



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Pd^{II} Y Pt^{II}
DERIVADOS DEL DI-(2-PIRIDIL)-N,N'-
DIBENCILDITIOCARBAMOILMETANO.**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

P R E S E N T A

ANGEL RAMOS ESPINOSA

DIRECTOR:

DRA. NOEMÍ ANDRADE LÓPEZ

CO-DIRECTOR:

Q. UVALDO HERNÁNDEZ BALDERAS

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido del ligante di-(2-piridil)-*N,N'*-dibencilditiocarbamaoilmetano (**1**), así como la evaluación de su comportamiento coordinante hacia Pd^{II} y Pt^{II} utilizando técnicas espectroscópicas de análisis como el I.R. (infrarrojo), RMN (Resonancia Magnética Nuclear), difracción de rayos X de monocristal y análisis elemental.

En la primera parte de este trabajo, se describen los antecedentes generales relacionados con la estructura en solución y en estado sólido de algunas di-2-piridinas; así como estudios relacionados con su comportamiento coordinante *N,N'*-bidentado hacia metales de transición, figura 1.1.

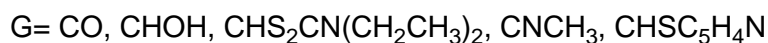
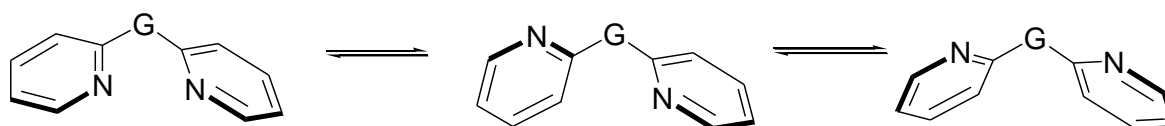


Figura 1.1. Estructura de ligantes di-2-piridínicos.

En la segunda parte se describe la síntesis y la determinación de la estructura en solución y en estado sólido de **1**, utilizando técnicas espectroscópicas como I.R., RMN, difracción de rayos X de monocristal y análisis elemental, figura 1.2.

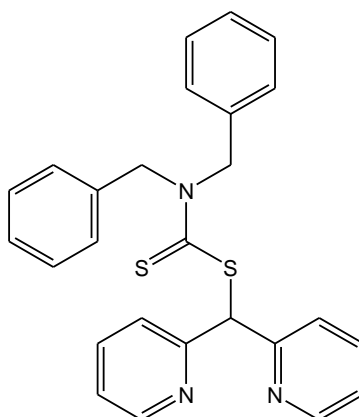


Figura 1.2. Estructura de **1**.

Por último, en el presente trabajo se reporta la evaluación del comportamiento coordinante de **1** a través de la síntesis, determinación y caracterización estructural por medio de I.R., RMN, difracción de rayos X de monocristal y análisis elemental de los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} (**3–5**), figura 1.3.

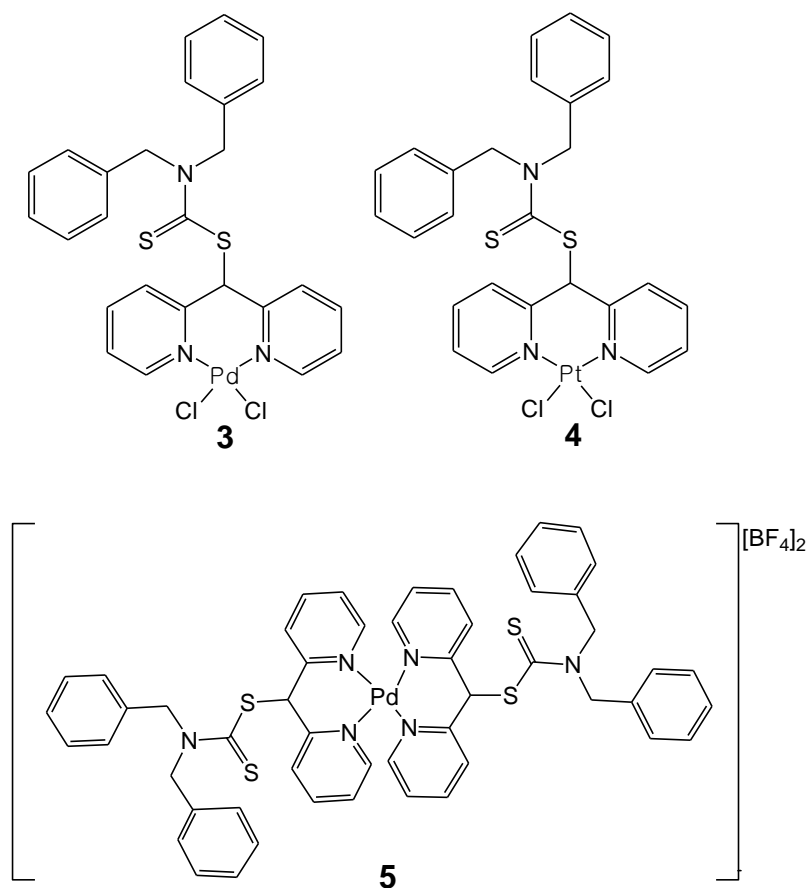


Figura 1.3. Estructura de los complejos de Pd^{II} y Pt^{II} derivados de **1**.

ÍNDICE GENERAL

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1. Estructura de di-2-piridinas	2
2.2. Comportamiento coordinante de ligantes di-2-piridínicos	4
2.3. Conformación de anillos quelato de seis miembros	6
3. OBJETIVOS	8
4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DI-(2-PIRIDIL)-N,N'-DIBENCILDITIOCARBAMOILMETANO (1)	9
4.1. Síntesis de 1	9
4.2. Caracterización en solución y estado sólido de 1	9
4.2.1. Caracterización de 1 por I.R.	9
4.2.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 1	11
4.3. Estudio de difracción de rayos X de monocristal de 1	16
4.4. Parte experimental	18
5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Pd^{II} y Pt^{II} DERIVADOS DE 1	19
5.1. Síntesis de los complejos 3–5	19
5.2. Caracterización en solución y en estado sólido de los complejos 3–5	20
5.2.1. Caracterización por I.R. de los complejos 3–5	20
5.2.2. Caracterización por RMN de los complejos 3–5	23
5.2.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 3	25
5.2.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 4	31
5.2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo 5	35
5.3. Estudio por difracción de rayos X de monocristal de los complejos 3–5	41
5.4. Parte experimental	46
5.4.1. Cis-dicloro{di-(2-piridil)-N,N'- dibencilditiocarbamaoilmetano}paladio ^{II} (3)	46

5.4.2 <i>Cis</i> -dicloro{di-(2-piridil)- <i>N,N'</i> -dibencilditiocarbamaoilmetano}platino ^{II} (4)	46
5.4.3. Tetrafluoroborato de bis-{di-(2-piridil)- <i>N,N'</i> - dibencilditiocarbamaoilmetano}paladio ^{II} (5)	46
6. CONCLUSIONES	48
7. REFERENCIAS	49

ABREVIATURAS Y TÉRMINOS

$\sum r_{cov}$	Suma de los radios covalentes
$\sum r_{wv}$	Suma de los radios de van der Waals
Å	Angstrom
A.E.	Análisis elemental
COSY	Correlation spectroscopy (por sus siglas en inglés)
d	Doble
δ	Desplazamiento
dd	Doble de dobles
ddd	Doble de dobles de dobles
DMSO	Dimetilsulfóxido
HSQC	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
I.R.	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Múltiple
Mmol	Milimol
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
ν	Vibración de tensión
p. desc.	Punto de descomposición
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN 1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN $^{13}C\{^1H\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono desacoplado a protón
s	Simple
t.a	Temperatura Ambiente
td	Triple de dobles

2. ANTECEDENTES

2.1. Estructura de di-2-piridinas

Las di-2-piridinas son compuestos heterocíclicos que están constituidos por dos anillos piridínicos que se encuentran unidos en la posición dos por un grupo puente, este grupo puente puede contener otros grupos funcionales con heteroátomos que son sitios potenciales de una tercera coordinación hacia iones metálicos. Lo anterior origina que las di-2-piridinas puedan presentar una amplia versatilidad hacia la coordinación metálica, figura 2.1.¹⁻³

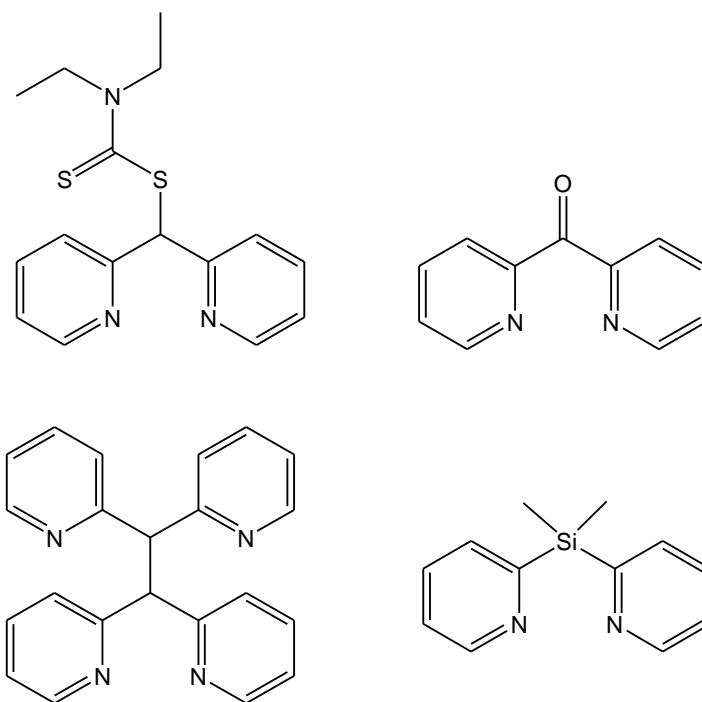
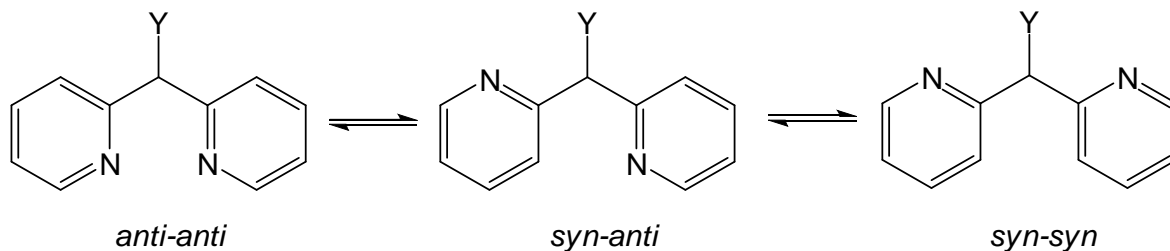


Figura 2.1 Estructura de ligantes di-2-piridínicos.

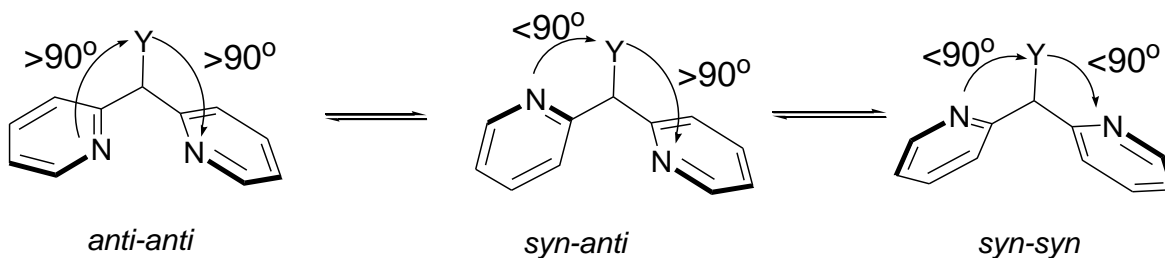
Respecto a la estructura de los ligantes di-2-piridínicos, ésta puede ser representada por diferentes isómeros conformacionales o rotacionales, cuya nomenclatura depende de la posición de los átomos de nitrógeno en los anillos de piridina con respecto al grupo *Y* ubicado en el átomo de carbono puente. De tal forma que si las di-2-piridinas presentan una estructura plana y los átomos de nitrógeno se encuentran de lado opuesto a *Y*, se denomina como conformero *anti-anti*; si uno de los átomos nitrógenos se encuentra del mismo lado a *Y* y el segundo átomo de nitrógeno está opuesto al sustituyente *Y*, se obtiene el conformero *syn-anti* y si los dos átomos de nitrógeno se

encuentran del mismo lado que *Y* se denomina confórmero *syn-syn*.^{4, 5} Los diferentes confórmeros se ilustran en el esquema 2.1.



Esquema 2.1 Estructura de los confórmeros coplanares de ligantes di-2-piridínicos.

Así mismo, en la mayoría de las di-2-piridinas reportadas se ha determinado que la estructura de éstas, se encuentra desviada del plano favoreciendo la formación de confórmeros no planos, en los que las repulsiones electrónicas y el efecto de volumen han sido propuestos como los factores que estabilizan el predominio de éstos en fase gas, solución y en estado sólido.^{6, 7, 8} Mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal para ligantes di-2-piridínicos no coplanares, se ha utilizado la medición de la magnitud del ángulo diedro que se forma entre un átomo de nitrógeno, el átomo de carbono *ipso* de la piridina, el átomo de carbono puente y el átomo *Y* del grupo funcional (N–C–C–Y), de tal forma que si es mayor a 90° correspondería a una conformación *anti*, mientras que para ángulos diedros entre los mismos átomos menores de 90° correspondería a una conformación *syn*,⁷ esquema 2.2.



Esquema 2.2. Estructura de los confórmeros desviados del plano de ligantes di-2-piridínicos.

2.2. Comportamiento coordinante de ligantes di-2-piridínicos.

Las di-2-piridinas son ligantes que por el número de sitios de coordinación que pueden contener en su estructura y su comportamiento quelatante hacia diferentes metales de transición puede ser bi-, tri- y tetradentado, sin embargo, ha sido reportado que estos compuestos al coordinarse a metales del grupo 10 y 11, presentan un comportamiento preferentemente bidentado y/o tridentado. Por ejemplo, en la literatura se ha descrito la formación de complejos metálicos análogos del di-2-piridilmetano, en donde se ha determinado la forma de coordinación *N,N'*-bidentada y *N,N',O'*-tridentada hacia Pt^{II} , Pd^{II} ^{9, 10} y Cu^{II} , ¹¹, figura 2.2.

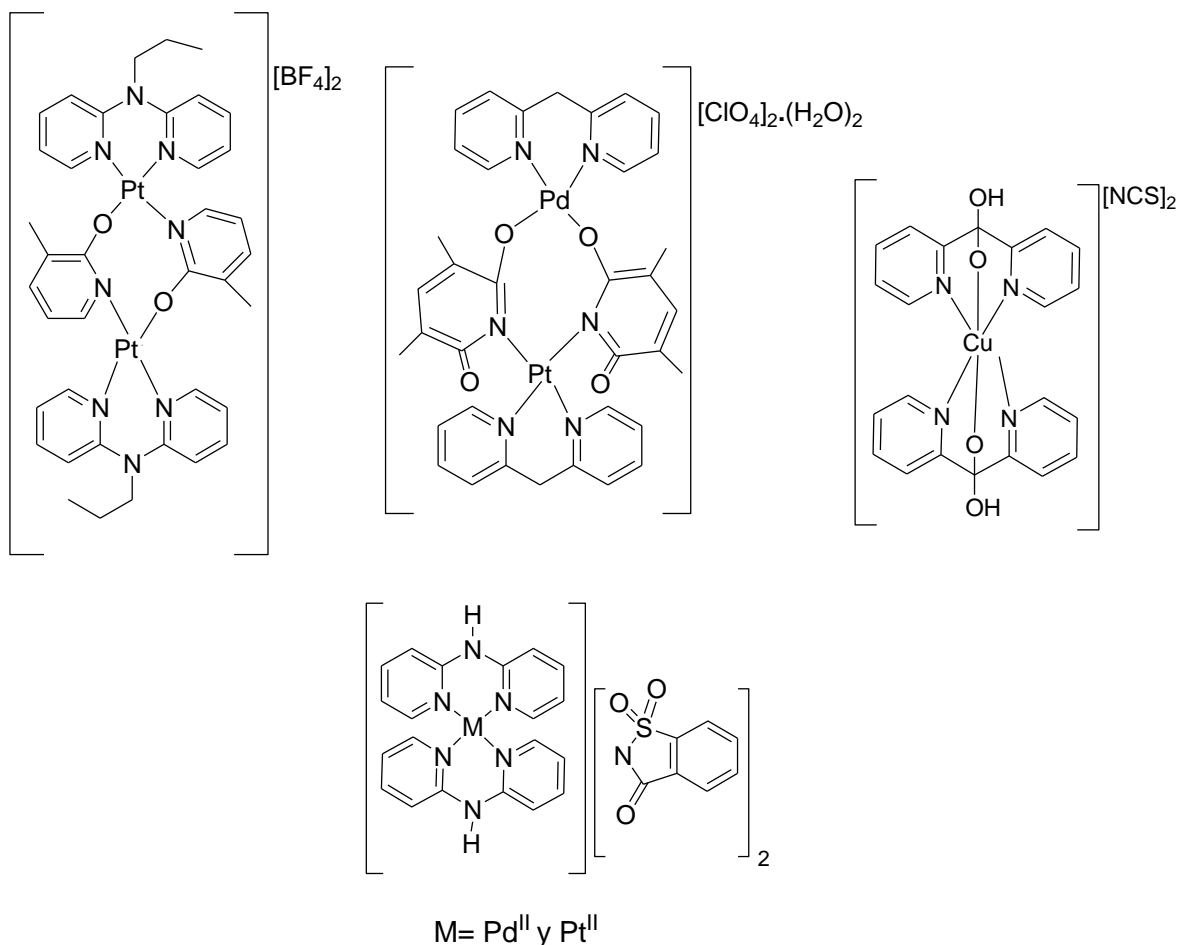
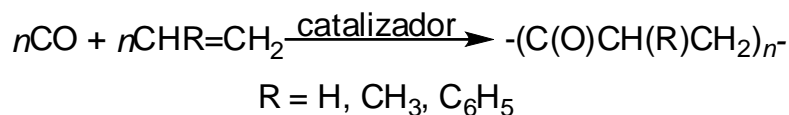


Figura 2.2. Estructura de complejos metálicos de Pd^{II} , Pt^{II} y Cu^{II} derivados de di-2-piridinas.

El interés de sintetizar nuevos complejos de metales de transición como los que se muestran en la figura 2.2, se debe a su posible actividad catalítica y uso en la obtención de polímeros de interés comercial, ⁹ esquema 2.3.



Esquema 2.3. Reacción de polimerización de olefinas.

Así mismo, algunos complejos de Pd^{II} derivados de di-(2-piridil)-metilamidas, figura 2.3, han sido utilizados en catálisis industrial, ¹² para la síntesis de cloruros de arilo en medio acuoso y la posterior recuperación del catalizador de Pd^{II} . ^{13, 14}

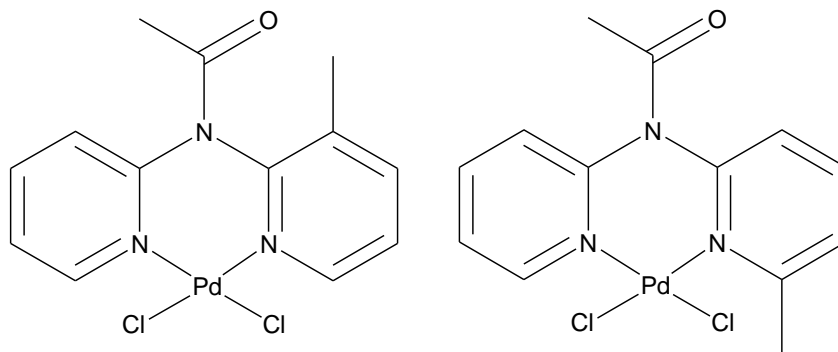


Figura 2.3. Estructura de complejos de Pd^{II} derivados de la di-(2-piridil)-3-metilamida y de la di-(2-piridil)-6-metilamida.

