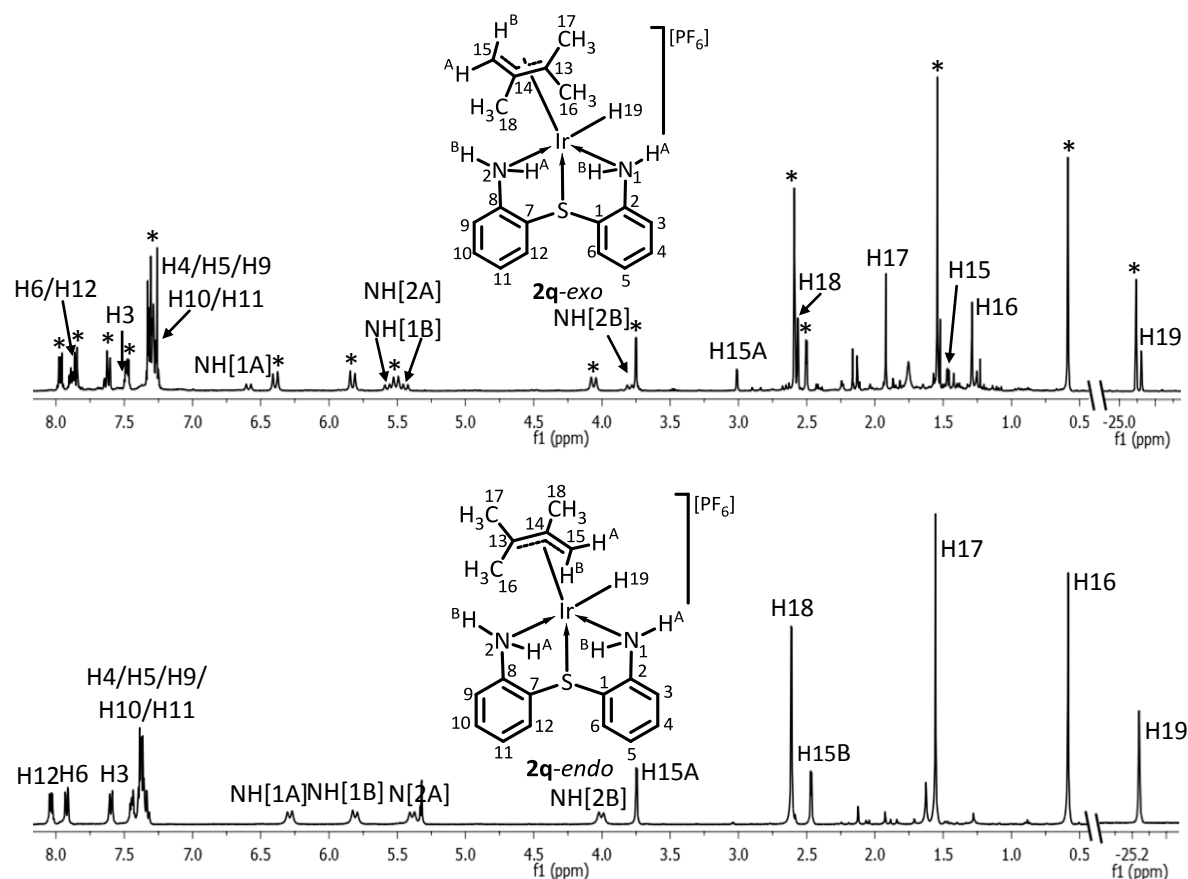


Figura. 3.3.13. Espectros de ^1H de la mezcla de los productos **2q-endo** (*) y **2q-exo** en CDCl_3 y del compuesto puro **2q-endo** en CD_2Cl_2 a t a.

La difusión lenta de pentano en una solución de diclorometano de la mezcla de productos **2q**, permitió aislar por cristalización al compuesto mayoritario etiquetado como **2q-endo**. El espectro de ^1H en CD_2Cl_2 de **2q-endo** presentó cinco señales en la zona de aromáticos; tres señales doble de dobles que integraron para 1H cada una, una doble para 1H y una múltiple que integró para 4H. Además, se observaron cuatro señales dobles debidas a los grupos NH_2 que se observaron como sistemas $AB^2 J_{H-H}$ de 13.72 Hz. En la zona alifática se observaron dos señales simples y una doble (por acoplamiento con el ligante hidruro) que integraron para 3H cada una, así como dos señales dobles que integraron cada una para 1H en 3.75 y 2.46 ppm. Adicionalmente, una sola señal simple de hidruro fue observada en -25.28 ppm.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2q-endo**, figura 3.3.14, se observaron doce señales para los carbonos aromáticos lo que indicó ambientes magnéticamente diferentes

para los anillos aromáticos. Además, se observaron las señales de los carbonos cuaternarios del grupo alilo en 100.7 y 43.8 ppm; para el carbono del CH₂ se observó una señal en 36.5 ppm con una $^1J_{C-H} = 156.4$ Hz correspondiente a un carbono con hibridación sp^2 . También fueron observadas tres señales en 29.8, 24.3 y 21.1 ppm para los carbonos de los grupos metilo. Cabe mencionar que la naturaleza de los grupos CH_n fue confirmada mediante el espectro de ¹³C acoplado a ¹H.

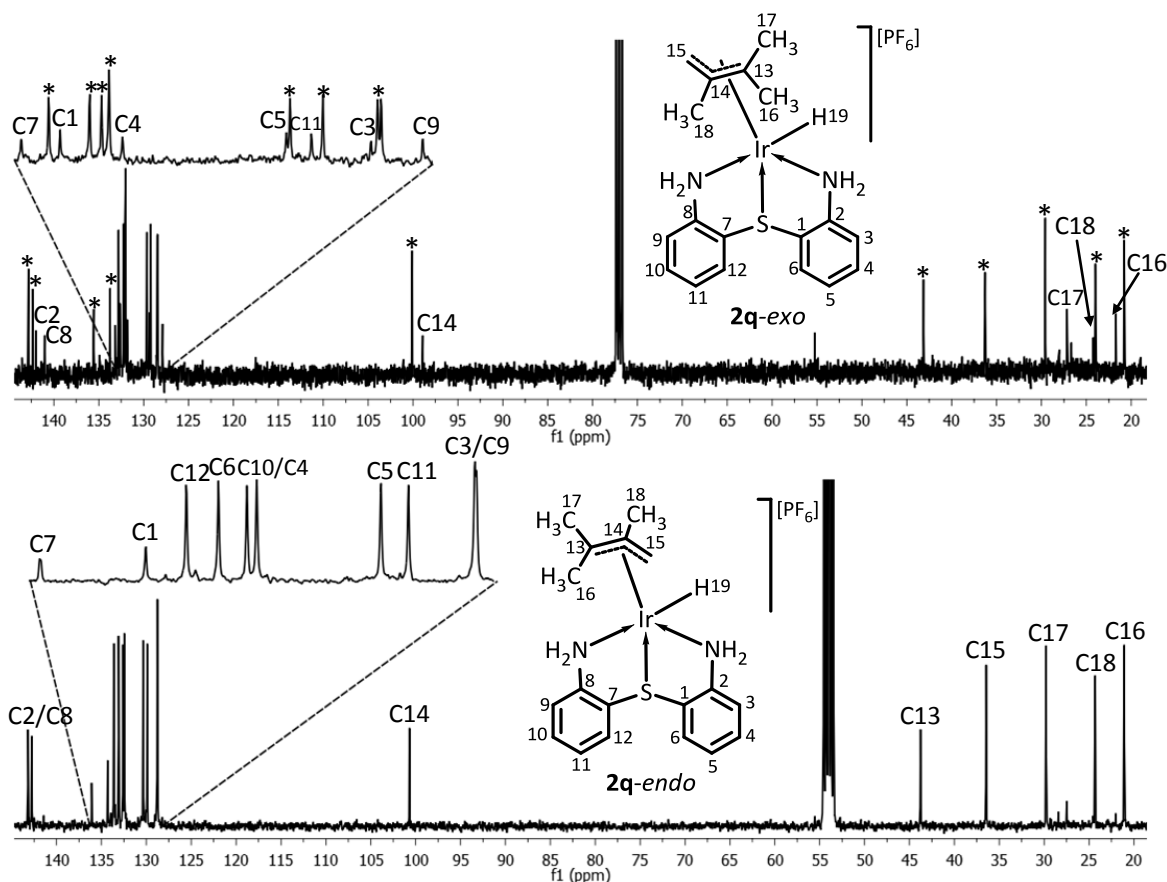


Figura 3.3.14. Espectro de ¹³C{¹H} de la mezcla **2q-endo** (*) y **2q-exo** en CDCl₃ y de **2q-endo** aislado en CD₂Cl₂ a t a.

De acuerdo al espectro HETCOR y al espectro de ¹³C acoplado a ¹H, las señales dobles en 3.75 y 2.47 ppm (observadas en el espectro de ¹H) pertenecen a un grupo CH₂ (con $^1J_{C-H} = 156.4$ Hz); estas señales dobles se observan como un sistema AB con $^2J_{H-H}$ de 2.89 Hz, mientras que las señales simples y la doble observadas en

este intervalo, integraron para 3H cada una por lo que se asignaron a los grupos metilo. Lo antes descrito permite proponer la formación de un grupo alilo trimetilado coordinado al centro metálico, cuyo estado de oxidación debió cambiar de Ir^I en **2n** a Ir^{III} en los productos **2q**. Así, es posible proponer que la estructura del compuesto **2q-endo** en solución contiene a **2** actuando como un ligante *N,S,N*-tridentado, que completa la esfera de coordinación del ión Ir^{III} con un grupo alilo y un ligante hidruro.

En el espectro Noesy ¹H-¹H, figura 3.3.15, se identificaron correlaciones entre los protones del grupo metileno del fragmento alílico con uno de los protones de ambos grupos NH₂. Esta correlación puede ser explicada si el CH₂ se encuentra en una posición *trans* (o cercana a ésta) al átomo de azufre, conteniendo a sus átomos de hidrógeno orientados hacia los grupos NH₂. La orientación de este metileno implicaría que la apertura del grupo alilo se encuentre del lado opuesto al que ocuparía el ligante hidruro, por lo que este isómero puede ser denominado como *endo*.

Basándose en la comparación de los patrones de acoplamiento de las señales observadas para ambos productos en **2q** y en lo reportado para complejos isoméricos de tungsteno que contienen un ligante trispirazoliborato y un fragmento alílico trimetilado,⁷⁹ se propone que el segundo isómero observado corresponde al compuesto **2q-exo**, el cual presenta al carbono C13 en posición *trans* al átomo donador de azufre, con la apertura del grupo alilo orientada hacia el ligante hidruro. Lo anterior es consistente con los desplazamientos químicos observados hacia frecuencias mayores para los protones del CH₂, debido a que experimenta un menor efecto *trans* que el ejercido por el átomo de azufre en el isómero *endo*.

Considerando que el producto minoritario en solución corresponde al compuesto **2q-exo**, se calentó una solución de cristales del compuesto **2q-endo** en THF a 60 °C durante 48 horas, bajo estas condiciones se observó al término del calentamiento la transformación parcial de **2q** a su diastereómero hasta alcanzar una proporción *endo:exo* (2:3), la cual fue obtenida por la medición de las integrales de las señales

⁷⁹ D. P. Harrison, A. C. Nichols-Nielander, V. E. Zottig, L. Strausberg, R. J. Salomon, C. O. Trindle, M. Sabat, T. B. Gunnoe, D. A. Iovan, W. H. Myers, W. D. Harman, *Organometallics*, (2011), **30**, 2587.

correspondientes a H15B en el espectro de ^1H de la mezcla obtenida. Esta transformación no sólo demuestra una barrera de isomerización lo suficientemente baja para que ambos diastereómeros coexistan en solución, sino también que, bajo las condiciones de síntesis, un isómero puede dar lugar a la formación del otro.

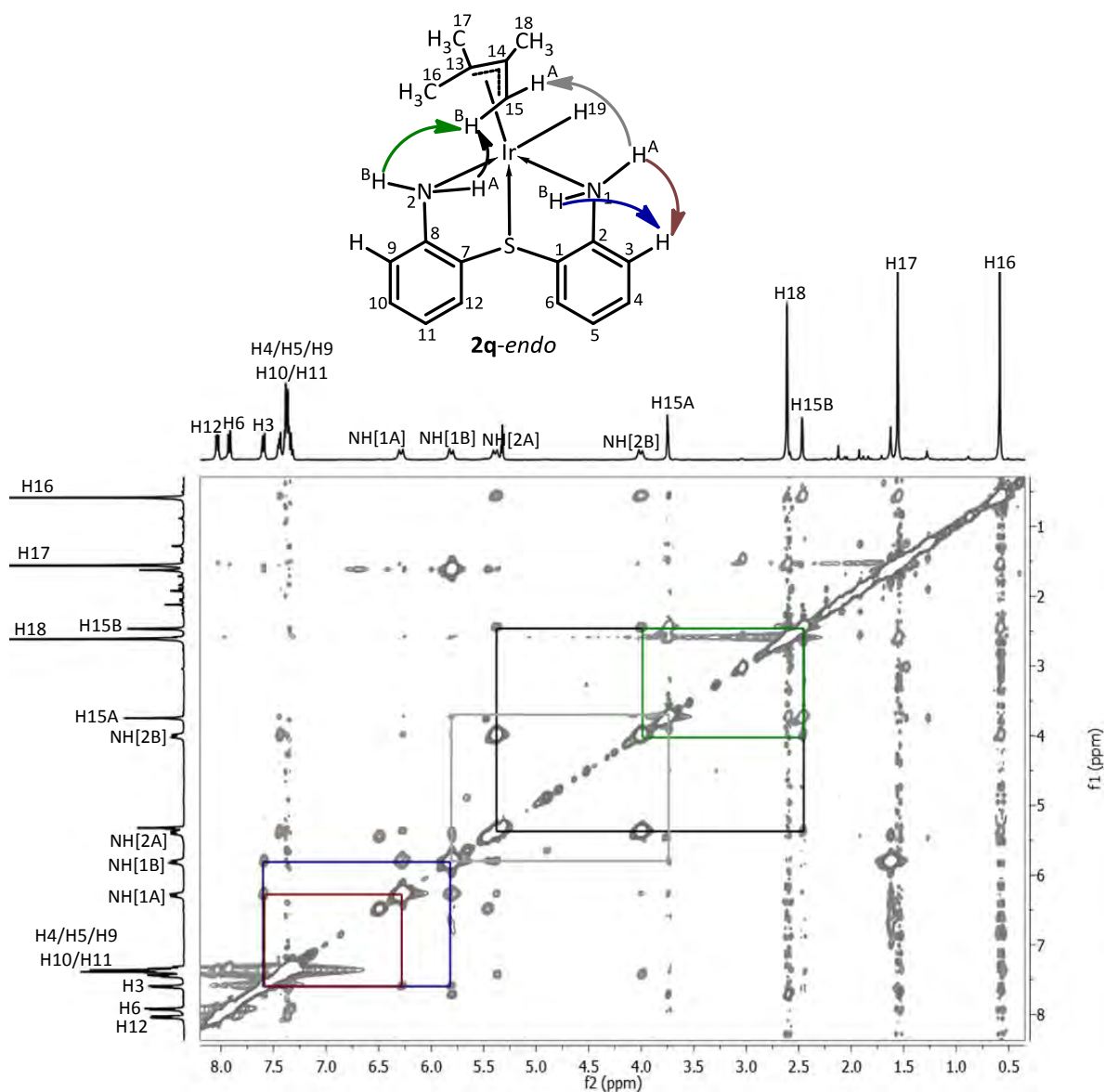
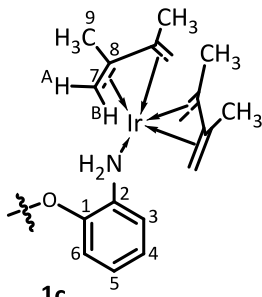
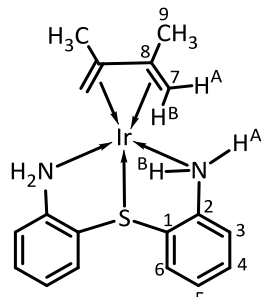
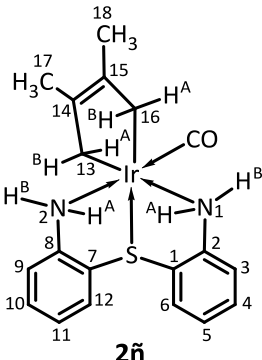
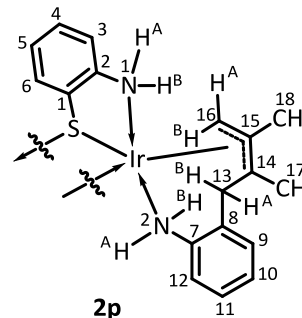
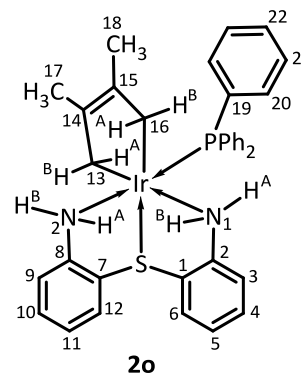


Figura 3.3.15. Espectro Noesy del compuesto **2q-endo** en CD_2Cl_2 a t a. Se resaltan las correlaciones $\text{NH}_2\text{---H}_2\text{C}$ y NH---HC .

Tabla 3.3.1. Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **1c**, **2n-2q** a t a.

	$\delta(\text{ppm})$		NUMERACIÓN
	^1H	^{13}C	
1c ^[b]	7.29(dd, 2H, H3, $^3J = 7.22$ Hz, $^4J = 1.44$ Hz)	146.6(C1)	 <p>1c</p>
	1.44 Hz)	133.7(C2)	
	7.24(ddd, 2H, H4, $^3J = 7.22$, 7.22 Hz, $^4J = 1.44$ Hz)	127.3(C5)	
	125.4(C4)		
	7.19(ddd, 2H, H5, $^3J = 7.95$, 7.22 Hz, $^4J = 1.44$ Hz)	124.7(C3)	
	117.8(C6)		
	6.99(d, 2H, H6, $^3J = 7.95$ Hz)	103.3(C8)	
	6.54(s, a, 4H, NH ₂)	48.0(C7, $^1J_{\text{C-H}} = 157.8$ Hz)	
	3.28(d, 8H, H7A, $^2J = 2.17$ Hz)	17.7(C9)	
	1.66(s, 24H, H9)		
1.04(d, 8H, H7B, $^2J = 2.17$ Hz)			
2n ^[a]	8.31(d, 2H, H6, $^3J = 7.33$ Hz)	143.9(C2)	 <p>2n</p>
	7.52(d, 2H, H3, $^3J = 7.33$ Hz)	137.2(C1)	
	7.39-7.32(m, 4H, H4 / H5 Hz)	133.8(C6)	
	6.67(d, 2H, NHA, $^2J = 13.75$ Hz)	132.1(C4)	
	6.18(d, 2H, NHB, $^2J = 13.75$ Hz)	130.0(C5)	
	2.29(s, 6H, H9)	128.6(C3)	
	1.92(d, 2H, H7A, $^2J = 2.75$ Hz)	90.7(C8)	
	0.22(d, 2H, H7B, $^2J = 2.75$ Hz)	17.9(C9)	
	16.4(C7, $^1J_{\text{C-H}} = 154.7$ Hz)		
2ñ ^[b]	7.96(dd, 1H, H6, $^3J = 5.78$ Hz, $^4J = 3.61$ Hz)	168.2(CO)	 <p>2ñ</p>
	3.61 Hz)	143.3(C2)	
	7.94(dd, 1H, H12, $^3J = 6.50$, $^4J = 2.89$ Hz)	142.1(C8)	
	136.3(C15)		
	7.57-7.55(m, 1H, H3)	136.2(C14)	
	134.3(C6)		
	7.46-7.42(m, 1H, H9)	134.2(C12)	
	7.41-7.33(m, 4H, H4/H5/H10/H11)	134.2(C12)	
	6.40(d, 1H, NH[2A], $^2J = 14.45$ Hz)	132.8(C1)	
	5.97(d, 1H, NH[1A], $^2J = 13.72$ Hz)	132.4(C4)	
	5.83(d, 1H, NH[1B], $^2J = 13.72$ Hz)	132.2(C10)	
	4.96(d, 1H, NH[2B], $^2J = 14.45$ Hz)	131.9(C7)	
	3.27(d, 1H, H16A, $^2J = 15.7$ Hz)	130.4(C5)	
	2.92(d, 1H, H13A, $^2J = 15.7$ Hz)	130.0(C11)	
	2.67(d, 1H, H16B, $^2J = 15.17$ Hz)	129.4(C9)	
	1.77(s, 3H, H18)	128.8(C3)	
	1.63(s, 3H, H17)	18.4(C16, $^1J_{\text{C-H}} = 130.7$ Hz)	
	1.48(d, 1H, H13B, $^2J = 15.7$ Hz)	18.2(C18)	
18.1(C17)			
11.0(C13, $^1J_{\text{C-H}} = 129.5$ Hz)			

		$\delta(\text{ppm})$	
	^1H		^{13}C
			NUMERACIÓN
2o ^[a]	8.16-8.13(m, 1H, H12)		145.0(C8, $^3J_{\text{C-P}} = 2.43 \text{ Hz}$)
	7.92(d, 1H, H6, $^3J = 7.95 \text{ Hz}$)		144.8(C2)
	7.70-7.68(m, 1H, H9)		138.7(C15)
	7.45-7.31(m, 17H, H10/H11/H20/H21/H22)		138.3(C14)
	7.18(dd, 1H, H5, $^2J = 7.95, 7.22 \text{ Hz}$)		135.5(C1)
	7.11(ddd, 1H, H11, $^3J = 7.95, 7.22 \text{ Hz}$, $^4J = 1.44 \text{ Hz}$)		135.3(C7, $^4J_{\text{C-P}} = 3.23 \text{ Hz}$)
	7.01(m, H3/NH[2A])		135.1(C12)
	6.17(d, 1H, NH[1A], $^2J = 13.72 \text{ Hz}$)		134.4(C6)
	6.01(dd, 1H, NH[2B], $^2J_{\text{HB-HA}} = 13.72 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HB-P}} = 3.61 \text{ Hz}$)		133.8(C20, $^2J_{\text{C-P}} = 9.40 \text{ Hz}$)
	5.17(d, 1H, NH[1B], $^2J = 13.72 \text{ Hz}$)		132.4(C4)
	3.04(dd, 1H, H13A, $^2J_{\text{HA-HB}} = 15.17 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HA-P}} = 7.95 \text{ Hz}$)		132.2(C10)
	2.84(dd, 1H, H16A, $^2J_{\text{HA-HB}} = 15.17 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HA-P}} = 10.11 \text{ Hz}$)		131.9(C19, $^1J_{\text{C-P}} = 57.1 \text{ Hz}$)
	2.57(d, 1H, H16B, $^2J_{\text{HB-HA}} = 15.17 \text{ Hz}$)		131.0(C22, $^4J_{\text{C-P}} = 2.30 \text{ Hz}$)
	1.79(d, 1H, H13B, $^2J_{\text{HB-HA}} = 15.17 \text{ Hz}$)		130.4(C11)
	1.56(s, 3H, H18)		129.7(C9, $^4J_{\text{C-P}} = 3.12 \text{ Hz}$)
	1.54(s, 3H, H17)		129.5(C5)
			129.0(C21, $^3J = 9.88 \text{ Hz}$)
			128.7(C3)
			20.4(C16, $^1J_{\text{C-H}} = 125.7 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{C-P}} = 5.67 \text{ Hz}$)
			19.5(C18)
		19.4(C17)	
		8.23(C13, $^1J_{\text{C-H}} = 124.89 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{C-P}} = 7.00 \text{ Hz}$)	
2p ^[a]	8.22(d, 2H, NH[1A], $^2J = 13.72 \text{ Hz}$)		142.4(C2)
	7.66(d, 2H, H12, $^3J = 7.95 \text{ Hz}$)		142.3(C1)
	7.63(dd, 2H, H3, $^3J = 7.22 \text{ Hz}$, $^4J = 1.44 \text{ Hz}$)		139.0(C7)
	7.42(dd, 2H, H11, $^3J = 7.95, 7.22 \text{ Hz}$)		134.4(C8)
	7.39(d, 2H, H6, $^3J = 7.95 \text{ Hz}$)		131.7(C9)
	7.34(d, 2H, H9, $^3J = 7.22 \text{ Hz}$)		129.3(C11)
	7.26(dd, 2H, H10, $^3J = 7.22, 7.22 \text{ Hz}$)		129.1(C3)
	7.26(dd, 2H, H10, $^3J = 7.22, 7.22 \text{ Hz}$)		129.0(C4)
	7.17(dd, 2H, H4, $^3J = 7.22, 7.22 \text{ Hz}$)		128.2(C6)
	7.11(ddd, 2H, H5, $^3J = 7.95, 7.22 \text{ Hz}$, $^4J = 1.44 \text{ Hz}$)		128.2(C6)
	6.88(d, 2H, NH[2A], $^2J = 12.28$)		128.1(C5)
	6.31(d, 2H, NH[2B], $^2J = 12.28 \text{ Hz}$)		127.8(C10)
	6.02(d, 2H, NH[1B], $^2J = 13.71 \text{ Hz}$)		122.1(C12)
	2.83(d, 2H, H16A, $^2J = 4.33 \text{ Hz}$)		116.9(C15)
	2.76(d, 2H, H16B, $^2J = 4.33 \text{ Hz}$)		68.9(C14)
	2.41(d, 2H, H13A, $^2J = 13.72 \text{ Hz}$)		37.5(C13, $^1J_{\text{C-H}} = 128.92 \text{ Hz}$)
	2.09(s, 3H, H18)		33.8(C16, $^1J_{\text{C-H}} = 154.87 \text{ Hz}$)
	1.81(d, 1H, H13B, $^2J = 13.72 \text{ Hz}$)		21.3(C18)
	0.71(s, 3H, H17)		20.4(C17)



	$\delta(\text{ppm})$		NUMERACIÓN
	^1H	^{13}C	
2q-endo ^[b]	8.06(dd, 1H, H12, $^3J = 5.78$, $^4J = 3.61$ Hz)	143.2(C2)	
	7.92(dd, 1H, H6, $^3J = 7.22$ Hz, $^4J = 1.44$ Hz)	142.7(C8)	
	7.60(d, 1H, H3, $^3J = 7.95$ Hz)	136.1(C7)	
	7.45(dd, 1H, H9, $^3J = 5.78$ Hz, $^4J = 3.61$ Hz)	134.3(C1)	
	7.40-7.31(m, 4H, H4/H5/H10/H11)	133.6(C12)	
	6.29(d, 1H, NH[1A], $^2J = 13.72$ Hz)	133.1(C6)	
	5.81(d, 1H, NH[1B], $^2J = 13.72$ Hz)	132.6(C10)	
	5.39(d, 1H, NH[2A], $^2J = 13.72$ Hz)	132.4(C4)	
	4.01(d, 1H, NH[2B], $^2J = 13.72$ Hz)	130.4(C5)	
	3.75(d, 1H, H15A, $^2J = 2.89$ Hz)	129.9(C11)	
	2.61(d, 3H, H18, $^4J_{\text{H18-H19}} = 1.77$ Hz)	128.8(C3)	
	2.47(d, 1H, H15B, $^2J = 2.89$ Hz)	128.7(C9)	
	1.56(s, 3H, H17)	100.7(C14)	
	0.59(s, 3H, H16)	43.8(C13)	
	-25.28(s, 1H, H19)	36.5(C15, $^1J_{\text{C-H}} = 156.4$ Hz)	
		29.8(C17, $^1J_{\text{C-H}} = 125.2$ Hz)	
	24.3(C18)		
	21.1(C16, $^1J_{\text{C-H}} = 125.6$ Hz)		
2q-exo ^[c]	7.90-7.84(m, 2H, H6/H12)	142.0(C2)	
	7.49-7.45(m, 1H, H9)	141.0(C8)	
	7.34-7.25 ^[d] (m, 4H, H4/H5/H10/H11)	135.6(C7)	
	6.64 ^[d] (d, 1H, H3)	133.7(C1)	
	6.59(d, 1H, NH[1A], $^2J = 13.72$ Hz)	133.2(C12)	
	5.57(d, 1H, NH[2A], $^2J = 13.72$ Hz)	132.6(C6)	
	5.44(d, 1H, NH[1B], $^2J = 13.72$ Hz)	132.0(C10)	
	3.80(d, 1H, NH[2B], $^2J = 13.72$ Hz)	131.8(C4)	
	3.01(d, 1H, H15A, $^2J = 2.89$ Hz)	129.7(C5)	
	2.56(d, 3H, H18, $^4J_{\text{H18-H19}} = 1.78$ Hz)	129.4(C11)	
	1.92(s, 3H, H17)	128.6(C3)	
	1.47(d, 1H, H15B, $^2J = 2.89$ Hz)	127.9(C9)	
	1.29(s, 3H, H16)	98.9(C14)	
	-25.31(s, 1H, H19)	43.1 ^[d] (C13)	
		36.2 ^[d] (C15)	
		27.2(C17)	
	24.2(C18)		
	21.7(C16)		

[a] En acetona-*d*6.

[b] En CD₂Cl₂.

[c] En CDCl₃.

[d] Traslapada con producto principal.

Las constantes de acoplamiento C-H fueron determinadas en los espectros de ^{13}C acoplado a ^1H .

Con excepción de los espectros para el compuesto **2q-exo** el cual fue caracterizado como parte de una mezcla con **2q-endo**, para **1c**, **2n-2o** y **2q-endo**, los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraron una señal séptuple en el intervalo de -145.0 a -144.1 ppm debida al anión hexafluorofosfato, tabla 3.3.2. Con esta señal se comprueba la naturaleza iónica de los compuestos obtenidos. Adicionalmente, para **2o** se asignó una señal simple en 2.03 ppm para la trifenilfosfina coordinada a iridio, misma que se observó desplazada hacia frecuencias altas con respecto a la trifenilfosfina libre (-5.66 ppm en acetona- d_6).

Tabla 3.3.2. Datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **1c**, **2n-2q** a t. a.

	$\delta(\text{ppm})$ ^{31}P
1c	$-145.0(\text{sep}, \text{PF}_6^-)$
2n	$-144.9(\text{sep}, \text{PF}_6^-)$
2ñ	$-144.1(\text{sep}, \text{PF}_6^-)$
2o	$2.03(\text{s}, \text{PPh}_3)$
	$-144.2(\text{sep}, \text{PF}_6^-)$
2p	$-144.2(\text{sep}, \text{PF}_6^-)$
2q-endo	$-144.3(\text{sep}, \text{PF}_6^-)$

3.3.5 Difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **1c**, **2n**, **2p** y **2q-endo**

La estructura de los compuestos **1c**, **2n**, **2p** y **2q-endo** fue confirmada mediante difracción de rayos X de monocristal. En la tabla 3.3.7 se incluyen los datos de solución y cristalográficos de dichos compuestos.

3.3.5.1 Estructura molecular del compuesto **1c**

La evaporación lenta de una solución saturada de **1c** en acetona dio lugar a la formación de cristales incoloros adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. El complejo **1c** cristalizó como un solvato de acetona en un sistema cristalino monoclinico, en el grupo espacial $C2/c$.

La estructura molecular de **1c** presenta un eje de orden 2 que pasa a través del átomo de oxígeno de **1**, por lo que sólo se resuelve la mitad de la molécula y la otra mitad es generada por simetría. **1c** muestra al ligante unido a dos átomos de iridio diferentes mediante los átomos de nitrógeno actuando **1** en este complejo como un ligante *N*-monodentado hacia cada centro metálico, figura 3.3.16. La esfera de coordinación de cada uno de los átomos de iridio se completa con dos moléculas de 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno en conformación *cis*oide que se ha coordinado al centro metálico como $\eta^4:\pi^2$. Las distancias C-Ir y N-Ir son similares a las reportadas para compuestos que contienen este tipo de enlaces.⁸⁰⁻⁸² En la tabla 3.3.3 se incluyen algunas distancias de enlace y los ángulos diedros entre los planos 1 y 2, entre el plano 3 (que comprende a C7-C10) y el plano 4 (que comprende a C13-C16) encontrados en el compuesto **1c**.

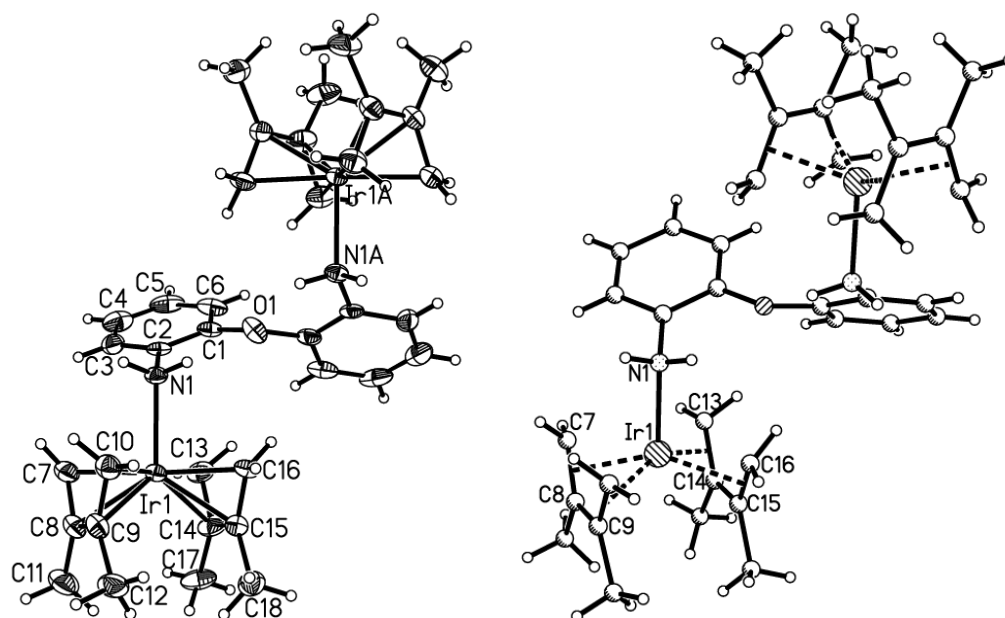


Figura 3.3.16. Estructura molecular de **1c** en dos representaciones. Por claridad, se omiten los aniones $[\text{PF}_6]^-$ y las moléculas de disolvente. Representación ORTEP al 50% de probabilidad.

⁸⁰ G. J. Grant, J. P. Lee, M. L. Helm, D. G. VanDerveer, W. T. Pennington, J. L. Harris, L. F. Mehne, D. W. Klinger, *J. Organomet. Chem.*, (2005), **690**, 629.

⁸¹ A. Ueno, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics*, (2014), **33**, 4479.

⁸² T. J. Malosh, J. R. Shapley, R. J. Lawson, D. N. T. Hay, T. N. Rohrabough Jr., *J. Organomet. Chem.* (2013), **98**, 745.

Tabla 3.3.3. Distancias de enlace (Å) y ángulos diedros (°) seleccionados en **2f**

	1c
Ir1-N1	2.216(4)
Ir1-C7	2.164(7)
Ir1-C8	2.209(6)
Ir1-C9	2.197(5)
Ir1-C10	2.171(5)
Ir1-C13	2.161(5)
Ir1-C14	2.208(5)
Ir1-C15	2.204(5)
Ir1-C16	2.165(7)
Ángulo entre planos 1 y 2	59.96
Ángulo entre planos 3 y 4	176.99

Dado que los átomos donadores de **1** no participan en la formación de anillos quelato que pudieran restringir la conformación de este compuesto, el ligante **1** adquiere una conformación angular entre los planos de los anillos (plano 1 que comprende a C1-C6 y plano 2 a C1A-C6A), presentando un ángulo diedro de 59.96°. La geometría entorno a cada uno de los átomos de iridio puede ser descrita como pirámide de base cuadrada distorsionada, en la cual las moléculas de 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno ocupan cuatro posiciones de la base cuadrada, conteniendo además al átomo de nitrógeno en posición apical. Cabe destacar la disposición casi paralela entre los planos que comprenden a los fragmentos de 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno, planos 3 y 4, cuyo ángulo diedro es de 176.99°.

3.3.5.2. Estructura cristalina del compuesto **1c**

Las interacciones encontradas en la estructura cristalina de **1c** se muestran en la figura 3.3.17. En la dirección del eje *c* cada catión de **1c** presenta interacciones H10...F2 a 2.531 Å, H10...F5 a 2.563 y H12...F2 a 2.641 Å con un anión [PF₆]⁻ y H4...F1 a 2.609 Å y H4...F4 a 2.590 Å con un segundo anión hexafluorofosfato dando lugar a un arreglo como el que se muestra en la figura 3.3.17a. En este arreglo se observan moléculas de acetona que presentan una interacción con un átomo de hidrógeno de N1 a 2.021 Å.

En la figura 3.3.17b se ilustra la disposición de las moléculas en dirección del eje *b*. En este eje se encontraron interacciones por puente de hidrógeno entre el H6 de un catión y F3 de un anión $[\text{PF}_6]^-$ a 2.415 Å, este mismo anión interactúa a su vez con una molécula de acetona a través de F5 con un hidrógeno de C20 a 2.660 Å.

El arreglo observado en dirección del eje *b* se extiende en el plano *ab* mediante interacciones mutuas entre bloques mediante un átomo de hidrógeno de C17 y F1 de un fragmento aniónico a 2.447 Å.

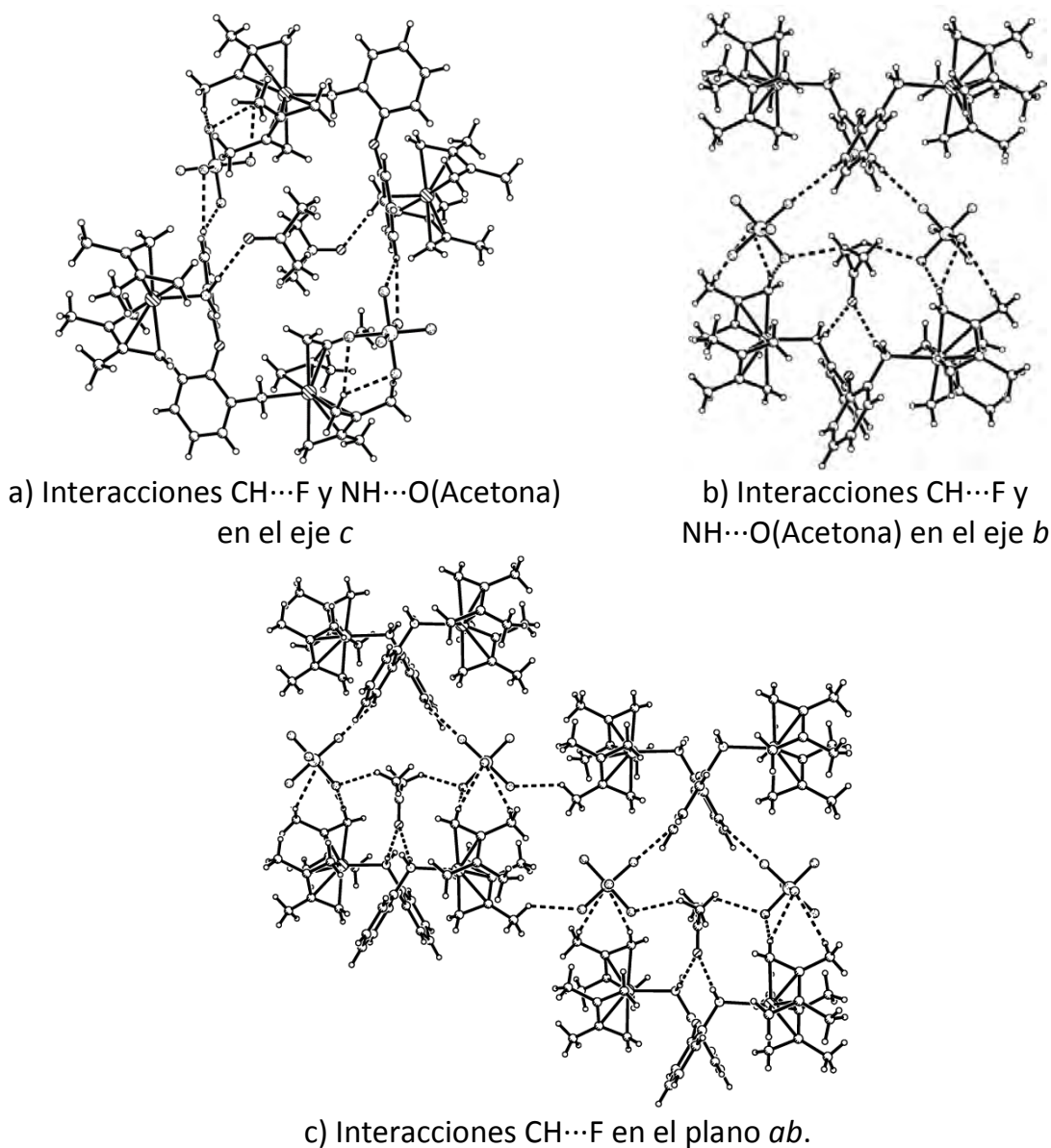


Figura 3.3.17. Interacciones intermoleculares encontradas en la estructura cristalina de **1c**.

3.3.5.3 Estructura molecular del compuesto **2n**

El compuesto **2n** se obtuvo como cristales incoloros por evaporación lenta de una solución de **2n** en acetona. Los cristales obtenidos fueron adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, figura 3.3.18. El complejo **2n** cristalizó en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/m$.

La estructura molecular de **2n** muestra a **2** actuando como un ligante N,S,N -tridentado hacia el centro metálico, completándose la esfera de coordinación de Ir^I con una molécula de 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno en conformación *cisoid* y coordinada como $\eta^4:\pi^2$. Las distancias de enlace Ir-N, Ir-S encontradas para **2n** son similares a las reportadas para compuestos que contienen este tipo de enlaces;^{80,81} mientras que las distancias Ir-C determinadas se encuentran en el orden de la suma de los radios covalentes de los átomos de iridio y carbono [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ir},\text{C}) = 2.14 \text{ \AA}$]. En la tabla 3.3.4 se incluyen algunas distancias, ángulos de enlace y el ángulo diedro entre los planos 1 (del anillo C1-C6) y 2 (del anillo C1A-C6A).

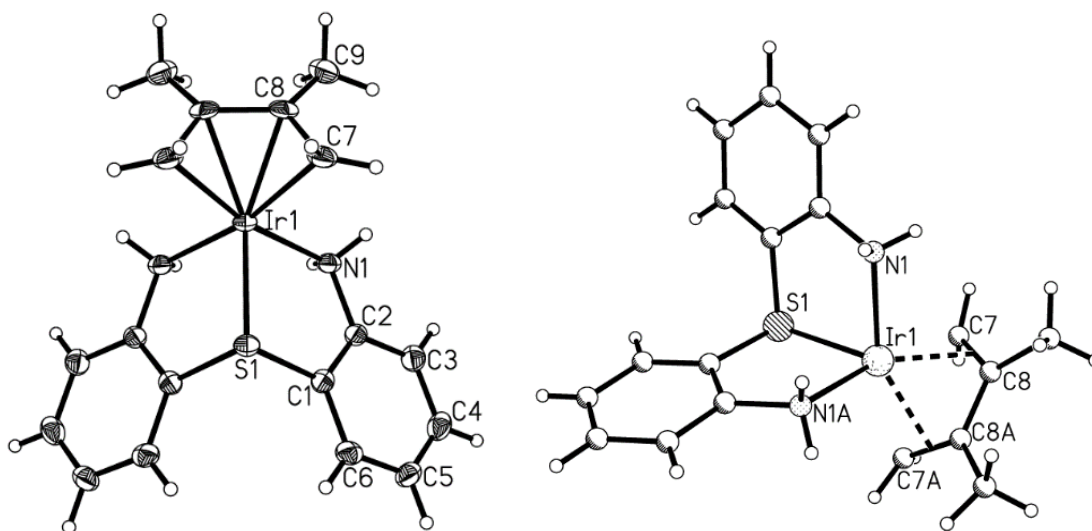


Figura 3.3.18. Estructura molecular de **2n** en dos representaciones. Por claridad, se omite el anión $[\text{PF}_6]^-$. Representación ORTEP al 50% de probabilidad.

Tabla 3.3.4. Datos de distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) seleccionados para **2n**.

	2n
Ir1-S1	2.3186(9)
Ir1-N1	2.193(2)
Ir1-C7	2.090(3)
Ir1-C8	2.149(3)
S1-Ir1-N1A	82.79(6)
N1A-Ir1-C ₇₋₈	148.39
C ₇₋₈ -Ir1-S1	128.37
N1-Ir1-S1	82.79(6)
N1-Ir1-N1A	93.05(13)
N1-Ir1-C ₇₋₈	95.95
C ₇₋₈ -Ir1-C _{7A-8A}	62.03
N1-Ir1-C _{7A-8A}	148.39
Ángulo entre planos 1 y 2	112.14

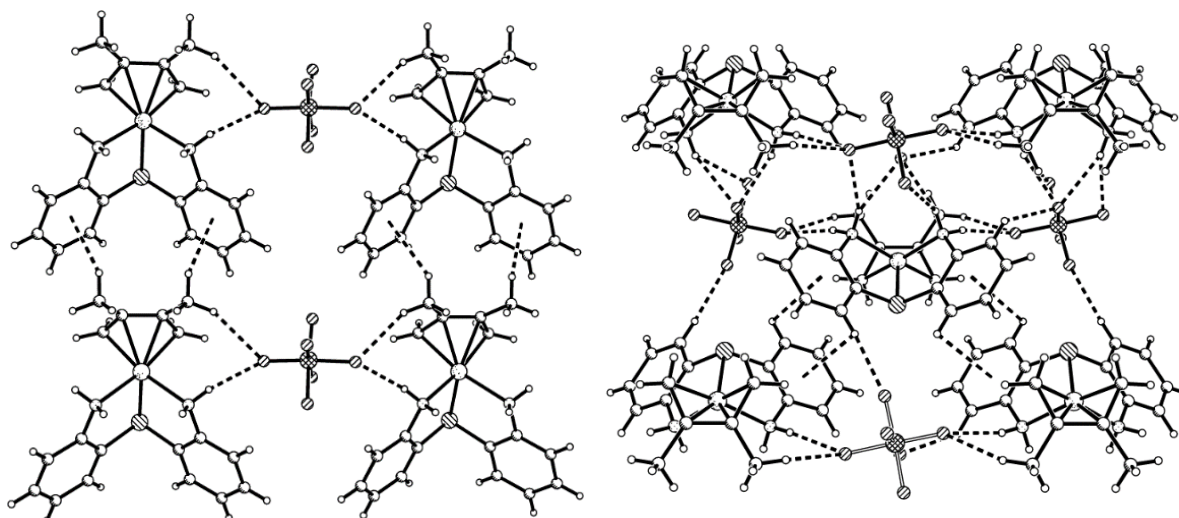
C₇₋₈ = centroide entre C7 y C8

C_{7A-8A} = centroide entre C7A y C8A

La geometría entorno al átomo de iridio puede ser descrita como una bipirámide trigonal distorsionada, en la que el átomo de nitrógeno N1 de **2** y un fragmento C=CH₂ ocupan las posiciones axiales, mientras que las posiciones ecuatoriales son ocupadas por el segundo átomo de nitrógeno, el átomo de azufre de **2** y el segundo fragmento C=CH₂ del 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno. Con esta distribución, el ligante **2** ocupa una cara triangular de la BPT forzando al ligante 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno a ocupar las dos posiciones restantes en una orientación *cis*.

3.3.5.4 Estructura cristalina del compuesto **2n**

En la estructura cristalina de **2n** se observaron las interacciones intermoleculares mostradas en la figura 3.3.19. En el plano *ab* se encontraron interacciones entre H9 de un fragmento catiónico y F4 de un fragmento aniónico, así como interacciones entre un hidrógeno de N1 y el F4 del mismo par de iones a 2.469 y 2.166 Å. Este fragmento catiónico participa en una interacción CH... π mediante cada uno de los anillos aromáticos de **2** con el hidrógeno H9 de un catión cercano, a distancias de 3.065 Å entre H9 y el centroide del anillo, y de 3.773 Å entre el centroide del anillo y C9.



a) Interacciones $\text{CH}\cdots\text{F}$, $\text{NH}\cdots\text{F}$ y $\text{CH}\cdots\pi$ en el plano ab b) Interacciones $\text{CH}\cdots\text{F}$, $\text{NH}\cdots\text{F}$ y $\pi\cdots\pi$ en el plano bc

Figura 3.3.19. Interacciones intermoleculares encontradas en la estructura cristalina de **2n**.

En el plano bc cada anión participa en tres interacciones por puente de hidrógeno, diferentes a las descritas en el plano ab , con los cationes que lo flanquean. Con el primer catión se observan interacciones $\text{CH}\cdots\text{F}$, entre el hidrógeno H6 y el átomo de flúor F3 a 2.410 Å. Con un segundo catión se observan interacciones entre los átomos F4 y F5 con un átomo de hidrógeno de N1 a 2.593 y 2.353 Å, respectivamente, así como con un átomo de flúor etiquetado como F1 y un átomo de hidrógeno de N1A a 2.201 Å.

Asimismo, cada catión participa en dos interacciones $\pi\cdots\pi$ desplazadas mediante ambos anillos aromáticos de **2** a 3.369 Å entre los hidrógenos H6 y el centroide del segundo anillo involucrado en la interacción, presentando una desviación entre los centroides de los anillos de 30.61°.

3.3.5.5 Estructura molecular del compuesto **2p**

El compuesto **2p** formó cristales amarillos por evaporación lenta de una solución saturada en acetona. El complejo **2p** cristalizó como un solvato de acetona, en un sistema triclinico en el grupo espacial $P\bar{1}$.

La estructura molecular de **2p**, figura 3.3.20, es centrosimétrica por lo cual la unidad asimétrica es la mitad de la molécula, generándose la segunda mitad mediante simetría. La solución y refinamiento de la estructura de **2p** reveló la formación de un compuesto dinuclear de iridio que contiene a dos fragmentos provenientes de **2**. La fragmentación de **2** se describe a través de la ruptura de un enlace S-C de uno de los anillos aromáticos que origina dos fragmentos: el primero de ellos puede ser formulado como $C_6H_4(NH_2)(S)$, que se encuentra unido al centro metálico mediante el átomo de nitrógeno y el átomo de azufre y que a su vez actúa como puente con el segundo centro metálico. El segundo fragmento es el 1-(2-aminobencil)-1,2-dimetilalilo que se forma por el acoplamiento de un grupo metileno del 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno con el carbono *ipso* a azufre de **2** y que se ha unido al centro metálico mediante el átomo de nitrógeno y el grupo alilo como η^3 .

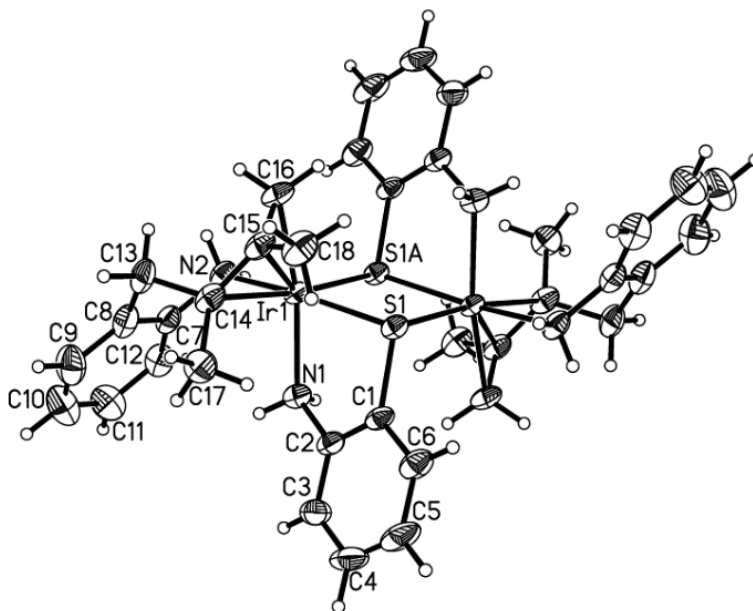


Figura 3.3.20. Estructura molecular de **2p**. Por claridad $[PF_6]^-$ y las moléculas de disolvente fueron omitidos. Representación ORTEP al 50% de probabilidad.

Las distancias Ir-N, Ir-S e Ir-C en **2p** son similares a las reportadas para compuestos que contienen este tipo de enlaces.^{80,81,83} La geometría entorno al centro metálico es descrita como octaédrica distorsionada, en la cual los átomos N1 y N2, al igual que S1 y S1A, ocupan posiciones mutuamente *cis*, mientras que el grupo alilo

⁸³ M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Redón, E. Álvarez, K. Mereiter, *Chem. Eur. J.* (2007), **13**, 5160.

ocupa las posiciones *trans* a S1 y N1A. En la tabla 3.3.5 se presentan algunos datos de distancias de enlace y ángulos de enlace entorno al centro metálico.

Tabla 3.3.5. Datos de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **2p**

	2p
Ir1-S1	2.3213(6)
Ir1-S1A	2.4033(6)
Ir1-N1	2.173(2)
Ir1-N2	2.152(2)
Ir1-C14	2.210(2)
Ir1-C15	2.172(2)
Ir1-C16	2.132(2)
S1-Ir1-S1A	81.45(2)
S1-Ir1-N1	82.76(6)
S1-Ir1-N2	166.35(6)
S1A-Ir1-N1	87.41(6)
S1A-Ir1-N2	87.94(6)

Como se muestra en la tabla 3.3.5, las distancias Ir1-S1 e Ir1-S1A son significativamente diferentes. Esta diferencia puede ser consecuencia de dos factores: el primero debido a la naturaleza del enlace; Ir1-S1 de tipo covalente (más corto) e Ir1-S1A de coordinación (más largo); el segundo factor puede ser atribuido al mayor efecto *trans* ejercido por el grupo alilo sobre S1A, lo que resulta en una elongación del enlace Ir1-S1A, en comparación con el ejercido por el grupo NH₂ sobre S1. A este segundo, también puede ser atribuida la diferencia entre los enlaces Ir1-N1 e Ir1-N2.

3.3.5.6 Estructura cristalina del compuesto **2p**

La estructura cristalina de **2p** mostró un carácter tridimensional observándose las interacciones que se muestran en la figura 3.3.21. En dirección del eje *a*, se observaron moléculas alineadas de **2p** puenteadas por dos moléculas de acetona, cada una de las cuales participa en interacciones por puente de hidrógeno con H13, H17 y un hidrógeno de N1 de una molécula de **2p** a distancias de 2.697, 2.540 y 2.170 Å, respectivamente y con un átomo de hidrógeno de C18 de la segunda molécula de **2p** a 2.697 Å.

En el eje *b*, los cationes de **2p** están puenteados por aniones $[\text{PF}_6]^-$. El primer catión forma interacciones por puente de hidrógeno entre H12 y F5 a 2.637 Å, entre un hidrógeno de N2 con F2 y F5 a 2.513 y 2.533 Å y mediante H17 y H18 con F2 a 2.516 y 2.662 Å. El átomo de flúor F2 también participa en una interacción con H5 del segundo fragmento catiónico.

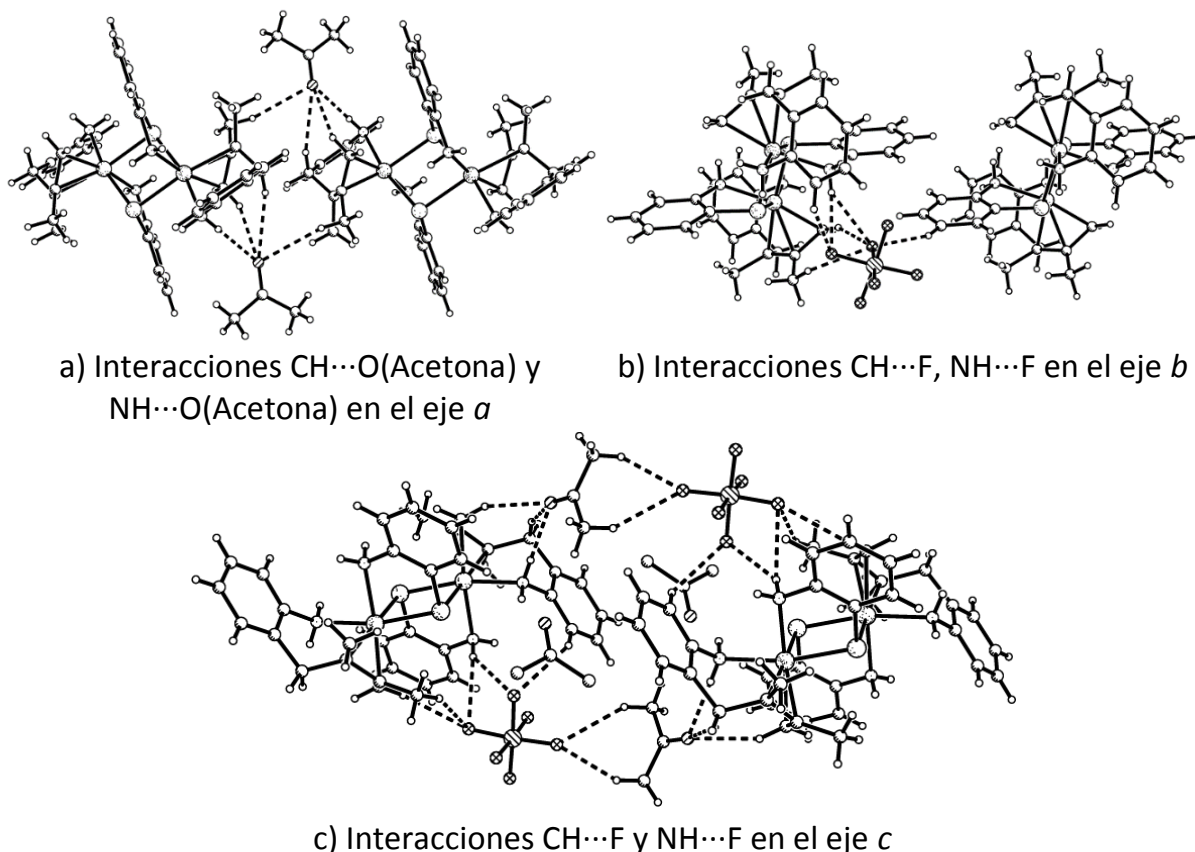


Figura 3.3.21. Interacciones intermoleculares encontradas en la estructura cristalina de **2p**.

Adicionales a las interacciones observadas en los ejes *a* y *b*, las moléculas de acetona y los aniones $[\text{PF}_6]^-$ forman dos interacciones por puente de hidrógeno entre un átomo de hidrógeno de cada grupo metilo de una molécula de acetona y el átomo F4 del anión hexafluorofosfato a 2.398 Å y 2.633 Å en dirección *c*.

3.3.5.7 Estructura molecular del compuesto **2q-endo**

El compuesto **2q-endo** se obtuvo como cristales incoloros por difusión lenta de pentano en una solución de diclorometano de la mezcla **2q**, identificada posteriormente como mezcla de isómeros *endo-exo*. El compuesto **2q-endo** cristalizó en un sistema trigonal en el grupo puntual R-3. La solución y refinamiento de los datos de **2q** permitió la determinación de un modelo molecular, en donde los átomos diferentes de hidrógeno fueron encontrados en el mapa de densidad electrónica. Aunque después de la asignación y refinamiento de los átomos pesados fue posible observar picos de densidad electrónica, en posiciones adecuadas para ser asignados a átomos de hidrógeno unidos a carbono y nitrógeno, éstos fueron modelados con la finalidad de obtener distancias de enlace adecuadas. Sin embargo, los picos elevados de densidad residual entorno al átomo de iridio dificultaron la asignación del átomo de hidrógeno unido al centro metálico, por lo que no se incluye en el modelo molecular.