Otros ligantes dipiridínicos como la di-(2-piridil)amina han sido utilizados hacia la coordinación con metales de transición como el Al^{III} , ⁵ Cu^{II} , ^{15, 16, 17, 22} Zn^{II} , ^{15, 17, 18} Ni^{II} , ²¹ y Pd^{II} , ^{12, 19, 20} en donde también se ha descrito la obtención de anillos quelato de seis miembros (figura 2.4).

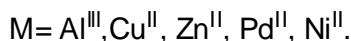
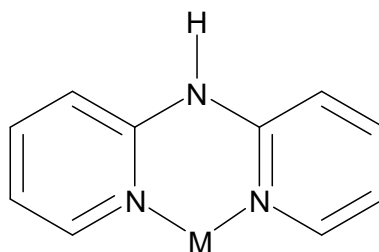


Figura 2.4. Estructura de complejos de transición derivados de la di-(2-piridil)amina.

La capacidad de complejación de la di-(2-piridil)amina ha sido usada en algunos procesos de interés biológico. Por ejemplo, sus derivados de boro presentan actividad inhibidora en el ADN y ARN de algunos virus.²³ En otros complejos de Pt^{II} derivados de la di-2-piridilcetona se ha reportado una significativa actividad antitumoral.²⁴

2.3. Conformación de anillos quelato de seis miembros

Respecto a la conformación que adopta el anillo quelato de seis miembros en complejos metálicos derivados de di-2-piridinas, ésta ha sido descrita de tipo *bote* en donde la posición del heteroátomo del grupo puente en el anillo quelato puede ser de *mástil* o de *bauprés*, figura 2.5.^{25, 26} Por ejemplo, en el complejo *cis*-dicloro de Pd^{II} derivado de di-2-piridilhidroximetano, en el cloruro de *cis*-dicloro de Ag^{I} derivado del di-2-piridilhidroximetano, y en el *cis*-dicloro de Zn^{II} derivado del di-2-piridilhidroximetoximetano se ha descrito en estado sólido, la obtención de anillos quelato de seis miembros en una conformación de tipo *bote* en donde el heteroátomo del grupo puente se encuentra en posición de *mástil* y estabilizado además, por interacciones intramoleculares débiles $\text{O} \cdots \text{Pd}$, $\text{O} \cdots \text{Ag}$ y $\text{O} \cdots \text{Zn}$ con distancias de 2.846, 2.770 y 2.802 Å, respectivamente.²⁵

Así mismo, en los complejos *cis*-dicloro de Pt^{II} derivados de la *N*-di-2-piridilmetiltosilamida y de la *N*-di-2-piridilmetildansilamida al ser analizados por experimentos NOESY en solución de *N,N'*-dimetilformamida, se ha reportado que

el confórmero de *bauprés* es el predominante en ambos complejos. El predominio de interacciones electrostáticas del tipo $M \cdots HC$, así como la disminución en el efecto de volumen que pueden ocasionar los grupos tosilo y dansilo en el anillo quelato de seis miembros, son los factores que se han utilizado para explicar que en el confórmero de tipo *bote*, la posición de *bauprés* sea observada como la predominante en solución.²⁶

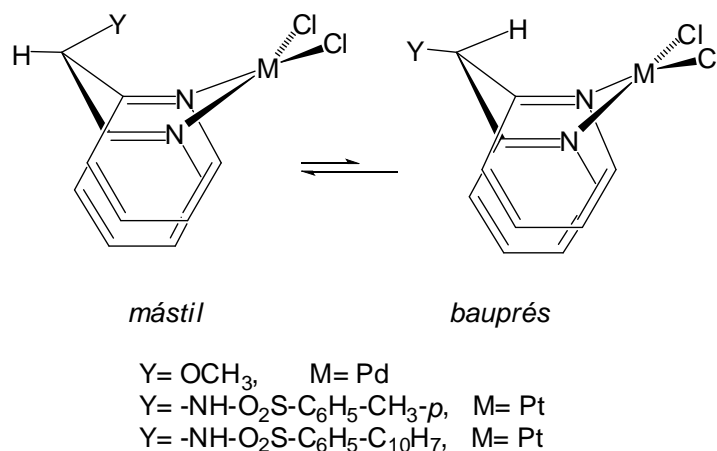


Figura 2.5. Equilibrio conformacional en heterociclos metálicos de seis miembros.

3. OBJETIVOS

Con base en los antecedentes presentados, el objetivo general del presente trabajo es:

- Sintetizar el nuevo ligante di-(2-piridil)-*N,N'*-dibencilditiocarbamoilmetano (**1**) y evaluar su capacidad coordinante hacia Pd^{II} y Pt^{II}, con la finalidad de obtener nuevos complejos que puedan ser utilizados en estudios estructurales en solución y en estado sólido.

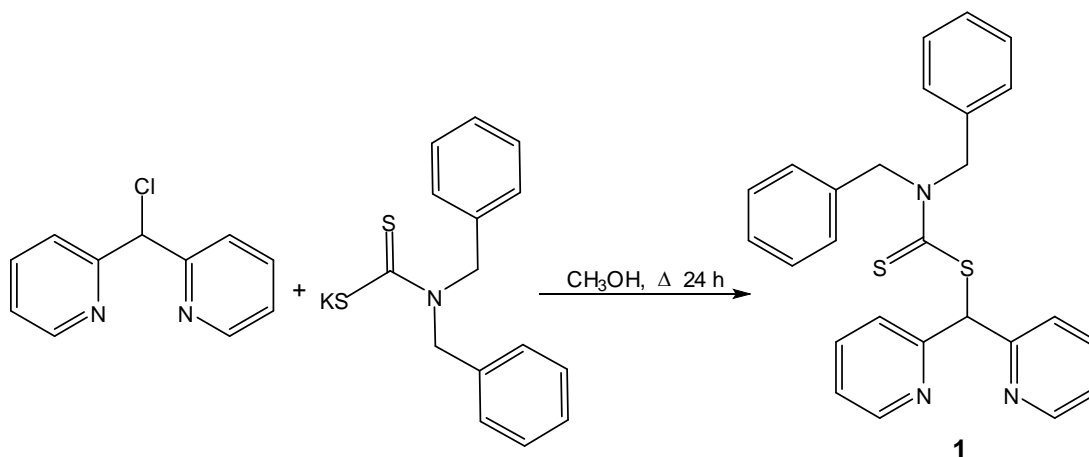
De lo anterior, se derivan los siguientes objetivos particulares:

- Determinar la estructura en solución y en estado sólido de **1**.
- Evaluar el modo de coordinación de **1** a través de la síntesis de sus derivados metálicos de Pd^{II} y Pt^{II}, para explorar la influencia del átomo de azufre contenido en el grupo puente.

4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DI-(2-PIRIDIL)-N,N'-DITIOCARBAMOILMETANO (1)

4.1. Síntesis de 1.

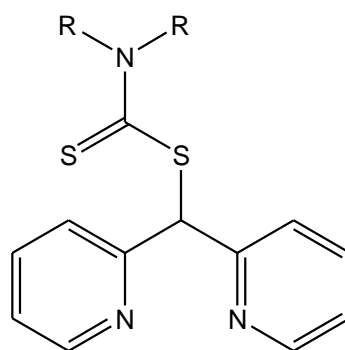
La síntesis de **1** se realizó a partir de la reacción de di-(2-dipiridil)clorometano ¹⁰ con dibencilditiocarbamato de potasio utilizando la relación molar 1:1.10 en presencia de metanol como disolvente y reflujo por 24 h como se muestra en el esquema 4.1. De la suspensión obtenida, el ligante **1** se separó como un sólido amarillo por filtración; mientras que de una solución saturada de acetona y/o de metanol fue recrystalizado posteriormente, dando lugar a la formación de cristales incoloros.



4.2. Caracterización en solución y estado sólido de 1.

4.2.1. Caracterización de 1 por I.R.

El compuesto **1** fue caracterizado por I.R. en pastilla de KBr. En esta parte del trabajo, con fines comparativos se describen las bandas de vibración de tensión más características del ligante análogo de **1**, que es el di-(2-piridil)-N,N'-dietilditiocarbamoilmetano (**2**) y que ha sido reportado previamente, ¹⁰ figura 4.1.



1 R= CH₂(C₆H₅)

2 R= CH₂CH₃

Figura 4.1. Estructura de 1 y 2.

El espectro de I.R. de **1** (ver figura 4.2), muestra la banda de vibración de tensión (ν) para los grupos metileno en 2923 cm⁻¹, mientras que para **2** estos grupos fueron observados en 2979 cm⁻¹. Las ν del grupo CH de los anillos aromáticos en **1** se observaron en 3083 y 3047 cm⁻¹, mientras que en **2** fueron descritas en 3066 y 3040 cm⁻¹. Las ν del grupo C=N en **1** se muestran en 1646 cm⁻¹ como bandas traslapadas probablemente con las ν del grupo C=C; mientras que en **2**, la ν del grupo C=N fue descrita en 1642 cm⁻¹. Por último, el grupo C=S se observó en **1** en 1012 cm⁻¹ y en **2** fue reportado en 992 cm⁻¹. La similitud de las bandas de ν descritas para **1** con las bandas de ν de **2**, sugieren la obtención del ligante **1** con la estructura propuesta en el esquema 4.1. En la tabla 4.1 se resumen las frecuencias vibracionales de tensión más representativas de **1** y **2**.

Tabla 4.1 Datos de I.R. (ν en cm⁻¹) de **1** y **2** en KBr.

Compuesto	ν_{C-H}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$
1	3083, 3047	1646	1646, 1493, 1408
2	3066, 3040	1642	1582, 1471, 1471

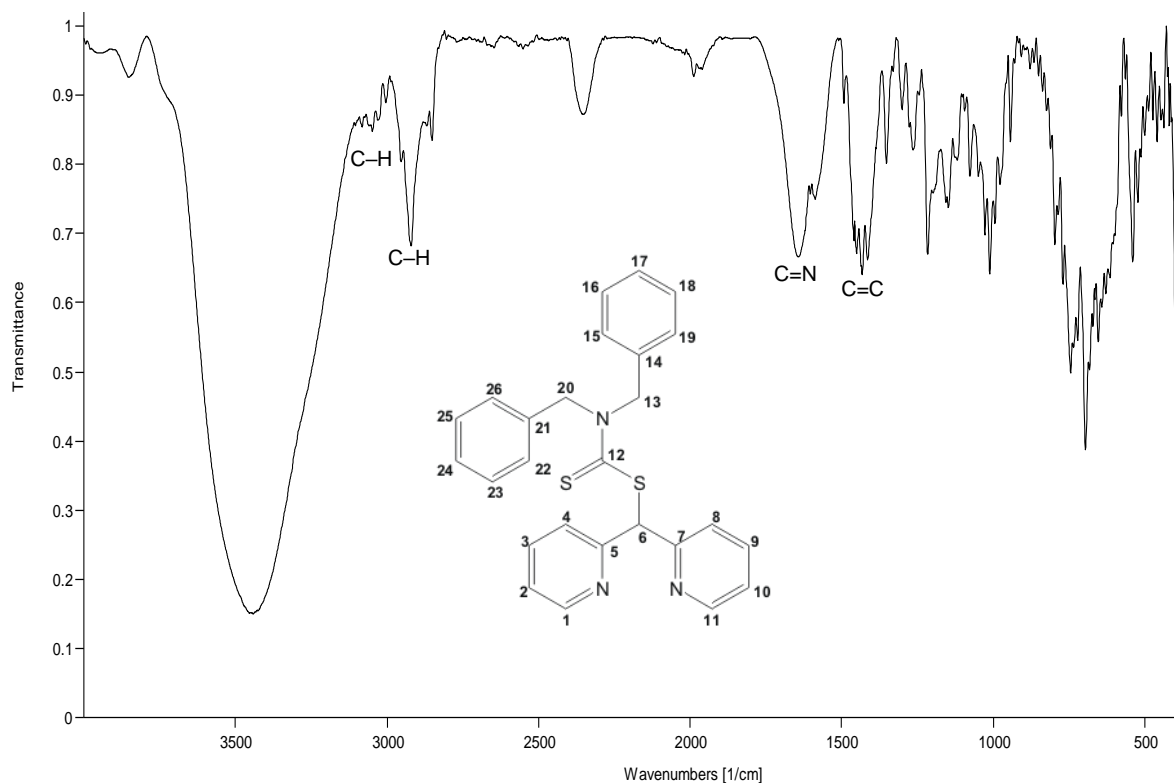
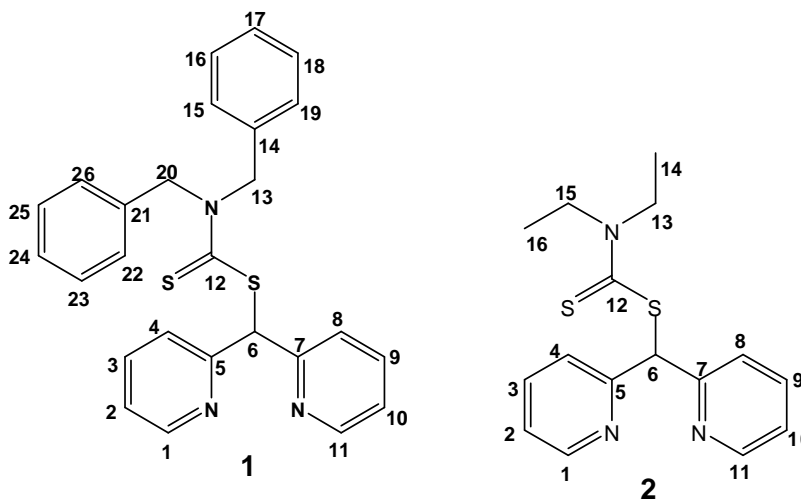


Figura 4.2. Espectro de I.R. de **1** (ν en cm^{-1} , KBr).

4.2.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1**.

Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1** se obtuvieron en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente. Los datos obtenidos y la numeración utilizada se muestran en las tablas 4.2 y 4.3. Con fines comparativos en estas tablas se reportan los datos del compuesto análogo **2**.¹⁰ La comparación de los desplazamientos químicos de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1** y **2** permitió realizar una primera asignación de **1**, la que posteriormente fue confirmada por experimentos de correlación homo- (COSY) y heteronuclear (HSQC).

Tabla 4.2. Datos de RMN de ^1H de **1** y **2** en $\text{DMSO-}d_6$ a t.a., (δ) en ppm.



Compuestc	H1/H11	H2/H10	H3/H9	H4/H8	H6
1 ^[a]	8.56 (ddd, 2H) $^3J = 4.88 \text{ Hz}$, $^4J = 1.70 \text{ Hz}$ $^5J = 0.95 \text{ Hz}$	7.13 (m, 2H)	7.63 (m, 2H)	7.61 (m, 2H)	6.85 (s, 1H)
2 ^[b]	8.48 (d, 2H) $^3J = 4.02 \text{ Hz}$	7.24 (dd, 2H)	7.75 (td, 2H)	7.59 (dd, 2H)	6.65 (s, 1H)

^[a] 7.28 y 7.18 (m, 10H, H15/H19, H22/H26). 5.24 (s, 2H, H13); 4.97 (s, 2H, H20).

^[b] En $\text{DMSO-}d_6$, 3.90 (q, 2H, H13); 3.76 (q, 2H, H15); 1.20 (t, 3H, H14); 1.13 (t, 3H, H16).

Tabla 4.3. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1** y **2** en $\text{DMSO-}d_6$ a t.a., (δ) en ppm

Compuesto	C1/C11	C2/C10	C3/C9	C4/C8	C5/C7	C6
1 ^[a]	149.7	122.4	136.5	123.5	159.0	64.1
2 ^[b]	149.66	122.95	137.42	123.6	159.4	63.2

^[a] 197.2 (C12), 128.9–127.4 (C15/C19, C22/C26), 56.2 (C13); 54.1 (C20).

^[b] En $\text{DMSO-}d_6$, 47.2 (C15); 13.1 (C14); 11.9 (C16); 9.9 (C13).

El espectro de ^1H de **1** en CDCl_3 (figura 4.3) muestra cuatro señales para los protones de los anillos de piridina indicando que ambos anillos son magnéticamente equivalentes. En 8.56 ppm se observó una señal doble de dobles de dobles que se asignó a los protones H1/H11, una señal múltiple a 7.63 ppm que se asignó a H3/H9, en 7.61 ppm una señal múltiple para los protones H4/H8 y en 7.13 ppm una señal múltiple para los H2/H10. La señal simple en 6.85 ppm fue asignada a H6

mientras que a frecuencias menores los metilenos (H13 y H20) se observaron como señales simples en 5.24 y 4.97 ppm.

Debido a que los protones de los grupos bencilos se observan como dos señales anchas en el intervalo de 7.28 a 7.18 ppm, no se pudieron asignar de manera inequívoca, sin embargo, la medición de la integral de estas señales confirma la presencia de diez protones en esta zona. Es interesante mencionar además, que en CDCl_3 y DMSO-d_6 (figuras 4.3 y 4.4) los protones metilénicos se muestran como dos juegos de señales con desplazamientos químicos diferentes, indicando que son magnéticamente no equivalentes. La no equivalencia en **1** de estos grupos en ambas soluciones, podría ser explicada por el giro restringido a temperatura ambiente del enlace C-N del grupo ditiocarbamato, el cual ha sido reportado previamente en **2**.¹⁰ La restricción al giro libre del enlace C-N sugiere que éste enlace, posee un mayor carácter de enlace doble. Así mismo, la observación de señales anchas para los bencilos, podría relacionarse con el giro lento de los anillos aromáticos del grupo bencilo a través del enlace $=\text{C-CH}_2-$ con respecto al tiempo de escala de la RMN, el cual puede ser debido al efecto de volumen de los grupos bencilo y piridino. En la figura 4.5 se muestra al espectro COSY de **1** que confirma la asignación realizada.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1** en CDCl_3 (figura 4.6) se observó una señal en 197.2 ppm que se asignó al carbono C12 del grupo ditiocarbamato, a frecuencias intermedias, se observaron cinco señales para los átomos de carbono de los anillos piridínicos. Por comparación con **2**,¹⁰ en 159.0 ppm se asignaron a los C5/C7; los carbonos C1/C11 se asignaron a la señal observada en 149.7 ppm; en 136.5 ppm se asignaron a los C3/C9; en 123.5 ppm a los C4/C8 y por último, en 122.4 ppm se asignaron a los carbonos C2/C10. A frecuencias menores se observó una señal en 64.1 ppm que se asignó a C6 y dos de señales en 56.2 y 54.1 ppm que correspondieron a los carbonos del grupo metileno C13 y C20, respectivamente. Esta asignación se corroboró con un experimento HSQC, figura 4.7.

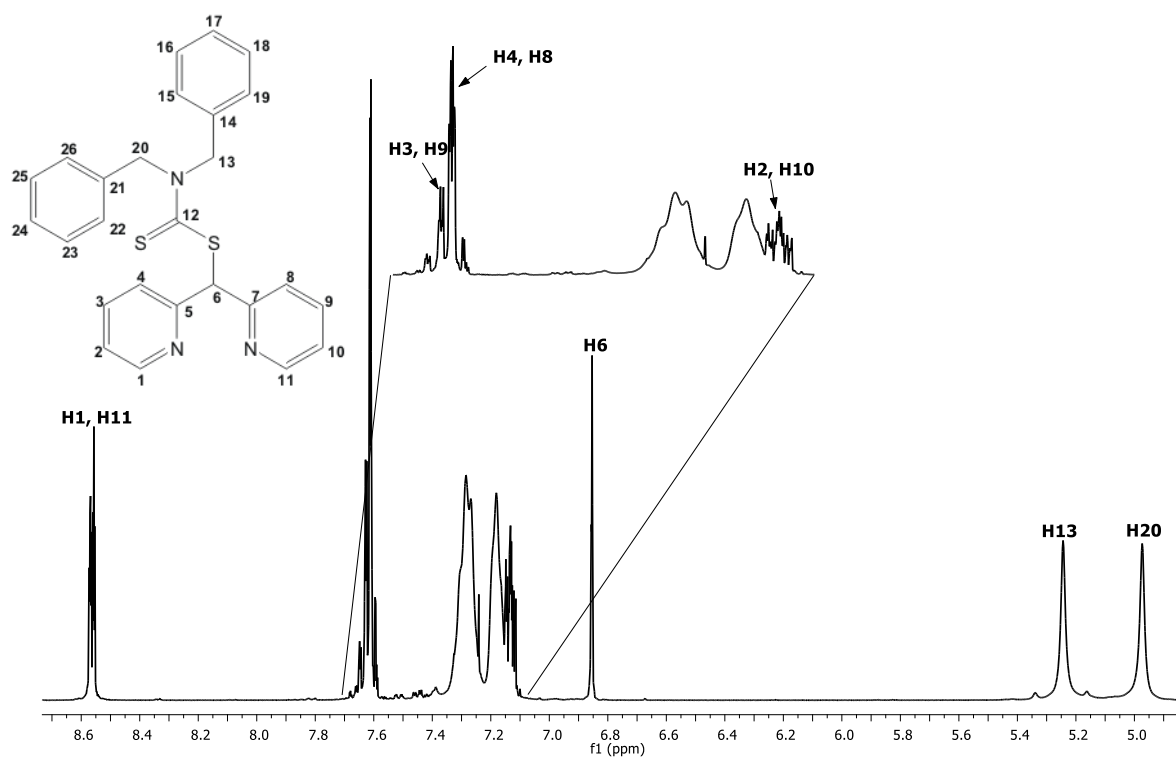


Figura 4.3. Espectro de RMN ^1H de 1 a t.a. en CDCl_3 .

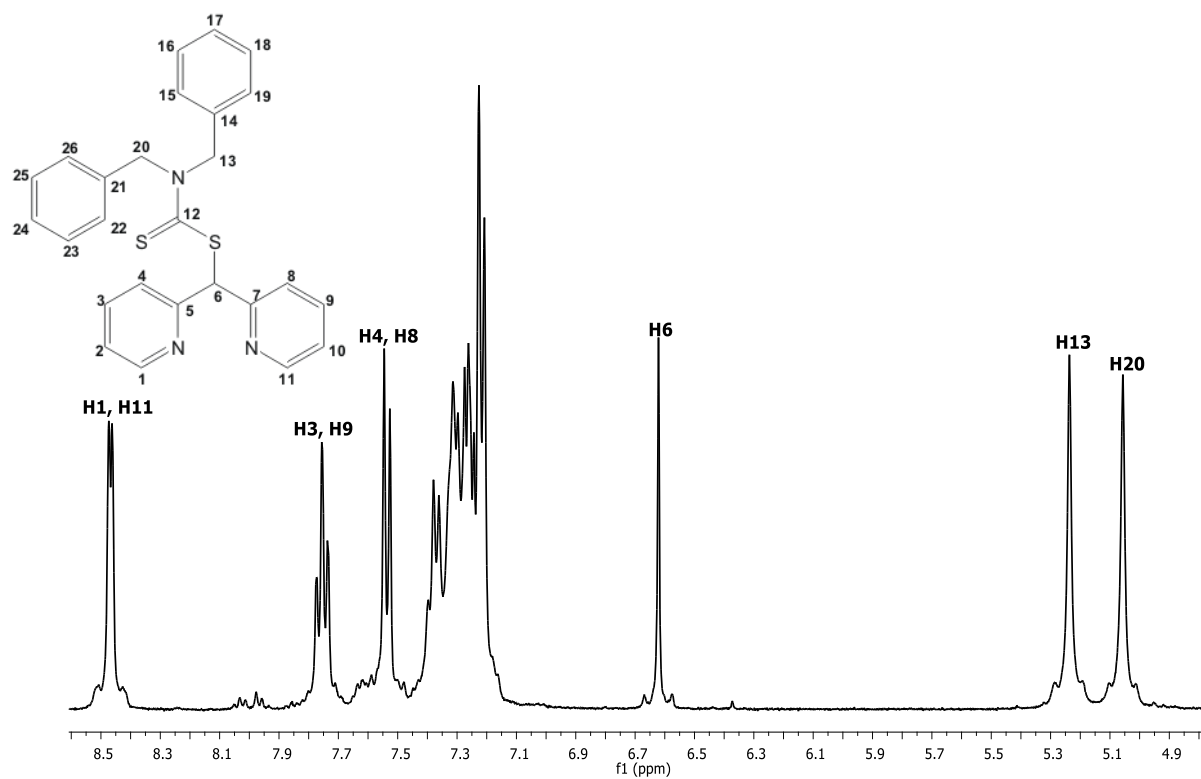


Figura 4.4. Espectro de RMN ^1H de 1 a t.a. en DMSO-d_6

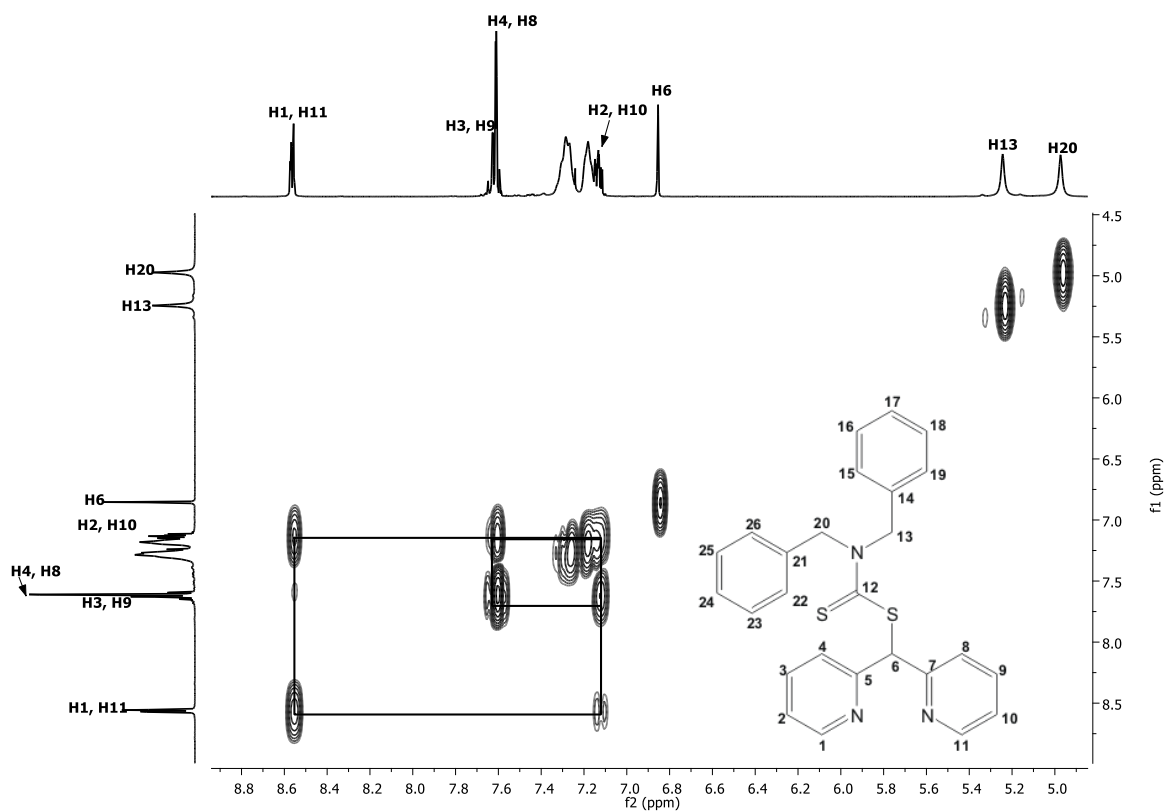


Figura 4.5. Espectro COSY de 1 a t.a. en CDCl_3 .

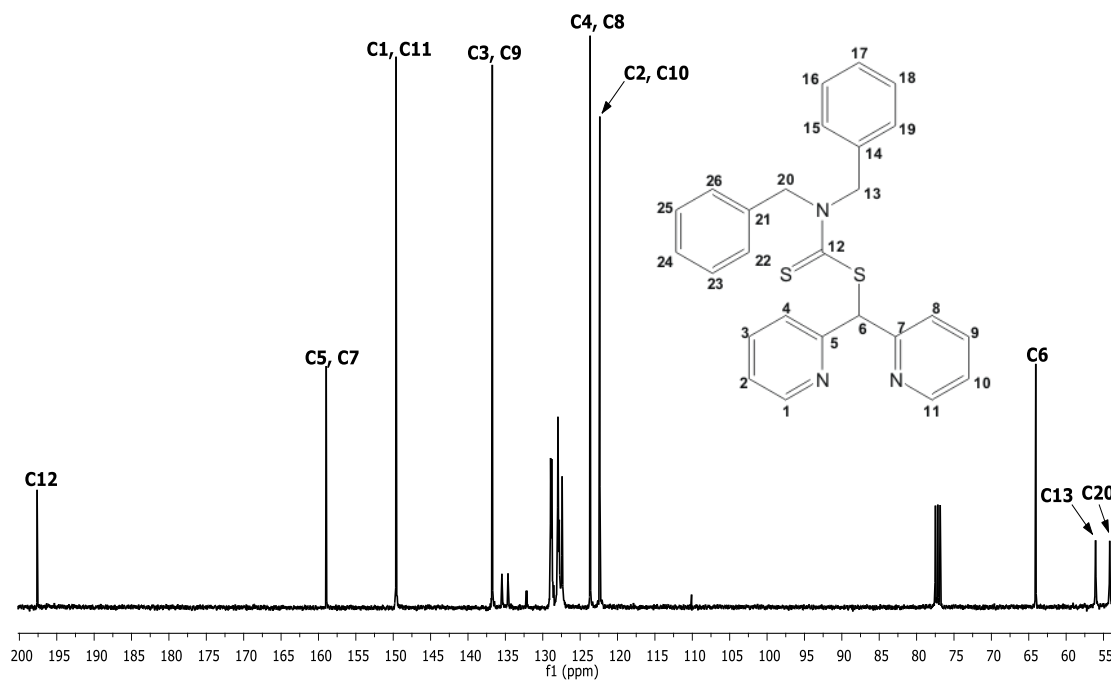


Figura 4.6. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 1 a t.a. en CDCl_3 .

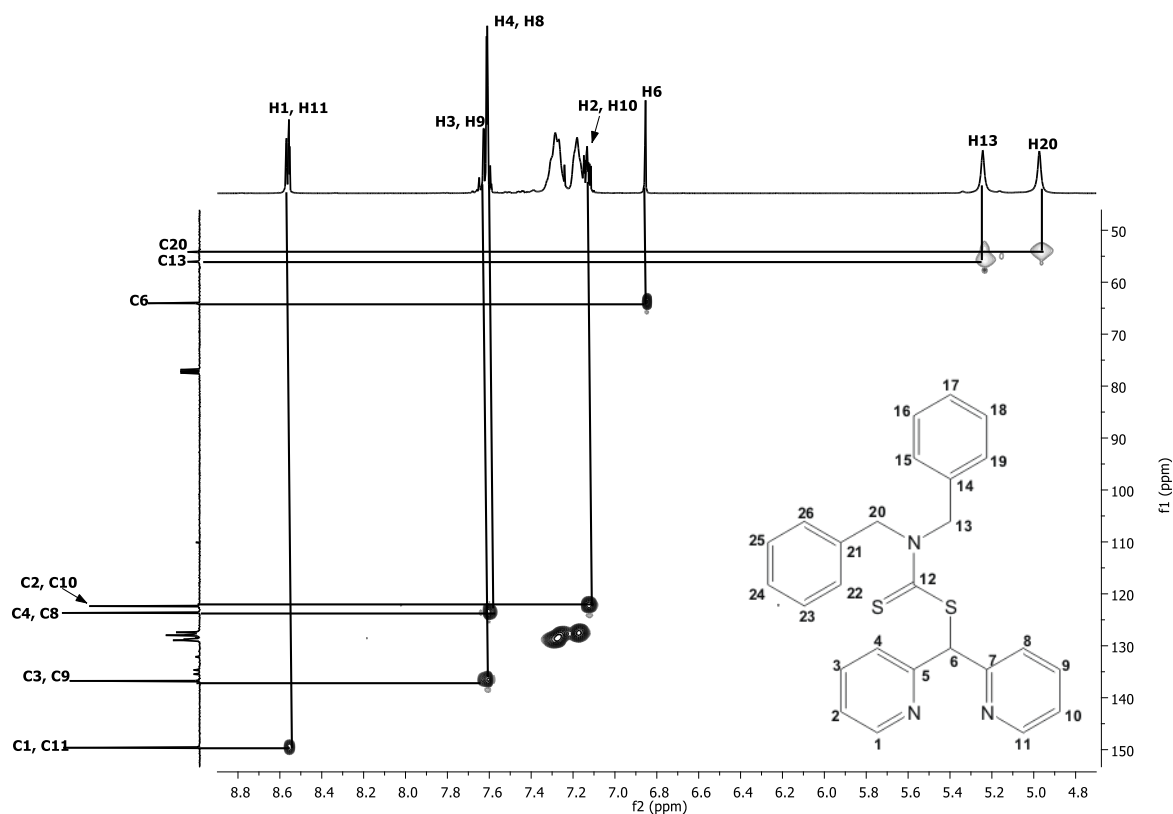


Figura 4.7. Espectro HSQC de **1** a t.a. en CDCl_3 .

Con los datos obtenidos en solución, se propone que para **1** el conformero predominante es de tipo *anti-anti* desviado del plano, debido a que en los espectros de RMN se observa que los protones y carbonos de los anillos de piridina son magnéticamente equivalentes y en éste, las repulsiones electrónicas de los heteroátomos son menores.

4.3. Estudio de difracción de rayos X de monocristal de **1**.

La estructura molecular preliminar de **1** se determinó por estudios de difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **1** se obtuvo como cristales incoloros que se formaron después de dos semanas, por evaporación lenta de una solución saturada de metanol. La celda unitaria de **1** presenta dos moléculas cristalográficamente independientes. En la tabla 4.4 se muestran sus datos cristalográficos, mientras que en la figura 4.8 se muestra su estructura preliminar:

Tabla 4.4. Datos cristalográficos **1**.

Fórmula	C ₂₆ H ₂₃ N ₃ S ₂
Mr [g/mol]	441.59
Tamaño de cristal [mm]	0.2383 × 0.1046 × 0.0585
F(000)	928.0
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁
a [Å]	18.1189(11)
b [Å]	5.7186(3)
c [Å]	23.7687(14)
β [°]	110.909(7)
V [Å ³]	2300.6(2)
Z	4
ρ _{calcd.} [mg/m ³]	1.275
μ [mm ⁻¹]	0.250
Rango de θ [°]	1.8958 a 2.2258°
Reflexiones colectadas	46495
Reflexiones únicas	9373
Método de solución	Directo
R _{int}	0.1853
R1;wR2 [I>2σ(I)]	0.0751, 0.1522
R1;wR2 [todos los datos]	0.2076, 0.2017

La estructura preliminar de **1** muestra que es un compuesto no plano al igual que **2**¹⁰ y otras dipiridinas análogas.^{6, 7} En **1**, la posición relativa de los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina con respecto al fragmento -SCS(CH₂)₂(C₆H₅)₂ es *syn-anti* (en donde los ángulos diedros son de -37° y -160° para **1**) y *anti-anti* (con ángulos diedros de 157 ° y -94° para **1'**). Los confórmeros en **1** y **1'** son diferentes al *syn-syn* reportado en **2**, cuyos ángulos diedros N1–C2–C13–S fueron de 86.5° y 30.1°.

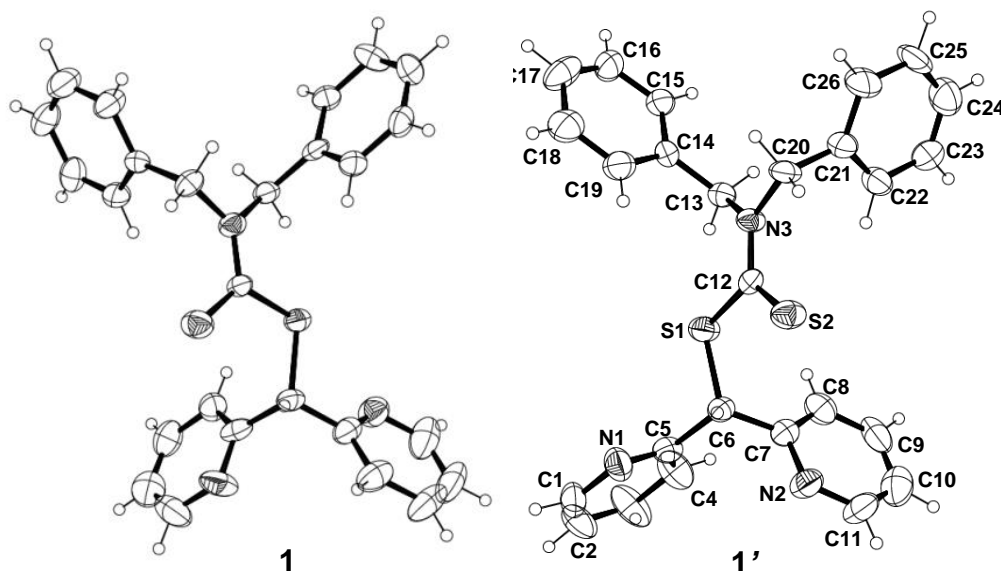


Figura 4.8. Estructura molecular preliminar de 1.

4.4. Parte experimental

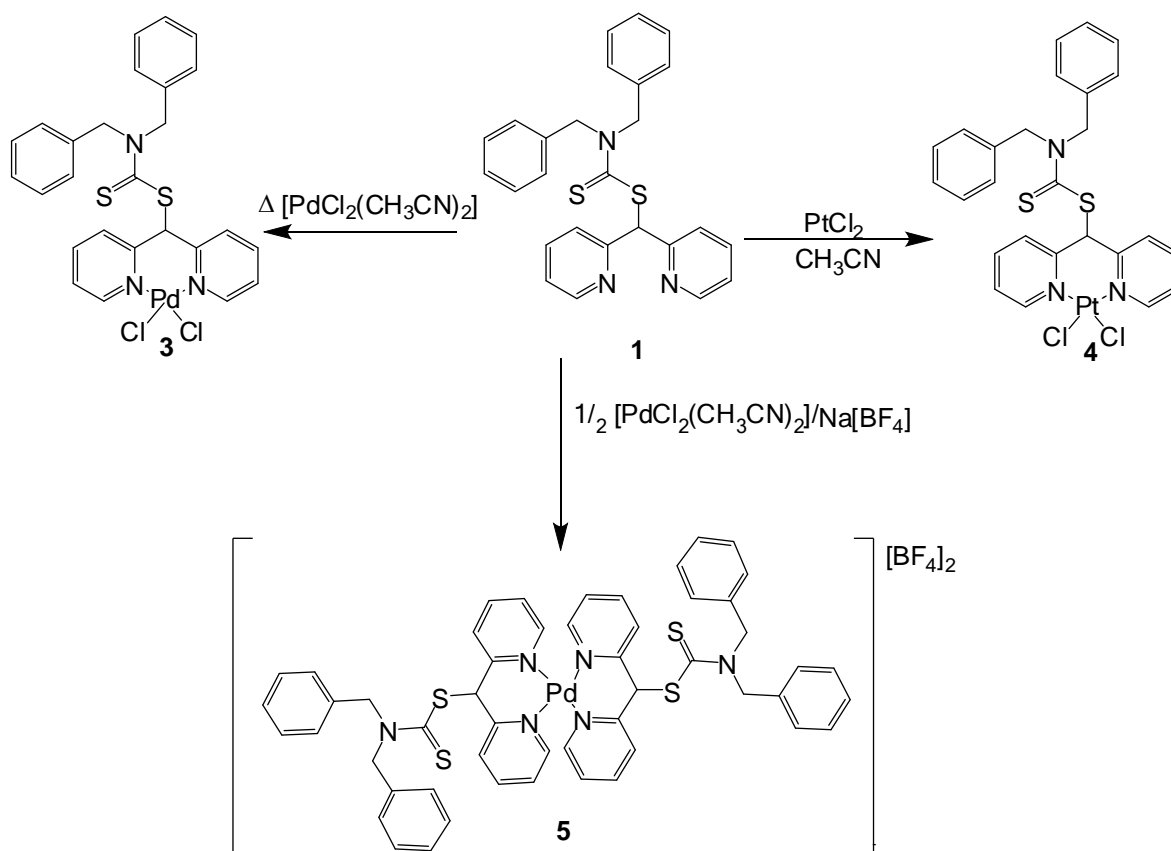
Síntesis de 1.