La estructura de **2q-endo**, figura 3.3.22, muestra a **2** unido al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno y el átomo de azufre formando una cara triangular. Las posiciones *trans* al átomo de azufre y a uno de los átomos de nitrógeno (N1) son ocupadas por un grupo 1,1,2-trimetilalilo. Esta distribución de los ligantes deja un espacio visible entorno al centro metálico en posición *trans* a N2, que debe ser ocupado por el ligante hidruro. Las distancias Ir-N, Ir-S e Ir-C encontradas en **2q-endo** son similares a las reportadas para compuestos que contienen este tipo de enlaces.^{80,81,83} En la tabla 3.3.6 se muestra algunos datos de distancias y ángulos de enlace seleccionados entorno al centro metálico.

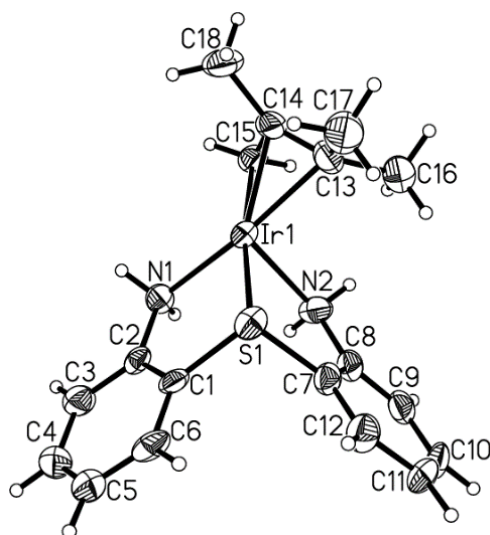


Figura 3.3.22. Estructura molecular del compuesto **2q-endo**. Representación ORTEP al 50% de probabilidad

Tabla 3.3.6. Datos de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **2q-endo**

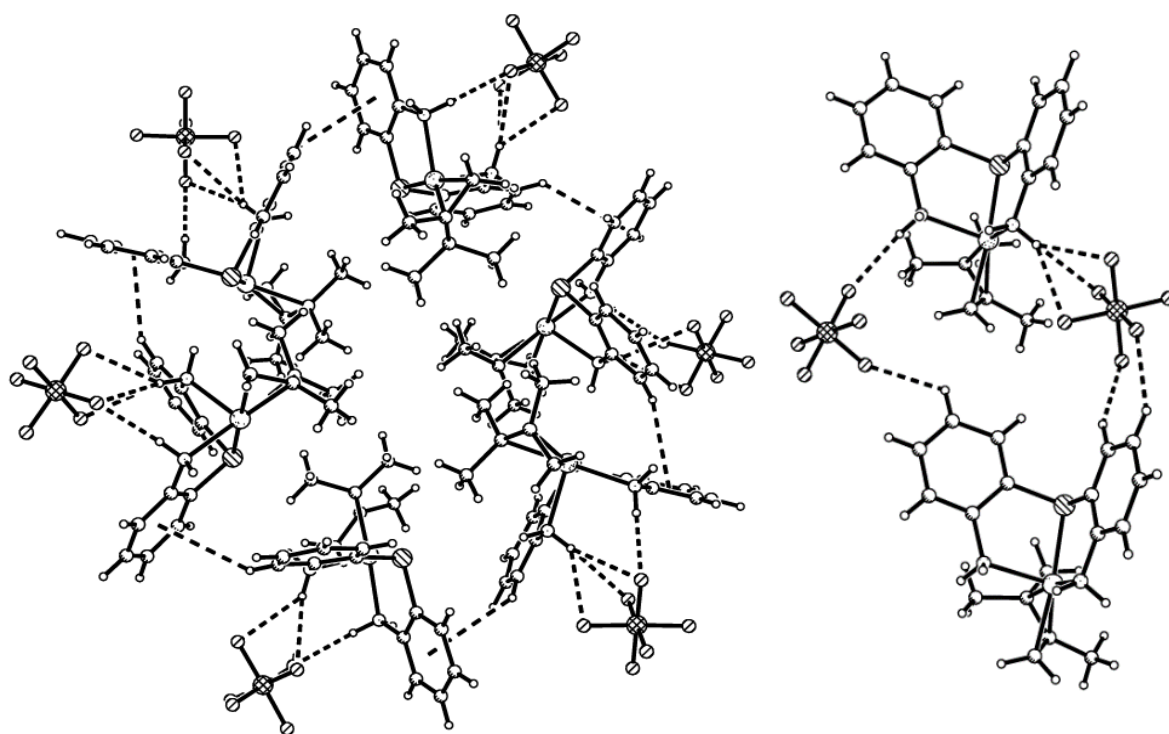
	2q-endo
Ir1-S1	2.301(3)
Ir1-N1	2.152(9)
Ir1-N2	2.245(10)
Ir1-C13	2.148(12)
Ir1-C14	2.123(12)
Ir1-C15	2.132(12)
N1-Ir1-N2	86.1(4)
N2-Ir1-C13	95.5(4)
N2-Ir1-C15	101.7(4)
N1-Ir1-C13	171.5(5)
S1-Ir1-C15	172.5(4)
C13-Ir1-C15	69.9(6)

Considerando que en la posición *trans* a N2 se encuentra el ligante hidruro, la geometría entorno a iridio es descrita como octaédrica distorsionada. En este arreglo, el grupo metileno del fragmento alílico se encuentra *trans* al átomo de azufre y la apertura del grupo alilo se encuentra orientada hacia N2 (dirección opuesta a la posición ocupada por el ligante hidruro), lo cual coincide con lo esperado de acuerdo a los datos obtenidos en solución para el isómero **2q-endo**.

3.3.5.8 Estructura cristalina del compuesto 2q-endo

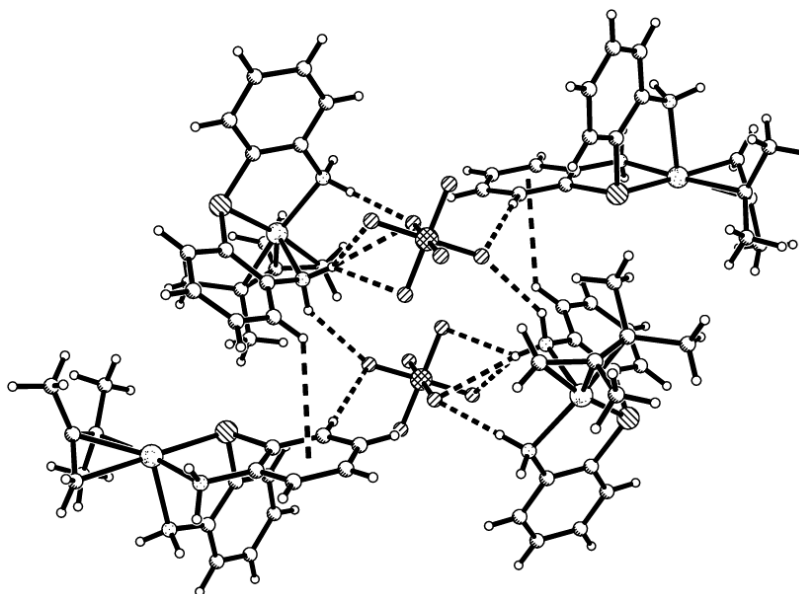
En la estructura cristalina de **2q-endo** se observaron las interacciones intermoleculares mostradas en la figura 3.3.23. En el eje *c* se observó el arreglo tubular de moléculas que se muestra en la figura 3.3.23a, en el perímetro de éste se acomodan seis cationes de forma circular con el fragmento 1,1,2-trimetilalilo orientado hacia el centro. Este acomodo de cationes se ve sostenido por una interacción de tipo CH $\cdots\pi$ entre el hidrógeno H9 de un catión y el anillo aromático comprendido por C1-C6 del catión vecino con distancias de 3.143 Å entre H9 y el centroide de C1-C6. Asimismo, se determinó una distancia de 4.921 Å entre los centroides de los anillos aromáticos involucrados y un ángulo entre los planos de los anillos de 136.09°. En cada arreglo tubular los aniones [PF₆]⁻ rodean a los cationes, de tal forma que cada anión participa en cinco interacciones NH \cdots F y tres interacciones CH \cdots F diferentes con cationes de arreglos tubulares vecinos.

Las interacciones mostradas en la figura 3.3.23b permiten la extensión del arreglo tubular a lo largo del eje *c*: en este eje existen cuatro interacciones NH \cdots F diferentes, tres se forman entre un hidrógeno de N1 con los átomos de flúor F2, F4 y F5 de un anión cercano a distancias de 2.398, 2.493 y 2.593 Å, respectivamente, mientras que la cuarta interacción tiene lugar entre un átomo de hidrógeno de N2 con el átomo de fluor F1 de un segundo anión [PF₆]⁻ a 2.335 Å. Además se observaron interacciones entre los átomos H5 \cdots F3 y H6 \cdots F1 formadas con el primer anión y un catión desplazado sobre el eje *c* a 2.669 Å y 2.427 Å y entre el hidrógeno H11 de este catión y el átomo F5 del segundo anión a 2.641 Å.



a) Vista del plano ab a través del eje c

b) Interacciones $\text{CH}\cdots\text{F}$,
 $\text{NH}\cdots\text{F}$ en el eje c



c) Interacciones $\text{CH}\cdots\text{F}$ y $\text{NH}\cdots\text{F}$ entre los arreglos tubulares

Figura 3.3.23. Interacciones intermoleculares en la estructura cristalina de **2q-endo**.

Tabla 3.3.7. Datos cristalográficos seleccionados para los compuestos **1c**, **2n**, **2p** y **2q-endo**

	1c	2n	2p	2q-endo
Fórmula	C ₄₅ H ₇₀ N ₂ O ₄ F ₁₂ P ₂ I ₂	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ SF ₆ PIr	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ O ₂ SF ₆ PIr	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ SF ₆ PIr
Peso molecular	1377.37	635.61	751.76	637.62
Tamaño del cristal (mm)	-	-	0.20 x 0.20 x 0.10	-
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico	Trigonal
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁ /m	P-1	R-3
a (Å)	28.2752(15)	8.9158(3)	10.8952(4)	32.6172(3)
b (Å)	11.1025(6)	11.5284(4)	10.9647(4)	32.6172(3)
c (Å)	19.7549(12)	10.2918(4)	13.7887(5)	10.5467(2)
α (°)	90	90	78.5130(10)	90.00
β (°)	123.902(3)	107.0910(10)	71.5480(10)	90
γ (°)	90	90	64.5000(10)	120
V (Å ³)	5147.3(5)	1011.13(6)	1406.52(9)	9717.2
Z	4	2	2	18
ρ _{calc} (mg/mm ³)	1.777	2.088	1.775	1.961
μ (m/mm ⁻¹)	5.313	6.846	4.942	6.412
F(000)	2712	612	740	5544.0
GOF of F	1.054	1.079	1.071	1.147
T (K)	296(2)	293(2)	296(2)	100.22
θ (°)	25.35	25.34	25.35	26
Parámetro de Flack	-	-	-	-
Reflexiones colectadas	24425	10613	29130	29265
Corrección por absorción	Multiscan	Multiscan	Ninguno	Ninguno
Método de solución	Directos	Directos	Directos	Directos
Reflexiones independientes (R _{int})	4708 (0.0712)	1951 (0.0291)	5064 (0.0221)	4187 (0.0498)
R ₁ , wR ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0337, 0.0846	0.0167, 0.0417	0.0148, 0.0337	0.0655, 0.1676
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.0445, 0.0915	0.0174, 0.0423	0.0156, 0.0341	0.0733, 0.1724
Pico máximo y mínimo (eÅ ³)	1.100 / -1.322	0.814 / -1.040	0.579 / -0.423	7.65 / -1.95

3.4 Conclusiones

De los resultados obtenidos en este capítulo se concluye lo siguiente:

Los diferentes modos de coordinación y estructuras de los complejos organometálicos obtenidos en **1c** y **2n** se atribuyen a la naturaleza donadora del átomo *D* contenido en su estructura, la cual permite la obtención de un complejo bimetálico en **1c** en donde **1** actúa como un ligante *N*-monodentado hacia Ir^I, mientras que en **2n**, el ligante **2** forma un complejo mononuclear en donde actúa como un ligante *N,S,N*-tridentado. Lo anterior, se debe a la interacción S-Ir (blando-blando) que es favorecida en **2n** en comparación con la interacción O-Ir (duro-blando) no favorecida en **1c**.

El ligante **2** permitió la formación de derivados de Ir^I y de Ir^{III} estables en solución y en estado sólido, que fueron sintetizados bajo condiciones suaves de reacción.

La baja reactividad de **2n** a temperatura ambiente o su descomposición a temperaturas elevadas en presencia de bases de Lewis como acetonitrilo y piridina, se atribuye a la dureza de los átomos contenidos en estas bases. La formación de los aductos derivados de **2n** a temperatura ambiente con moléculas como monóxido de carbono y trifenilfosfina, se podría explicar por el carácter significativo donador σ y aceptor π de estas bases de Lewis.

La reacción de **2n** con hidrógeno en condiciones suaves de reacción dio lugar a la formación de los isómeros de **2q** *endo* y *exo*, mismos que son estables en solución y en estado sólido a temperaturas elevadas y ambiente. Es necesario resaltar la estabilidad de **2q** aun conteniendo su estructura un ligante hidruro y grupos NH₂.

En general, el complejo **2n** presentó menor reactividad hacia moléculas pequeñas comparada con complejos análogos derivados de ligantes *tris*(pirazolil)borato.⁸⁴

⁸⁴ V. Salazar-Pereda, Tesis Doctoral: "Estudio de la reactividad de complejos de iridio que contienen el ligando *Tp*^{Me2} frente a sustratos orgánicos: activación de aldehídos y tiofenos", Universidad de Sevilla, Sevilla, España, 1998.

3.5 Procedimiento experimental

Los espectros de una y dos dimensiones de RMN fueron determinados en un espectrómetro Bruker DRX 400 utilizando como disolventes acetona- d_6 , diclorometano- d_2 y cloroformo- d_1 . Los espectros de ^1H , ^{13}C y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron adquiridos a 399.78 y 100.53 MHz, respectivamente. Los espectros fueron referenciados usando las señales características de disolventes residuales. Las estructuras cristalinas de los compuestos **1c**, **2n**, **2p** y **2q** fueron determinadas en un difractómetro Bruker P4. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software APEX II. Las estructuras de los compuestos mencionados fueron resueltas utilizando la paquetería de software SHELXTL.

A menos que se indique lo contrario, todas las manipulaciones se llevaron a cabo utilizando disolventes previamente purificados mediante métodos convencionales y técnicas Schlenk.

3.5.1 Síntesis de **1c**

A 0.400 g (0.448 mmol) de $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ disueltos en 10 mL de THF se agregaron 0.80 mL (7.14 mmol) de 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno; la solución resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente. A la solución amarilla pálida obtenida se adicionaron 0.089 g (0.446 mmol) de **1**, continuando posteriormente con la agitación durante una hora más, después se agregaron 0.146 g (0.8957 mmol) de $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ para mantener la mezcla de reacción durante una hora más de agitación. La suspensión obtenida fue filtrada y el exceso de disolvente se eliminó a presión reducida. Posteriormente, el residuo sólido formado fue lavado 4 veces con porciones de 3 mL de éter etílico cada una. El sólido lavado se disolvió con 10 mL de diclorometano, se agitó y se filtró. La fracción soluble se evaporó a presión reducida obteniéndose un sólido que fue lavado dos veces más con porciones de 4 mL de una mezcla cloroformo-éter etílico (1:1). Después de secar el sólido a presión reducida se obtuvieron 0.184 g (0.202 mmol, 45%) de **1c** como un sólido amarillo pálido. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{F}_{12}\text{Ir}_2$: C, 38.24; H, 4.89; N, 2.12. Determinado: C, 38.40; H, 4.717; N, 2.144%.

3.5.2 Síntesis de **2n**

A una solución de 0.200 g de $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (0.0223 mmol) en 10 mL de THF se adicionaron 0.40 mL (0.3571 mmol) de 2,3-dimetilbuta-1,3-dieno. La solución se mantuvo en agitación durante media hora a temperatura ambiente observándose la formación de una solución amarilla pálida. Posteriormente, esta solución se enfrió a 0 °C utilizando un baño de hielo y se le adicionaron 0.0728 g (0.0446 mmol) de $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ y 0.0964 g (0.0446 mmol) de **2**, después la mezcla de reacción se agitó durante 1.5 horas observándose la formación de una suspensión beige. Se evaporó el disolvente a presión reducida quedando un residuo sólido. Este sólido se lavó dos veces con 5 mL de éter etílico y con dos porciones de 5 mL de cloroformo cada una, para posteriormente disolverlo en acetona y filtrarlo. A la fase soluble obtenida se le eliminó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido beige que fue identificado como **2n**, 0.2620 g (0.0412 mmol, 92%). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SP}_1\text{F}_6\text{Ir}$: C, 34.01; H, 3.49; N, 4.41. Determinado: C, 34.05; H, 3.509; N, 4.372%.

3.5.3 Síntesis de **2ñ**

En un tubo Fisher–Porter provisto de una barra magnética se suspendieron 0.100 g (0.157 mmol) de **2n** en 5 mL de diclorometano. El sistema sellado se cargó con monóxido de carbono a 2 bar de presión manteniéndose en agitación constante, a temperatura ambiente durante 24 horas. La solución anaranjada obtenida se llevó a sequedad mediante presión reducida, quedando un residuo sólido anaranjado. Se lavó el sólido dos veces con 4 mL de una mezcla de éter etílico-pentano 1:1, para posteriormente obtener un sólido amarillo de la fase insoluble a la que se le eliminó el exceso de disolvente a presión reducida. El sólido amarillo formado fue identificado por RMN de ^1H como **2ñ**. 0.079 g (0.119 mmol, 75%). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OSP}_1\text{F}_6\text{Ir}$: C, 34.39; H, 3.34; N, 4.22. Determinado: C, 34.68; H, 3.40; N, 4.03%.

3.5.4 Síntesis de 2o

A 0.200 g (0.315 mmol) de **2n** disueltos en 5 mL de tetrahidrofurano se adicionaron 0.083 g (0.315 mmol) de trifenilfosfina, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Al término de la reacción una solución amarilla fue obtenida y el exceso de disolvente se eliminó a presión reducida, formándose un residuo sólido que se lavó tres veces con 4 mL de éter etílico. La fase insoluble en éter etílico se secó a presión reducida quedando un sólido blanco identificado por RMN como **2o**, 0.242 g (0.269 mmol, 85%). Análisis elemental calculado para $C_{36}H_{37}N_2SP_2F_6Ir$: C, 48.15; H, 4.15; N, 3.12. Determinado: C, 48.10; H, 4.286; N, 2.866%.

3.5.5 Síntesis de 2p

Una solución de **2n** (0.200 g, 0.315 mmol) en 5 mL de THF se mezcló con 25.3 μ L (0.025 g, 0.316 mmol) de piridina. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación y calentamiento a 80 °C durante 24 horas observándose el obscurecimiento de la solución y la formación de un precipitado amarillo. La fase sólida fue separada por filtración y el sólido obtenido se lavó dos veces con 3 mL de éter etílico. Por último, este sólido se secó a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo identificado como el compuesto **2p** 0.120 g (0.094 mmol, 60%) de. Análisis elemental calculado para $C_{36}H_{44}N_4S_2P_2F_{12}Ir_2$: C, 34.01; H, 3.49; N, 4.41. Determinado: C, 34.12; H, 3.029; N, 4.149%.

3.5.6 Síntesis de 2q

En un tubo Fisher–Porter provisto de una barra magnética se suspendieron 0.050 g (0.079 mmol) de **2n** en 5 mL de diclorometano, el sistema se selló y se cargó con dihidrógeno a 3 bar de presión. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 60 °C durante 48 horas. La solución obtenida de color ámbar se filtró y se secó a presión reducida. El residuo sólido formado fue extraído dos veces con 4 mL de cloroformo; de la fracción soluble se obtuvo un sólido de color amarillo-ámbar al eliminar el exceso de disolvente a presión reducida. 0.034 g (0.053 mmol, 68%). El sólido amarillo-ámbar fue identificado por RMN de 1H como una mezcla de los isómeros **2q-endo** y **2q-exo** en una relación 7:3. Análisis elemental (cristales **2q-**

endo) calculado para $C_{18}H_{24}N_2SPF_6Ir$: C, 33.90; H, 3.79; N, 4.39. Determinado: C, 33.94; H, 3.301; N, 4.117%.

Capítulo 4. Evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes bis-(2-aminofenil)éter, bis-(2-aminofenil)tioéter, bis-{2-(2-azabutil)fenil}éter y bis-{2-(2-azabutil)fenil}tioéter hacia Rh^{III}

4.1 Antecedentes

Los ligantes tridentados tipo pinza, figura 4.1.1, han llamado poderosamente la atención durante las últimas décadas ya que tienen la capacidad de actuar como auxiliares en la estabilización de estructuras inusuales de complejos de metales de transición, lo cual les permite desarrollar cierta reactividad química y propiedades catalíticas.

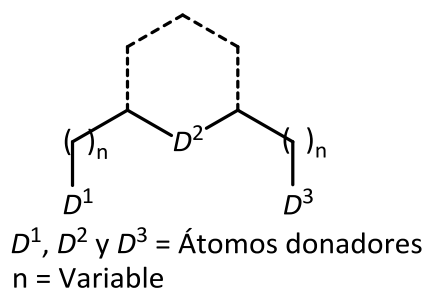


Figura 4.1.1 Estructura general de un ligante tipo pinza.

Es particularmente notable la participación activa del átomo donador central en la determinación de la reactividad del complejo metálico. En este sentido, suelen ser de especial interés los ligantes que combinan átomos donadores duros y blandos ya que esta combinación favorece una amplia variedad de transformaciones químicas.

Por otro lado, la rigidez del ligante y la orientación de los átomos donadores podrían limitar su comportamiento coordinante. Así, si se toma como ejemplo al ligante de la figura 4.1.2a, cuyo arreglo de átomos donadores es similar al de un tipo pinza, se encontrará que la rigidez del mismo así como la orientación de los átomos donadores podrían limitarlo en la coordinación meridional con los metales del bloque *d*, mientras que el ligante análogo que se muestra en la figura 4.1.2b posee una mayor flexibilidad y la orientación de los átomos donadores le permiten coordinarse a una mayor variedad de centros metálicos del bloque *d*.⁸⁵

⁸⁵ N. Grüger, Lara-Isabel Rodríguez, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* (2013), **52**, 2050.

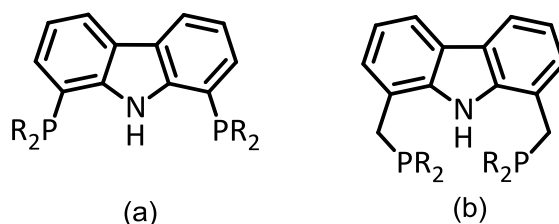


Figura 4.1.2. Estructura de dos ligantes tipo pinza.

Otro tipo de ligantes cuya rigidez podría considerarse intermedia entre (a) y (b) son los derivados de xanteno (xantphos) que combinan las propiedades donadoras de oxígeno y fósforo. El comportamiento coordinante de este tipo de ligantes y el de sus análogos más flexibles derivados de difeniléter (DPEphos) y difeniltioéter, figura 4.1.3, hacia rodio e iridio ha sido estudiado por diversos grupos de investigación quienes han reportado un comportamiento quelatante en todos los casos.

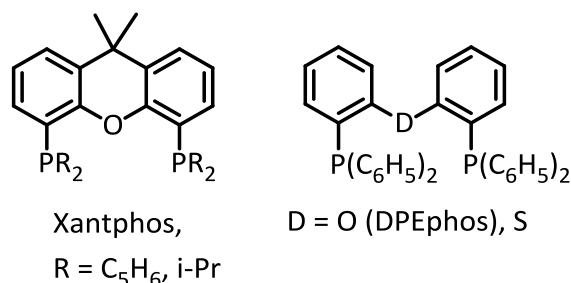


Figura 4.1.3. Estructuras del ligante xantphos y su análogo DPEphos.

Ha sido reportado⁸⁶ que los ligantes xantphos y DPEphos con sustituyentes fenilo se comportan como ligantes *P,O,P*-tridentados hacia Rh^I y Rh^{III}. En la figura 4.1.4 se muestra un ejemplo de estos compuestos. De acuerdo a lo reportado, ambos ligantes tienen la capacidad de formar tanto el isómero facial como el meridional dependiendo de los requerimientos de la esfera de coordinación del centro metálico. Cabe destacar que para el ligante xantphos se ha observado la existencia de ambos isómeros, los cuales coexisten en un equilibrio en solución.

Otra característica encontrada para ambos ligantes es la hemilabilidad del átomo donador oxígeno el cual es desplazado de la esfera de coordinación del centro metálico en presencia de un exceso de acetonitrilo. Dicha propiedad encontrada en

⁸⁶ R. Dallanegra, A. B. Chaplin, A. S. Weller, *Organometallics*, (2012), **31**, 2720.

los complejos de rodio junto con la flexibilidad del ligante ha sido exitosamente utilizada en el caso del ligante DPEphos para el diseño de catalizadores de procesos tales como carbonilación de alquinos⁸⁷, hidroacilación de alquenos y alquinos con aldehídos β -S-sustituídos⁸⁸ y de hidroaminación anti-Markovnikov de vinilarenos.⁸⁹

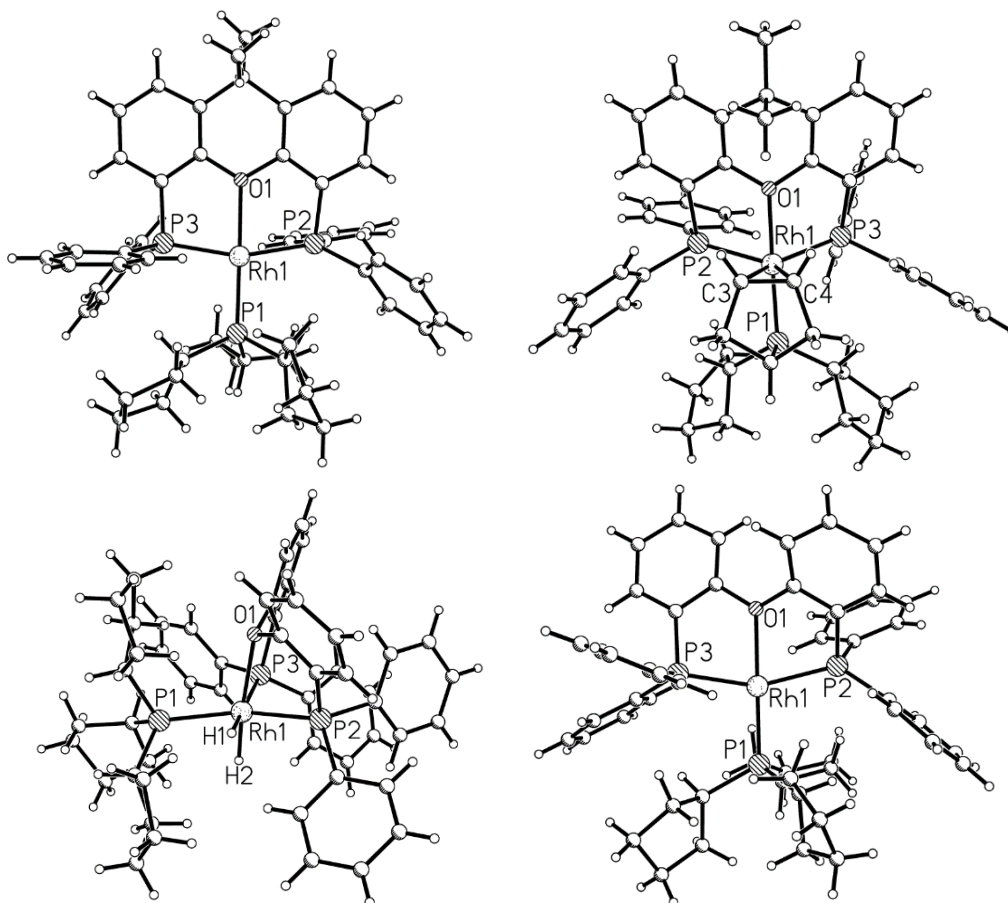


Figura 4.1.4 Complejos de Rh^I y Rh^{III} derivados de xantphos y DPEphos.

En compuestos análogos de xantphos⁹⁰ con sustituyentes *i-Pr* ha sido descrito un comportamiento *P,O,P*-tridentado hacia Rh^I permitiendo aislar una especie en la que la geometría entorno al centro metálico es cuadrada mientras que con Ir^I el producto aislado es aquel en el cual el ligante, además de unirse por ambos átomos de fósforo y el átomo de oxígeno, se une a través de un átomo de carbono de un

⁸⁷ J. F. Hooper, A. B. Chaplin, C. González-Rodríguez, A. L. Thompson, A. S. Weller, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, (2012), **134**, 2906.

⁸⁸ G. L. Moxham, H. Randell-Sly, S. K. Brayshaw, A. S. Weller, M. C. Willis, *Chem. Eur. J.*, (2008), **14**, 8383.

⁸⁹ M. Utsunomiya, R. Kuwano, M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, (2003), **125**, 5608.

⁹⁰ M. A. Esteruelas, M. Oliván, A. Vélez, *Inorg. Chem.*, (2013), **52**, 12108.

fragmento isopropilo por la activación de un enlace C-H, dando lugar así a una especie de Ir^{III}. En ambos casos, los compuestos aislados presentan reactividad con difenilsilano y trietilsilano sufriendo una adición oxidativa para formar especies octaédricas distorsionadas de Rh^{III} e Ir^{III}; en estas especies, el ligante muestra una coordinación *P,O,P*-tridentada ocupando una posición meridional, figura 4.1.5.