En un matraz balón se mezclaron 500 mg (2.445 mmol) de di-(2-dipiridil)clorometano¹⁰ con 836 mg (2.690 mmol) de dibencilditiocarbamato de potasio en 25 mL de metanol, la reacción se realizó a temperatura de reflujo por 24 horas y agitación constante. Posteriormente, el exceso de disolvente fue eliminado a presión reducida, dando lugar a la formación de un sólido de color amarillo, que después se redisolvió en acetona y/o metanol para formar soluciones saturadas de las que por evaporación lenta, se obtuvieron cristales incoloros. P. dec.: 102 °C. Análisis elemental: calculado para $C_{26}H_{23}N_3S_2$: 70.71% C, 5.25% H. Experimental 70.74% C, 5.29% H.

5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Pd^{II} y Pt^{II} DERIVADOS DE 1.

5.1. Síntesis de los complejos 3–5.

En esta parte del trabajo se reporta la preparación de los complejos **3–5** derivados del ligante di-(2-piridil)-*N,N'*-dibencilditiocarbamoilmetano (**1**). En el esquema 5.1 se resume de manera general la síntesis de estos complejos.



Esquema 5.1. Metodología para la obtención de los complejos **3–5**.

Los complejos **3–5** fueron caracterizados por I.R., RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal. El complejo **5** también se analizó por ¹¹B{¹H} y ¹⁹F{¹H}.

Los complejos **3** y **4** se obtuvieron de la reacción equimolar de los complejos de [PdCl₂(CH₃CN)₂] y de la sal de PtCl₂ con **1** respectivamente, utilizando CH₃CN como disolvente. Al término de las reacciones se obtuvieron soluciones de color

anaranjado para **3** y amarilla para **4**; posteriormente de estas soluciones se obtuvieron por evaporación lenta del disolvente cristales anaranjados para **3** con un rendimiento de 73% y cristales amarillos para **4**, con un rendimiento de 68%.

El complejo **5** se obtuvo de la reacción de **1** con el complejo $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_2$ en una relación molar 2:1 en presencia de CH_3CN utilizado como disolvente. Al término de la reacción, se obtuvo una solución de color amarilla que posteriormente, por evaporación lenta del disolvente de reacción dio lugar a la formación de cristales amarillos en un rendimiento del 66%.

5.2. Caracterización en solución y en estado sólido de los complejos 3–5.

5.2.1. Caracterización por I.R. de los complejos 3–5

Los espectros de I.R. de los complejos **3–5** fueron obtenidos en pastillas de KBr. En los espectros de **3** (figura 5.1), **4** (figura 5.2) y **5** (figura 5.3) se observaron las vibraciones de tensión (ν) del enlace C=N alrededor de 1620 cm^{-1} para los anillos de piridina, mientras que en un intervalo de 1500 a 1400 cm^{-1} fueron observadas las $\nu(\text{C}=\text{C})$. Los espectros de IR para los complejos **3–5** muestra a la banda de $\nu(\text{C}=\text{N})$ hacia frecuencias menores con respecto a **1**; este comportamiento ha sido atribuido en complejos análogos a la coordinación metálica.^{10, 27-29} En **5** se observó además, una banda ancha intensa en 1065 cm^{-1} que es característica de la $\nu(\text{B}-\text{F})$. En la tabla 5.1 se muestran las frecuencias vibracionales más representativas para los complejos **3–5**.

Tabla 5.1 Datos de I.R. (ν en cm^{-1}) de los complejos **3–5** en KBr.

Compuesto	IR (ν en cm^{-1})		
	$\nu\text{ C-H}$	$\nu\text{ C=N}$	$\nu\text{ C=C}$
1	3083, 3047	1646	1494, 1408
3	3069, 2920	1635	1500, 1412
4	3033, 2923	1621	1518, 1433
5	3100, 2885	1610	1500, 1405

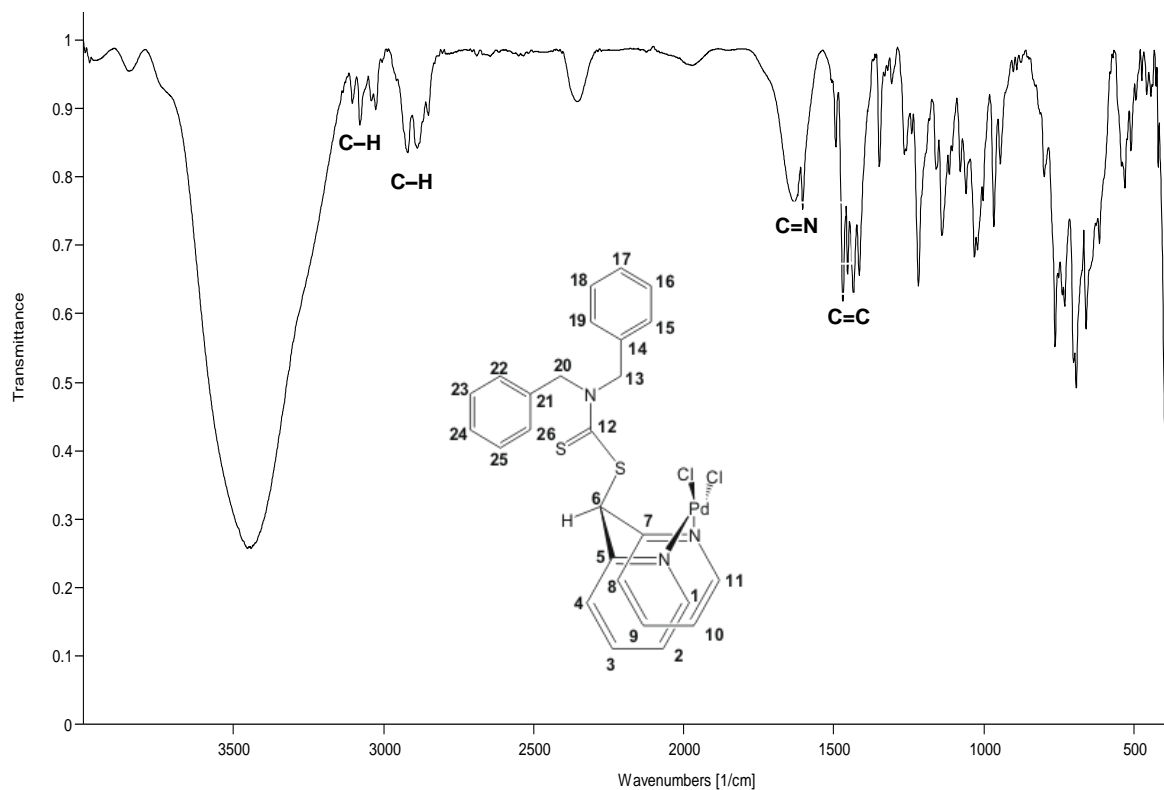


Figura 5.1 Espectro de I.R. de **3** en KBr.

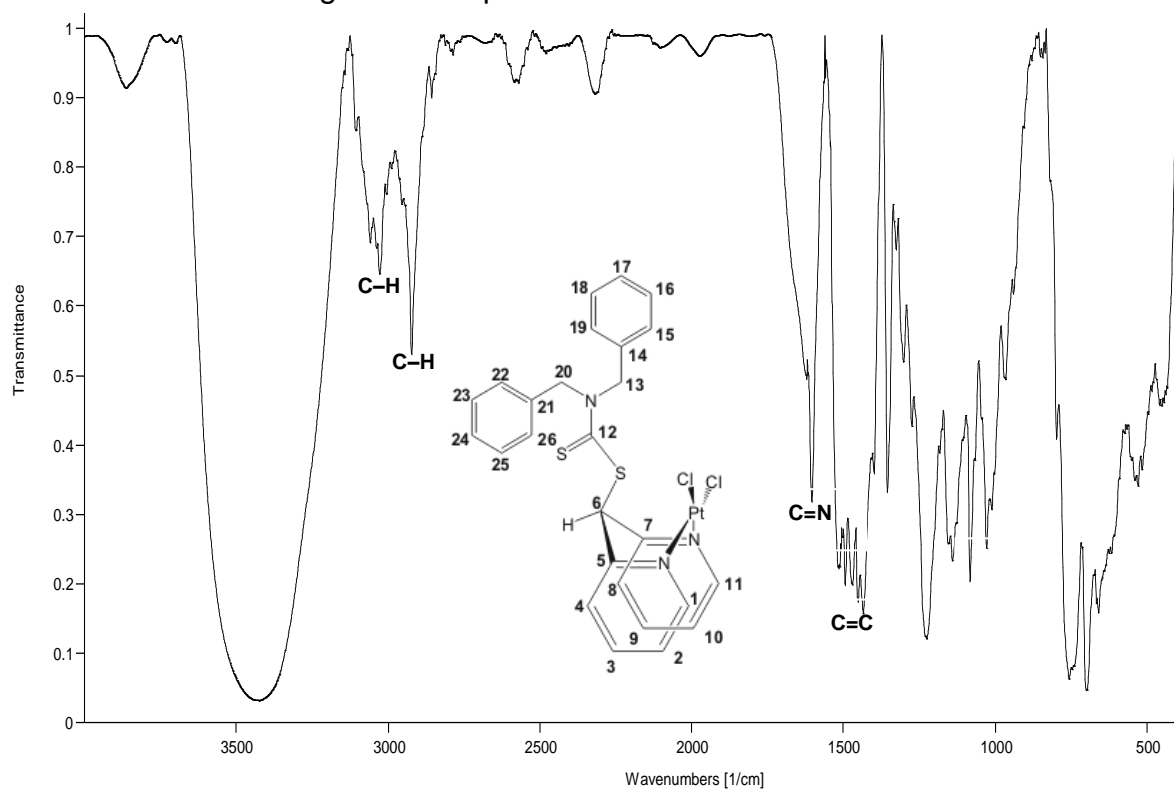


Figura 5.2 Espectro de I.R. de **4** en KBr.

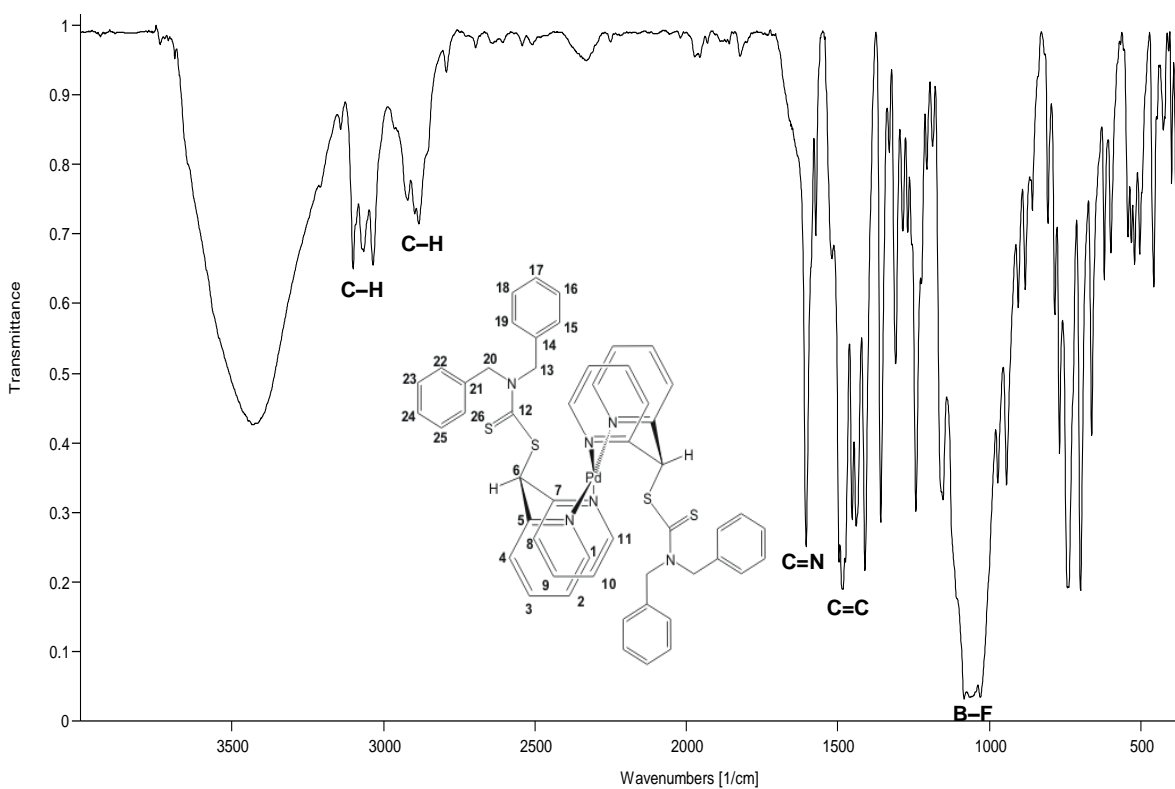


Figura 5.3 Espectro de I.R. de 5 en KBr.

5.2.2. Caracterización por RMN de los complejos 3–5.

Los espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y de correlación homo- y heteronuclear de los complejos 3–5, se obtuvieron de soluciones de DMSO- d_6 a 25°C, ver tablas 5.2 y 5.3. La numeración que se utilizó se muestra en la figura 5.4.

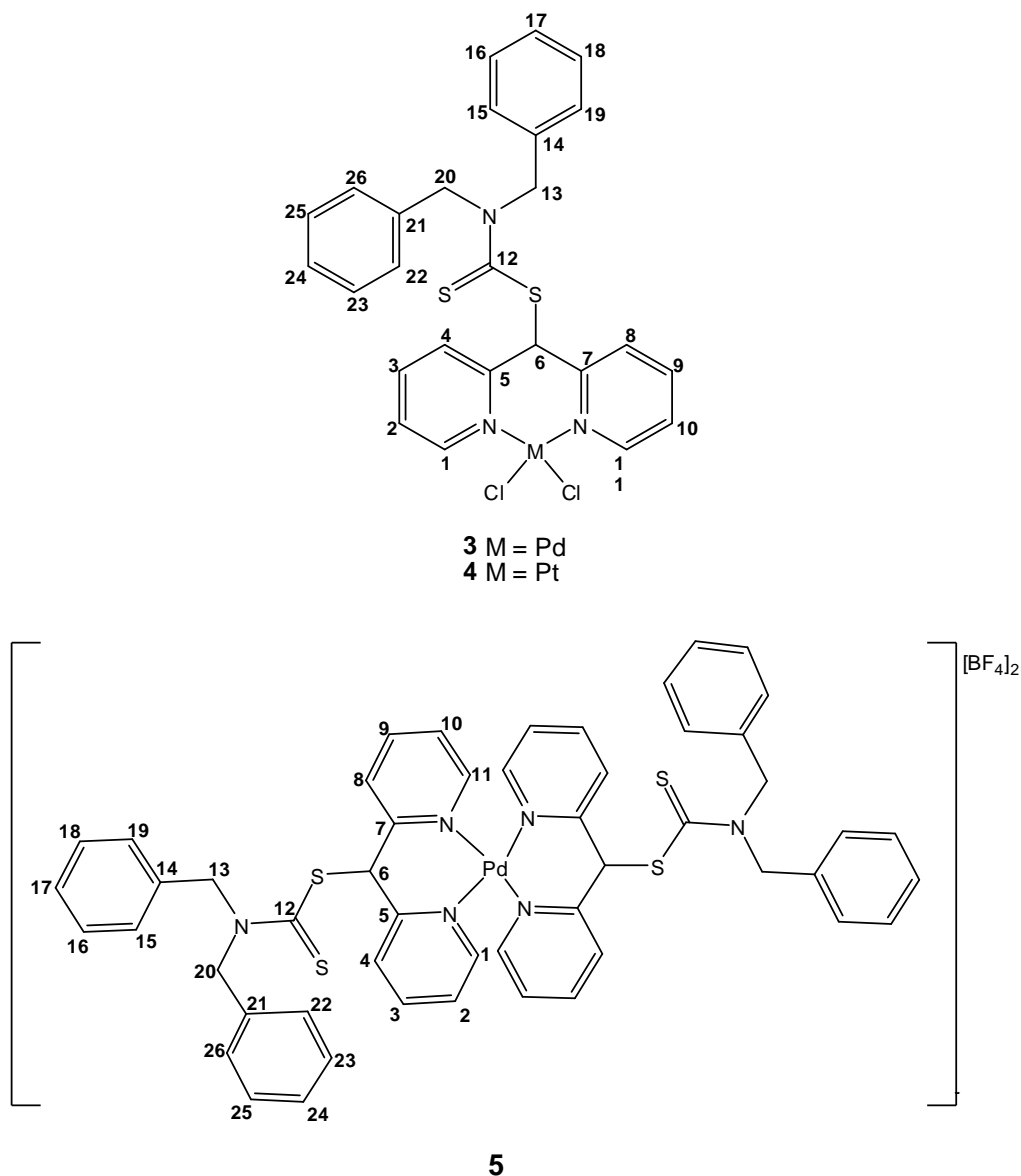


Figura 5.4. Numeración utilizada para la caracterización de los complejos 3–5 por RMN.

Tabla 5.2. Datos de RMN de ^1H de los complejos **3–5** en $\text{DMSO-}d_6$ a t.a., (δ) en ppm

Compuesto	H1/H11	H2/H10	H3/H9	H4/H8	H6
3 ^[a]	8.94 (dd, 2H) $^3J=5.70$ Hz, $^4J=1.50$ Hz	7.60 (ddd, 2H) $^3J=7.70$ Hz $^3J=5.70$ Hz $^4J=1.55$ Hz	8.13 (td, 2H) $^3J=7.70$ Hz $^4J=1.50$ Hz	8.07 (dd, 2H) $^3J=7.70$ Hz $^4J=1.55$ Hz	7.07 (s, 1H)
4 ^[b]	9.05 (dd, 2H) $^3J=5.90$ Hz $^4J=1.40$ Hz	7.57 (ddd, 2H) $^3J=7.80$ Hz $^3J=5.90$ Hz $^4J=1.47$ Hz	8.17 (td, 2H) $^3J=7.80$ Hz $^4J=1.40$ Hz	8.06 (dd, 2H) $^3J=7.80$ Hz $^4J=1.47$ Hz	7.13 (s, 1H)
5 ^[c]	7.71 (d, 4H) $^3J=5.70$ Hz	7.57 (dd, 4H) $^3J=7.00$ Hz $^3J=5.70$ Hz	8.34 (m)	8.34 (m)	7.19 (s, 2H)

^[a] 7.45 (d, 2H, $^3J=7.55$ Hz, H15/H19); 7.30 (m, 6H, H16, H17, H18, H23, H24, H25); 7.17 (d, 2H, $^3J=7.43$ Hz, H22/H26); 5.29 (s, 2H, H13); 5.12 (s, 2H, H20).

^[b] 7.32 (m, 8H, H15-H19 y H23-H25); 7.24 (d, 2H, $^3J=7.62$ Hz, H22/H26); 5.27 (s, 2H, H13); 5.00 (s, 2H, H20).

^[c] 7.40 (m, 4H, H22, H23, H25, H26); 7.35 (m, 1H, H24); 6.94 (d, 4H, $^3J=7.20$ Hz, H15/H19); 6.44 (t, 4H, $^3J=7.20$ Hz, H16/H18); 6.37 (t, 2H, $^3J=7.20$ Hz, H17); 5.45 (s, 4H, H13); 5.05 (s, 4H, H20).

Tabla 5.3. Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **3–5** en $\text{DMSO-}d_6$ a t.a., (δ) en ppm

Compuesto	C1/C11	C2/C10	C3/C9	C4/C8	C5/C7	C6
3 ^[a]	154.0	125.3	140.8	126.8	152.7	62.2
4 ^[b]	153.9	126.2	140.8	126.3	153.1	63.1
5 ^[c]	153.3	128.0	142.8	128.0	153.7	61.5

^[a] 192.3 (C12); 134.9 (C14); 134.6 (C21); 129.0 (C16/C18); 128.6 (C15/C19); 128.4 (C23/C25); 128.1 (C17); 127.5 (C24); 127.4 (C22/C26); 57.3 (C13); 55.8 (C20).

^[b] 193.0 (C12); 135.0 (C14); 134.3 (C21); 129.1 (C16/C18); 128.8 (C15/C19); 128.4 (C23/C25); 128.3 (C17); 127.7 (C24); 127.6 (C22/C26); 57.6 (C13); 55.5 (C20).