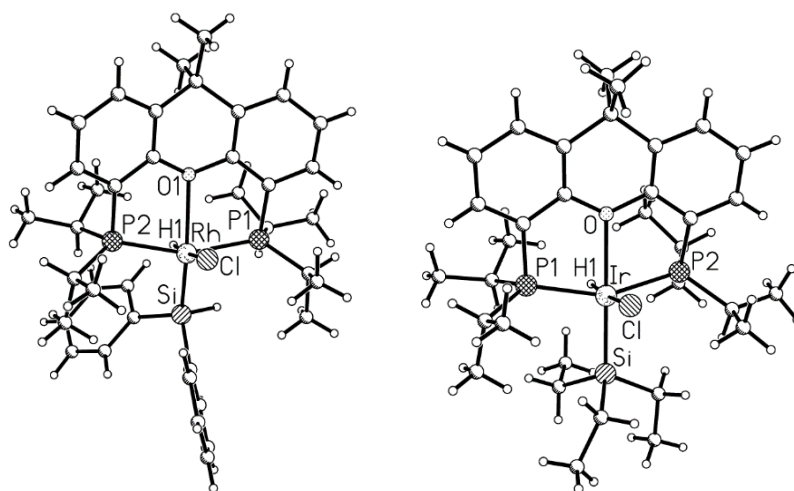


Figura 4.1.5. Complejos octaédricos de Rh^{III} e Ir^{III}.

Cabe comentar que estos compuestos son susceptibles de transformaciones posteriores que, en el caso específico de rodio, llevan a la obtención del complejo mostrado en la figura 4.1.6, el cual presenta actividad como catalizador en la reacción de alcoholisis de difenilsilano.

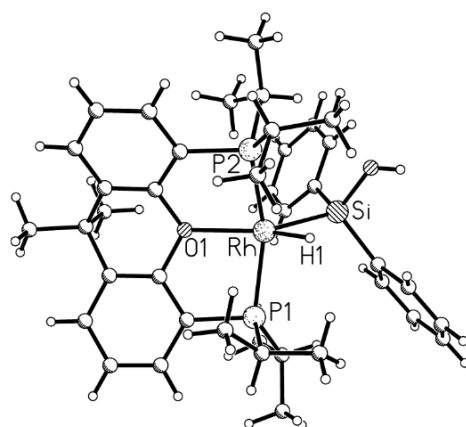


Figura 4.1.6. Cation del catalizador activo en la reacción de alcoholisis de difenilsilano.

En compuestos análogos de DPEphos en donde el átomo donador central es azufre⁸⁸ se ha reportado un comportamiento *P,S,P*-tridentado hacia Rh^I . La geometría entorno al centro metálico en el derivado obtenido, es descrita como pseudo-bipirámide de base trigonal en la que el ligante ocupa una cara triangular, figura 4.1.7. Este compuesto no presenta actividad catalítica en la reacción de hidroacilación de alquenos y alquinos debido a la fuerte unión S-Rh que no permite la formación del precatalizador en la que se requiere la ruptura del enlace S-Rh.

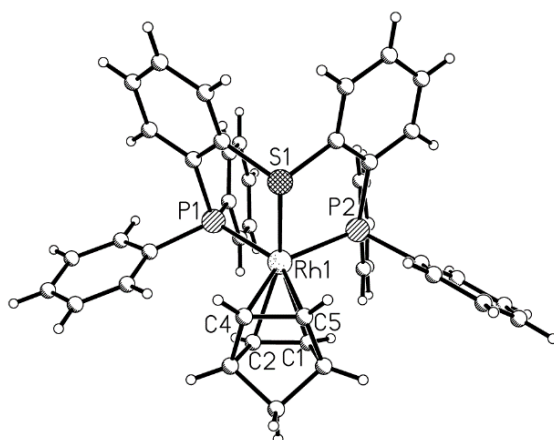


Figura 4.1.7. Complejo catiónico de Rh^I derivado de DPEphos.

Existen reportes de complejos de Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Rh^I , Ir^I , Rh^{III} e Ir^{III} derivados de un ligante análogo a DPEphos, en donde el donador es un átomo de azufre de un grupo funcional sulfona, para los que se ha determinado que la unión con el átomo metálico es a través del azufre.⁹¹ En estos estudios se ha reportado que el ligante análogo a DPEphos actúa como *P,S*-bidentado hacia níquel, paladio y platino con geometrías cuadradas distorsionadas mientras que actúa como *P,S,P*-tridentado en los complejos de Rh^I e Ir^I , con geometrías cuadradas distorsionadas alrededor del centro metálico. En complejos de Ir^I se reporta una geometría de bipirámide de base trigonal distorsionada y una octaédrica distorsionada en el complejo de Ir^{III} , en donde el ligante se coordina de forma meridional. De esta manera, se demuestra que este ligante es capaz de coordinarse a una serie de metales y estabilizar tanto distintos estados de oxidación como diferentes geometrías en el átomo metálico.

⁹¹ D. L. M. Sues, J. C. Peters, *Organometallics*, (2012), **31**, 5213.

Por otra parte, el uso de ligantes *trans*-quelantes podría ser crucial para evitar la formación de oligómeros en la síntesis de complejos, así como la incorporación de moléculas no deseables a la esfera de coordinación.⁹² En este contexto, algunos ligantes tridentados con la flexibilidad conferida por el aumento del tamaño del grupo espaciador entre los átomos donadores presentan un comportamiento *trans*-quelante, como el observado para los ligantes de tipo *PNP*-pinza mostrados en la figura 4.1.8 hacia Ni^{II} , Pd^{II} y Rh^{I} . Estos ligantes se unen de manera tridentada estabilizando geometrías cuadradas para los tres metales en las cuales los átomos donadores de fósforo ocupan posiciones mutuamente *trans*.⁸⁵

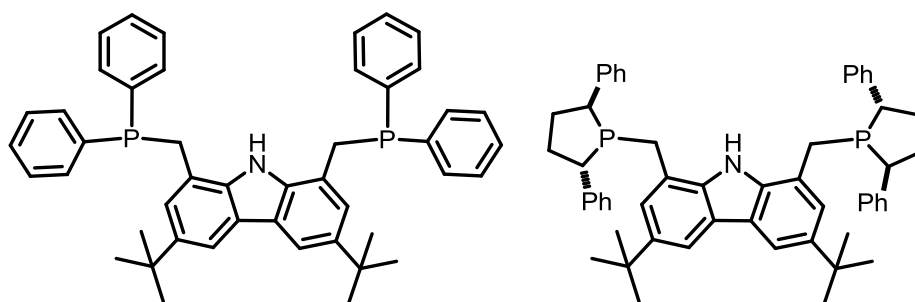


Figura 4.1.8 Ligantes tipo *PNP*-pinza *trans*-quelantes.

Otros ejemplos de ligantes cuyo comportamiento es *trans*-quelante son los de tipo *NNN* y *NON*-pinza que se muestran en la figura 4.1.9, los cuales se unen a Rh^{III} y Ni^{II} estabilizando geometrías octaédricas en las que ocupan una posición meridional que deja a los átomos de nitrógeno mutuamente *trans*. En la figura 4.1.9 también se muestran dos ejemplos de estos complejos.

⁹² S. Kanemasa, Y. Oderaotoshi, Shin-ichi SaKaguchi, H. Yamamoto, J. Tanaka, E. Wada, D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, (1998), **120**, 3074.

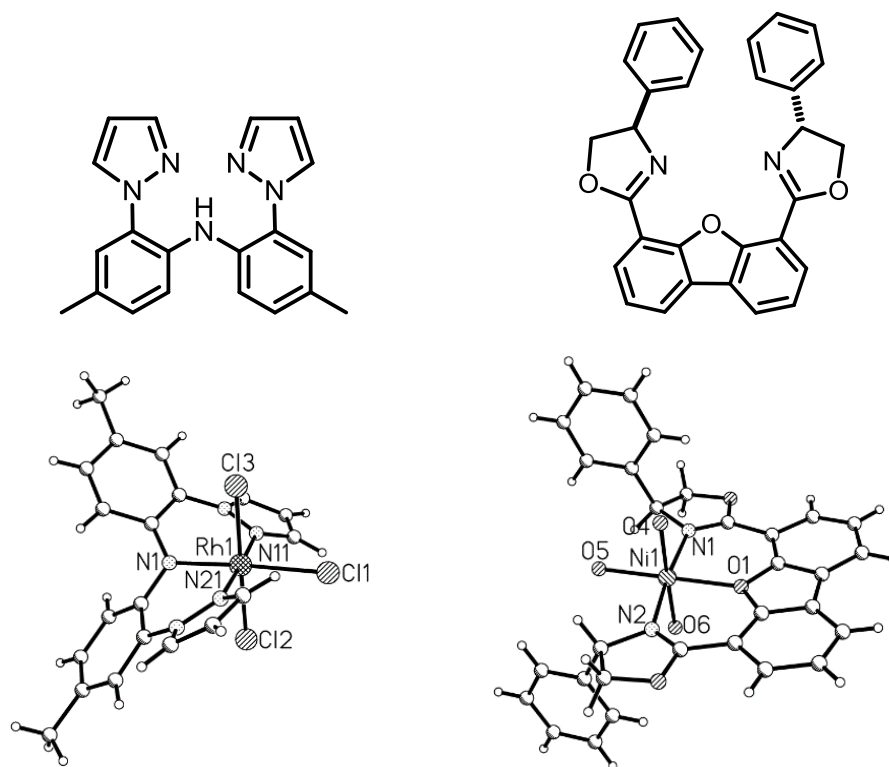


Figura 4.1.9. Estructura de ligantes *NNN*- y *NON*-tipo pinza y de sus complejos de Rh^{III} y Ni^{II} . Los contraiones fueron omitidos por claridad.

El compuesto de Rh^{III} (ver figura 4.1.9) muestra una marcada labilidad del cloro *trans* al átomo donador N1, atribuida a la fuerte influencia *trans* que permite intercambiar este átomo de cloro por otros ligantes dando acceso a la síntesis de una variedad de derivados de este complejo.⁹³

Asimismo, para los complejos de Co^{II} , Mg^{II} , Fe^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} y Ni^{II} derivados del ligante *NON*-tipo pinza (figura 4.1.9) se reporta una notable actividad catalítica en reacciones Diels-Alder con excelentes enantioselectividades.⁹²

Por otra parte, del estudio de la capacidad coordinante de un ligante rígido diimínico hacia Rh^{I} y Rh^{III} , figura 4.1.10a, se reporta la obtención de un complejo de Rh^{I} en donde la geometría entorno al centro metálico es cuadrada distorsionada, coordinándose al ion metálico por los tres átomos de nitrógeno, mientras que con Rh^{III} se obtuvo un complejo con una geometría octaédrica distorsionada.⁴ Para el

⁹³ S. Wanniarachchi, B. J. Little, B. Kizer, J. S. Hewage, S. V. Lindeman, J. R. Gardinier, *Inorg. Chem.*, (2012), **51**, 10572.

complejo de Co^{II} derivado de este ligante, la geometría entorno al centro metálico fue tetraédrica distorsionada.⁹⁴

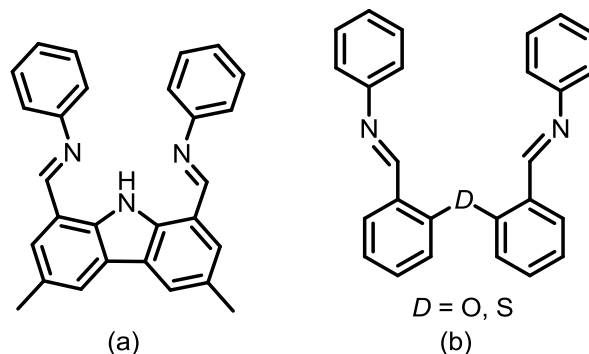


Figura 4.1.10. Estructura de ligantes diimínicos tipo pinza

Para ligantes nitrogenados con una estructura más flexible como la que contiene el *bis*-[*o*-{(2,6-diisopropilfenilimino)metil}fenil]éter y el *bis*-[*o*-{(2,6-diisopropilfenilimino)metil}-fenil]tioéter, el estudio de su comportamiento quelatante hacia sales de CoCl_2 y FeCl_2 , indicó que los correspondientes compuestos de coordinación no son obtenidos, figura 4.1.10b.⁹⁴

Como ha sido descrito en los antecedentes presentados, el aumento en la flexibilidad de los ligantes, da lugar a una amplia versatilidad coordinante aunque los ligantes contengan en su estructura el mismo tipo de átomos donadores que sus análogos más rígidos. Por lo anterior, en el presente capítulo se describe la evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes **1** y **2**, así como de sus análogos más flexibles **3** y **4** hacia Rh^{III} e Ir^{III} , para explorar la posibilidad de obtener complejos metálicos en donde el ligante actúe como *N,N*-bidentado y/o *N,D,N*-tridentado $D = \text{O}, \text{S}$.

⁹⁴ G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, O. D. Hoarau, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, (2003), **42**, 3454.

4.2 Objetivos

4.2.1 General

Evaluar el efecto de la naturaleza del átomo donador D y el tamaño del grupo espaciador en el comportamiento coordinante de los ligantes con fórmula general $D\{(C_6H_4)(CH_2)_nNHR\}_2$ [$n = 0$, $R = H$, $D = O$ (**1**); $D = S$ (**2**)] y **3**, **4** [$n = 1$, $R = Et$, $D = O$ (**3**); $D = S$ (**4**)] hacia Rh^{III} e Ir^{III} .

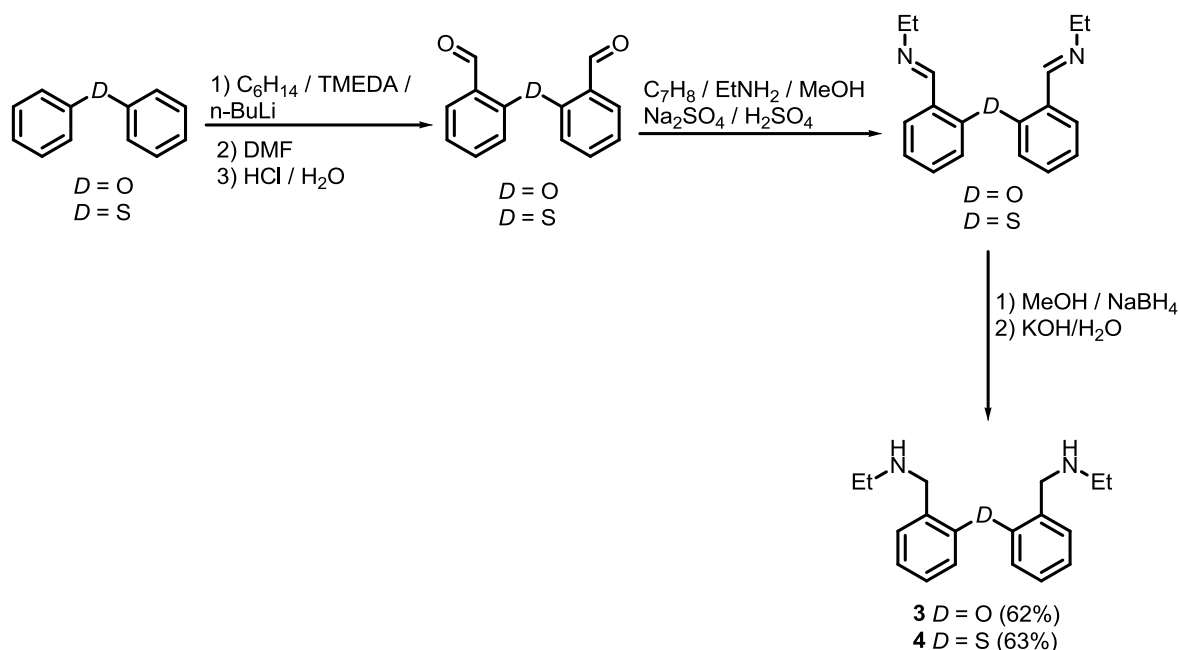
4.2.2 Específicos

- Sintetizar complejos de Rh^{III} e Ir^{III} derivados de los ligantes **1-4**
- Determinar la estructura en solución y en estado sólido de los complejos obtenidos
- Realizar un análisis estructural para establecer las diferencias y/o similitudes en los productos obtenidos.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Síntesis de los ligantes bis-{2-(2-azabutil)fenil}éter (3) y bis-{2-(2-azabutil)fenil}tioéter (4)

Los compuestos **3** y **4** fueron sintetizados mediante la reducción de las diiminas correspondientes, mismas que fueron obtenidas por condensación de etilamina con bis-(formilbenzo-2-il)éter y bis-(formilbenzo-2-il)tioéter respectivamente, esquema 4.3.1. Los aldehídos fueron obtenidos de acuerdo a los procedimientos reportados.^{94,95} En la última etapa de síntesis, los ligantes se obtuvieron en rendimientos del 62% para **3** y del 63% para **4**. Ambos compuestos fueron obtenidos como aceites de color amarillo pálido que tienden a solidificar después de varias semanas.



Esquema 4.3.1. Síntesis de los ligantes **3** y **4**

Los compuestos **3** y **4** fueron caracterizados en solución mediante resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C{¹H} así como por espectroscopía vibracional de infrarrojo.

⁹⁵ A, Osuka, F. Kobayashi, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1991), **64**, 1213.

Con la finalidad de obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal, se sintetizaron los clorhidratos correspondientes, cuya estructura cristalina permitió confirmar la conectividad en los compuestos **3** y **4**.

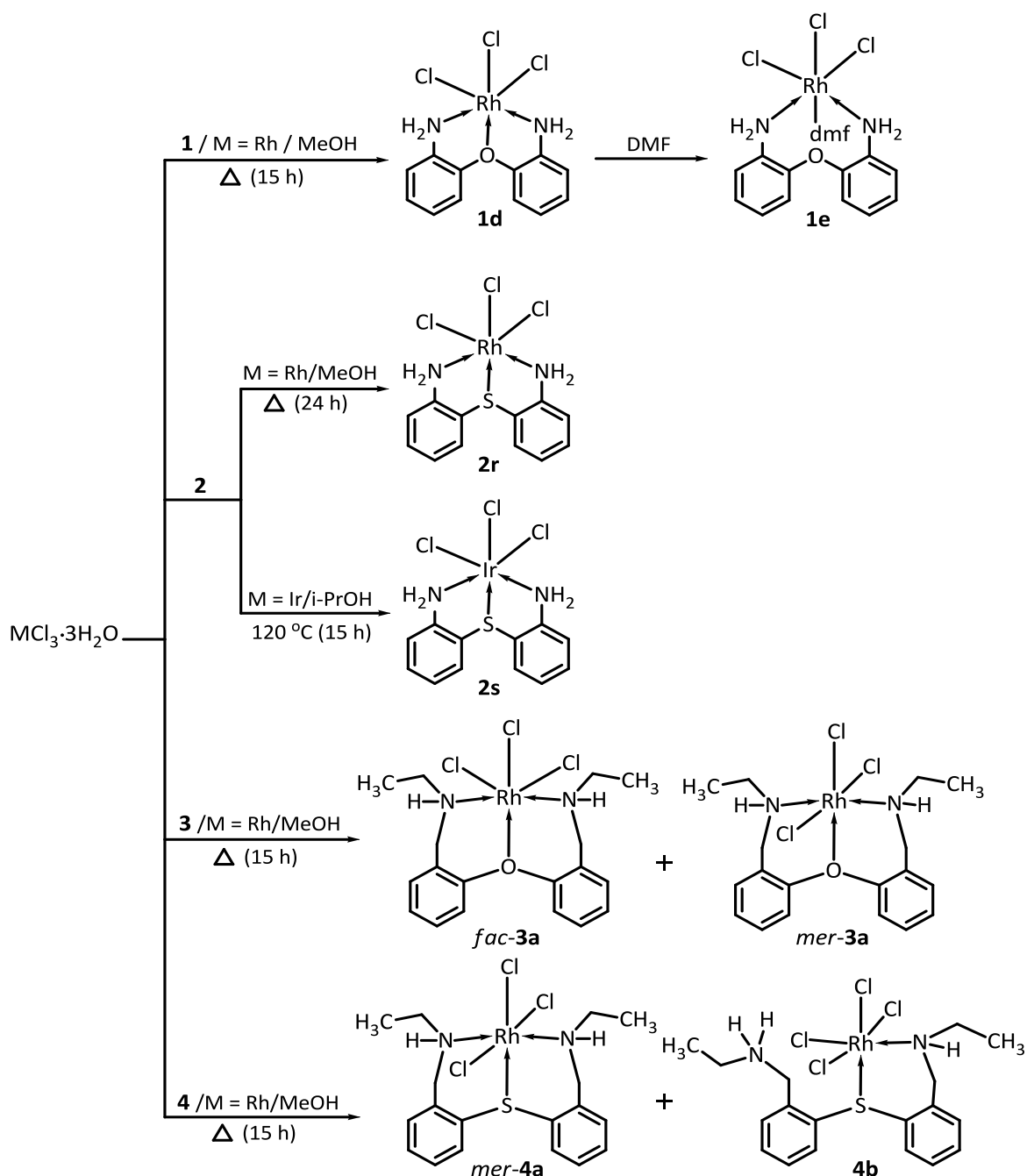
4.3.2 Evaluación del comportamiento coordinante de los ligantes 1–4 hacia Rh^{III} e Ir^{III}

Los ligantes **1–4** se hicieron reaccionar con RhCl₃·3H₂O usando metanol a reflujo de acuerdo a lo que se muestra en el esquema 4.3.1, con lo que se recuperaron como productos a los complejos **1d**, **1e**, **2r**, *fac-3a* y *mer-3a*, *mer-4a* y **4b**.

Los compuestos **1d** y **2r** se obtuvieron como sólidos amarillos en un 68% y 72% de rendimiento, respectivamente. La evaporación lenta de las soluciones de DMF de **2r** y de **1d** dio lugar a la formación de cristales anaranjados y de color ámbar, que fueron identificados por difracción de rayos X de monocristal como los compuestos **2r** y **1e**. El compuesto **1e** fue obtenido en un 78% de rendimiento. El compuesto **3a** se obtuvo como un sólido anaranjado, que al ser analizado por RMN se identificó como una mezcla de isómeros *fac* y *mer* en una relación 1:9 obtenida por integración de las señales del protón identificado como H6. En estado sólido sólo el isómero *mer* fue identificado como el compuesto principal y obtenido como cristales de color rojo, cuya estructura fue posteriormente establecida por difracción de rayos X de monocristal. Asimismo, los compuestos *mer-4a* y **4b** se obtuvieron en forma de un sólido anaranjado que al ser analizado en solución por RMN se identificaron como una mezcla en proporción 70:30. De la evaporación lenta de una solución de metanol de la mezcla obtenida, se formaron cristales amarillos para *mer-4a* y cristales rojos para **4b**.

El compuesto **2s** se obtuvo como un sólido amarillo verdoso de la reacción de **2** con IrCl₃·3H₂O en isopropanol a 120 °C, en un 92% de rendimiento. De la evaporación lenta de una solución de este sólido en DMF se obtuvieron cristales de color amarillo verdoso, que posteriormente fueron identificados como el compuesto **2s**.

Es importante mencionar que de todos los intentos por sintetizar complejos derivados de **1**, **3** y **4** con Ir^{III} se obtuvieron mezclas complejas de productos o los compuestos de partida sin reaccionar.



Esquema 4.3.2. Síntesis de los complejos **1d**, **1e**, **2w**, **3a fac** y **3a mer**, **mer-4a** y **4b**

Los productos obtenidos fueron caracterizados en solución mediante RMN 1H y $^{13}C\{^1H\}$ y en estado sólido mediante espectroscopía vibracional de infrarrojo y Raman. Además, a excepción de los compuestos **1d** y *fac*-**3a**, la estructura de los complejos obtenidos fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal.

4.3.3 Espectroscopía vibracional de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de los ligantes libres **1–4** fueron obtenidos en película, mientras que los espectros de los complejos metálicos **1d**, **1e**, **2r**, **2s**, la mezcla *fac* y *mer* de **3a**, así como la mezcla de los compuestos *mer*-**4a** y **4b**. se obtuvieron en pastilla de KBr. En la tabla 4.3.1 se incluyen las bandas más representativas de cada compuesto.

Tabla 4.3.1. Número de onda para bandas características en infrarrojo de los compuestos **1-4**, **1d**, **1e**, **2r**, **2s**, **3a** (mezcla *fac* y *mer*) y para *mer*-**4a** y **4b** (mezcla).

COMPUESTO	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)				
	ν N-H	ν C-H	ν C=C	ν C-O-C	Otras
1	3442	3036	1621, 1495	1203	-
1d	3433	3096	1602, 1491	1264	-
1e	3448 ^[a]	3111	1601, 1493	1188	1631 ν C=O
2	3455	3059	1611, 1472	-	-
2r	3408	3049	1552, 1476	-	1620 ν C=O (DMF libre)
2s	3448 ^[a]	3061	1557, 1477	-	1618 ν C=O (DMF libre)
3	3290	3065, 2965	1580, 1484	1231	-
3a (<i>fac</i> y <i>mer</i>)	3296	2974	1581, 1487	1239	-
4	3302	3056, 2967	1586, 1465	-	-
<i>mer</i> - 4a y 4b	3416	3056, 2959	1583, 1461	-	2853 ν NH ₂ ⁺ 1731 δ NH ₂ ⁺

^[a]Traslapada con ν O-H

Como se observa en la tabla 4.3.1, la banda correspondiente a la ν N-H en **1d** y **2r** se desplaza a números de onda menores, lo que se atribuye al efecto de la coordinación metálica a través de los átomos de nitrógeno; en cambio, la ν C-H se muestra desplazada a números de onda mayores reflejando así un reforzamiento del enlace C-H tras la coordinación, posiblemente debida a la ausencia de la conjugación de los pares de electrones libres del grupo NH₂ y una mayor participación de parte del átomo donador hacia la coordinación metálica. Lo

anterior concuerda con el desplazamiento hacia números de onda mayor en la ν C-H en **1e** (3111 cm^{-1}) comparada con la mostrada en **1d** (3096 cm^{-1}) dado que en este último, el átomo donador de oxígeno participa en la esfera de coordinación disminuyendo la conjugación de los pares de electrones libres del átomo de oxígeno con el anillo aromático. En general se observa que la coordinación metálica afecta a la ν C=C alrededor de 20 cm^{-1} en los complejos **1d**, **1e** y alrededor de 50 cm^{-1} en **2r** y **2s** a números de onda menores con respecto a los ligantes libres **1** y **2**.

En **1d** y **1e** se observó a la banda de ν C-O-C hacia números de onda mayores cuando el átomo donador de oxígeno se encuentra coordinado al centro metálico (**1d**, 1264 cm^{-1}) que cuando no participa en la esfera de coordinación de rodio (**1e**, 1188 cm^{-1}) lo cual podría ser razonable si se toma en cuenta el aumento en la rigidez del sistema en **1d** debida a la interacción O \rightarrow M. Otra diferencia en los espectros de infrarrojo de estos dos compuestos es la aparición de una banda en 1631 cm^{-1} para **1e** asignada a la ν C=O de la *N,N*-dimetilformamida (dmf) coordinada, la cual no se observa en el espectro de **1d**.

El efecto de la coordinación de rodio en las mezclas de **3a** (*fac* y *mer*), *mer*-**4a** y **4b** no es significativo en las ν N-H, ν C-H y ν C=C con respecto a los ligantes libres **3** y **4**. Sin embargo, en el espectro de la mezcla de *mer*-**4a** y **4b** se observaron las bandas características de ν NH $^{2+}$ y δ NH $^{2+}$, para **4b**, en 2853 cm^{-1} y 1731 cm^{-1} , respectivamente.

4.3.4 Espectroscopía vibracional Raman

Los compuestos **1d**, **1e**, **2r**, **2s**, **3a** (*fac* y *mer*) así como los de la mezcla *mer*-**4a** y **4b** fueron caracterizados mediante espectroscopía vibracional Raman. En la tabla 4.3.2 se incluyen los datos de número de onda en los que se observaron las bandas características de los complejos **1d**, **1e** y **2r**. Los espectros de Raman del compuesto **2s**, las mezclas **3a** *fac-mer* y *mer*-**4a** y **4b** mostraron un ensanchamiento pronunciado de las bandas de vibración de tensión y flexión que no permite la lectura de los números de onda a los cuales aparecen las bandas características.

Tabla 4.3.2. Número de onda para algunas bandas características en Raman de los compuestos **1d**, **1e** y **2r**

COMPUESTO	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)			
	ν Rh-N	ν Rh-Cl	ν Rh-O	ν M-S
1d	414	316	279	-
1e	432	323	242	-
2r	556	277	-	225

Los espectros Raman de los compuestos **1d**, **1e** y **2r** presentan las bandas de ν Rh-N en un intervalo de 556 cm⁻¹ a 414 cm⁻¹ y las asignadas a la ν Rh-Cl en el intervalo de 323 cm⁻¹ a 277 cm⁻¹. Los compuestos **1d** y **1e** mostraron en 279 y 242 cm⁻¹ a la ν Rh-O que indican la coordinación del átomo de oxígeno de **1** y de la *N,N*-dimetilformamida al centro metálico, respectivamente. El compuesto **2r** presentó una banda asignable a la ν Rh-S en 225 cm⁻¹.