^[c] 191.7 (C12); 135.3 (C14); 135.1 (C21); 128.6 (C22, 23, C25, C26); 128.3 (C16/C18); 128.1 (C24); 127.0 (C17); 126.4 (C15/C19); 58.2 (C13); 56.1 (C20).

5.2.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3**.

El espectro de ^1H (figura 5.5) de **3** muestra cuatro señales para los protones de los anillos de piridina etiquetados como H1/H11, H2/H10, H3/H9 y H4/H8, indicando que ambos son magnéticamente equivalentes, con esto se sugiere que la coordinación metálica es a través de los átomos de nitrógeno de ambos anillos piridínicos, formándose un anillo quelato de seis miembros.

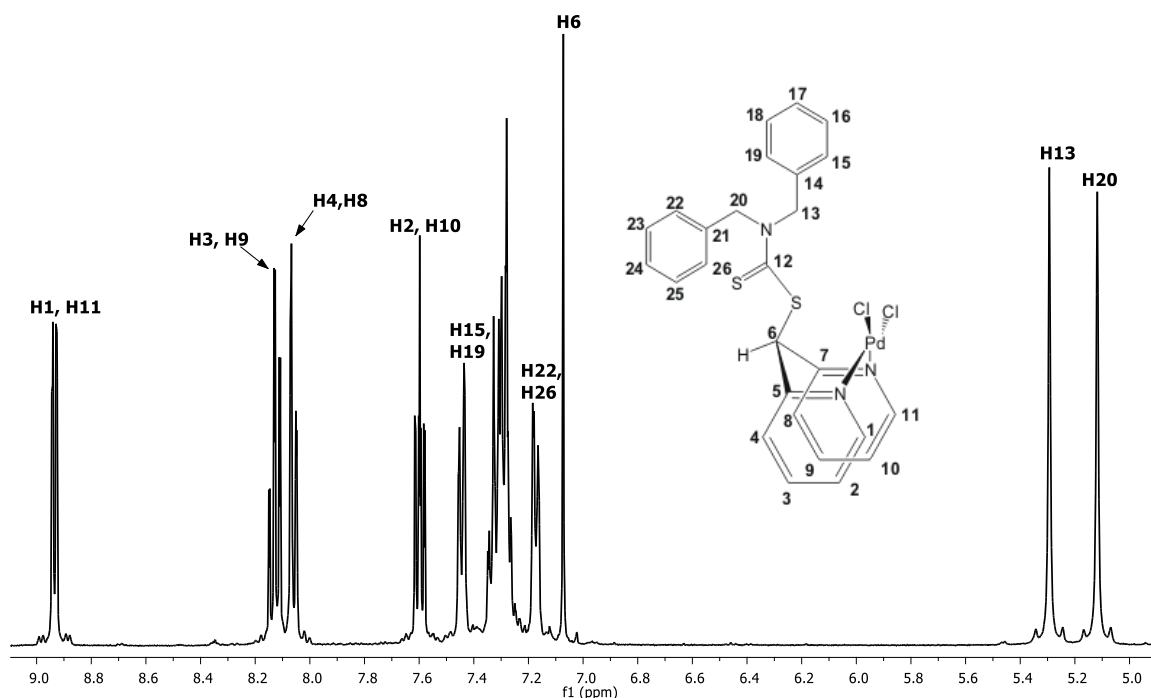


Figura 5.5 Espectro ^1H de **3** en $\text{DMSO}-d_6$ a t.a.

En **3** se observó una señal doble de dobles en 8.94 ppm que se asignó a los protones H1/H11, una señal triple de dobles en 8.13 ppm que se asignó a H3/H9, en 8.07 ppm una señal doble de dobles para los H4/H8 y a 7.60 ppm, una señal doble de dobles de dobles que se asignó a H2/H10. También se identificó una señal simple en 7.07 ppm que fue asignada a H6, así como un par de señales simples para los metilenos (H13 y H20) en 5.29 y 5.12 ppm. Posteriormente, con un espectro bidimensional homonuclear COSY (figura 5.6) se corroboró la asignación propuesta para los protones de los anillos de piridina.

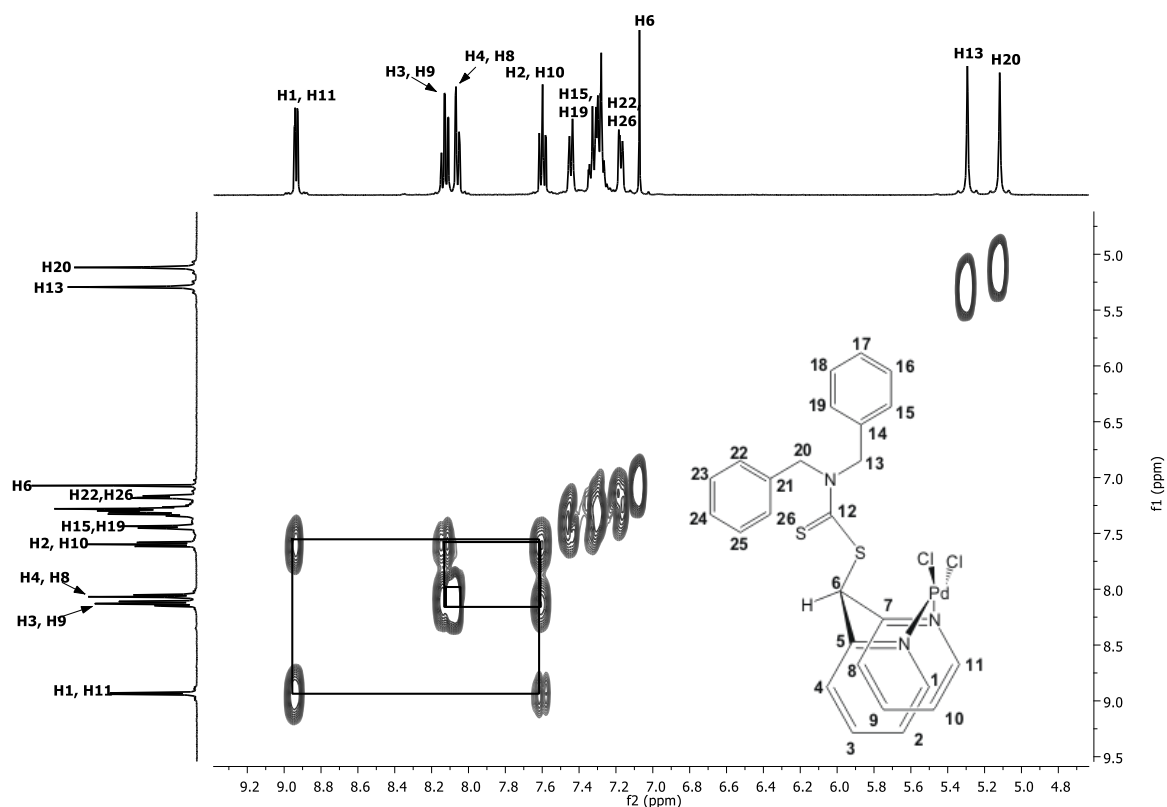


Figura 5.6. Espectro COSY de **3** en DMSO-*d*₆ a t.a.

Con respecto a los protones aromáticos de los grupos bencilo, éstos se observaron en la región de 7.45 a 7.17 ppm e integraron para diez protones. Dos señales dobles se observaron en 7.45 y 7.17 ppm, las que a través del espectro NOESY (figura 5.7) se asignaron como H15/H19 (δ = 7.45 ppm) que correlacionaron con la señal simple en 5.29 ppm etiquetada como H13; mientras que los H22/H26 (δ = 7.17 ppm) correlacionaron con la señal simple etiquetada como H20 (δ = 5.12 ppm). Los protones H16/18 y H23/H25 fueron observados como una señal múltiple en 7.30 ppm.

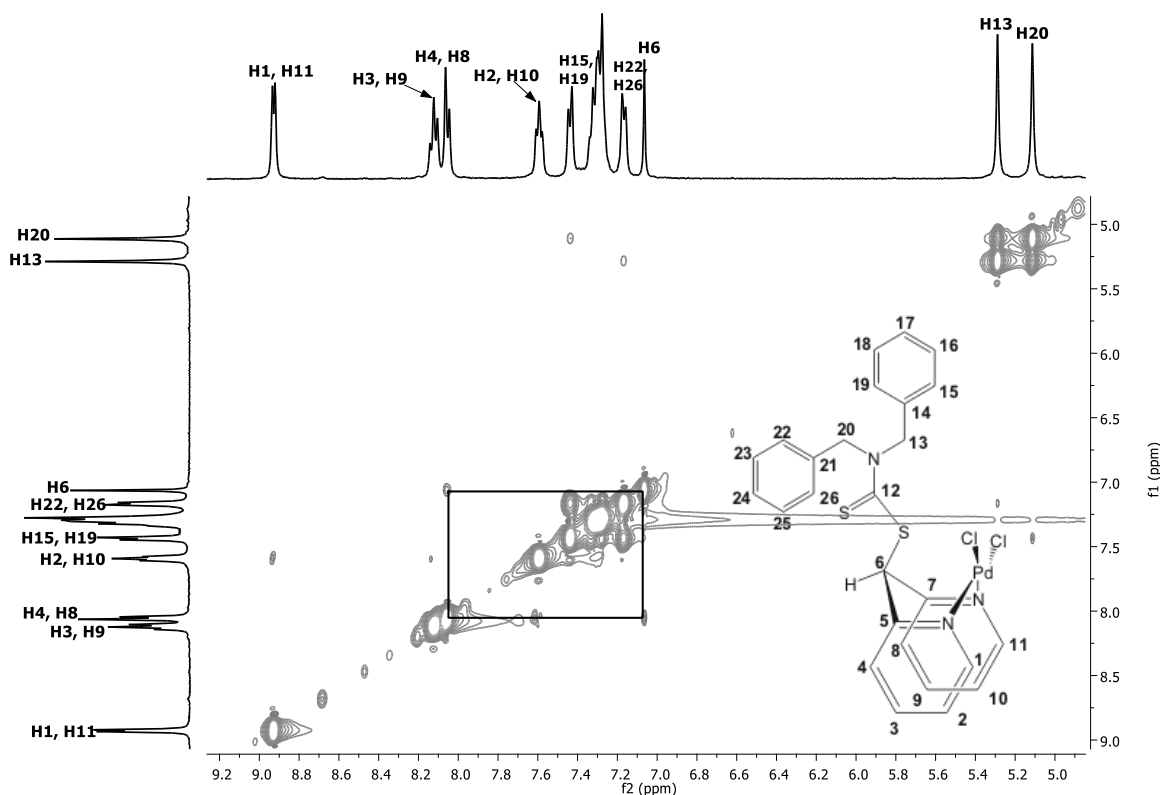


Figura 5.7. Espectro NOESY de **3** en DMSO-*d*₆ a t.a.

Para determinar la posición del fragmento $-\text{SCS}(\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ en el anillo quelato de seis miembros en **3**, con un espectro bidimensional NOESY (figura 5.7) se estableció que el conformero tipo *mástil* es predominante en solución, debido a que se observó la correlación del protón H6 con los protones H4/H8.²⁷⁻²⁹

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3** (figura 5.8), el átomo de carbono ($\text{C}=\text{S}$) del grupo ditiocarbamato etiquetado como C12 se observó en 192.3 ppm. En este espectro fueron observadas además a frecuencias intermedias, trece señales para los carbonos aromáticos de los grupos bencilo y piridino. Cinco señales para los carbonos de los anillos piridínicos fueron asignadas de la siguiente forma, en 154.0 ppm (C1/C11), en 152.7 ppm (C5/C7), en 140.8 ppm (C3/C9), en 126.8 ppm (C4/C8) y en 125.3 ppm (C2/C10). Esta asignación se realizó por comparación con complejos de Pd^{II} derivados de di-2-piridinas análogas.^{10, 27-29} Las ocho señales

restantes se asignaron para los átomos de carbono bencílicos. La observación de éste número de señales sugiere que los anillos aromáticos del grupo bencilo tienen ambientes magnéticos diferentes debido probablemente al giro restringido del enlace C-N del grupo ditiocarbamato.¹⁰ Sin embargo, por el giro libre del enlace H_2-C-C_{ipso} , los carbonos *meta* y *para* en cada anillo aromático son observados como magnéticamente equivalentes, de tal forma que C15/19, C16/C18, C20/C22 y C23/C25 son observados como cuatro señales de mayor intensidad comparadas con las otras cuatro señales correspondientes a los C14, C21, C17 y C24.

Considerando como punto de partida la correlación observada en el espectro NOESY de los protones H13 ($\delta = 5.29$ ppm) con los protones H15/H19 ($\delta = 7.45$ ppm) y de H20 ($\delta = 5.12$ ppm) con H22/H26 ($\delta = 7.17$ ppm), así como las correlaciones heteronucleares (ver figuras 5.9 y 5.10) de las señales dobles de los protones H15/H19 con la señal de carbono en 128.6 ppm y de los H22/H26 con la señal de carbono en 127.4 ppm, se asignaron a los átomos de carbono C15/C19 y C22/C26 respectivamente. Las señales en 129.0 y 128.4 ppm se asignaron a los C16/C18 y C23/C25. Por último, debido a que uno de los anillos aromáticos del grupo bencilo muestra a sus señales de carbono a frecuencias menores por estar dentro del cono de protección del anillo quelato de seis miembros, se asignaron en 128.1 y 127.5 ppm a los carbonos C17 y C24, respectivamente.

A frecuencias menores se observó una señal en 62.2 ppm para el carbono del grupo metino (C6) y en 57.3 y 55.8 ppm se asignaron a los carbonos C13 y C20 de los grupos metileno del fragmento dibencilditiocarbamato.

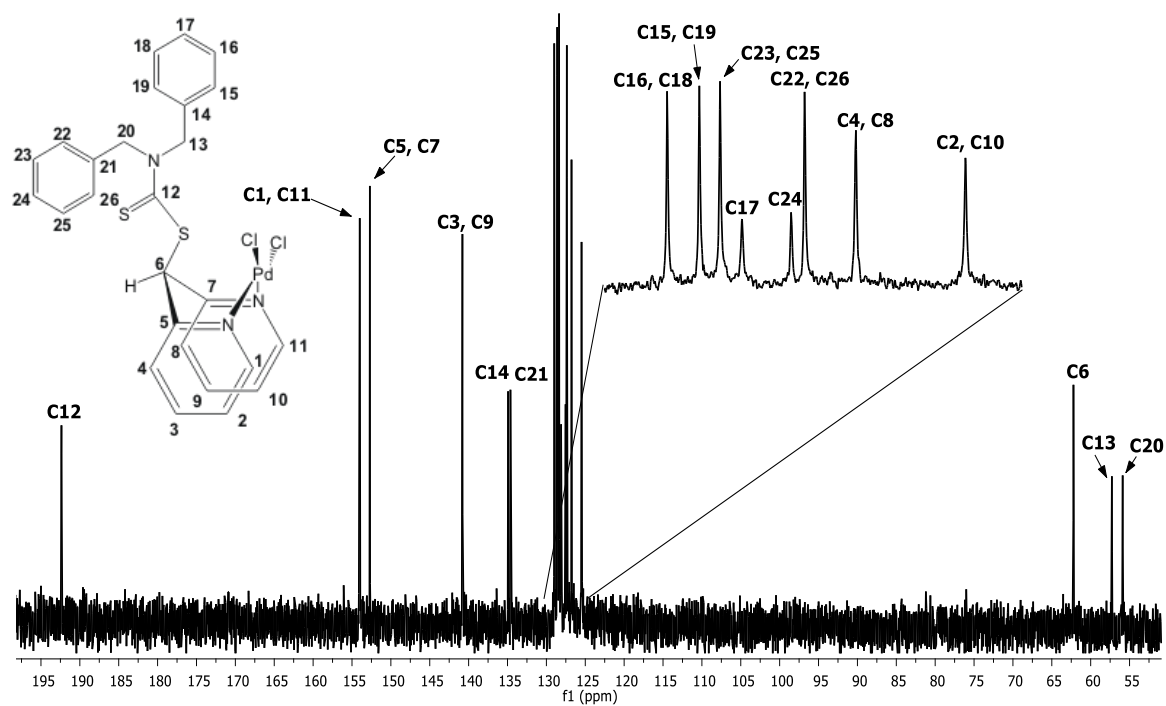


Figura 5.8. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3** en $\text{DMSO}-d_6$ a t.a.

La confirmación de la asignación de los átomos de carbono del fragmento piridínico en **3** se realizó con un espectro bidimensional heteronuclear HSQC (figura 5.9).

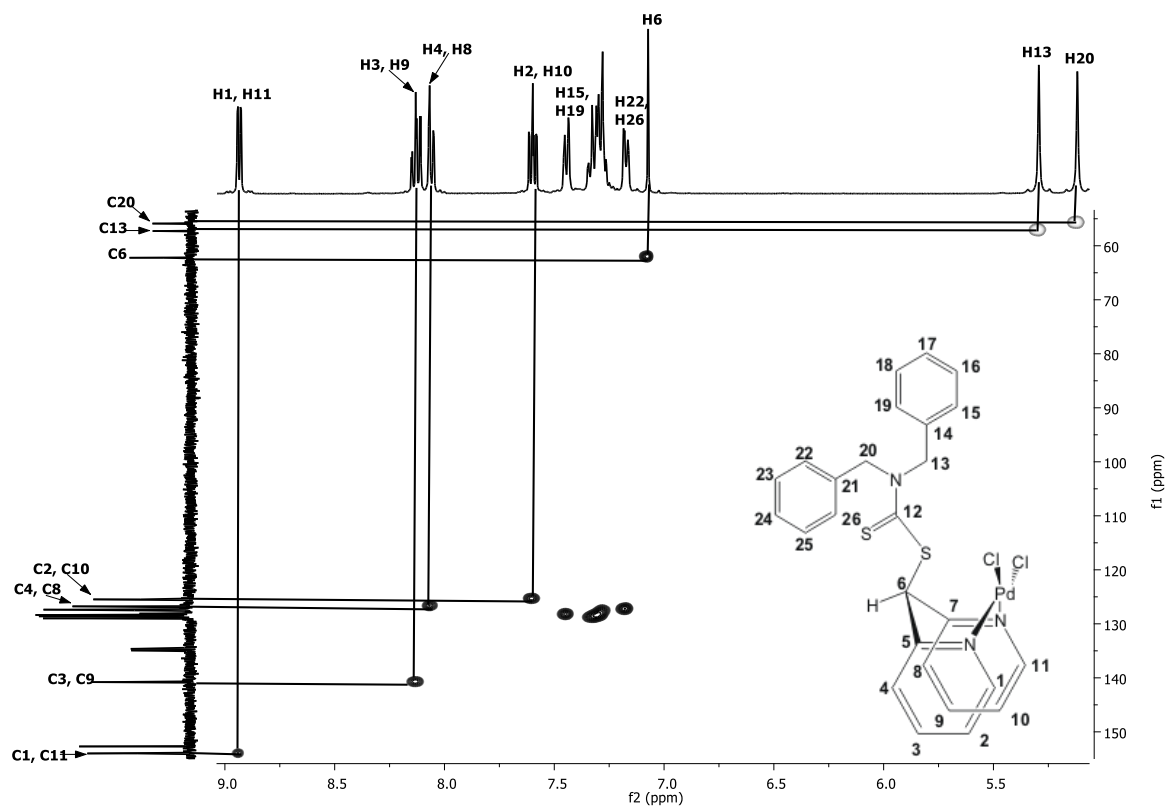


Figura 5.9. Espectro HSQC de **3** en DMSO-*d*₆ a t.a.