4.3.5 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de los compuestos **1-4**, **1d**, **1e**, **2r**, **2s**, *fac-3a*, *mer-3a*, *mer-4a* y **4b**

Tanto los ligantes **1** y **2** como los complejos **1d**, **1e**, **2r**, **2s**, **3a** (*fac-mer*) y la mezcla *mer-4a* y **4b** fueron analizados en soluciones de dimetilsulfóxido-*d*6 por RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, mientras que los ligantes **3** y **4** se caracterizaron en soluciones de cloroformo-*d*. La asignación inequívoca de las señales observadas en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} para los compuestos **1e**, **2r**, **2s**, *mer-3a* y *mer-4a* se realizó mediante espectroscopía bidimensional homo- y heteronuclear, mientras que la asignación de los compuestos *fac-3a* y **4b** es propuesta por comparación con los compuestos mayoritarios y sus precursores. En el caso del compuesto **1d** la solubilidad extremadamente baja del mismo en disolventes deuterados comunes dificultó su caracterización en solución, por lo cual solamente fue caracterizado mediante RMN de ¹H y su asignación fue realizada por comparación con los espectros de **1e** y **2r**. En la tabla 4.3.3 se presentan los datos de ¹H y ¹³C{¹H} obtenidos para cada caso.

4.3.5.1 Espectroscopía de ^1H de **1-4**, **2r**, **2s**, **3a** (*fac* y *mer*), *mer-4a* y **4b**

En el espectro de ^1H de **1** se observaron 4 señales para un sistema *orto*-disustituido, en el que ambos anillos aromáticos son química y magnéticamente equivalentes. La comparación del espectro de ^1H de **1** en DMSO-*d*₆ con el obtenido en la mezcla de disolventes DMF: Acetona-*d*₆ (2:1) (ver capítulo 1, permitió asignar a la señal *dd* observada en 6.83 ppm como H4; a través de un experimento COSY se observó que esta señal presentó una correlación con una señal *d* en 6.79 ppm y con otra señal *dd* en 6.50 ppm, por lo que se asignaron a H3 y a H5, respectivamente. Asimismo, la señal *dd* asignada a H5 correlacionó con una señal *d* debida observada en 6.64 ppm, por lo que fue asignada a H6. Los grupos NH_2 fueron observados como una señal ancha en 4.91 ppm, figura 4.3.1.

De manera general, en los espectros de ^1H de **1d** y **1e** se observó un desplazamiento de las señales de los anillos aromáticos a frecuencias altas con respecto a **1**, figura 4.3.1. Las señales observadas en **1d** como en **1e** muestran que los anillos aromáticos de ambos complejos son magnéticamente equivalentes, por lo cual se propone que el ligante **1** permanece unido al centro metálico mediante los átomos de nitrógeno. En la región de los protones aromáticos, la señal doble más desplazada a frecuencias mayores fue asignada a H3 (**1d**, $\delta = 7.50$ ppm; **1e**, $\delta = 7.64$ ppm) para ambos complejos. Los protones H4 y H6 se observaron como una señal múltiple entre 7.20-7.12 ppm para **1d** y como una señal *d* y una *dd* en 7.22 y 7.14 ppm, respectivamente, para **1e**. La señal *dd* desplazada a frecuencias más bajas ($\delta = 7.03$ ppm en **1d** y $\delta = 6.97$ ppm en **1e**) se asignó a H5. Adicionalmente, en el espectro de **1e** se observó una señal simple en 7.23 ppm atribuible al protón del fragmento C(O)H de la dmf, por lo que es posible proponer que en solución la esfera de coordinación de Rh^{III} se completa por la coordinación de una molécula de DMF, mientras que en el compuesto **1d** se propone que el átomo de oxígeno de **1** completa la esfera de coordinación del ión Rh^{III} . La coordinación y formación de un sistema rígido en los que la conformación del anillo quelato formado confiere ambientes químicos diferentes para cada uno de los protones de NH_2 , dieron origen a sistemas AX presentando señales dobles con $\delta = 7.53$ y 7.24 ppm para **1d** y 7.75 y 7.31 ppm para **1e**.

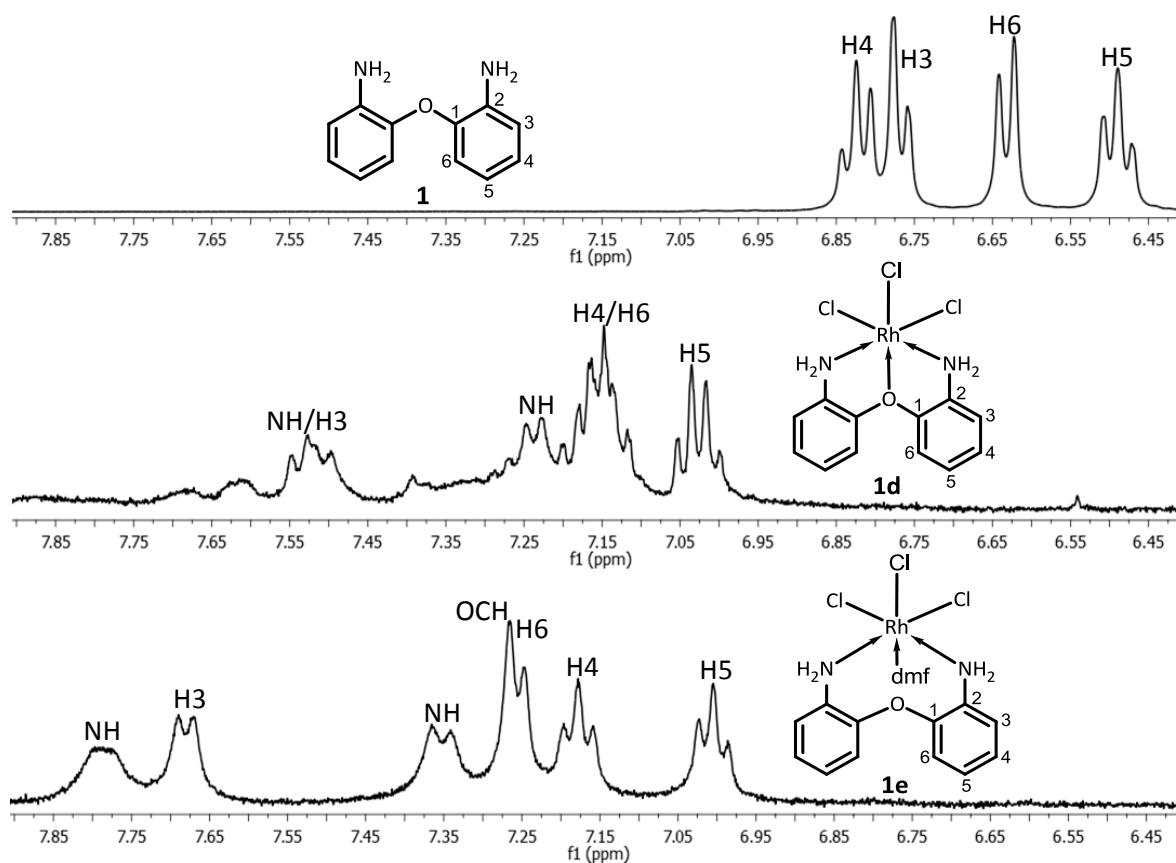


Figura 4.3.1. Región aromática de los espectros de ^1H de **1**, **1d** y **1e** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a t a.

El espectro de ^1H de **2**, figura 4.3.2, mostró un sistema ABCD en donde los protones H3 y H6 se observaron como *dd* en 6.71 y 7.08 ppm, mientras que las *ddd* observadas en 7.01 y 6.50 ppm se asignaron a H4 y H5, respectivamente. La señal de los protones del grupo NH_2 se observó en 5.30 ppm como una señal simple ancha. Es necesario mencionar que la asignación de H3 fue confirmada por un experimento Noesy en el que la señal del grupo NH_2 ($\delta = 5.30$ ppm) correlacionó con la *dd* ($\delta = 6.71$ ppm) asignada a H3.

En los espectros de ^1H de **2r** y **2s** las señales de los protones aromáticos se mostraron desplazadas a frecuencias mayores respecto al ligante libre **2**. Para los dos complejos se encontró que los anillos aromáticos del ligante son magnética y químicamente equivalentes en solución pero no así para los protones de los grupos NH_2 los cuales se observaron como sistemas AB. Lo anterior permite proponer que

el ligante se encuentra unido a rodio en **2r** e iridio en **2s** mediante ambos átomos de nitrógeno y el átomo de azufre.

En **2r** y **2s** la señal debida a H3 fue la más desplazada hacia frecuencias mayores ($\delta = 8.31$ y 8.54 ppm, respectivamente), mientras que H6 se observó en 7.57 (en **2r**) y 7.63 (en **2s**) ppm respectivamente. Para **2r**, las señales de H3 y H6 correlacionaron con una señal múltiple observada en el intervalo de 7.50 - 7.40 ppm, mientras que para **2s** estas señales se observaron en el intervalo de 7.42 - 7.36 ppm y fueron asignadas a H4 y H5. En estos compuestos, los protones del grupo NH_2 fueron observados como un sistema AB, en los cuales se muestran dos señales dobles anchas en 7.81 y 7.42 ppm para **2r** y 8.54 y 8.08 ppm para **2s**, lo que permite proponer que en solución el diferente ambiente magnético de los protones del grupo NH_2 corresponde al isómero facial como compuesto principal, en donde los ligantes libres presentan un comportamiento *N,S,N*-tridentado en la coordinación al centro metálico.

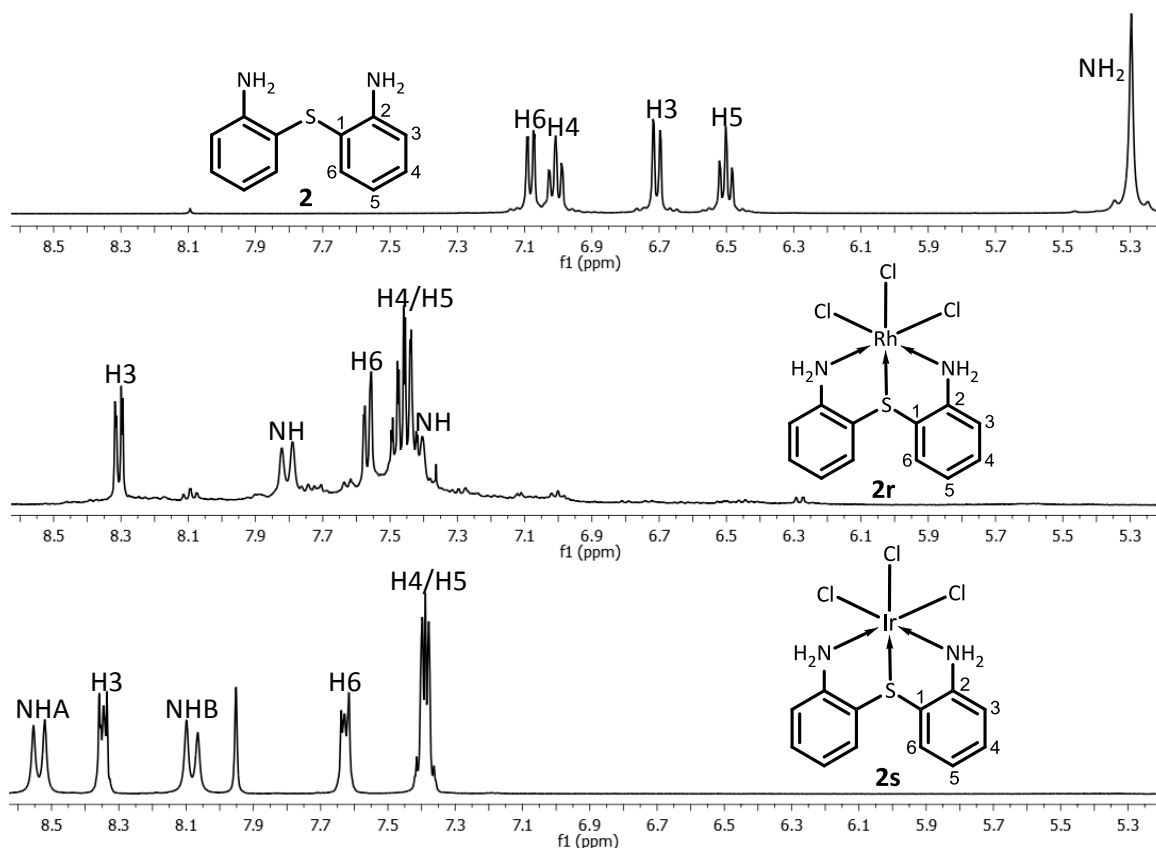


Figura 4.3.2. Región aromática de los espectros de RMN de ^1H de **2**, **2r** y **2s** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a t a.

El espectro de ^1H de **3** mostró cuatro señales en la región aromática y tres señales en la alifática, que evidenció la equivalencia química y magnética de los anillos aromáticos y sus sustituyentes. La señal *dd* más desplazada a frecuencias menores fue asignada mediante un experimento HMBC a H3, misma que presentó correlación en el espectro COSY con una señal *ddd* en 7.07 ppm asignada a H4, esta señal correlacionó con una *ddd* ($\delta = 7.18$ ppm) que se asignó a H5. El protón asignado a H5 correlacionó con una *dd* observada en 6.74 ppm correspondiente a H6. En la región alifática, H7 dio lugar a una señal simple en 3.85 ppm, mientras que H8 se mostró como una señal cuádruple por acoplamiento con los protones del grupo metilo en 2.65 ppm; la señal triple de H9 se observó en 1.10 ppm.

El espectro de ^1H de la mezcla *fac* y *mer* de **3a** se muestra en la figura 4.3.3. Como se observa, los productos de la reacción de complejación presentan a ambos anillos aromáticos química y magnéticamente equivalentes. Lo anterior indica que los dos productos principales contienen al ligante **3** unido al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno y el átomo de oxígeno. Con base en esto, se propone que la mezcla de los productos principales consiste de los isómeros facial (*fac*) y meridional (*mer*), en donde la geometría local entorno a rodio es octaédrica. Dado que en ambos casos los anillos aromáticos son equivalentes por simetría, mediante un eje de orden dos en el isómero *mer* y por un plano de reflexión en el isómero *fac*, se justifica que los anillos aromáticos en ambos isómeros muestren únicamente cuatro señales en la región de aromática en el intervalo de 7.70-6.77 ppm y dos señales en la región alifática; una señal cuádruple en 3.03 ppm y una triple en 1.26 ppm para los grupos etilo (protones H8 y H9). Así mismo, para los protones del grupo metileno etiquetados como H7 se espera un sistema AB en el isómero facial debido a que estos protones no son magnéticamente equivalentes como en el isómero *mer*. Del análisis del espectro de la mezcla de **3a** se establece que el producto minoritario es el isómero *fac* debido a que en éste se observan dos señales *d* en 4.61 y 3.87 ppm para los protones H7A y H7B; de la medición de la integral de los H7B se determinó que el isómero *fac* existe en un 10%. Cabe mencionar que en una muestra recién preparada se observaron dos señales anchas atribuibles a los grupos NH en 9.30 ppm para el isómero *mer* y en 9.04 ppm para el isómero *fac*.

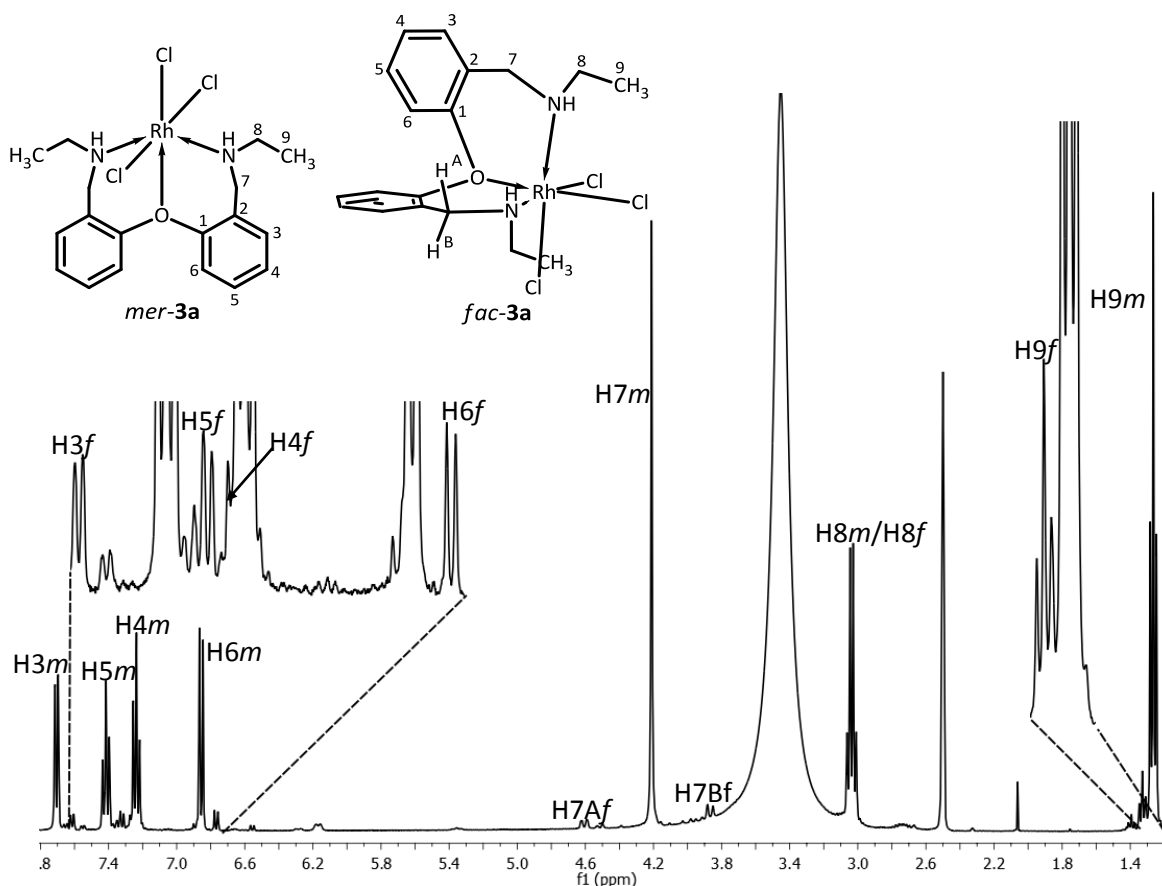


Figura 4.3.3. Espectro de ^1H de la mezcla *fac* y *mer* de **3a** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a t a. Las letras adicionales a la etiqueta indican el isómero al cual pertenecen, facial (*f*) o meridional (*m*).

El espectro de ^1H de **4** mostró cuatro señales en la región aromática y tres señales en la alifática, que evidenció la equivalencia química y magnética de los anillos aromáticos y sus sustituyentes. La señal *dd* más desplazada a frecuencias mayores ($\delta = 7.40$ ppm) fue asignada mediante un experimento HMBC a H3, misma que presentó correlación en el espectro COSY con una señal *ddd* en 7.24 ppm asignada a H4, esta señal correlacionó con una *ddd* ($\delta = 7.15$ ppm) que se asignó a H5. El protón asignado a H5 correlacionó con una *dd* observada en 7.10 ppm correspondiente a H6. En la región alifática, H7 dio lugar a una señal simple en 3.90 ppm, mientras que H8 se mostró como una señal cuádruple por acoplamiento con los protones del grupo metilo en 2.64 ppm; la señal triple de H9 se observó en 1.08 ppm.

El espectro de ^1H del producto de reacción de **4** con $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mostró dos juegos de señales para una mezcla de productos, figura 4.3.4. Estos compuestos fueron etiquetados como *mer-4a* y **4b**. El compuesto mayoritario *mer-4a* presentó dos señales *dd* ($\delta = 7.40$ y 7.10 ppm) y dos *ddd* ($\delta = 7.24$ y 7.15 ppm) en la región de aromáticos desplazadas a campo bajo respecto a lo observado en **4**, una señal cuádruple en 3.04 ppm y una triple en 1.27 ppm correspondientes al fragmento etilo, además de una señal simple en 4.28 atribuible a los protones H7. Con base en los datos espectroscópicos antes mencionados, se propone que en este compuesto el ligante **4** está unido al centro metálico mediante los dos átomos de nitrógeno y el átomo de azufre actuando como un ligante *N,S,N*-tridentado. Dado que la señal correspondiente a los protones del grupo metileno H7 se observan como una señal simple, se propone que el isómero *mer* es el predominante en solución.

En el isómero mayoritario *mer-4a*, con apoyo de un experimento COSY, se observó que la señal *dd* en 7.40 ppm atribuida a H3 correlacionó con una *ddd* en 7.24 ppm asignada a H4. La señal *ddd* de H5 en 7.15 ppm correlacionó con una *dd* en 7.10 ppm asignada a H6. En la región de alifáticos, se observó la señal simple de los protones del grupo metileno etiquetados como H7 en 3.90 ppm y las señales cuádruple en 2.64 ppm y triple en 1.08 ppm correspondientes al grupo etilo. Es preciso mencionar que la asignación de la señal de H3 se confirmó por la correlación a tres enlaces de H3 con C7 observada mediante espectroscopía bidimensional HMBC.

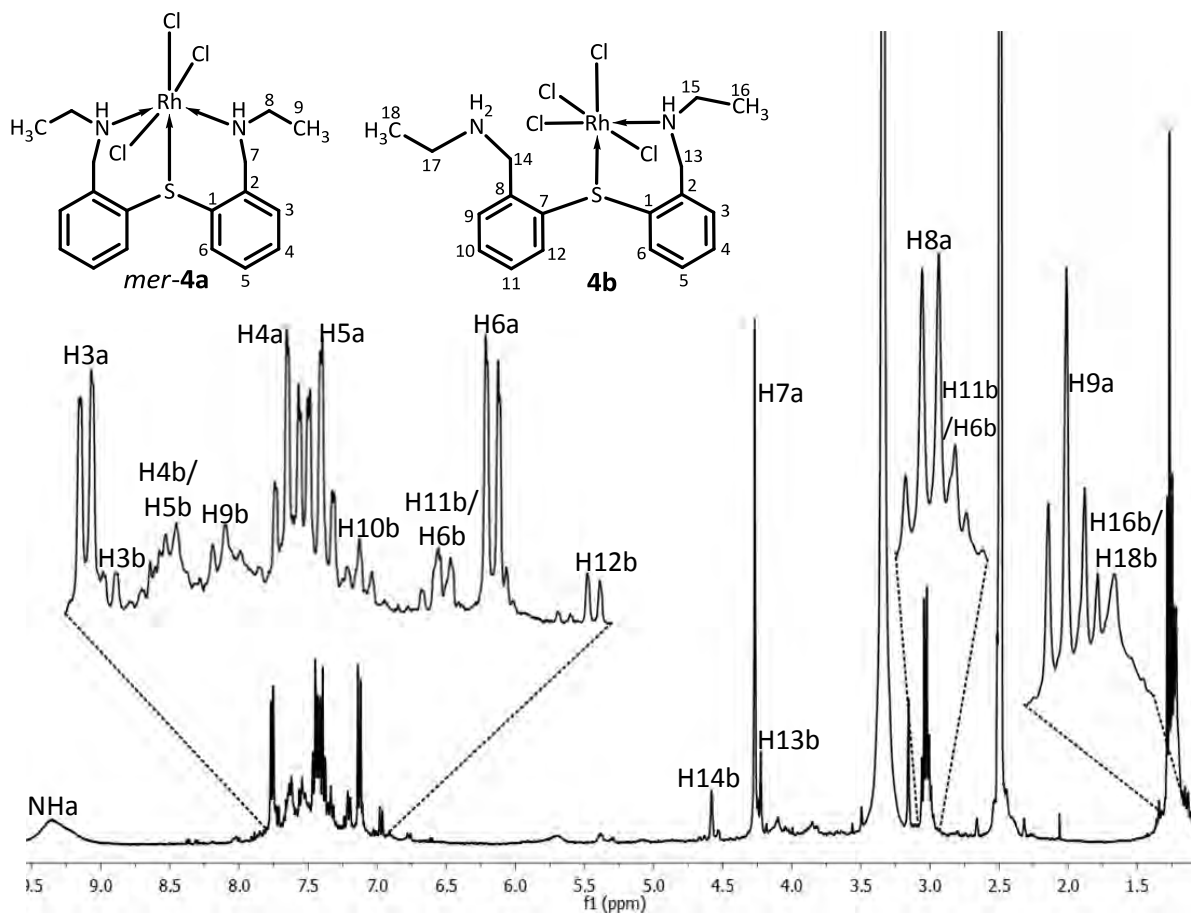
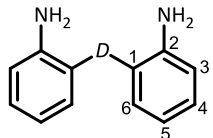
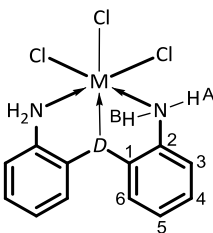
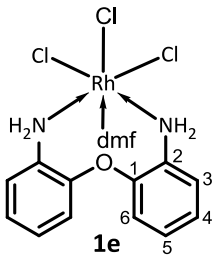
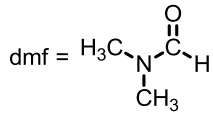
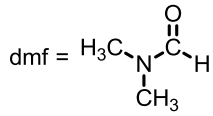
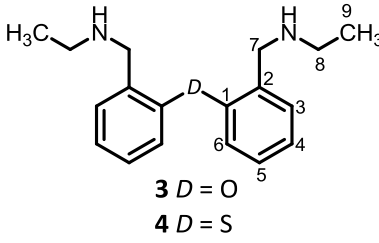
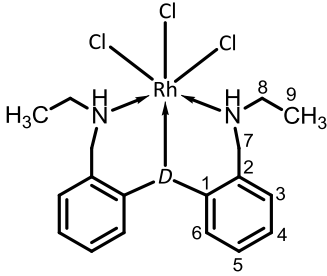


Figura 4.3.4. Espectro de ^1H de la mezcla *mer-4a* y **4b** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a t_a . Las letras a y b indican a que compuesto pertenece la señal.

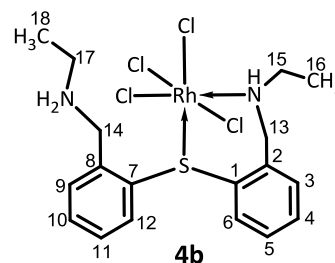
En el espectro de la figura 4.3.4 se identifican para el compuesto **4b** seis señales en la región aromática, dos de las cuales son señales múltiples. El número de señales observadas para este producto sugiere que los anillos aromáticos no son magnéticamente equivalentes, por lo que el compuesto podría contener al ligante unido mediante un átomo de nitrógeno y el átomo de azufre, actuando como *N,S*-bidentado y dejando a un fragmento $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{NH}_2$ sin coordinar, el cual presentaría un ambiente química y magnéticamente diferente al fragmento coordinado. Cabe mencionar que este modo de coordinación del ligante fue confirmado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Tabla 4.3.3. Datos de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **1**, **2**, **1d**, **1e**, **2r**, **2s**, **3a** (*fac* y *mer*), *mer*-**4a** y **4b** en solución en $\text{DMSO-}d_6$ y de **3** y **4** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

		$\delta(\text{ppm})$		
	^1H	^{13}C		NUMERACIÓN
1	6.83(dd, 2H, H4, $^3J = 7.34, 7.34$ Hz) 6.79(d, 2H, H3, $^3J = 7.34$ Hz) 6.64(d, 2H, H6, $^3J = 7.34$ Hz,) 6.50(dd, 2H, H5, $^3J = 7.34, 7.34$ Hz) 4.91(s a, 4H, NH)	143.2(C1) 139.6(C2) 123.9(C4) 117.8(C6) 116.5(C5) 115.7(C3)		1 D = O 2 D = S
1d	7.53(d, 2H, NH, $^2J = 9.97$ Hz) 7.50(d, 2H, H3, $^3J = 7.26$ Hz) 7.24(d, 2H, NH, $2J = 7.97$ Hz) 7.20-7.12-(m, 4H, H4/H6) 7.03(dd, 2H, H5, $^3J = 7.03, 7.03$ Hz)			1d D = O, M = Rh 2r D = S, M = Rh 2s D = S, M = Ir
1e	7.75(d, 2H, NH, $^2J = 8.80$ Hz) 7.64(d, 2H, H3, $^3J = 7.82$ Hz) 7.31(d, 2H, NH, $2J = 8.80$ Hz) 7.23 ^[a] (s, 1H, HCO) 7.22(d, 2H, H6, $^3J = 7.82$ Hz) 7.14(dd, 2H, H4, $^3J = 7.82, 7.82$ Hz) 6.97(dd, 2H, H5, $^3J = 7.82, 7.82$ Hz) 2.50 ^[b] (CH ₃ N) 1.36(s, 3H, CH ₃ N)	167.8(C=O) 150.7(C2) 135.8(C1) 125.8(C4) 125.1(C5) 124.0(C6) 122.1(C3) 38.0 (CH ₃ N) 31.2(CH ₃ N)		1e
2	7.08(dd, 2H, H6, $^3J = 7.81$ Hz, $4J = 0.98$ Hz) 7.01(ddd, 2H, H4, $^3J = 7.81, 7.81$ Hz, $^4J = 0.98$ Hz) 6.71(dd, 2H, H3, $^3J = 7.81$ Hz, $^4J = 0.98$ Hz) 6.50(ddd, 2H, H5, $^3J = 7.81, 67.81$ Hz, $4J = 0.98$ Hz) 5.30(s, 4H, NH)	148.4(C2) 133.3(C6) 128.9(C4) 116.8(C5) 115.9(C1) 114.4(C3)		dmf = 
2r	8.31(dd, 2H, H3, $^3J = 7.34$ Hz, $^4J = 1.96$ Hz) 7.81(d, 2H, NH, $^2J = 12.71$ Hz) 7.57(dd, 2H, H6, $^3J = 7.82, ^4J = 1.96$ Hz) 7.50-7.40(m, 4H, H4/H5) 7.42(d, 2H, NH, $^2J = 12.71$ Hz)	145.2(C1) 133.9(C2) 131.5(C3/C5) 129.1(C4) 127.6(C6)		

	δ (ppm)		NUMERACIÓN
	^1H	^{13}C	
2s	8.54(d, 2H, NH, $^2J = \text{Hz}$) 8.35(m, 2H, H3) 8.08(d, 2H, NH, $^2J = \text{Hz}$) 7.63(m, 2H, H6) 7.42-7.36(m, 4H, H4 / H5)	146.8(C1) 136.6(C2) 131.5(C5) 131.2(C3) 129.3(C4) 126.8(C6)	
3^[c]	7.38(dd, 2H, H3, $^3J = 7.34 \text{ Hz}$, $^4J = 1.96 \text{ Hz}$) 7.18(ddd, 2H, H5, $^3J = 7.82$, 7.34 Hz , $^4J = 1.96 \text{ Hz}$) 7.07(ddd, 2H, H4, $^3J = 7.34$, 7.34 Hz , $^4J = 1.47 \text{ Hz}$) 6.74(dd, 2H, H6, $3J = 7.82 \text{ Hz}$, $4J = 1.47 \text{ Hz}$) 3.85(s, 4H, H7) 2.65(c, 4H, H8, $^3J = 7.34 \text{ Hz}$) 1.10(t, 6H, H9, $^3J = 7.34 \text{ Hz}$)	155.1(C1) 130.6(C2/C3) 128.5(C5) 123.5(C4) 117.9(C6) 48.8(C7) 43.4(C8) 15.2(C9)	 <p>3 D = O 4 D = S</p>
fac-3a	9.04(s, a, 2H, NH) 7.62(d, 2H, H3, $^3J = 7.22 \text{ Hz}$) 7.33(dd, 2H, H5, $^3J = 7.95$, 7.95 Hz) 7.24 ^[b] (dd, 2H, H4, $^3J = 7.95$, 7.22 Hz) 6.77(d, 2H, H6, $^3J = 7.95 \text{ Hz}$) 4.61(d, 2H, H7B, $2J = 13.0 \text{ Hz}$) 3.87(d, 2H, H7A, $2J = 13.0 \text{ Hz}$) 3.03 ^[d] (H8) 1.33(t, 6H, H9, $J = 7.22 \text{ Hz}$)	155.3(C1) 132.5(C3) 130.2(C5) 126.7(C2) 125.7(C4) 120.4(C6) 46.5(C7) 42.0(C8) 12.5(C9)	 <p>3a (fac y mer) D = O mer-4a D = S</p>
mer-3a	9.30(s, a, 2H, NH) 7.70(d, 2H, H3, $^3J = 7.95 \text{ Hz}$) 7.41(dd, 2H, H5, $^3J = 7.95$, 9.95 Hz) 7.24(dd, 2H, H4, $^3J = 7.95$, 7.95 Hz) 6.86(d, 2H, H6, $^3J = 7.95$) 4.21(s, 4H, H7) 3.03(c, 4H, H8, $^3J = 7.22 \text{ Hz}$) 1.26(t, 6H, H9, $^3J = 7.22 \text{ Hz}$)	154.9(C1) 132.4(C3) 130.9(C5) 123.9(C4) 123.2(C2) 118.1(C6) 44.2(C7) 42.2(C8) 10.9(C9)	
4^[c]	7.40(dd, 2H, H3, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$, $^4J = 1.56 \text{ Hz}$) 7.24(ddd, 2H, H4, $^3J = 7.82$, 7.43 Hz , $^4J = 1.56 \text{ Hz}$) 7.15(ddd, 2H, H5, $^3J = 7.82$, 7.43 Hz , $^4J = 1.56 \text{ Hz}$) 7.10(dd, 2H, H6, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$, $^4J = 1.56 \text{ Hz}$) 3.90(s, 4H, H7) 2.64(c, 4H, H8, $^3J = 7.04 \text{ Hz}$) 1.08(t, 6H, H9, $^3J = 7.04 \text{ Hz}$)	140.8(C1) 134.4(C2) 132.1(C6) 129.8(C3) 128.0(C5) 127.5(C4) 52.1(C7) 43.7(C8) 15.4(C9)	

	$\delta(\text{ppm})$		NUMERACIÓN
	^1H	^{13}C	
mer-4a	9.40(s, a, 2H, NH)	134.3(C1)	
	7.78(dd, 2H, H3, $^3J = 7.34 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$)	132.9(C2)	
	7.45(ddd, 2H, H4, $^3J = 7.34$, 7.34 Hz , $^4J = 1.47 \text{ Hz}$)	132.2(C6)	
		131.2(C3)	
	7.40(ddd, 2H, H5, $^3J = 7.34$, 7.34 , $^4J = 1.47 \text{ Hz}$)	130.3(C5)	
		128.3(C4)	
	7.13(dd, 2H, H6, $^3J = 7.34$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$)	47.1(C7)	
	4.28(s, 4H, H7)	42.3(C8)	
	3.04(c, 4H, H8, $^3J = 7.34 \text{ Hz}$)	11.0(C9)	
	1.27(t, 6H, H9, $3J = 7.34 \text{ Hz}$)		
4b	9.26(s, a, 1H, NH)	142.3(C7)	
	7.75(dd, 1H, H3, $^3J = 7.34 \text{ Hz}$, 1.47 Hz)	134.5(C1)	
	7.67-7.61(m, 2H, H4/H5)	133.7(C8)	
	7.56(dd, 1H, H9, $^3J = 7.82$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$)	132.7(C2)	
	7.34(ddd, 1H, H10, $^3J = 7.82$, 7.34 Hz , $^4J = 1.47 \text{ Hz}$)	132.2 ^[d] (C12)	
	7.22(ddd, 1H, H11, $3J = 7.82$, 7.34 Hz , $4J = 1.47 \text{ Hz}$)	131.7(C6)	
		131.0(C3)	
	7.20(dd, 1H, H6, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$, $4J = 1.47 \text{ Hz}$)	130.8(C9)	
	6.97(dd, 1H, H12, $^3J = 7.82 \text{ Hz}$, $^4J = 1.47 \text{ Hz}$)	130.2(C5)	
	4.59(s, 2H, H14)	129.7(C11)	
	4.23(s, 2H, H13)	128.0(C4)	
	3.04 ^[d] (m 2H, H15/H17)	127.7(C10)	
	1.24 ^[d] (m, 3H, H16/ H18)	48.5(C14)	
		47.1 ^[d] (C13)	
		42.3 ^[d] (C15)	
	42.3 ^[d] (C17)		
	12.8(C18)		
	11.0(C16)		



^[a]Traslapada con H6

^[b]Traslapada con señal de DMSO residual

^[c]Datos obtenidos en soluciones de CDCl_3 .

^[d]Señal traslapada con la del componente mayoritario.

4.3.5.2 Espectroscopía de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1–4**, **1e**, **2r**, **2s**, **3a** (*fac* y *mer*), *mer-4a* y **4b**

Los compuestos **1–4**, **1e**, **2r**, **2s**, **3a** (*fac* y *mer*), *mer-4a* y **4b** fueron caracterizados en solución mediante $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ utilizando DMSO-*d*6 como disolvente, excepto para **3** y **4** los cuales fueron caracterizados en CDCl_3 . A excepción de *fac-3a* y **4b**, la asignación de las señales observadas se corroboró mediante espectroscopía bidimensional heteronuclear HSQC y HMBC. En la tabla 4.3.3 se enlistan los datos de desplazamiento químico de las señales observadas en cada caso, así como la asignación de las mismas.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1** y **1e** mostraron seis señales aromáticas para un sistema en el cual los grupos fenilo son química y magnéticamente equivalentes. Del análisis de las señales observadas en **1e**, se encuentra que éstas han sido desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto al ligante **1**, excepto la correspondiente a C1. Lo anterior, indica que el compuesto **1e** contiene al ligante unido al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno. Así también, se observaron señales adicionales en 167.8, 38.0 y 31.2 ppm que corresponden a los átomos de carbono de dmf coordinada al centro metálico, desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto a las señales de DMF libre ($\delta = 162.2, 35.9$ y 30.8 ppm). Lo anterior permite sugerir que, en solución, una molécula de DMF completa la esfera de coordinación de Rh^{III} . Es necesario mencionar que **1e** en solución de DMSO se transforma después de varias horas a un complejo en donde una molécula del disolvente utilizado (DMSO-*d*6) ha desplazado a la molécula de DMF coordinada al centro metálico, lo cual fue evidenciado por $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2** se observaron seis señales en la región aromática de carbonos que corresponden a los anillos aromáticos química y magnéticamente equivalentes. Por otra parte, en los espectros de los complejos **2r** y **2s**, figura 4.3.5, fueron observadas cinco y seis señales, respectivamente. Con excepción de las señales correspondientes a C2 y C6, las demás señales de los carbonos C1, C3-C5 se observaron desplazadas hacia frecuencias menores con respecto a **2**. El número de señales observadas en estos complejos sugiere que el ligante se encuentra unido al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno. Además, la diferencia de desplazamientos químicos ($\Delta\delta$) del átomo de carbono C1 fue de 29.3 y 31.7 ppm

para **2r** y **2s**, respectivamente, permite sugerir que en ambos casos el átomo de azufre se encuentra coordinado al centro metálico, por lo que se establece que en solución **2** se comporta como un ligante *N,S,N*-tridentado en la coordinación con Rh^{III} e Ir^{III}.

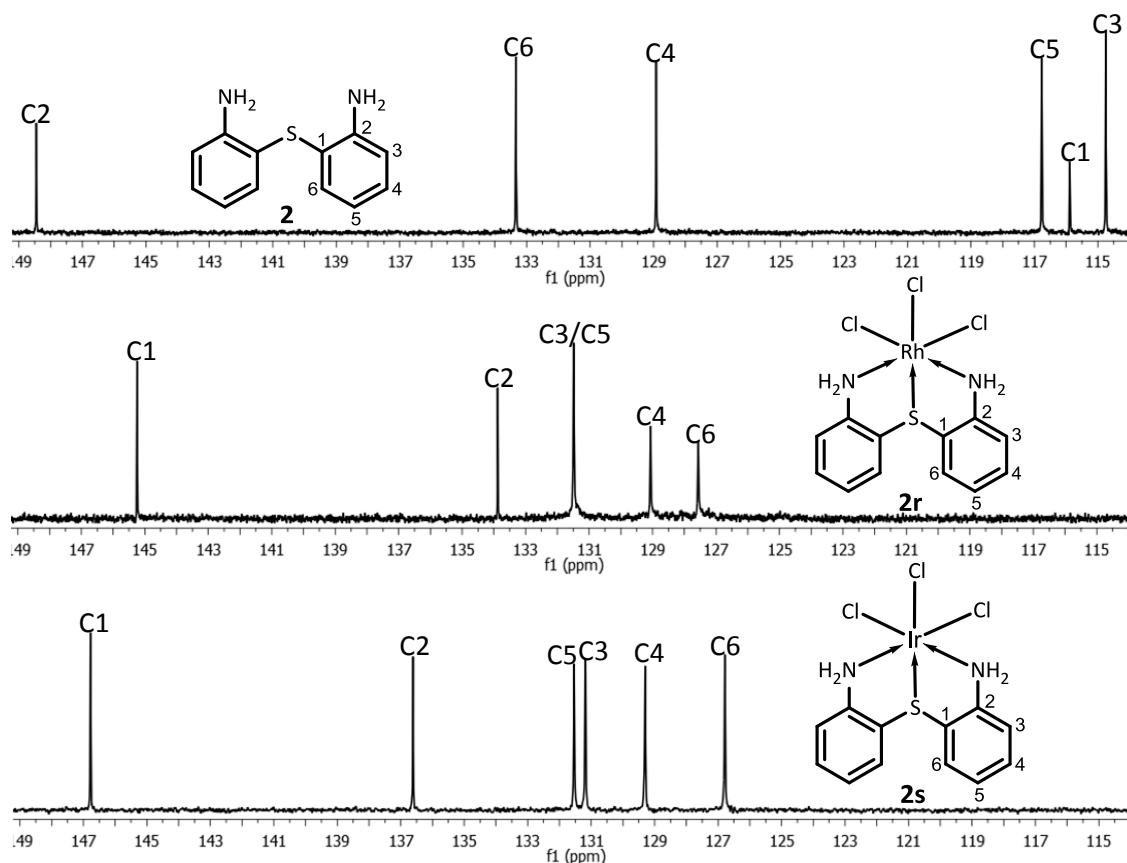


Figura 4.3.5. Región aromática de los espectros de ¹³C{¹H} de **2**, **2r** y **2s** en solución de DMSO-*d*₆ a t a.

Los espectros de RMN de ¹³C{¹H} de **3** y **4** presentaron seis señales en la región de carbonos aromáticos y tres señales en la zona de alifáticos (para C7 y el fragmento etilo), correspondientes a sistemas en los que los anillos aromáticos y sus sustituyentes son química y magnéticamente equivalentes en solución.

En el espectro de ¹³C{¹H} de la mezcla de isómeros de **3a** (*fac* y *mer*) figura 4.3.6, se observaron seis señales de los anillos aromáticos para cada isómero. El número de señales observadas para los isómeros *fac*-**3a** y *mer*-**3a** indica la equivalencia magnética de los anillos aromáticos. Para los dos isómeros, los carbonos C1 y C3-C6

se observaron ligeramente desplazados hacia frecuencias mayores respecto al ligante libre **3**, sin embargo, las señales asignadas a los carbonos C2 y C7-C9 fueron observadas desplazadas hacia frecuencias menores respecto **3**. Tanto el número de señales observadas para cada isómero como la diferencia en los desplazamientos químicos con respecto a **3**, permite reafirmar la propuesta de que en los productos principales son los isómeros *fac-3a* y *mer-3a* en los cuales el ligante permanece unido en solución en un modo *N,O,N*-tridentado.

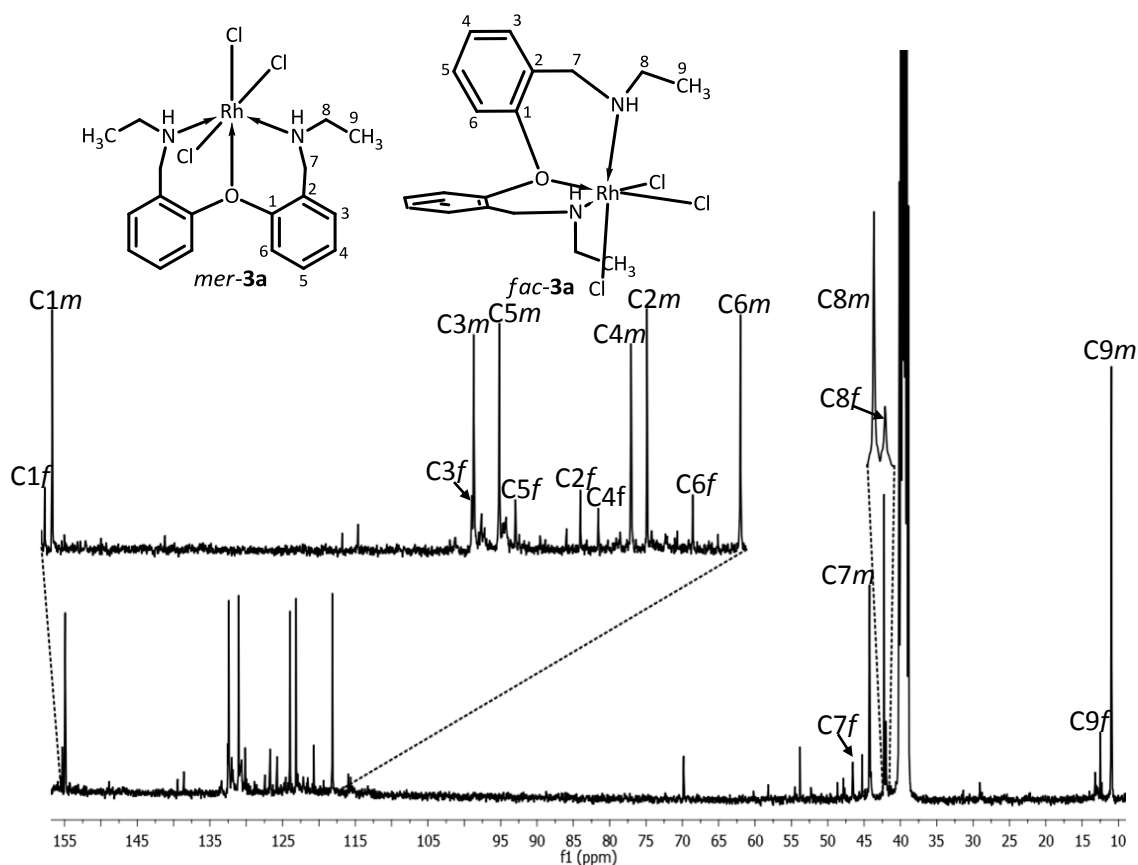


Figura 4.3.6. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de isómeros *fac* y *mer* de **3a** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a t a. Las letras adicionales a la etiqueta indican el isómero al cual pertenecen las señales según sea facial (*f*) o meridional (*m*).

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de *mer-4a* y **4b**, figura 4.3.7, se observaron dos juegos de señales diferentes con desplazamientos químicos diferentes al ligante libre (**4**). Para *mer-4a* (compuesto mayoritario) fueron observadas seis señales de carbonos aromáticos que muestran a los grupos fenilo como magnética y químicamente equivalentes. Con excepción de los C6 y C2, las señales de carbono

se desplazaron hacia frecuencias mayores con respecto a **4**, mientras que los carbonos alifáticos C7-C9 se observaron desplazados hacia frecuencias menores con respecto a **4**.

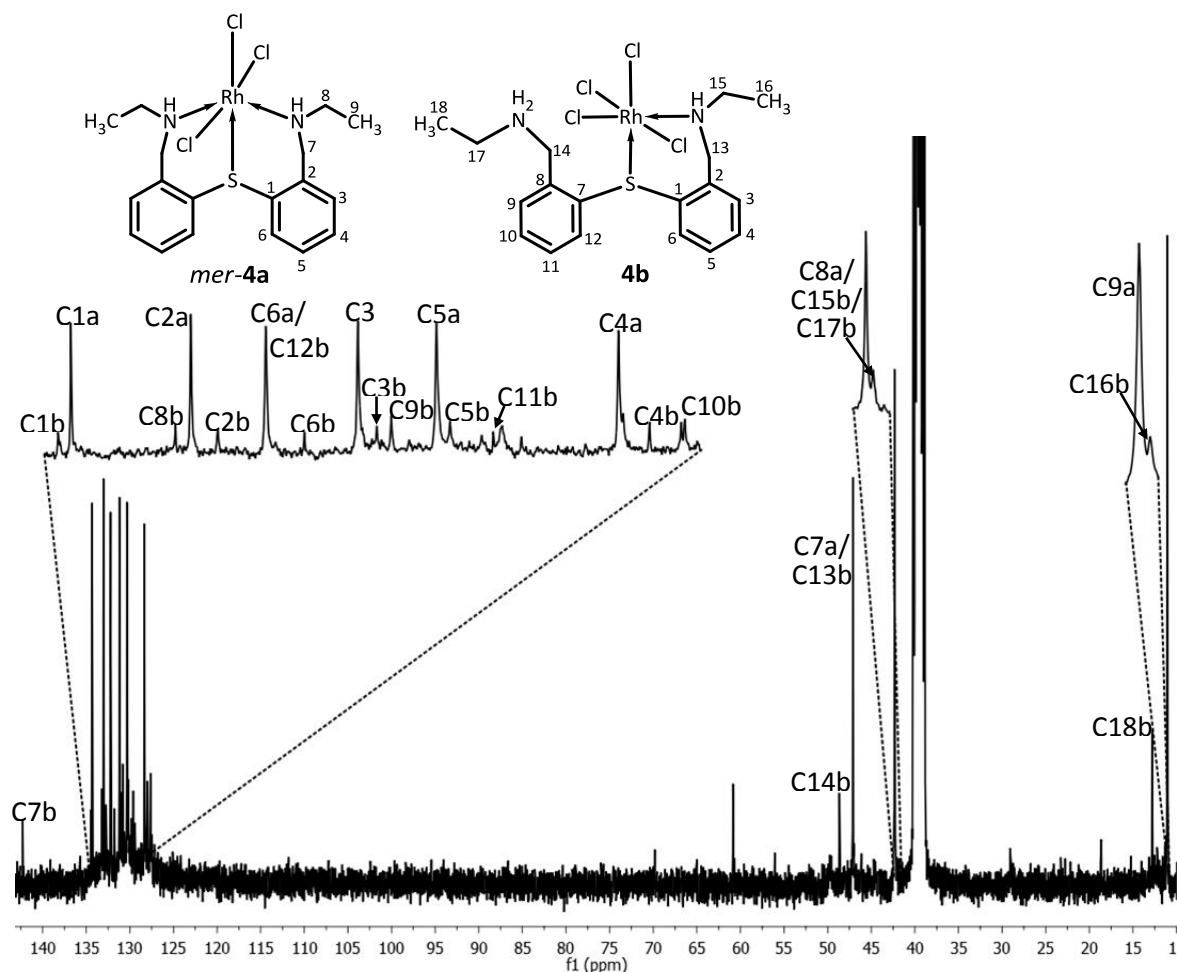


Figura 4.3.7. Espectro de RMN de ^{13}C de la mezcla *mer-4a* y **4b** en solución de DMSO-*d*6 a t a. Las letras a y b indican a que compuesto pertenece la señal.

Para la especie minoritaria de la mezcla **4b** se observaron diez señales en la zona de carbonos aromáticos que se atribuyen a un compuesto en la que los anillos aromáticos no son magnéticamente equivalentes. Por lo anterior, se propone que en **4b** un átomo de nitrógeno y el átomo de azufre se encuentran coordinados al centro metálico. Las señales de los carbonos C12, C14 y C15 no fueron observadas, probablemente debido al traslape con las señales del compuesto mayoritario *mer-4a*. Es preciso mencionar que la asignación de las señales para este compuesto se realizó por comparación con *mer-4a* y **4**.

4.3.6 Difracción de rayos X de monocristal de **3**, **4**, **1e**, **2r**, **2s**, *mer-3a*, *mer-4a* y **4b**

La estructura de los compuestos **1e**, **2r**, **2s**, *mer-3a*, *mer-4a* y **4b** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. Para el caso de los compuestos **3** y **4** fue posible obtener cristales adecuados para su análisis sólo después de formar sus clorhidratos y es de estos de los cuales se determinó su estructura. Con fines prácticos los clorhidratos de **3** y **4** fueron etiquetados como **3**[HCl] y **4**[HCl] respectivamente. En la tabla 4.3.8 se incluyen los datos de solución y cristalográficos de los compuestos mencionados.

4.3.6.1 Estructura molecular de **1e**

El compuesto **1e** se obtuvo como cristales de color ámbar por evaporación lenta de una solución saturada de **1d** en DMF. Los cristales obtenidos fueron adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal por lo que fue posible determinar su estructura molecular, figura 4.3.8. El compuesto **1e** cristalizó en un sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/n$.

La estructura molecular de **1e** contiene al ligante unido mediante ambos átomos de nitrógeno en posición *cis* actuando como *N,N*-bidentado formando un anillo quelato de ocho miembros en una conformación de tipo bote-silla, figura 4.3.9. En este complejo las posiciones relativas del átomo de oxígeno de **1** y el ión metálico en el anillo quelato son 1,5 y éstas son antiperiplanares si se toma como referencia un plano que contenga a N1, N2, C2 y C8. La coordinación de los átomos de nitrógeno del ligante provoca una flexión del mismo, quedando los planos 1 (que contiene a C1-C6) y 2 (que contiene a C7-C12) en un ángulo de 65.38°. Las distancias N-Rh son similares a las reportadas para compuestos de coordinación que contienen este tipo de enlaces.^{4,93,96} En la tabla 4.3.4 se incluyen los datos seleccionados de distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros entre los planos 1 y 2 definidos para **1e**.

⁹⁶ S. Ogo, H. Nishida, H. Hayashi, Y Murata, S. Fukuzumi, *Organometallics*, (2005), **24**, 4816.

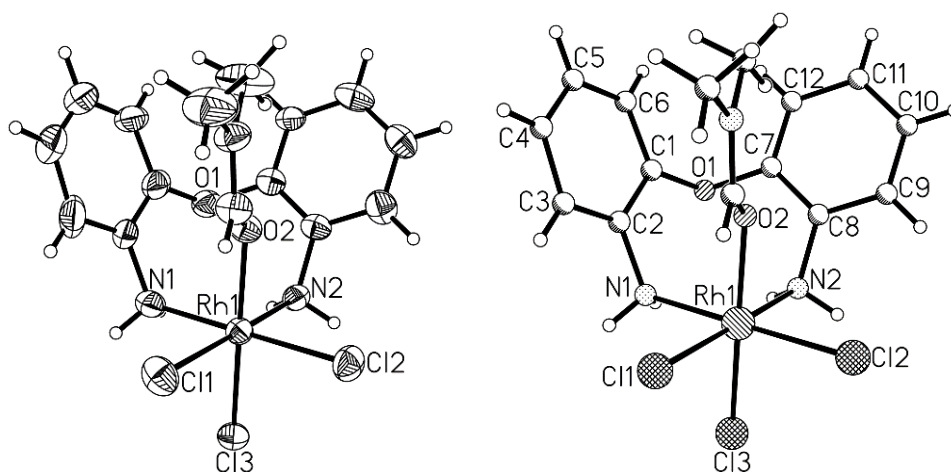


Figura4.3.8. Estructura molecular de **1e** en dos representaciones; Representación ORTEP al 50% de probabilidad y de esferas.

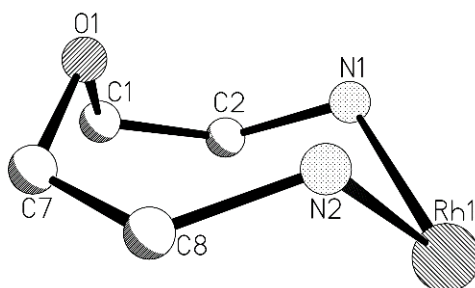


Figura 4.3.9. Conformación bote-silla del anillo quelato en **1d**.

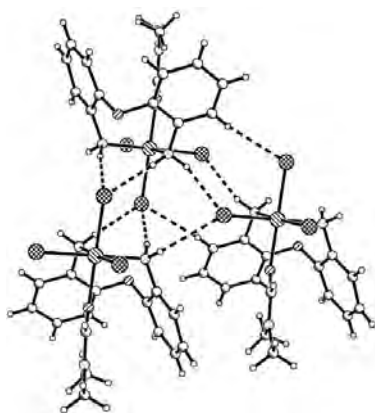
La geometría local entorno al átomo de rodio es octaédrica distorsionada. Tres átomos de cloro ocupan una cara del octaedro mientras que las otras tres posiciones de coordinación son ocupadas por los átomos del nitrógeno de **1** y una molécula de dmf coordinada al centro metálico a través del átomo de oxígeno.

Tabla 4.3.4. Datos selectos de distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) encontrados en la estructura de **1e**.

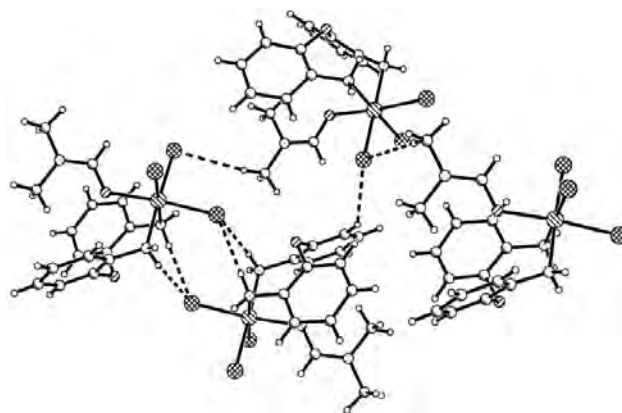
1e	
Rh1-N1	2.067(6)
Rh1-N2	2.074(6)
Rh1-Cl1	2.350(2)
Rh-Cl2	2.3535(19)
Rh-Cl3	2.3106(18)
Rh-O2	2.055(5)
N1-Rh1-N2	90.2(2)
Ángulo entre planos 1 y 2	65.38

4.3.6.2 Estructura cristalina de **1e**

Para el compuesto **1e** se tiene una estructura cristalina de carácter bidimensional; en el eje *a* se observó una asociación de tres moléculas que interactúan mutuamente (figura 4.3.10) a través de puentes de hidrógeno del tipo NH...Cl, observándose para cada molécula las interacciones de un átomo de hidrógeno de ambos grupos NH con el átomo de Cl3 de una molécula cercana a 2.525 Å y 2.469 Å. El mismo átomo de Cl3 presenta interacción con una tercera molécula a través de H9 a 2.741 Å; esta tercera molécula presenta interacciones con las dos primeras a través de Cl2 con el segundo átomo de hidrógeno del grupo NH de cada una de ellas, a distancias de 2.580 Å y 2.878 Å.



a) Interacciones NH...Cl y CH...Cl en el eje *a*



b) Interacciones NH...Cl y CH...Cl en el eje *b*

Figura 4.3.10. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **1e**.

En el eje *b* se observaron las interacciones adicionales CH...Cl que unen a los arreglos descritos en el eje *a*. Así, una molécula que intreracciona mediante Cl1 con H12 a 2.834 Å y un átomo de hidrógeno de CH₃(dmf) a 2.935 Å de moléculas pertenecientes a arreglos vecinos hace de puente entre ellos permitiendo de esta manera el crecimiento de la red en la dirección *b*.

4.3.6.3 Estructura molecular de **2r** y **2s**

Los compuestos **2r** y **2s** produjeron cristales verdes y anaranjados, respectivamente, por evaporación lenta de soluciones de los crudos de reacción en DMF. En ambos casos, fue posible determinar la estructura molecular de los complejos mediante difracción de rayos X de monocristal, figura 4.3.11. Los dos complejos cristalizan en sistemas triclinicos en el grupo espacial *P*-1.

En los dos complejos la estructura molecular contiene a **2** unido al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno y el átomo de azufre, esto es, actuando como *N,S,N*-tridentado. La geometría entorno al átomo de rodio es octaédrica distorsionada de la cual el ligante ocupa una cara triangular y tres ligantes cloro la otra, por lo que es posible decir que, en ambos casos, el isómero predominante en estado sólido es el facial (*fac*).