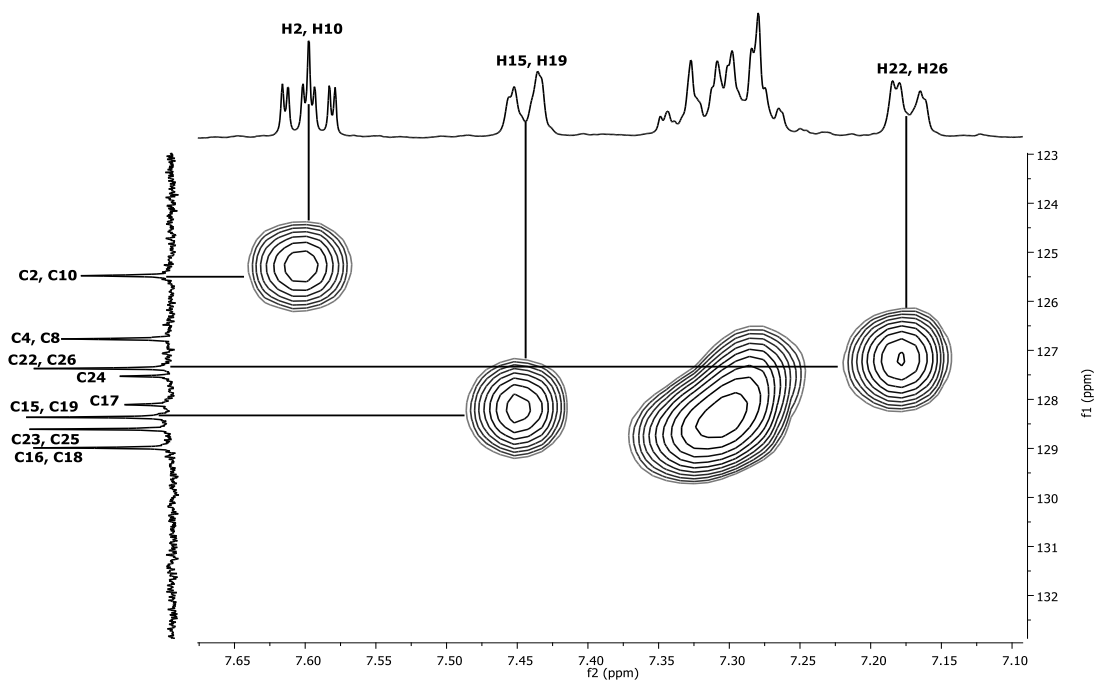


Figura 5.10. Ampliación del espectros HSQC de **3** en DMSO-*d*₆ a t.a.

5.2.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 4.

En **4** la asignación de los protones de los anillos de piridina se realizó primeramente por comparación con dipiridinas análogas.^{10, 27-29} En su espectro de ^1H (figura 5.11) se observó en 9.05 ppm una señal doble de dobles que se asignó a los protones H1/H11, una señal triple de dobles a 8.17 ppm que fue asignada a los protones H3/H9, en 8.06 ppm una señal doble de dobles para los H4/H8 y en 7.57 ppm una señal doble de doble de dobles para los H2/H10. La observación de cuatro señales para los protones de los anillos de piridina indicó que en **4** al igual que **3**, ambos anillos son magnéticamente equivalentes y que se ha obtenido un complejo metálico que contiene un anillo quelato de seis miembros.

Los protones aromáticos de los grupos bencilo H15–H19 y H23–H25 fueron observados como una señal múltiple en 7.32 ppm, mientras que los protones H22/H26 se asignaron por comparación con **3** a la señal doble observada en 7.24 ppm. En el intervalo de 7.32 a 7.24 ppm las señales integraron para diez protones. El protón H6 se observó como una señal simple en 7.13 ppm y un par de señales simples para los protones de los metilenos de los grupos bencilos fueron observados en 5.27 ppm (para H13) y en 5.00 ppm (para H20).

Una vez realizada esta primera asignación, se utilizó un espectro bidimensional homonuclear COSY (figura 5.12), con el que se confirmó la asignación de los protones piridínicos. En el espectro bidimensional NOESY (figura 5.13) se observó la correlación de H6 con H4/H8 al igual que en **3**, por lo que se determinó que en **4** el sustituyente dibencilditiocarbamato en el anillo quelato de seis miembros, se encuentra en posición de *mástil*.

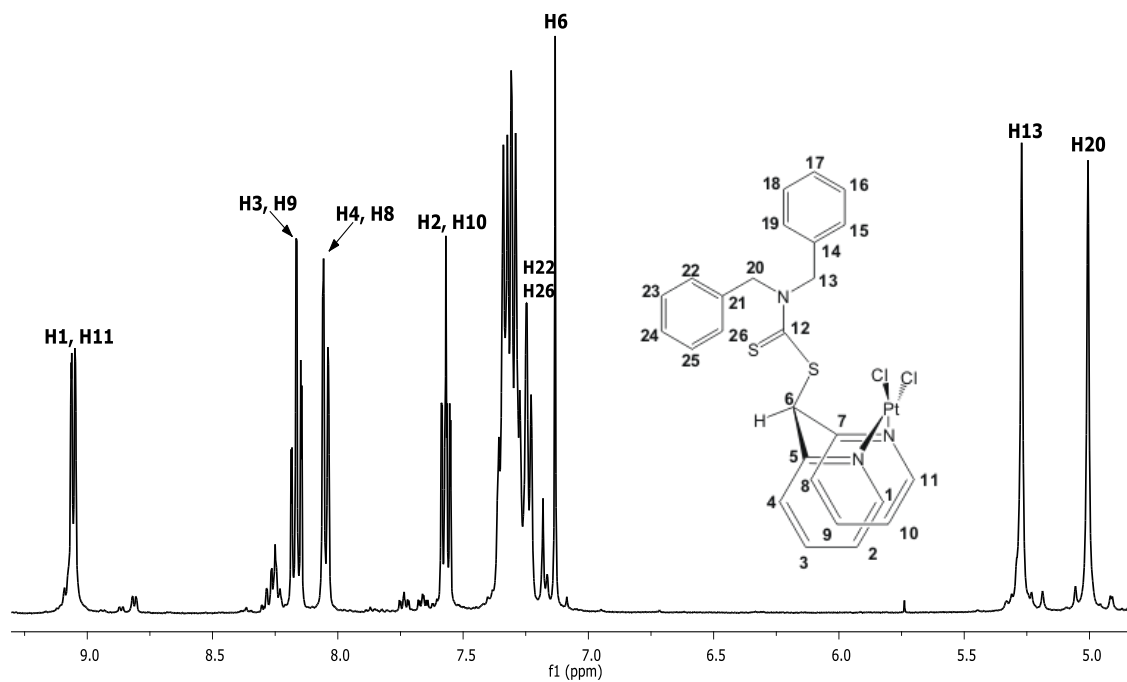


Figura 5.11. Espectro de ^1H de **4** en $\text{DMSO}-d_6$ a t.a.

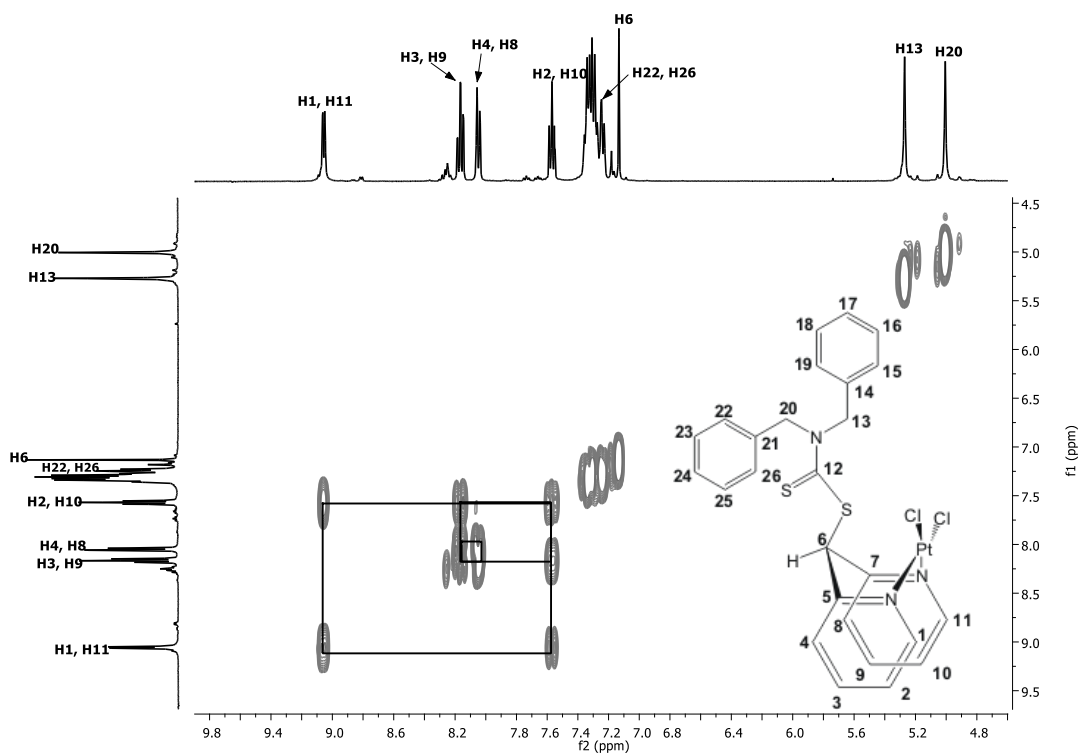


Figura 5.12. Espectro COSY de **4** en $\text{DMSO}-d_6$ a t.a.

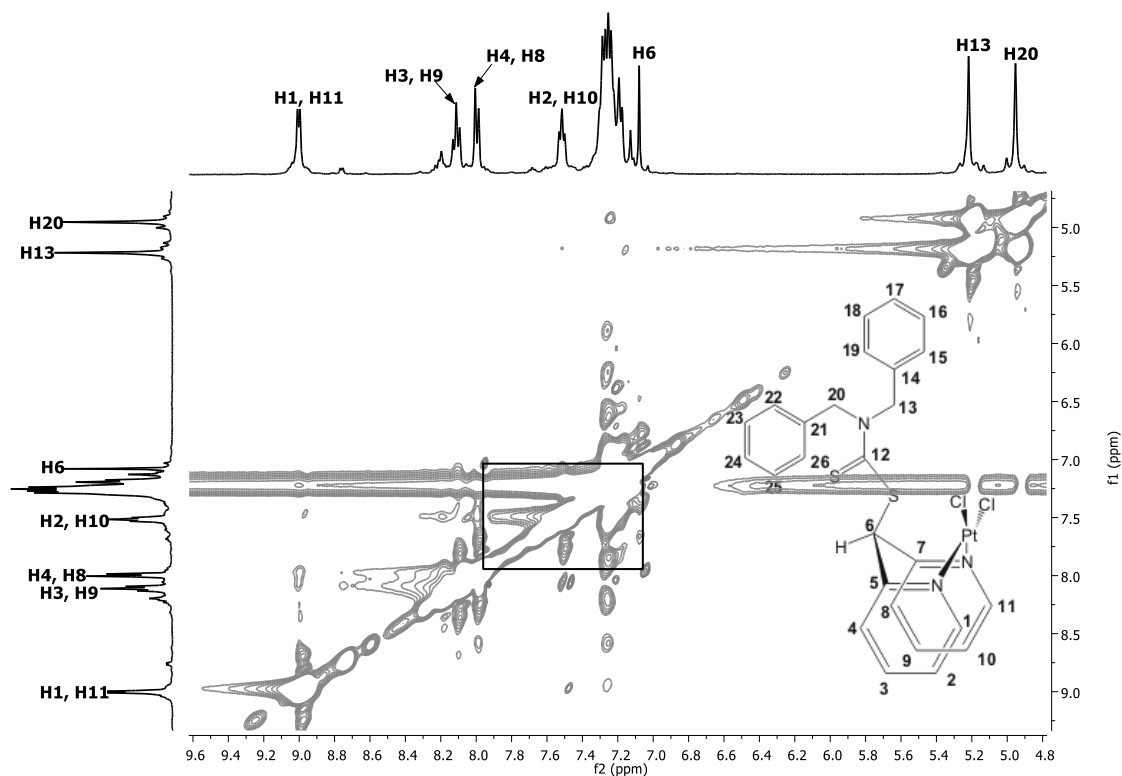


Figura 5.13. Espectro NOESY de **4** en DMSO-*d*₆ a t.a.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **4** (figura 5.14) se observó una señal en 193.0 ppm para el átomo de carbono (C=S) del grupo ditiocarbamato asignado como C12. En la región aromática se observaron trece señales que sugieren que al igual que en **3**, en este complejo los carbonos de ambos anillos de piridina son magnéticamente equivalentes, mientras que los anillos aromáticos de los grupos bencilo son no equivalentes magnéticamente.

Las cinco señales para los carbonos de los anillos de piridina en **4** se asignaron por comparación con **3** de la siguiente forma: en 153.9 ppm (C1/C11), en 153.1 ppm (C5/C7), en 140.8 ppm (C3/C9), en 126.3 ppm (C4/C8) y en 126.2 ppm (C2/C10).

Así mismo, para los carbonos aromáticos del grupo bencilo se observaron ocho señales que se asignaron también por comparación con **3**; de estas señales cuatro fueron de menor intensidad y se asignaron a los carbonos *ipso* C14 y C21 (135.0 y 134.3 ppm) y a los átomos de carbono *para* C17 Y C24 (128.3 y 127.7 ppm). Las

otras cuatro señales que fueron de mayor intensidad se asignaron a C16/C18, C23/C25, C15/C19 y C22/C26 en 129.1, 128.4, 128.8 y 127.6 ppm, respectivamente.

A frecuencias menores se observó a C6 en 63.1 ppm, mientras que los C13 y C20 se mostraron en 57.6 y 55.5 ppm. La asignación de los carbonos piridínicos y de los carbonos metino y metileno, se realizó con la ayuda de un espectro bidimensional heteronuclear HSQC (figura 5.15).

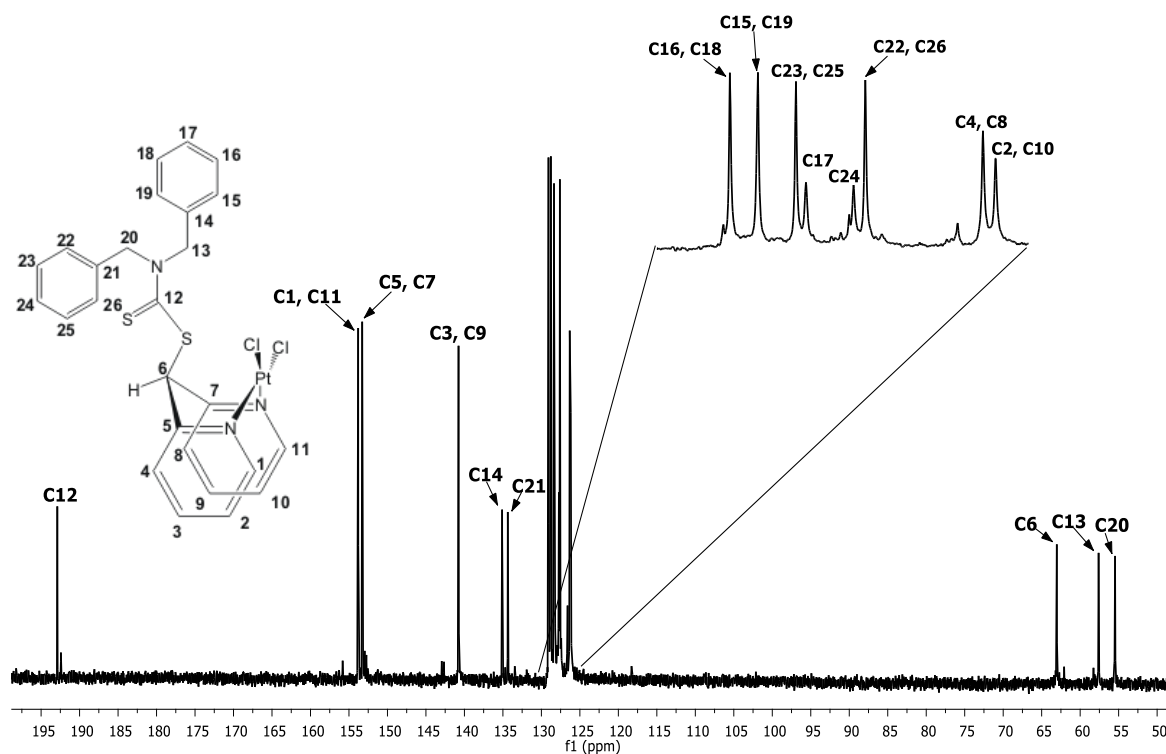


Figura 5.14. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 4 en DMSO- d_6 a t.a.

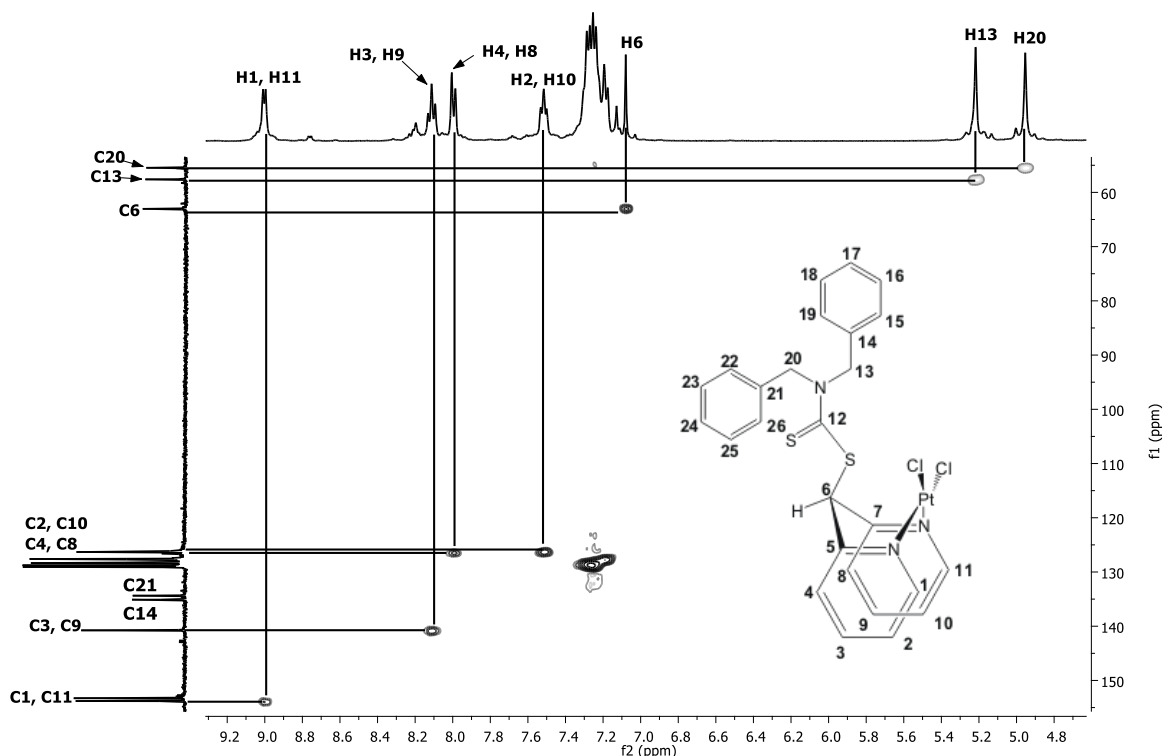


Figura 5.15. Espectro HSQC de **4** en DMSO-*d*₆ a t.a.

5.2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **5**.

En el espectro de ^1H (figura 5.16) de **5** se observaron tres señales para los protones de ambos anillos de piridina. En este espectro se asignó a la señal múltiple en 8.34 ppm a los protones H3/H9 y H4/H8, una señal doble en 7.71 ppm fue asignada para los protones H1/H11, mientras que la señal triple de dobles en 7.57 ppm se asignó a los H2/H10.

En el intervalo de 7.45 a 7.20 ppm se determinó por integración la presencia de cinco protones aromáticos de un grupo bencilo. En 7.35 ppm se observó una señal doble de dobles que por comparación con **4**, se asignó al protón H24. Para el segundo grupo bencilo se identificaron hacia frecuencias menores tres señales que integraron para cinco protones en 6.94 ppm para H15/H19, 6.44 ppm para H16/H18 y 6.37 ppm para H17. La asignación de estos protones se realizó también por comparación con **3** y **4**.

El protón H6 fue observado en 7.19 ppm, mientras que los H13 y H20 se observaron como señales simples en 5.45 y 5.05 ppm, respectivamente.

Con un espectro bidimensional homonuclear COSY (figura 5.17) se realizó la asignación de la mayoría de los protones de **5**. En el espectro bidimensional NOESY (figura 5.18) se observó la correlación de H6 con H4/H8 por lo que se propone la posición *mástil* para el sustituyente dibencilditiocarbamato dentro del anillo quelato de seis miembros.