En la tabla 4.3.5 se incluyen algunos datos selectos de distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros entre los planos 1 (que contiene a los átomos C1-C6) y 2 (que contiene a los átomos C7-C12) encontrados para **2r** y **2s**. Las distancias N-M y S-M (M = Ir, Rh) son similares a las encontradas en compuestos de coordinación que contienen este tipo de enlaces.^{4,88,93,96,97} La coordinación provoca que el ligante adquiera una conformación angular entre los anillos aromáticos, observándose un ángulo de 79.02° para **2r** y 79.03° para **2s**, entre los planos 1 y 2.

⁹⁷ D. N. Chirdon, W. J. Transue, H. N. Kagalwala, A. Kaur, A. B. Maurer, T. Pintauer, S. Bernhard, *Inorg. Chem.*, (2014), **53**, 1487.

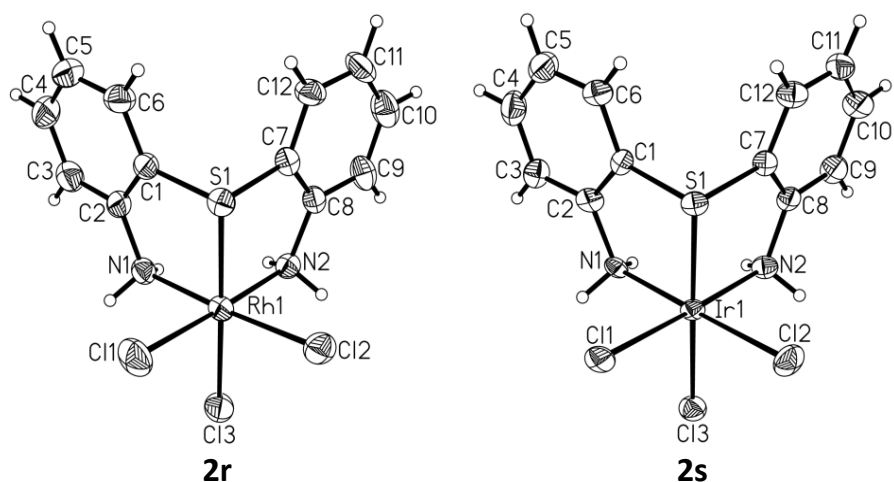


Figura 4.3.11. Estructura molecular de los compuestos **2r** y **2s**. Representación ORTEP al 50% de probabilidad. Por claridad, se omitieron las moléculas de disolvente.

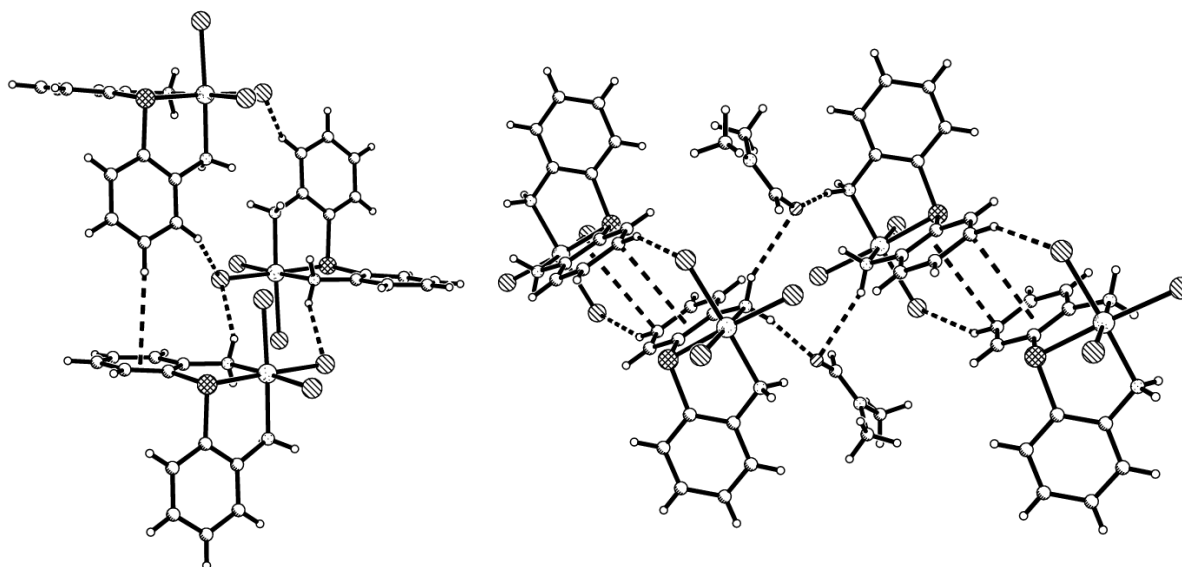
En los compuestos **2r** y **2s** la distancia M-Cl3 *trans* al átomo de azufre es mayor [2.3556(10) y 2.3759(19) Å] que las distancias M-Cl(1) y M-Cl(2), lo que sugiere una coordinación fuerte del átomo de azufre al centro metálico. Lo anterior se confirma con los datos obtenidos en solución para **2r** y **2s** en donde se observa que a temperatura ambiente, el átomo de azufre permanece coordinado al centro metálico en presencia de disolventes coordinantes como DMSO o DMF.

Tabla 4.3.5. Datos seleccionados de distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) en **2r** y **2s**.

	2r (M = Rh)	2s (M = Ir)
M-N1	2.071(3)	2.084(6)
M-N2	2.066(2)	2.094(6)
M-Cl1	2.3438(9)	2.3630(19)
M-Cl2	2.3424(9)	2.359(2)
M-Cl3	2.3556(10)	2.3759(19)
M-S1	2.2440(10)	2.2464(19)
N1-M-N2	92.09(10)	92.7(3)
Ángulo entre planos 1 y 2	79.02	79.03

4.3.6.4 Estructura cristalina de **2r**

La estructura cristalina del compuesto **2r** presenta un carácter bidimensional. En la dirección del eje *a* se observó el apilamiento de moléculas mostrando en la figura 4.3.12a. En esta dirección, las moléculas de **2r** presentan interacciones del tipo CH...Cl de 2.680 Å entre el átomo de hidrógeno (H9) del anillo aromático de una molécula con un átomo de cloro (Cl3) de una molécula cercana y entre el Cl3 de la primera molécula y H3 de la segunda. Además, se observaron dos interacciones del tipo NH...Cl con una tercera molécula a través de un hidrógeno N1 con un átomo de Cl3 de 2.542 Å. También se encontró una interacción del tipo CH... π entre el anillo aromático de una molécula comprendido por C7-C12 con el H4 del anillo comprendido por C1-C6 de una molécula cercana cuyos planos se encuentran a 79.02° entre ellos. Los anillos que participan en esta interacción presentan distancias de 3.037 Å entre H4 y el centroide del segundo anillo y de 5.248 Å entre centroides, la cual es ligeramente mayor a la generalmente aceptada como media (5 Å) en este tipo de interacciones.⁵⁴



a) Interacciones CH...Cl, NH...Cl y CH... π en el eje *a*

b) Interacciones CH...Cl, CH...O(DMF) y π ... π en el eje *c*.

Figura 4.3.12. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **2r**.

La estructura cristalina del compuesto **2r** crece a lo largo del eje *c* mediante un arreglo consistente de dos moléculas del compuesto que presentan interacciones mutuas del tipo CH...Cl entre el átomo de hidrógeno H11 de una molécula y el Cl2 de la otra a 2.829 Å, figura 4.3.12b. Dicho par de moléculas se encuentran dispuestas de manera que los anillos C7-C12 presentan una interacción del tipo $\pi\cdots\pi$ desplazada por 22.07°, encontrándose una distancia entre los centroides de 3.674 y de 3.408 Å entre el centroide de un anillo y el átomo C11 del otro. El arreglo antes descrito se repite en la dirección *c* manteniéndose unidos a través de interacciones NH...O(DMF) entre cada uno de los átomos de hidrógeno de N2 con el átomo de oxígeno de una molécula de *N,N*-dimetilformamida, las cuales actúan como puente entre ambos bloques, figura 4.3.12b.

4.3.6.5 Estructura cristalina de **2s**

La estructura cristalina del compuesto **2s** se extiende en dirección del eje *a* mediante el arreglo que se muestra en la figura 4.3.13a en el cual dos moléculas establecen una interacción S...S a 3.509 Å y dos interacciones CH...Cl entre H6 de una molécula y Cl2 de la otra a 2.913 Å. Este arreglo se expande a lo largo de *a* estableciendo interacciones de atracción $\pi\cdots\pi$ desplazadas y CH... π entre los anillos aromáticos del ligante. La interacción $\pi\cdots\pi$ observada presenta una distancia entre las centroides de los anillos aromáticos involucrados de 3.632 y de 3.384 Å entre C5 y el centroide del anillo aromático con el que interacciona. La interacción CH... π encontrada se forma entre el átomo H5 de una molécula y el anillo aromático comprendido por C1-C6 de una molécula vecina, a una distancia de 2.965 Å entre H5 y el centroide del anillo C1-C6, además de una distancia de 5.198 Å entre los centroides de los anillos aromáticos implicados y un ángulo de 79.03° entre los planos de dichos anillos.

El arreglo de moléculas observado en la dirección *a* se expande en el plano *ac* mediante interacciones NH...Cl a 2.521 Å entre un átomo de hidrógeno de N2 y el átomo de Cl3 de una molécula cercana, figura 4.3.13c.

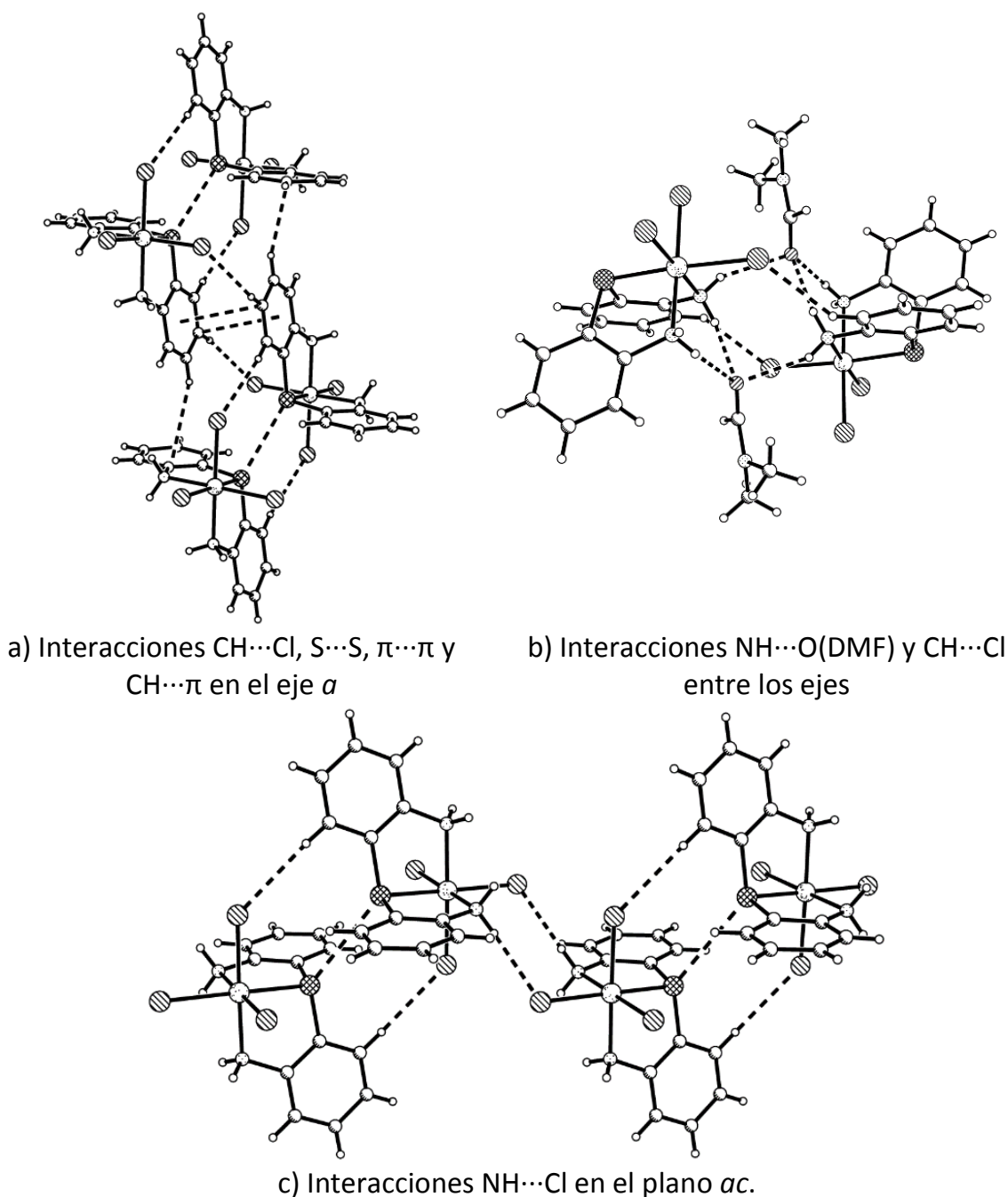


Figura 4.3.13. Interacciones encontradas en la estructura cristalina de **2s**.

Entre los ejes se observaron tres interacciones del tipo $\text{NH}\cdots\text{O}(\text{DMF})$ por molécula de complejo que mantienen el arreglo mostrado en la figura 4.3.13b. Como se observa, cada átomo de hidrógeno de N1 interacciona a 1.980 y 2.380 Å con el átomo de oxígeno de dos moléculas de DMF, las cuales a su vez interaccionan con un átomo de hidrógeno de N2 de la segunda molécula a 2.128 Å.

4.3.6.6 Estructura molecular de **3**[HCl] y **4**[HCl]

Los ligandos **3** y **4** forman cristales después de varias semanas a partir de los aceites inicialmente recuperados, sin embargo dichos cristales no son adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. Debido a lo anterior, se indujo la formación de los clorhidratos **3**[HCl] y **4**[HCl] mediante la adición de unas gotas de ácido clorhídrico concentrado a soluciones de los compuestos **3** y **4** en acetonitrilo. De la evaporación lenta de dichas soluciones se obtuvieron cristales de color amarillo pálido los cuales fueron susceptibles de ser analizados mediante difracción de rayos X de monocristal con lo que, se determinó la estructura molecular de los ligandos **3** y **4** en forma de sus dobles clorhidratos, figura 4.3.14.

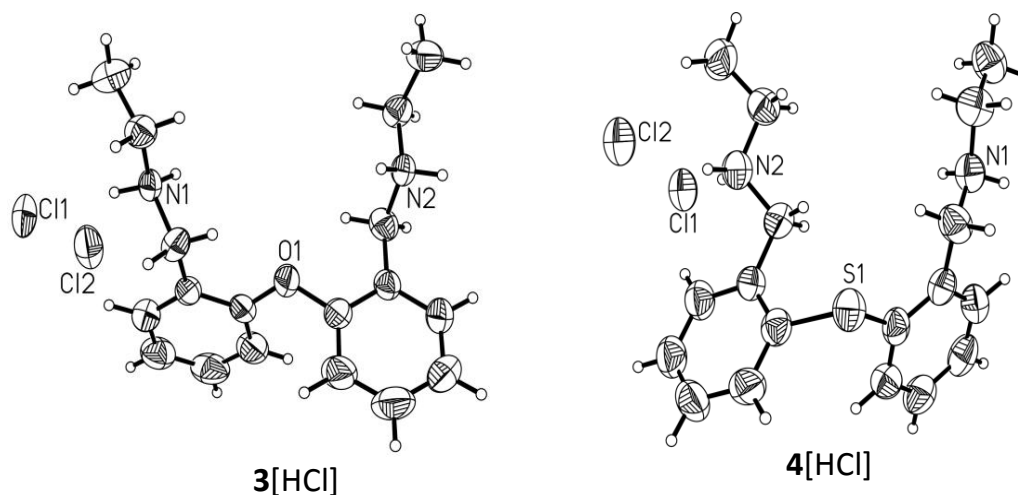


Figura 4.3.14. Estructura molecular de **3**[HCl] y **4**[HCl]. Representación ORTEP al 50% de probabilidad. Para **3**[HCl] se omitió por claridad una molécula de agua.

La estructura determinada de **3**[HCl] y **4**[HCl] confirma la conectividad esperada para los compuestos **3** y **4** de acuerdo a los datos en solución. Ambos anillos aromáticos de los fragmentos difeniléter y difeniltioéter se encuentran *orto*-sustituidos por fragmentos CH₂NH₂Et y dado que se encuentran dos iones cloruro por molécula de **3** o **4** se puede esperar que ambos grupos NH de encuentren protonados. En ambos casos, se observó una disposición angular de los fragmentos (C₆H₄)CH₂NH₂Et para los cuales se encontraron ángulos diedros, entre los planos que contienen a los anillos aromáticos, de 78.97° en **3**[HCl] y 89.77° en **4**[HCl].

4.3.6.8 Estructura cristalina de **3**[HCl]

En el plano *ab*, figura 4.3.15a, de la estructura cristalina de **3**[HCl] se observaron dos tipos de interacciones principales; del tipo CH...Cl y NH...Cl entre el catión, consistente en la molécula de **3** doblemente protonada, y dos aniones cloruro. El anión Cl1⁻ presenta dos interacciones con un átomo de hidrógeno de N1 de dos cationes vecinos a él, a 2.239 Å y 2.249 Å. También presenta una interacción con H3 de un fragmento catiónico de los mencionados y con un átomo de hidrógeno de C17 de un tercer fragmento.

El anión Cl2⁻ presenta dos interacciones con hidrógenos de N2 de cationes diferentes a 2.236 Å y 2.244 Å y dos interacciones CH...Cl con un átomo de hidrógeno de C13 y uno de C15 a 2.942 Å y 2.939 Å, respectivamente.

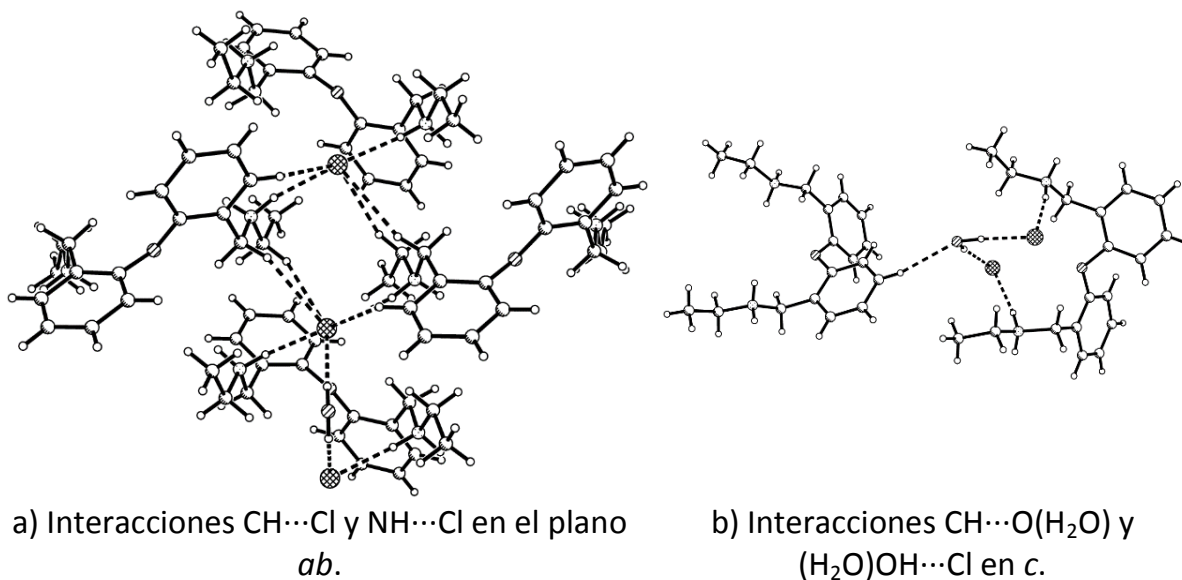


Figura 4.3.15. interacciones encontradas en la estructura cristalina de **3**[HCl].

El arreglo descrito para el plano *ab* se extiende a lo largo del eje *c* mediante una interacción del tipo CH...O(H₂O) entre H5 y el átomo de oxígeno de una molécula de agua a 2.598 Å, y dos interacciones (H₂O)OH...Cl entre cada uno de los átomos de hidrógeno de la molécula de agua y los iones cloruro Cl1⁻ y Cl2⁻ a 2.152 Å y 2.429 Å respectivamente, figura 4.3.15b.

4.3.6.9 Estructura cristalina de 4[HCl]

La estructura cristalina de 4[HCl] presentó un carácter bidimensional, observándose un crecimiento en el plano *ab* mediante las interacciones que se muestran en la figura 4.3.16. El anión Cl1⁻ participa en dos interacciones del tipo NH...Cl con un hidrógeno de N1 y con otro de N2 de dos fragmentos catiónicos distintos a 2.330 y 2.271 Å respectivamente; con estos dos fragmentos también se establecen dos interacciones CH...Cl con H3 y H9 a 2.795 Å y 2.898 Å. Mientras que con un tercer catión se observa la interacción CH...Cl con un hidrógeno de C17 a una distancia de 2.939 Å.

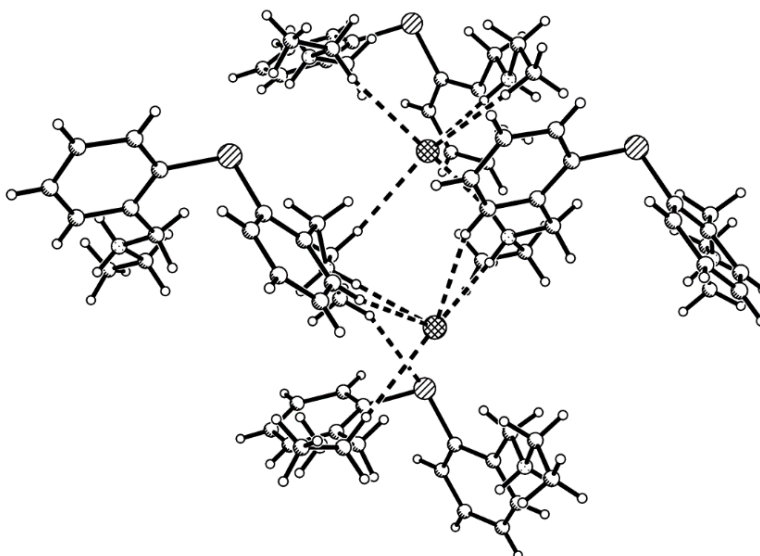


Figura 4.3.16. Interacciones CH...Cl, NH...Cl y CH...S observadas en el plano *ab* de la estructura cristalina de 4[HCl].

El anión Cl2⁻ presenta dos interacciones NH...Cl con un hidrógeno de N1 y uno de N2 de fragmentos catiónicos distintos a 2.257 Å y 2.323 Å, respectivamente. El primero de estos fragmentos también participa en dos interacciones CH...Cl con un hidrógeno de C16 y uno de C17 a 2.880 Å y 2.802 Å. Asimismo, establece una interacción de tipo CH...Cl con un hidrógeno de C15 de un tercer fragmento catiónico a 2.863 Å.

Un tercer tipo de interacción observada en 4[HCl] es la que se presenta entre un átomo de hidrógeno de C16 de un fragmento catiónico y el átomo de azufre de un segundo fragmento a 2.936 Å.

4.3.6.10 Estructura molecular de *mer-3a* y *mer-4a*

La evaporación lenta de una solución saturada de la mezcla de **3a** *fac-mer* en metanol dio lugar a la formación de cristales rojos adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal, por lo que se determinó la estructura molecular del compuesto *fac-3a* mostrada en la figura 4.3.17. En esta figura se muestra además la estructura molecular de *mer-4a* que se obtuvo como cristales amarillos mediante evaporación lenta de una mezcla saturada de tolueno-acetonitrilo (1:1) del crudo de reacción. El compuesto *mer-3a* cristalizó en un sistema ortorrómbico en el grupo espacial *Pbcn* mientras que el complejo *mer-4a* cristalizó en un sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial *P2₁/n*. Cabe mencionar que en el caso de *mer-3a* sólo fue necesario resolver la mitad de la molécula ya que la otra mitad se genera por simetría al aplicar el eje de orden dos que pasa a través de O1, Rh1 y Cl1.

La estructura molecular de *mer-3a* y *mer-4a* muestra a **3** y **4** unidos al centro metálico mediante ambos átomos de nitrógeno y el átomo donador *D* (*D* = O en *mer-3a* y *D* = S en *mer-4a*), actuando como *N,O,N*- y *N,S,N*-tridentados, respectivamente. Tanto en *mer-3a* como en *mer-4a* la geometría entorno al átomo de rodio es octaédrica distorsionada en donde **3** y **4** ocupan posiciones meridionales, viéndose completada la esfera de coordinación de Rh^{III} por tres ligantes cloro que ocupan las posiciones ecuatoriales. En estado sólido, el isómero *mer* es el predominante en ambos casos, lo cual es acorde con lo observado en solución mediante RMN.

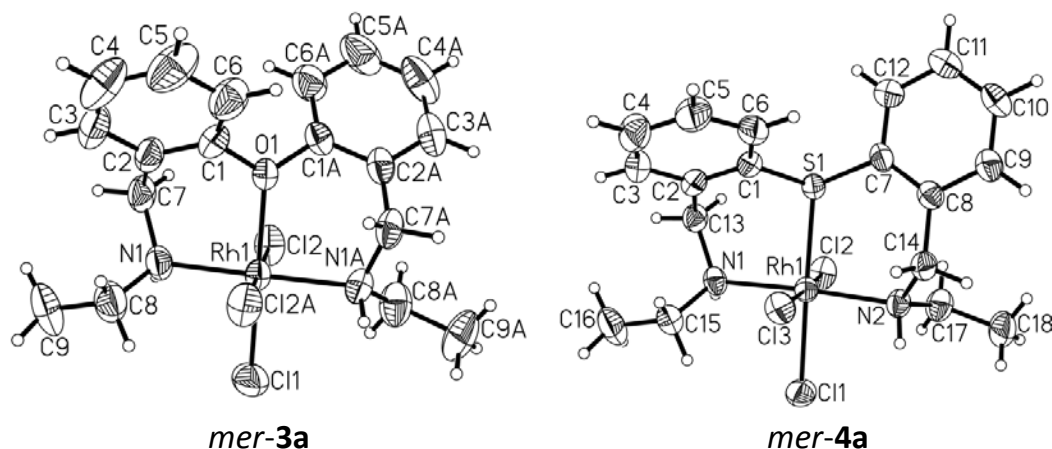


Figura 4.3.17. Estructura molecular de *mer-3a* y *mer-4a*. Representación ORTEP al 50% de probabilidad.

En la tabla 4.3.6 se incluyen algunos datos seleccionados de distancias, ángulos de enlace y ángulos diedros entre los planos 1 (que contiene a los átomos C1-C6) y 2 (que contiene a C1A-C6A o C7-C12) para *mer-3a* y *mer-4a*. Las distancias Rh-N, Rh-D ($D = O, S$) y Rh-Cl son similares a las reportadas para compuestos que contienen enlaces del mismo tipo.^{4,88,93,96}

Cabe destacar que en *mer-3a* la distancia Rh1-Cl1 es más corta que la distancia Rh1-Cl2 (y por tanto que Rh1-Cl2A), mientras que en *mer-4a* la distancia Rh1-Cl1 es más larga que Rh1-Cl1 en *mer-3a* y que Rh1-Cl2 y Rh1-Cl3 en *mer-4a*, lo cual puede ser interpretado como una consecuencia de la mayor influencia *trans* por parte de azufre en comparación con el átomo donador de oxígeno.

Tabla 4.3.6. Datos seleccionados de distancias (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) para *mer-3a* y *mer-4a*.

	<i>mer-3a</i> ($D = O$)	<i>mer-4a</i> ($D = S$)
Rh1-N1	2.097(2)	2.130(4)
Rh1-N2	-	2.109(4)
Rh1-Cl1	2.2814(12)	2.3579(12)
Rh1-Cl2	2.3384(7)	2.3525(12)
Rh1-Cl3	-	2.3407(12)
Rh1-D	2.124(3)	2.2865(11)
N1-Rh1-N1A	179.32(14)	-
N1-Rh1-N2	-	176.60(16)
C1A-O1-C1	119.6(3)	-
C1-O1-Rh1	120.20(16)	-
Rh1-O1-C1A	120.20(16)	-
C7-S1-C1	-	106.7(2)
C1-S1-Rh1	-	103.04(16)
Rh1-S1-C7	-	114.96(17)
Ángulo entre planos 1 y 2	85.26	69.96

La suma de los ángulos entorno al átomo de oxígeno en *3a mer* fue de 360°, lo cual indica que los átomos directamente unidos a oxígeno se encuentran en un mismo plano. Esto ha sido interpretado para compuestos de itrio como un cambio en la hibridación del átomo de oxígeno de sp^3 hacia sp^2 lo cual le permite contar con un orbital p lleno y disponible para un enlace π con el centro metálico.³¹

4.3.6.11 Estructura cristalina de *mer-3a*

El análisis de la red cristalina de *mer-3a* muestra que ésta crece en el eje *c* mediante interacciones $\pi\cdots\pi$ desplazadas, las cuales son establecidas entre ambos anillos aromáticos de **3**, figura 4.3.18. La distancia entre los centroides de los anillos involucrados en esta interacción es de 4.047 Å y de 3.770 Å entre el centroide de un anillo y C3 del segundo anillo, mientras que el ángulo de desplazamiento entre centroides fue de 19.93°.