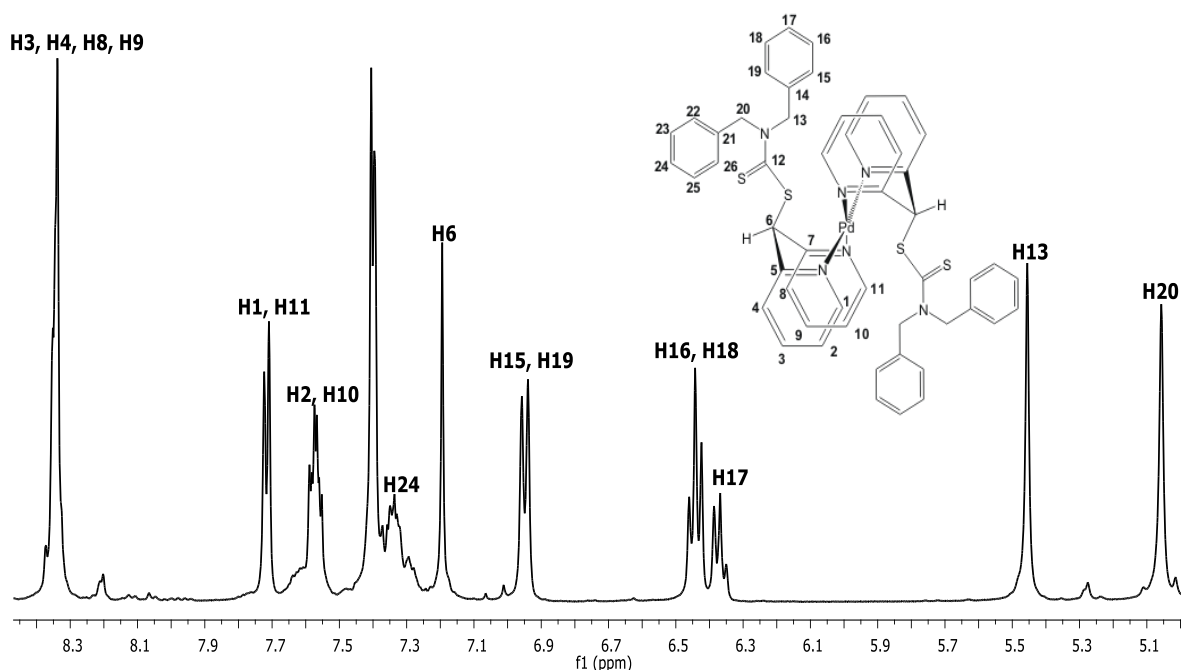


Figura 5.16. Espectro de ^1H de **5** en $\text{DMSO}-d_6$ a t.a.

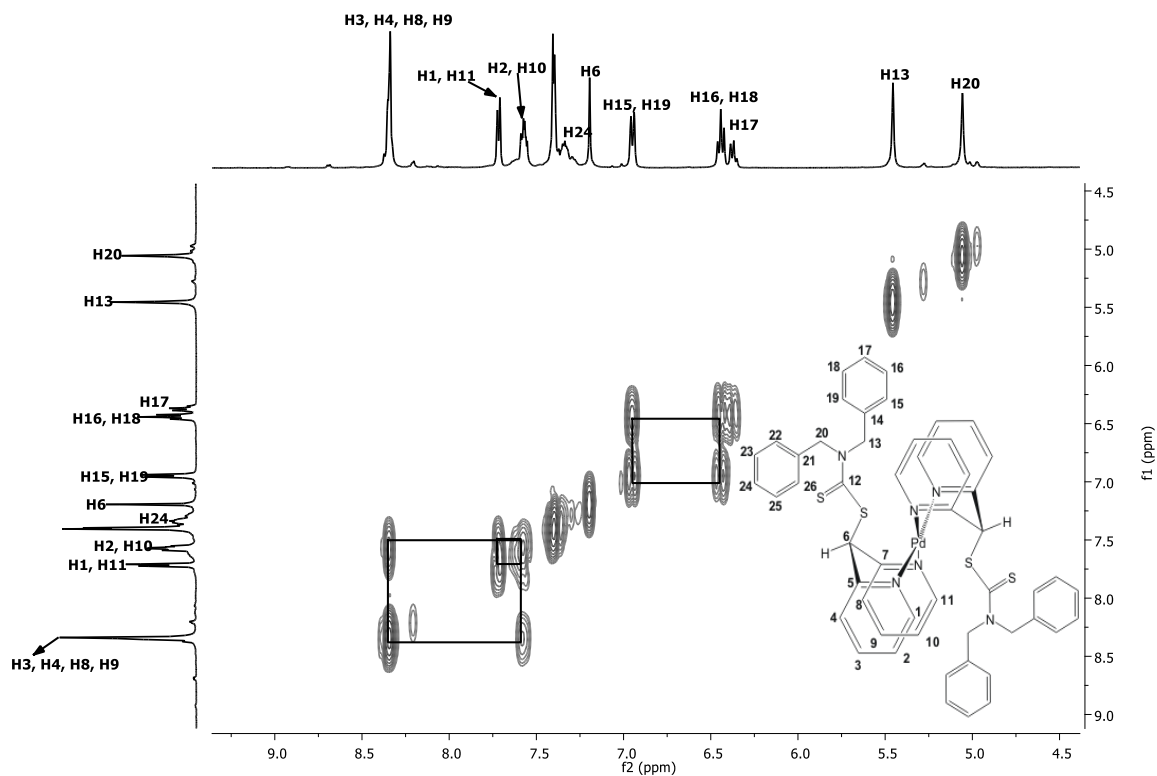


Figura 5.17. Espectro COSY de **5** en DMSO-*d*₆ a t.a.

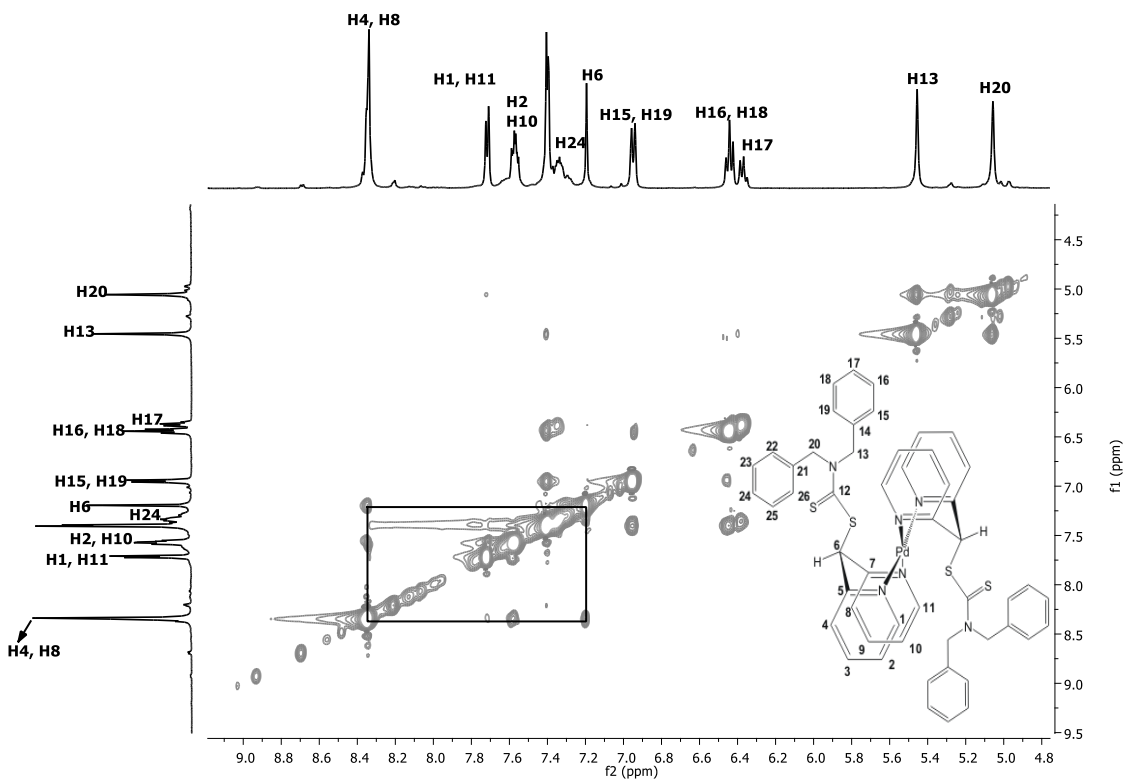


Figura 5.18. Espectro NOESY de **5** en DMSO-*d*₆ a t.a.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **5** (figura 5.19) se observó una señal en 191.7 ppm para los carbonos de tipo C=S de los grupos ditiocarbamato asignados como C12, así como cinco señales para los carbonos de los anillos piridínicos; en 153.7 ppm se asignaron a los C5/C10, en 153.3 ppm a los C1/C11, en 142.8 ppm se observaron a los carbonos C3/C9, mientras que los C4/C8 y C2/C10 fueron observados en 128.1 y 127.9 ppm.

Del análisis de la intensidad de la señal observada en 128.6 ppm, se propone que esta señal corresponde a los cuatro carbonos del anillo bencílico etiquetados como C22/C26 y C23/C25. Así mismo, de los espectro de correlación heteronuclear HSQC (figuras 5.20 y 5.21) se asignó al C24 en 128.1 ppm por su correlación con el protón en 7.35 ppm. Para el segundo anillo bencílico los C15/C19, C16/C18 y C17 fueron asignados por su espectro de correlación heteronuclear en 126.4, 128.3. y 127.0 ppm, respectivamente

A frecuencias menores se observó a C6 en 61.5 ppm, mientras que en 58.2 y 56.1 ppm se asignaron a los carbonos C13 y C20.

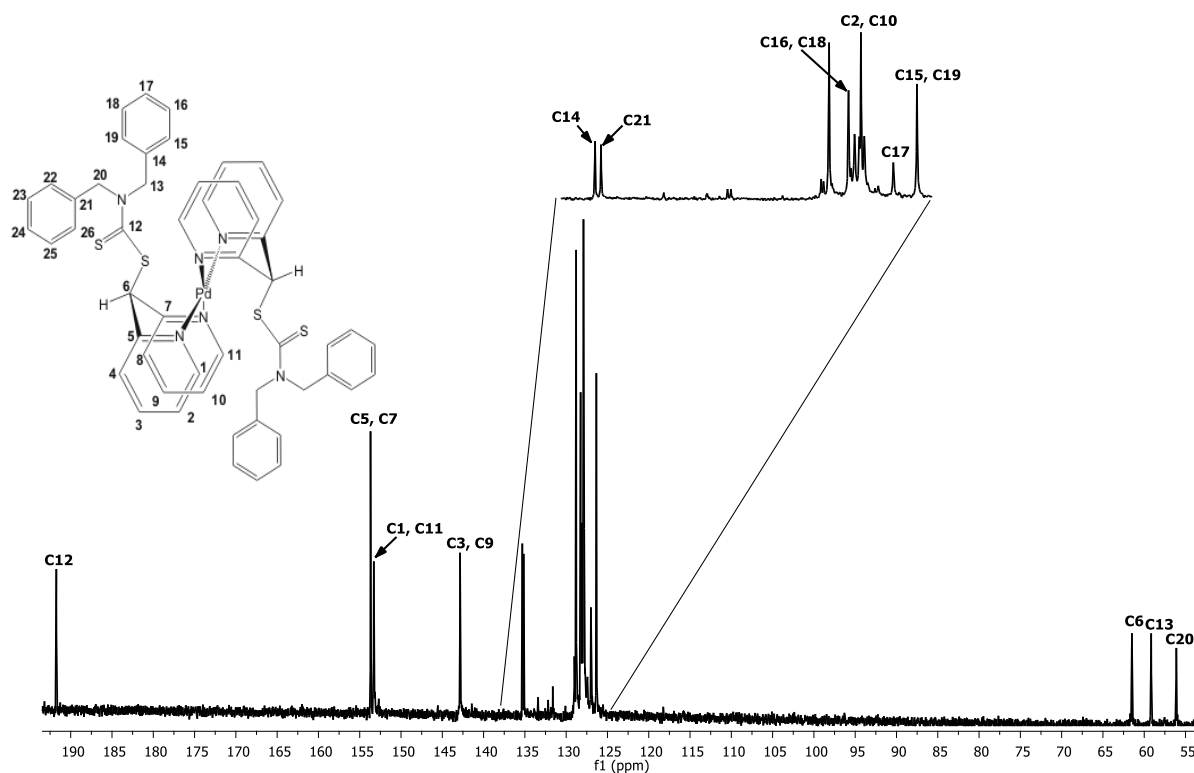


Figura 5.19. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **5** en DMSO- d_6 a t.a.

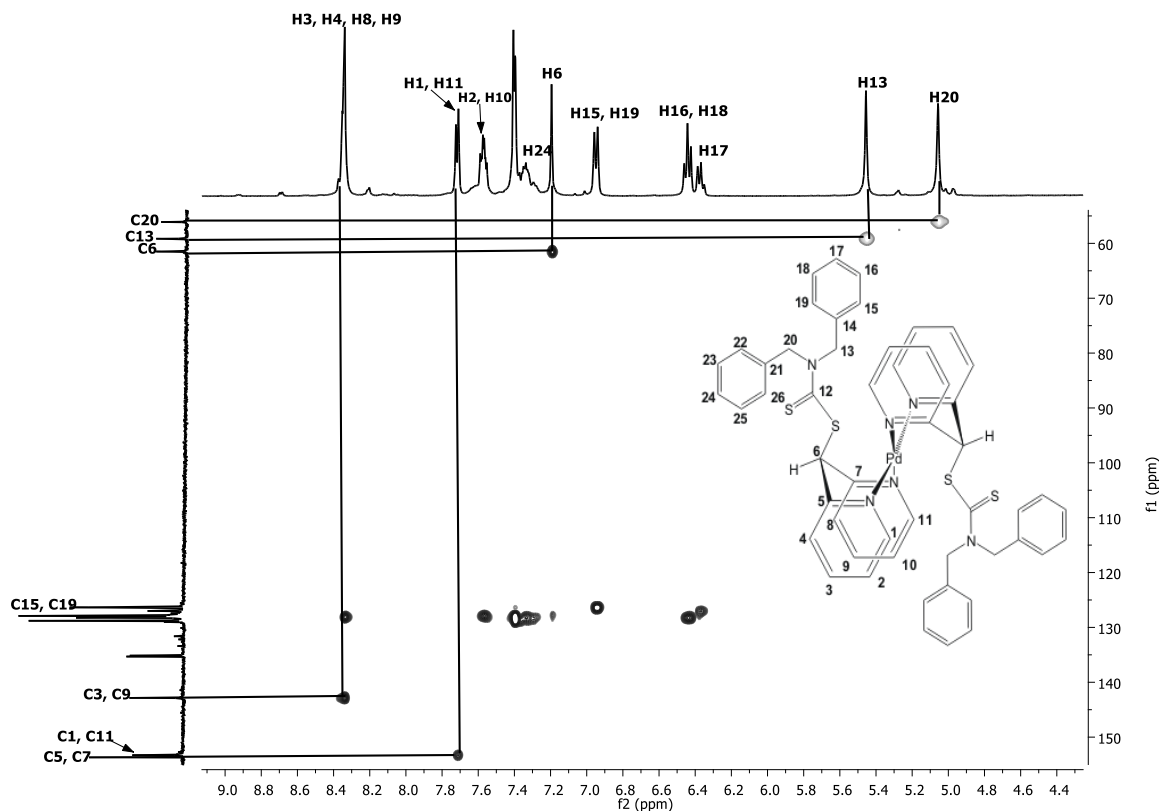


Figura 5.20. Espectro HSQC de **5** en DMSO-*d*₆ a t.a.

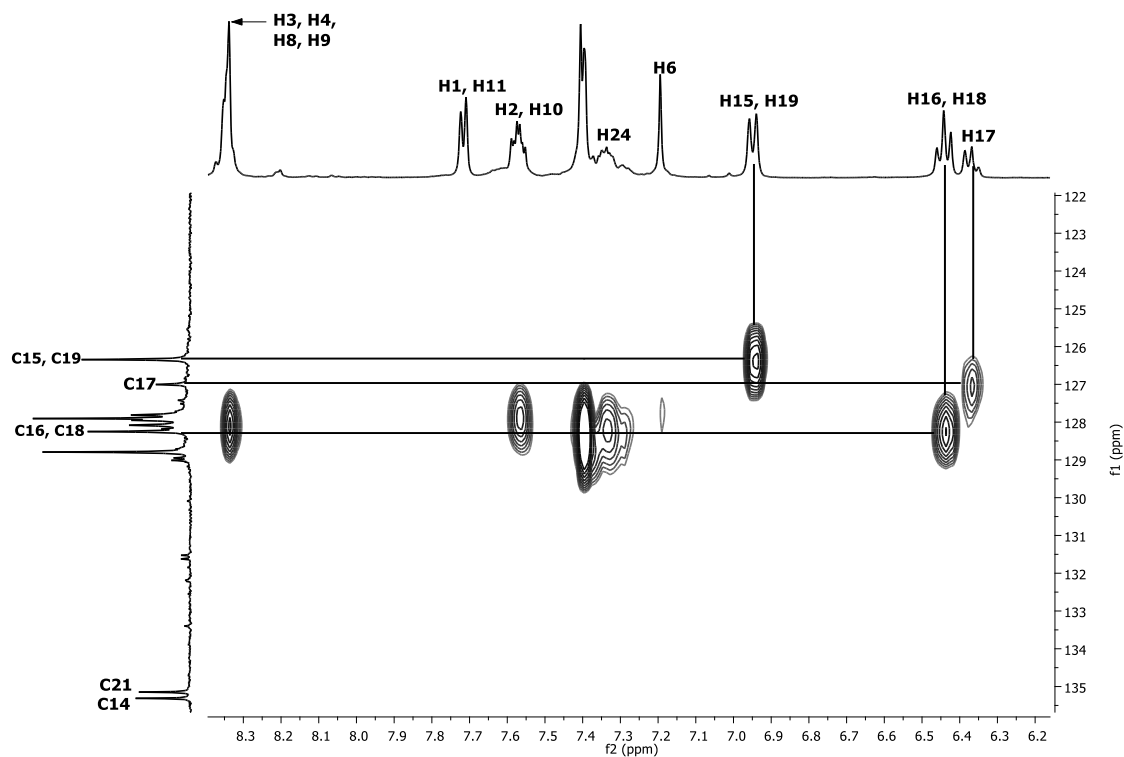


Figura 5.21. Ampliación del espectro HSQC de **5** en DMSO-*d*₆ a t.a.

En el espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de **5**, se observa una señal mayoritaria en -148.2 ppm, que por comparación con derivados análogos corresponde al ion tetrafluoroborato,²⁹ figura 5.22, mientras que en el espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ este ión fue observado en 3.4 ppm, figura 5.23.

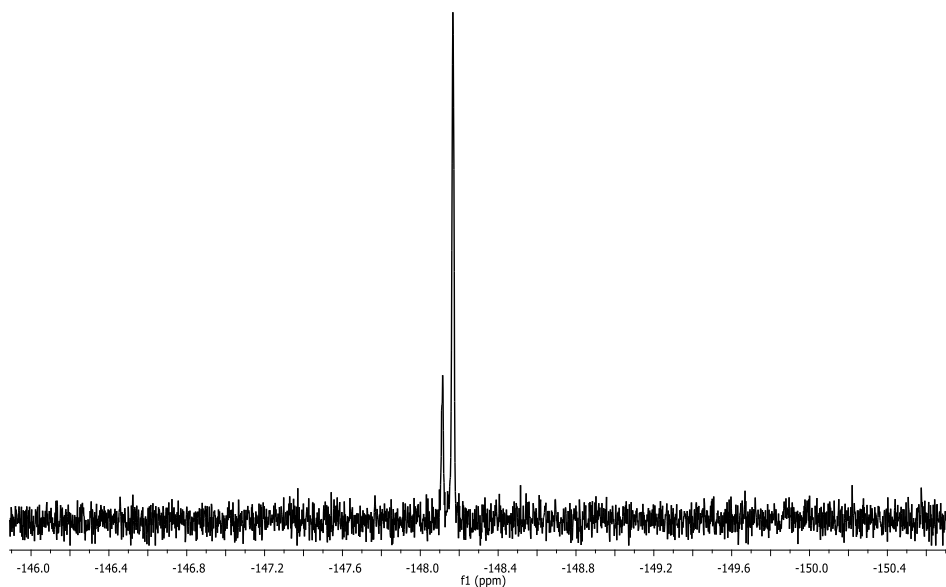


Figura 5.22. Espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de **5** en DMSO-*d*6 a t.a.