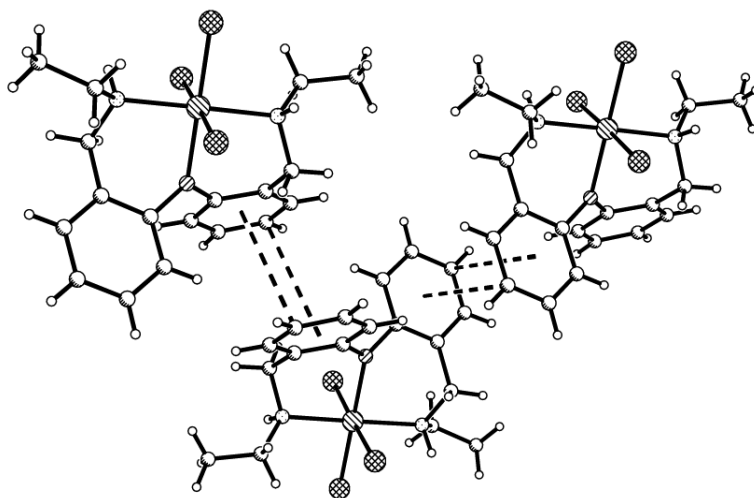


Figura 4.3.18. Interacciones tipo $\pi\cdots\pi$ encontradas en la estructura cristalina de *mer-3a*.

Es necesario mencionar que en otras direcciones la red de *mer-3a* se mantiene cohesionada principalmente por interacciones de tipo $\text{CH}\cdots\text{C}$.

4.3.6.12 Estructura cristalina de *mer-4a*

El análisis de la estructura cristalina de *mer-4a* permite observar un arreglo de tres moléculas que presentan interacciones $\text{CH}\cdots\text{Cl}$, figura 4.3.19a. En este arreglo, el Cl1 de una molécula interactúa con H9 y un átomo de hidrógeno de C14 de un molécula vecina a 2.838 y 2.917 Å, respectivamente. También se observa la interacción $\text{Cl1}\cdots\text{H6}$ a 2.852 Å, en la que H6 pertenece a una tercera molécula. Estas interacciones permiten que la estructura cristalina crezca en la dirección *b* en forma de bloques que se unen en la dirección del eje *c* mediante dos interacciones $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ que se alternan entre capas con interacciones $\pi\cdots\pi$ desplazadas, figura

4.3.19b. Las interacciones $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ se dan entre el átomo de cloro Cl3 de una molécula y H4 de la otra y viceversa, a 2.822 Å. En las intreracciones $\pi\cdots\pi$ desplazadas, que se presentan entre los anillos aromáticos de dos moléculas vecinas constituidos por C7-C12, la distancia entre centroides fue de 3.978 y de 3.593 Å de C12 de un anillo a el centroide del segundo anillo, presentando un desplazamiento de 20.21° entre estos centroides.

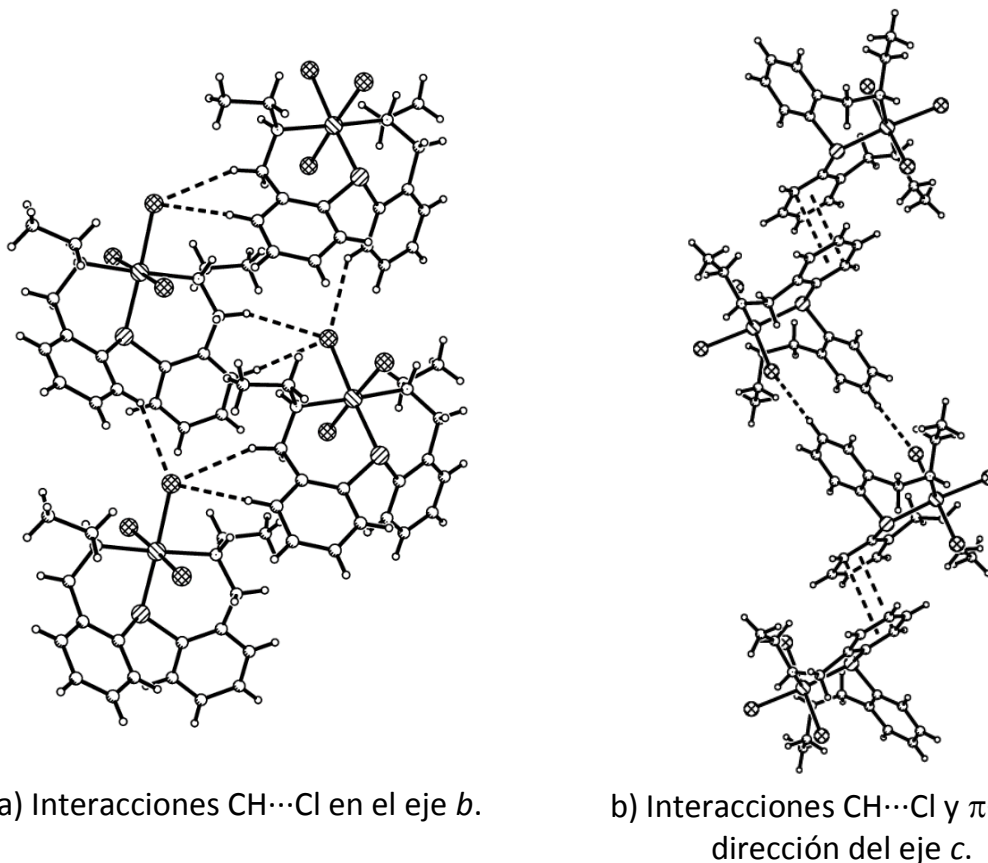


Figura 4.3.19. Interacciones intermoleculares de la estructura cristalina de *mer-4a*.

4.3.6.10 Estructura molecular de **4b**

La evaporación lenta de una solución saturada de la mezcla *mer-4a* y **4b** en acetonitrilo dio lugar a la formación de cristales rojos adecuados para el análisis por difracción de rayos X de monocristal, identificándose así a **4b**. El compuesto **4b** cristalizó en un sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$.

En la estructura molecular de **4b**, figura 4.3.20, se observó a **4** unido al centro metálico mediante un átomo de nitrógeno y el átomo de azufre, actuando el

ligante **4** como *N,S*-bidentado. Como se dedujo por su análisis en solución, un fragmento $(C_6H_4)CH_2NH_2$ no participa en la esfera de coordinación del centro metálico, en su lugar, la esfera de coordinación del ión Rh^{III} se completa con cuatro ligantes cloro dando como resultado una geometría octaédrica distorsionada entorno al átomo metálico. La carga negativa inducida por el cuarto ligante cloro unido a rodio se compensa por la protonación del átomo de nitrógeno de **4** que no participa en la coordinación. Aunque el segundo átomo de nitrógeno no participa en la esfera de coordinación de este ion metálico, éste forma dos puentes de hidrógeno intramoleculares del tipo $N-H\cdots Cl$ con el átomo de cloro (Cl3) a 2.431 y con Cl4 a 2.739 Å. En conjunto, la coordinación de un fragmento del ligante hacia el rodio y la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares inducen a que los anillos aromáticos del ligante adquieran una disposición angular presentando un ángulo diedro entre los planos 1 (que contiene a C1-C6) y 2 (que contiene a C7-C12) de 104.01°.

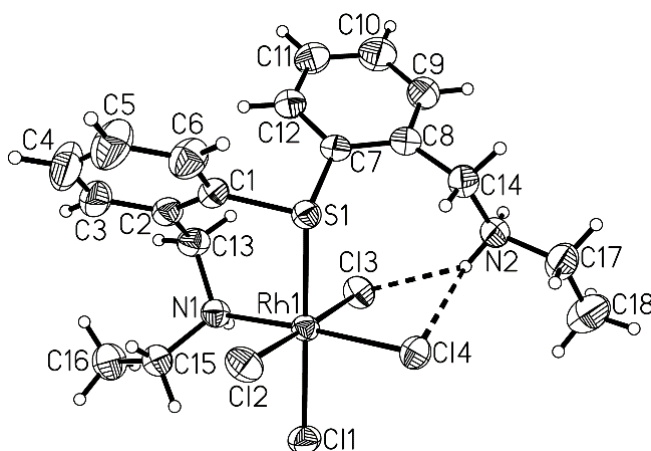


Figura 4.3.20. Estructura molecular de **4b**. Representación ORTEP al 50% de probabilidad. Por claridad se omitió una molécula de acetonitrilo.

En la tabla 4.3.7 se incluyen algunos datos seleccionados para **4b** de distancias de enlace, ángulos de enlace y el ángulo diedro formado entre los planos 1 y 2. Como se aprecia en esta tabla, las distancias $Rh1-N1$, $Rh1-S1$ y $Rh1-Cl$ son similares a las encontradas en compuestos con enlaces de la misma naturaleza.^{4,88,93,96} Sin embargo, cabe señalar que las distancias $Rh1-Cl1$ y $Rh-Cl4$ son más largas que las $Rh1-Cl2$ y $Rh1-Cl3$, lo cual se atribuye al efecto *trans* ejercido por los átomos de nitrógeno y el átomo de azufre de **4**.

Tabla 4.3.7. Datos seleccionados de distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) para **4b**.

4b	
Rh1-N1	2.1031(19)
Rh1-Cl1	2.3620(6)
Rh1-Cl2	2.3474(6)
Rh1-Cl3	2.3394(6)
Rh1-Cl4	2.3620(6)
Rh1-S1	2.3456(6)
N1-Rh1-S1	95.76(5)
C7-S1-C1	102.27(11)
C1-S1-Rh1	104.01(8)
Rh1-S1-C7	116.23(8)
Ángulo entre planos 1 y 2	104.73

4.3.6.12 Estructura cristalina de **4b**

En la estructura cristalina de **4b** se muestran interacciones del tipo NH...Cl y CH...Cl, figura 4.3.21. En el plano *ab* se encontró que cada molécula de **4b** está flanqueada por 4 moléculas con las que interacciona; con una de ellas forma dos interacciones del tipo NH...Cl mediante el Cl1 y el Cl4 con un átomo de hidrógeno de N2 a 2.490 y 2.819 Å, respectivamente, así como interacciones CH...Cl a través del átomo Cl1 con H9 a 2.883 Å. Esta molécula también participa en una interacción CH...Cl mediante el átomo de Cl2 con H3 y un átomo de hidrógeno de C16 de una tercera molécula a 2.766 y 2.861 Å, respectivamente.

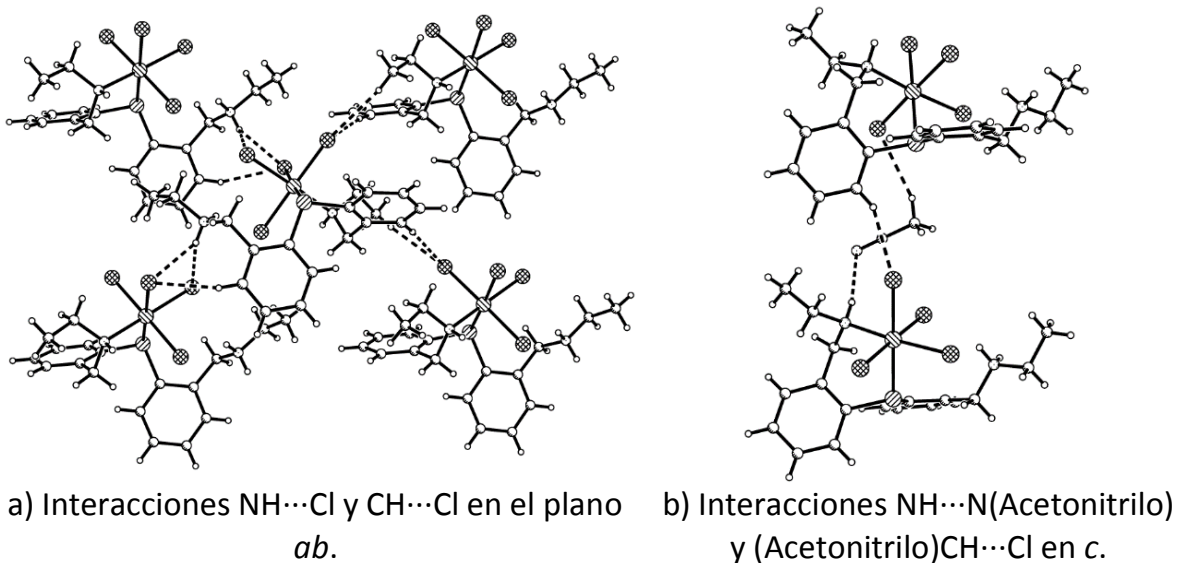


Figura 4.3.21. Interacciones del tipo $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ y $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ en la estructura cristalina de **4b**.

Asimismo, en dirección del eje *c* se observaron tres tipos de interacciones que permiten el crecimiento de la estructura: a) una interacción $\text{NH}\cdots\text{N}(\text{acetonitrilo})$ entre el átomo de hidrógeno del N1 y el nitrógeno de una molécula de acetonitrilo a 2.676 Å; b) la interacción $(\text{acetonitrilo})\text{CH}\cdots\text{Cl}$ entre la misma molécula de acetonitrilo y el Cl2 de una segunda molécula de **4b** a 2.934 Å y c) una interacción $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ entre el átomo de Cl1 y H6, de las dos moléculas de **4b** puenteadas por acetonitrilo a 2.808 Å.

Tabla 4.3.8. Datos cristalográficos seleccionados para los compuestos **3**[HCl], **4**[HCl], **1e**, **2r**, **2s**, **mer-3a**, **mer-4a** y **4b**

	3 [HCl]	4 [HCl]	1e	2r	2s	mer-3a	mer-4a	4b
Fórmula	$C_{18}H_{28}N_2O_2Cl_2$	$C_{18}H_{26}N_2SCl_2$	$C_{15}H_{19}N_3O_2Cl_3Rh$	$C_{15}H_{19}N_3OSCl_3Rh$	$C_{15}H_{19}N_3OSCl_3Ir$	$C_9H_{12}NO_5Cl_{1.5}Rh_{0.5}$	$C_{18}H_{24}N_2SCl_3Rh$	$C_{20}H_{28}N_3SCl_4Rh$
Peso molecular	375.32	373.37	482.59	498.65	587.94	246.83	509.71	587.22
Tamaño del cristal (mm)	$0.2116 \times 0.1629 \times 0.1254$	$0.1735 \times 0.1265 \times 0.0628$	$0.2168 \times 0.1481 \times 0.2341$	$0.1799 \times 0.25 \times 0.2 \times 0.1$	$0.25 \times 0.2 \times 0.1$	$0.3261 \times 0.168 \times 0.1338$	$0.3064 \times 0.094 \times 0.069$	$0.3897 \times 0.2947 \times 0.2514$
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrombico	Monoclínico	Triclinico	Triclinico	Ortorrombico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$Pna2_1$	$P2_1/n$	$P-1$	$P-1$	$Pbcn$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a (Å)	9.6689(4)	18.260(3)	7.4155(3)	9.2603(6)	9.2245(9)	10.2619(4)	14.5315(3)	13.7099(4)
b (Å)	10.7679(4)	10.1504(15)	15.1661(5)	9.7129(7)	9.7113(10)	16.2129(7)	9.34231(13)	10.0729(2)
c (Å)	20.0544(7)	10.4597(16)	16.6235(6)	11.0956(9)	11.0623(11)	12.0754(4)	15.3783(3)	18.3871(5)
α (°)	90.00	90.00	90.00	98.578(7)	99.266(3)	90.00	90.00	90.00
β (°)	93.166(4)	90.00	102.389(4)	99.271(6)	99.343(3)	90.00	104.163(2)	102.608(3)
γ (°)	90.00	90.00	90.00	94.177(6)	93.912(3)	90.00	90.00	90.00
V (Å ³)	2084.75(14)	1938.6(5)	1826.02(11)	969.12(13)	960.53(17)	2009.03(14)	2024.27(6)	2478.00(11)
Z	4	4	4	2	2	8	4	4
ρ_{calc} (mg/mm ³)	1.196	1.279	1.755	1.709	2.033	1.632	1.673	1.574
μ (m/mm ⁻¹)	0.323	4.009	1.387	1.410	7.484	1.258	11.455	1.217
F(000)	800.0	792.0	968.0	500.0	564.0	1000.0	1032.0	1192.0
GOF de F^2	0.988	1.046	1.206	1.088	1.091	1.069	1.055	1.148
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	296.15	293(2)	293(2)	293(2)
θ (°)	26.37	66.58	26.37	26.37	25.35	26.37	72.11	26.37
Parámetro de Flack	No aplica	-0.10(4)	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica	No aplica
Reflexiones colectadas	27045	7941	16931	7424	16144	21811	25210	47375
Corrección por absorción	Analítico	Analítico	Analítico	Analítico	Multi-scan	Analítico	Analítico	Analítico
Método de solución	Directos	Directos	Patterson	Patterson	Directos	Directos	Directos	Directos
Reflexiones independientes	4257 [0.0694]	2804 [0.0902]	3674 [0.0340]	3955 [0.0347]	3442 [0.0513]	2048 [0.0366]	3953 [0.0756]	5066 [0.0299]
R_i , wR_2 [$>2\sigma(I)$]	0.0447, 0.0879	0.0639, 0.1523	0.0588, 0.1310	0.0348, 0.0674	0.0425, 0.1108	0.0288, 0.0667	0.0438, 0.1180	0.0269, 0.0573
$R1$, $wR2$ [todos los datos]	0.0949, 0.1026	0.0925, 0.1822	0.0659, 0.1340	0.0491, 0.0809	0.0478, 0.1264	0.0412, 0.0721	0.0498, 0.1226	0.0339, 0.0610
Pico máximo y mínimo (eÅ ⁻³)	0.15/-0.21	0.37/-0.29	1.30/-0.86	0.41/-0.64	3.59/-3.15	0.61/-0.26	1.63/-0.71	0.46/-0.33

4.4 Conclusiones

De lo descrito en el presente capítulo se puede destacar lo siguiente:

Los ligantes **1–4** permitieron la síntesis y caracterización de seis complejos derivados de Rh^{III} estables en estado sólido a temperatura ambiente, los cuales fueron caracterizados en solución mediante RMN. Cinco de los complejos sintetizados formaron cristales adecuados para su análisis mediante difracción de rayos X de monocristal. De la caracterización de los complejos obtenidos se deduce que:

- Los ligantes **1** y **3** se coordinaron de forma *N,O,N*-tridentada, mientras que **2** y **4** presentaron un comportamiento *N,S,N*-tridentado, estabilizando geometrías octaédricas entorno al centro metálico.
- En el compuesto **1d** el átomo de oxígeno es fácilmente desplazado de la esfera de coordinación por disolventes coordinantes como DMF y DMSO, lo cual pone de manifiesto la labilidad del mismo y permite obtener el compuesto **1e**. Este comportamiento no es observado para **2w** y **2x** dado que en estos complejos la interacción S→M es más fuerte y se propone que por la influencia *trans* produce un alargamiento del enlace M-Cl_{*trans*} a azufre en comparación con las distancias M-Cl_{*cis*} a azufre, esto último, también es válido para *mer-4a*.
- La observación de interacciones fuertes S→M, la hemilabilidad del átomo de oxígeno y la obtención de **4b** en el que un átomo de nitrógeno no participa en la esfera de coordinación, sugiere el predominio de interacciones blando-blando del centro metálico con el átomo donador de azufre.
- La flexibilidad del ligante conferida por el tamaño del grupo espaciador entre los átomos donadores, así como el efecto estérico de los sustituyentes contenidos en los átomos donadores de nitrógeno influyen en el isómero predominante en solución como en estado sólido. De lo anterior se hace razonable la observación del isómero *fac* como el predominante tanto en estado sólido como en solución para **2r** y **2s** y de los isómeros *mer-3a* y *mer-4a* como los predominantes en los productos con **3** y **4**, ya que estos poseen la flexibilidad y disposición de los átomos donadores adecuada para que actúen como *trans*-quelantes dejando a los sustituyentes etilo en posiciones alejadas de los ligantes cloro, para minimizar las interacciones de repulsión entre ellos.

4.5 Procedimiento experimental

Los espectros de infrarrojo y Raman de los compuestos sintetizados fueron determinados en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin-Elmer y un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-Raman respectivamente.

Los espectros de una y dos dimensiones de RMN fueron determinados en un espectrómetro Varian VNMRS 400 utilizando DMSO-*d*₆ como disolvente. Los espectros de ¹H y ¹³C{¹H} fueron adquiridos a 399.78 MHz y 100.53 MHz respectivamente. Los espectros fueron referenciados con las señales características de disolventes residuales y sus desplazamientos químicos son reportados con respecto a la frecuencia interna de tetrametilsilano (TMS).

Las estructuras cristalinas de los compuestos **1e**, **2r**, **2s**, **3**, *mer-3a*, **4**, *mer-4a* y **4b** fueron determinadas en un difractómetro Oxford CCD Xcalibur modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas utilizando la paquetería del software Olex2.

La síntesis de **1** y **2** fue descrita en el capítulo 1 de esta tesis por lo que en el presente sólo se describe la síntesis de los ligantes **3** y **4**, así como de los complejos **1d**, **1e**, **2r**, **2s**, *mer-3a*, *fac-3a*, *mer-4a* y **4b**.

4.5.1 Síntesis del 3

El compuesto **3** se obtuvo mediante la reducción de la diimina correspondiente, la cual fue sintetizada haciendo reaccionar 0.500 g (2.212 mmol) de *bis*-(formilbenzo-2-il)éter con 4 mL (8.000 mmol) de una solución 2M de etilamina en metanol y cantidades catalíticas de ácido sulfúrico concentrado. Se utilizaron 15 mL de tolueno como disolvente para la mezcla de reacción y 0.500 g de sulfato de sodio como agente desecante. La mezcla de reactivos se mantuvo en agitación y calentamiento a temperatura de reflujo durante 24 horas, obteniéndose una suspensión blanca que fue filtrada para separar el sulfato de sodio suspendido. El exceso de disolvente fue evaporado en rotavapor y el sólido obtenido se disolvió en 10 mL de diclorometano, para posteriormente hacer 3 extracciones con 5 mL de agua. A la fase orgánica obtenida se le suspendió una pequeña cantidad de sulfato

de sodio anhidro, se filtró y se eliminó el disolvente en rotavapor, obteniéndose 0.382 g (1.364 mmol, 62 %) de diimina en forma de un aceite amarillo.

El producto obtenido en la etapa anterior fue disuelto en 10 mL de metanol. A la solución resultante se adicionaron lentamente 0.412 g (10.9 mmol) de Na[BH₄] y se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 12 horas. La suspensión blanca obtenida se llevó a sequedad eliminando el disolvente mediante rotavapor, con lo que se obtuvo un residuo sólido blanco al que se agregaron 10 mL de una solución concentrada de hidróxido de potasio y 10 mL de acetato de etilo. Después de 15 minutos de agitación, se separaron las fases y se extrajo dos veces más la fase acuosa con 10 mL de acetato de etilo. Se juntaron las fases orgánicas, se secaron con sulfato de sodio anhidro y se llevaron a sequedad produciendo al final 0.239 g (0.842 mmol, 62%) de un aceite amarillo identificado posteriormente como **3**. Análisis elemental calculado para C₁₈H₂₄N₂O·3/4H₂O: C, 72.57; H, 8.63; N, 9.40. Determinado: C, 72.76; H, 8.79; N, 9.27%.

4.5.2 Síntesis del 4

El compuesto **4** se obtuvo de la reducción de su diimina la cual fue sintetizada haciendo reaccionar 0.500 g (2.064 mmol) de *bis*-(formilbenzo-2-il)tioéter con 4 mL (8.0 mmol) de una solución 2M de etilamina en metanol y cantidades catalíticas de ácido sulfúrico concentrado. Se utilizaron 15 mL de tolueno como disolvente para la mezcla de reacción y 0.500 g de sulfato de sodio como agente desecante. La mezcla de reactivos se mantuvo en agitación y calentamiento a temperatura de reflujo durante 24 horas con lo que se obtuvo una suspensión blanca que fue filtrada para separar el sulfato de sodio suspendido. El exceso de disolvente fue evaporado en rotavapor y el sólido obtenido fue disuelto en 10 mL de diclorometano, para luego extraer la solución formada tres veces con 5 mL de agua. A la fase orgánica le fue suspendida una pequeña cantidad de sulfato de sodio anhidro; posteriormente la mezcla se filtró y el disolvente se eliminó usando rotavapor obteniéndose la diimina como un aceite amarillo, 0.363 g (1.225 mmol, 59 %).

El producto obtenido en la etapa anterior fue disuelto en 10 mL de metanol. A la solución resultante se adicionaron lentamente 0.371 g (9.800 mmol) de Na[BH₄] y

la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. La suspensión blanca se llevó a sequedad eliminando el disolvente mediante rotavapor con lo que se obtuvo un sólido blanco al que se agregaron 10 mL de una solución concentrada de hidróxido de potasio y 10 mL de acetato de etilo. Después de 15 minutos de agitación, las fases se separaron y se extrajo dos veces más la fase acuosa con 10 mL de acetato de etilo. Las fases orgánicas obtenidas se secaron con sulfato de sodio anhidro y se llevaron a sequedad. 0.232 g (0.772 mmol, 63%) de un aceite amarillo identificado como **4**. ESI-HRMS: Calculado para $[C_{18}H_{25}N_2S]^+$ 301.17385. Determinado 301.17329; error 1.2 ppm.

4.5.3 Síntesis de **1d**

El compuesto **1d** fue sintetizado haciendo reaccionar 0.080 g (0.304 mmol) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ con 0.061 g de (0.304 mmol) de **1** en 10 mL de metanol, manteniendo la mezcla de reacción a temperatura de reflujo durante 24 horas con lo que se observó la formación de un precipitado amarillo. Posteriormente, el precipitado se filtró y se lavó dos veces con 4 mL de metanol frío, secándose con flujo de aire. De lo anterior, se obtuvieron 0.085 g (0.208 mmol, 68%) de **1d** como un sólido amarillo. P. desc. > 250 °C. Análisis elemental calculado para $C_{12}H_{12}N_2ORhCl_3$: C, 35.20; H, 2.95; N, 6.84. Determinado: C, 34.95; H, 2.87; N, 6.8%.

4.5.4 Síntesis de **1e**

El complejo **1e** se obtuvo en forma de cristales de color ámbar de la evaporación lenta de una solución saturada de **1d** en *N,N*-dimetilformamida. A partir de una solución de 0.050g (0.122 mmol) de **1d** en 4 mL de *N,N*-dimetilformamida se obtuvieron 0.046 g (0.095 mmol, 78%) de **1e**, P. desc. 246 °C. Análisis elemental calculado para $C_{15}H_{19}N_3O_2RhCl_3$: C, 37.33; H, 3.97; N, 8.71. Determinado: C, 37.62; H, 3.52; N, 8.85%.

4.5.5. Síntesis de **2r**

En un matraz redondo se disolvieron 0.061 g (0.231 mmol) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ en 15 mL de metanol y se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo. Se adicionaron 0.050 g (0.231 mmol) de **2** y se continuó con la agitación y el calentamiento durante 24 horas, observándose la formación de un precipitado anaranjado que

fue filtrado y posteriormente lavado con 5 mL de metanol frío. El sólido anaranjado obtenido identificado como **2r** y se secó con flujo de aire, obteniéndose 0.071 g (0.167 mmol, 72%) del compuesto. Punto de desc. > 250 °C. Análisis elemental calculado para $C_{12}H_{12}N_2SRhCl_3 \cdot C_3H_7NO$: C, 36.13; H, 3.84; N, 8.43. Determinado: C, 36.10; H, 3.70; N, 8.04%.

4.5.6. Síntesis de **2s**

En una ampolleta se disolvieron 0.070g (0.199 mmol) de $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ en 5 mL de isopropanol y se adicionaron 0.043 g (0.199 mmol) de **2**. Posteriormente, el sistema se selló y se calentó durante 24 horas a 120 °C. La suspensión amarilla-verdosa formada fue separada por filtración, quedando un sólido que se lavó dos veces con 2 mL de isopropanol para después secarse con flujo de aire, recuperándose 0.095 g (0.184 mmol, 92%) de **2s** en forma de un sólido amarillo-verdoso. P. desc. > 250 °C

4.5.7 Síntesis de la mezcla **3a fac** y **mer**

En un matraz balón se disolvieron 0.074 g (0.282 mmol) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ en 15 mL de metanol y la solución obtenida se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo. Entonces, se adicionaron 0.080 g (0.282 mmol) de **3** y se continuó con la agitación y calentamiento durante 24 horas. La suspensión de color café formada fue filtrada y la fase líquida evaporada a presión reducida. El residuo sólido rojo obtenido fue identificado por 1H como una mezcla de los isómeros *fac-3a* y *mer-3a* en una proporción aproximada 1:9, respectivamente. 0.096 g (0.195 mmol, 69%) a partir de la cual puede ser aislado el compuesto *mer-3a* por cristalización por evaporación de soluciones saturadas en metanol. Punto de descomposición: 209 °C. Análisis elemental calculado para $C_{18}H_{24}N_2ORhCl_3 \cdot CH_4O$: C, 43.41; H, 5.37; N, 5.33. Determinado: C, 42.99; H, 4.934; N, 5.413%.

4.5.8 Síntesis de **mer-4a** y **4b**

En un matraz balón se disolvieron 0.070 g (0.267 mmol) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ en 15 mL de metanol y se calentó hasta alcanzar la temperatura de reflujo. Entonces, se adicionaron 0.080 g (0.267 mmol) de **4** y se continuó con la agitación y calentamiento durante 24 horas observándose la formación de una suspensión

amarilla. La suspensión fue evaporada a presión reducida formando un sólido rojizo, el cual fue lavado dos veces con metanol frío y secado a presión reducida. El sólido anaranjado obtenido fue identificado por ^1H como una mezcla de *mer-4a* (65%) y **4b** (35%). ESI-HRMS: Calculado para $[\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{RhS}]^+$ 508.98591. Determinado 508.98538; error 2.89 ppm.

De la evaporación lenta de una solución del sólido anaranjado en mezcla tolueno-metanol(1:1) se obtuvieron cristales amarillos de *mer-4a*, mientras que de una solución saturada del sólido anaranjado en acetonitrilo, se obtuvieron cristales rojos de **4b**. Punto de descomposición: 260 °C (*mer-4a*), 211 °C (**4b**).