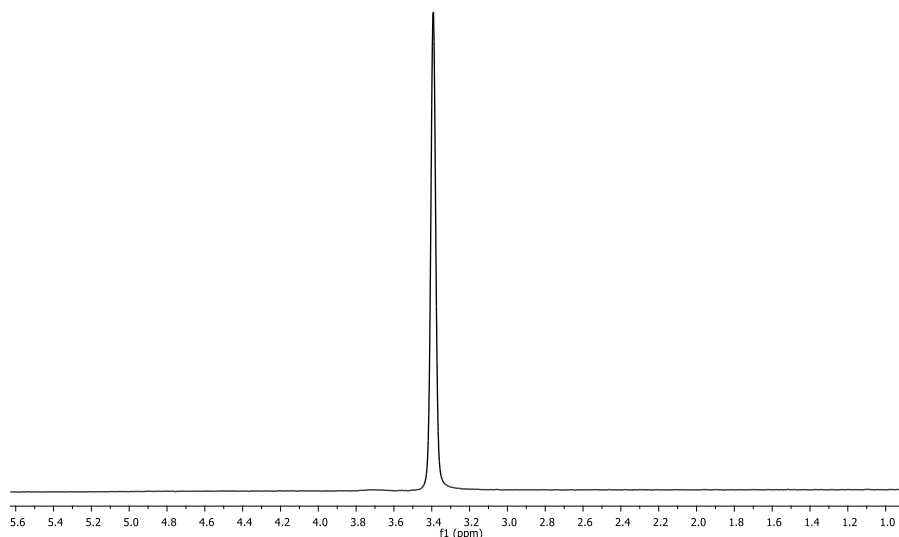


Figura 5.23. Espectro de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ de **5** en DMSO-*d*6 a t.a.

5.3. Estudio por difracción de rayos X de monocristal de los complejos 3–5.

Los complejos **3–5** se cristalizaron por evaporación lenta de soluciones saturadas de acetonitrilo. Para los complejos **4** y **5** se obtuvieron cristales amarillos, mientras que para **3** se obtuvieron cristales de color anaranjado. En las tablas 5.4 y 5.5 se muestran los datos cristalográficos y de solución; así como la numeración, distancias y ángulos de enlaces seleccionados.

En los complejos **3–5** se observa la formación de anillos quelato de seis miembros en una conformación de bote en donde el fragmento $-\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ se encuentra en posición de *mástil* y estabilizada, por interacciones débiles intramoleculares del tipo M---S (tabla 5.6); estas interacciones son menores que la suma de los radios de van der Waals ($\Sigma r_{\text{vw}}(\text{Pd}, \text{S}) = 3.43 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{vw}}(\text{Pt}, \text{S}) = 3.52 \text{ \AA}$) y mayores a la suma de los radios covalentes ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pd}, \text{S}) = 2.33 \text{ \AA}$, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Pt}, \text{S}) = 2.30 \text{ \AA}$).³⁰ En estos complejos se observa que la interacción de mayor magnitud es para el complejo **4**, debido probablemente a la mayor afinidad del átomo de azufre por el ion Pt^{II} .

Las estructuras moleculares de **3**, **4** y **5** (figuras 5.24, 5.25 y 5.26) muestran que **1** se coordina hacia Pd^{II} y Pt^{II} de forma *N,N'*- bidentada en donde se han obtenido anillos quelato de seis miembros. La geometría local entorno al centro metálico es cuadrada distorsionada. En los complejos **3–5**, las distancias de enlace N–M fueron [2.047(3) y 2.040(3) \AA], [2.022(3) y 2.034(3) \AA] y [2.0192(19) y 2.0240(19) \AA], respectivamente; mientras que los ángulos N1–M–N2 fueron de 87.27(11) para **3**, 88.27(14) en **4** y de 86.87(7)° en **5**. Estas distancias y ángulos de enlace son similares a los reportados en complejos análogos.^{10, 27-29}

Con respecto al análisis de la magnitud de los ángulos diedros N1-C5-C6-S1 y N2-C7-C6-S1 que en **3** fueron de 62.1(3) y 62.6°(3), mientras que en **4** fueron de 62.1°(3) y 62.6°(3)], se determina que los anillos de piridina se encuentran en una conformación *syn-syn* con respecto al sustituyente dibencilditiocarbamato.¹⁰

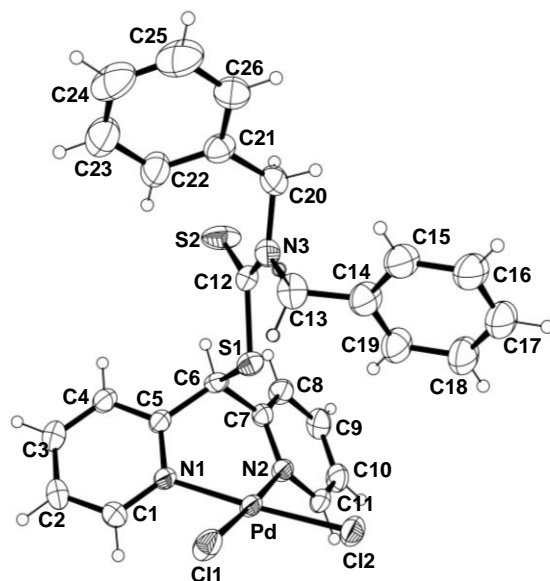


Figura 5.24. Estructura molecular de 3.

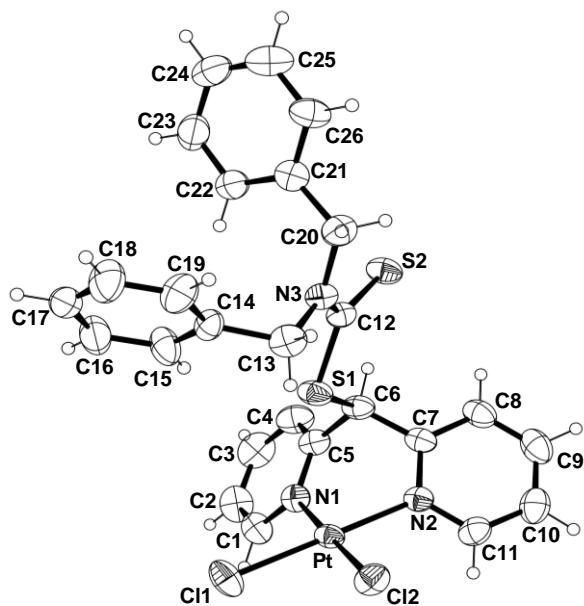


Figura 5.25. Estructura molecular de 4.

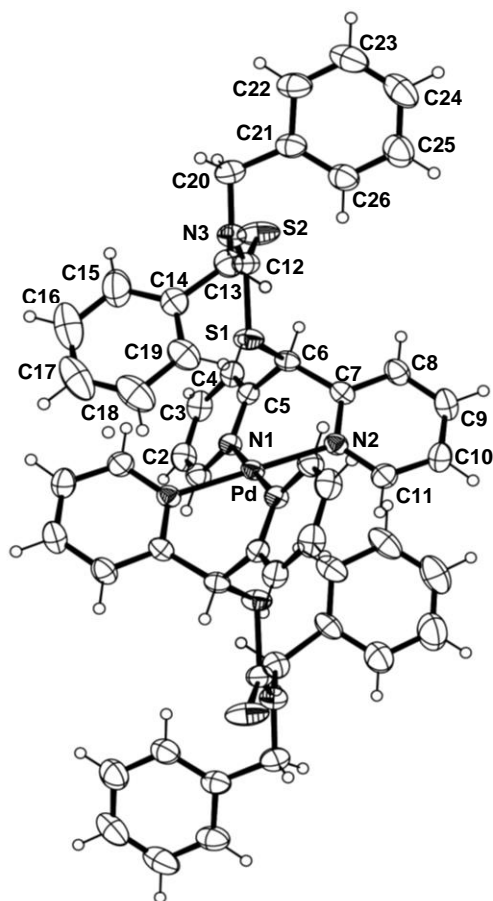


Figura 5.26. Estructura molecular de **5**. Los átomos del ion BF_4^- fueron omitidos por claridad

Tabla 5.4 Datos cristalográficos de los complejos 3–5.

Complejo	3	4	5
Fórmula	[Pd(C ₂₆ H ₂₃ N ₃ S ₂)Cl ₂]	[Pt(C ₂₆ H ₂₃ N ₃ S ₂)Cl ₂]	[Pd(C ₂₆ H ₂₃ N ₃ S ₂) ₂][BF ₄] ₂
Mr [g/mol]	618.89	707.58	1163.21
Tamaño de cristal [mm]	0.6271×0.4226×0.0985	0.7755×0.1629×0.148	0.4502×0.3187×0.2425
F(000)	624.0	1376.0	1184.0
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Pn	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	9.6277(2)	11.5123(5)	12.69616(18)
b [Å]	11.2690(4)	14.9492(5)	15.5743(3)
c [Å]	12.1513(3)	15.3671(6)	13.2889(2)
β [°]	91.447(2)	102.814(4)	100.1354(14)
V [Å ³]	1317.93(6)	2578.81(17)	2586.67(7)
Z	2	4	2
ρ _{calc.} [mg/m ³]	1.560	1.823	1.493
μ [mm ⁻¹]	1.085	5.831	0.592
Rango de θ [°]	6.44 a 52.74°	6.08 a 52.74°	6.08 a 52.74°
Reflexiones colectadas	21720	41048	27385
Reflexiones únicas	5377	5268	5292
Método de solución	Directo	Directo	Directo
R _{int}	0.0376	0.0364	0.0278
R1;wR2 [I>2σ(I)]	0.0283, 0.0525	0.0261, 0.0565	0.0331, 0.0774
R1;wR2 [todos los datos]	0.0399, 0.0582	0.0382, 0.0629	0.0456, 0.0853

Tabla 5.5. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para 3–5

Distancia de enlace	3	4	5
N1–C5	1.347(4)	1.349(5)	1.352(3)
N1–C1	1.339(4)	1.351(6)	1.346(3)
N2–C7	1.358(4)	1.360(5)	1.351(3)
N2–C11	1.346(4)	1.337(6)	1.339(3)
C6–S1	1.830(4)	1.833(4)	1.830(2)
M–N1	2.047(3)	2.022(3)	2.0192(19)
M–N2	2.040(3)	2.034(3)	2.0240(19)
M–Cl1	2.3004(10)	2.3002(12)	–
M–Cl2	2.3015(9)	2.2910(12)	–
Ángulo de enlace			
N1–C5–C6			
N2–C7–C6	117.9(3)	118.2(4)	117.21(19)
C7–C6–S1	116.4(3)	117.9(4)	117.3(2)
C5–C6–S1	109.5(2)	110.7(3)	109.72(16)
N1–M–N2	110.7(2)	108.3(3)	112.21(19)
N1A–M–N2A	87.27(11)	88.27(14)	86.87(7)
N1–M–Cl1	–	–	86.87(7)
N2–M–Cl2	89.67(8)	91.31(10)	–
Cl1–M–Cl2	90.36(8)	90.64(10)	–
N1–M–Cl2	92.63(4)	89.77(5)	–
N2–M–Cl1	176.51(8)	178.28(10)	–
	176.66(8)	179.53(11)	–

Tabla 5.6 Conformación de los anillos de piridina con respecto a Y, interacción M---Y (Å), y confórmeros predominantes en el anillo quelato para los complejos 3–5

Complejo	Ángulos diedros N1-C5-C6-S1, N2-C7-C6-S1 (°)	Conformación de los anillos de piridina	Interacción M---S1 (Å)	Confórmero predominante
3	62.1(3), 62.6(3)	<i>syn-syn</i>	3.0028(9)	<i>mástil</i>
4	62.6(4), 65.2(4)	<i>syn-syn</i>	3.0947(11)	<i>mástil</i>
5	66.4(2), 67.6(2)	<i>syn-syn</i>	3.0774(6)	<i>mástil</i>

5.4. Parte experimental

5.4.1. *Cis-dicloro{di-(2-piridil)-N,N'-dibencilditiocarbamoilmetano}paladio^{II} (3).*

En un matraz balón bajo atmosfera de dinitrógeno se mezclaron 100 mg (0.227 mmol) de **1** con 59.0 mg (0.227 mmol) del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ previamente disueltos en 25 mL acetonitrilo seco. La mezcla de reacción obtenida se reflujoó por 24 horas con agitación constante. Al término de la reacción, se obtuvo un precipitado amarillo que se separó por filtración. Cristales anaranjados fueron obtenidos por evaporación lenta de la solución saturada de acetonitrilo. Posteriormente, el sólido y los cristales obtenidos fueron identificados como el complejo **3** por RMN. P. dec.: 174 °C. Rendimiento 73%. (0.1024 g). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$: 50.45% C, 3.75% H. Experimental 50.63% C, 3.94% H.

5.4.2. *Cis-dicloro{di-(2-piridil)-N,N'-dibencilditiocarbamoilmetano}platino^{II} (4).*

En un matraz balón bajo atmosfera de dinitrógeno se mezclaron 100 mg (0.227 mmol) de **1** con 60.3 mg (0.227 mmol) de PtCl_2 previamente disueltos en 25 mL de acetonitrilo seco. La mezcla de reacción obtenida se agitó a temperatura ambiente por 24 horas y al término de la reacción por filtración de la suspensión formada, se obtuvo un sólido amarillo. De la solución saturada de acetonitrilo, se obtuvieron cristales amarillos por evaporación lenta del disolvente. El sólido y los cristales obtenidos fueron identificados como el complejo **4** por RMN. P. dec.: 135 °C. Rendimiento 68% (0.109 g). Análisis elemental calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ 44.13% C, 3.28% H. Experimental 43.53% C, 3.20% H.

5.4.3. *Tetrafluoroborato de bis-{di-(2-piridil)-N,N'-dibencilditiocarbamoilmetano}paladio^{II} (5).*

En un matraz balón con atmósfera de dinitrógeno se mezclaron 52.3 mg (0.535mmol) de $\text{Na}[\text{BF}_4]$ con 59.0 mg (0.227 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en 25 mL de acetonitrilo seco. La mezcla de reacción se llevó a reflujo durante 2 horas, posteriormente se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y se

agregaron 200 mg (0.454 mmol) de **1**. La mezcla obtenida se agitó por 24 horas y al término de la reacción se obtuvo una suspensión blanca, que fue separada por filtración dando lugar a la obtención de cloruro de sodio y una solución saturada de acetonitrilo. De la solución de acetonitrilo se obtuvieron cristales amarillos por evaporación lenta del disolvente. P. dec.: 185 °C. Rendimiento 66% (0.1754 g). Análisis elemental para $C_{52}H_{46}B_2F_8N_6S_4Pd$: calculado 53.69% C, 3.99% H. Experimental 53.73% C, 4.01% H.

6. CONCLUSIONES

-Se sintetizó un nuevo ligante di-2-piridínico (**1**), que en solución y en estado sólido se propone que presenta una estructura desviada del plano, en donde las repulsiones electrónicas se minimizan. Considerando la magnitud de los ángulos diedros N-C-C-S se establece que en estado sólido los conformeros predominantes son de tipo *anti-anti* y *syn-anti*; mientras que los datos en solución indican el predominio del conformero *anti-anti*.

-La evaluación del comportamiento coordinante de **1** hacia Pd^{II} y Pt^{II}, muestra que bajo las condiciones experimentales utilizadas, esta di-2-piridina actúa preferentemente como un ligante *N,N'*-bidentado.

-De los estudios en solución y en estado sólido se determina que en los complejos **3–5** se formaron anillos quelato de seis miembros en una conformación de *bote*, en donde el fragmento dibencilditiocarbamato se encuentra en posición de *mástil* en el anillo quelato de seis miembros. De los datos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal se propone que esta posición se favorece a través de interacciones intramoleculares del tipo M---S.

7. REFERENCIAS

1. M.J. Rauterkus, S. Fakih, C. Mock, I. Puscasu, B. Krebs. *Inorg. Chim. Acta* (2003), **350**, 355.
2. M. Safa, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, (2012), **31**, 3539.
3. D. M. D' Alessandro, F. R. Keene, P. J. Steel, C. J. Sumby, *Aust. J. Chem.* (2003), **56**, 657.
4. A. G. Giumanini, M. Poina, G. Verardo, P. Strazzolini, M. Tolazzi, G. Cerioni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1994), **67**, 1641.
5. M. Pfeiffer, A. Murso, L. Mahalakshmi, D. Moigno, W. Kiefer, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002), **3222**.
6. H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, T. T. H. Van, *Struct. Chem.*, (1998), **4**, 279.
7. H. Bock, T. T. H. Van, R. Dienelt, H. Schödel, *Eur. J. Org. Chem.* (1998), 585
8. J.E. Jonson, R. A. Jacobson, *Acta. Cryst.*, (1973), **B29**, 1669.
9. B. Milani, G. Mestroni, E. Sangrando. *Croat. Chem. Acta*, (2001), **74**, 851.
10. N. Andrade López, J.G. Alvarado Rodríguez, S. González Montiel, M. G. Rodríguez Méndez, M. E. Páez Hernández, C. A. Galán Vidal, *Polyhedron*, (2007) **26**, 4825.
11. Z. Serna, M. G. Barandika, R. Cortés, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, *Polyhedron* (1998), **18**, 249
12. T. Schareina, G. Hillebrand, H. Fuhrmann, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 2421.
13. H. Kotsuki, H. Hayakawa, H. Tateishi, M. Wakao, M. Shiro, *Tetrahedron: Asymmetry* (1998), **9**, 3203. y referencias citadas
14. H. Kotsuki, M. Wakao, H. Hayakawa, T. Shimanouchi, M. Shiro, *J. Org. Chem.* (1996), **61**, 8915.
15. T. D. Coombs, B. J. Brisdon, C. P. Curtis, M. F. Mahon, S. A. Brewer, C. R. Willis, *Polyhedron*, (2001), **20**, 2935.
16. P. Arnold, S.C. Davies, J. R. Dilworth, M. C. Durrant, D. V. Griffiths, D. L. Hughes, R. L. Richards, *Inorg. Chem. Commun.*, (1998), **1**, 43.
17. N. Ray, S. Tyagi, B. Hathaway, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1982), 143.
18. K. Y. Ho, W. Y. Yu, K. K. Cheung, C. M. Che; *Chem. Commun.*, (1998), 2101.

19. J. Silberg, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* (2001), **622**, 6.
20. W.R. Yao, Z.H. Liu y Q.F. Zhang, *Acta Cryst. Sect. C.*, (2003), **59**, m139.
21. J. Rogan, D. Poleti, L. Karanović, Goran Bogdanović, A. Spasojević-de Biré, D. M. Petrović, *Polyhedron*, (2000), **19**, 1415.
22. A. Camus, N. Marsich, A. M. Manotti-Lanfredi, F Ugozzoli, C. Massera, *Inorg. Chim. Acta*, (2000), **309**, 1.
23. H. Schödel, C. Näther, H. Bock y F. Butenschön, *Acta Cryst*, (1996), **B52**, 842.
24. A. S. Abu-Surrah, M. Kettunen, *Curr. Med. Chem.* (2006), **13**, 1337
25. G. Annibale, L. Canovese, L. Cattalini, N. Taile, M. Biagini-Cingi, A. M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio. *J. Chem. Soc. Dalton* (1981), 2280.
26. E. Katsoulakou, N. Lalioti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi-Zoupa, S. P. Perlepes. *Inorg. Chem. Commun.* (2002), **5**, 719.
27. N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, S. González-Montiel, M. E. Páez-Hernández, C. Andrés Galán-Vidal, A. Jiménez-Pérez, *Arkivoc*, (2008), **v**, 43.
28. G. Rodríguez-García, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, D. Martínez-Otero, R. Moreno-Esparza, M. Flores-Álamo, *Polyhedron*, (2011), **30**, 1324.
29. U. Hernández-Balderas, G. Rodríguez-García, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, R. Moreno-Esparza, M. Flores-Alamo, *Polyhedron*, (2012), **36**, 104.
30. W.W. Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, 2nd ed., Academic Press, Inc., USA, 1993, pp. 214.