



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Centro de Investigaciones Químicas

Síntesis y caracterización de complejos de Pd(II)
derivados de ligantes di-2-piridínicos

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

Presenta:

P.D.Q. María Guadalupe Rodríguez Méndez

Asesores:

Dra. Noemí Andrade López

M. en C. Simplicio González Montiel

Pachuca de Soto, Hgo.

Abril 2006



El presente trabajo de investigación se realizó bajo la dirección de la **Dra. Noemí Andrade López** y el **M. en C. Simplicio González Montiel** en el Laboratorio de Química Inorgánica del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Este trabajo se realizó gracias al financiamiento otorgado por el CONACyT durante el periodo 2000-2004 con el proyecto de referencia J35085-E “**Estudio de la coordinación de derivados dipiridínicos con metales representativos de los grupos 1 y 2**” y la beca Id 7229.

Parte de este trabajo fue desarrollado con el apoyo del programa PII de la UAEH con el proyecto “**Síntesis y Caracterización de Ligantes Calcogenados Modelo para la Recuperación y Cuantificación de Iones Metálicos**”, 2004-2005.

Parte de este trabajo ha sido presentado en el 2º Encuentro de Química Inorgánica 2005, con el trabajo intitulado: “**Complejos de Pd(II) derivados de dipiridinas**” Pachuca Hidalgo, México 24 de junio del 2005.

Dedicatoria

A Dios

*A mis padres:
Hugo y Carmen*

*A mis hermanos:
Miros, Hugo, Octavio y Oscar*

*A mis dos calabacitas:
Diana y Nahomí*

A Simplicio

Por que este logro también es de ustedes.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la oportunidad de vivir y nunca dejarme sola, por permitirme seguir en el camino que elegí, y por dejarme compartir mis penas y alegrías con las personas que más quiero.

A mi mamá y a mi papá por quererme tal cual soy, por apoyarme siempre y por sentirse orgullosos de mí.

A Miros por todas esas pláticas interminables, a Hugo por los todos los chascarrillos, a Tavo por las aventuras que hemos pasado juntos, a Oscarín por sus juegos con los cuales juntos hemos sido niños otra vez; porque aun siendo todos diferentes compartimos algo muy especial una familia unida.

A mis sobrinas por todos esos besos y abrazos sinceros por que con sus caritas y sus sonrisas inocentes me llenan la vida de alegría.

A mi cuñado porque cuando lo he necesitado he contado con el

A Símplicio por enseñarme que las penas cuando se comparten duelen menos, por su apoyo, su comprensión y su amor, por llevarme de la mano día con día.

A la doctora Noemí por todo su apoyo, sus consejos y sobre todo por su paciencia.

A mis compañeros de laboratorio Aurora, Benito, Sandra, Paco y Diego por su valiosa amistad.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	1
1. RESUMEN	2
2. ANTECEDENTES	4
2.1. Ligantes di-2-piridínicos	4
2.1.1. Estructura de los ligantes di-2-piridínicos	5
2.2. Compuestos de coordinación derivados di-2-piridinas	7
2.3. Complejos de paladio derivados de di-2-piridinas	13
3. OBJETIVOS	18
4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS DI-2-PIRIDINAS 2-5	19
4.1. Síntesis de las di-2-piridinas 2-5	19
4.2. Caracterización espectroscópica de las di-2-piridinas 2-5	20
4.2.1. Espectroscopía de IR en estado sólido de las di-2-piridinas 2-5	20
4.3. Espectrometría de masas de las di-2-piridinas 2-5	20
4.4. Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C de las di-2-piridinas 2-5	25
4.4.1. Resonancia magnética nuclear de ^1H de las di-2-piridinas 2-5	25
4.4.2. Resonancia magnética nuclear de ^{13}C de las di-2-piridinas 2-5	31
4.5. Estudio de difracción de rayos X de monocristal para la di-2-piridina 5	40
5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS 6-8	43
5.1. Síntesis de los complejos 6-8	43
5.2. Caracterización espectroscópica de los complejos 6-8	44
5.3. Espectrometría de masas de los complejos 6-8	44
5.4. Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C de los complejos 6-8	48
5.4.1. Resonancia magnética nuclear de ^1H de los complejos 6-8	48
5.4.2. Resonancia magnética nuclear de ^{13}C de los complejos 6-8	53
5.5. Estudio de difracción de rayos X de monocristal de los complejos 6-8	61
5.6. Estructura molecular de los complejos 6-8	64
6. CONCLUSIONES	68
7. PARTE EXPERIMENTAL	69
7.1. Material y equipo	69

7.2 Síntesis de las di-2-piridinas 1-5	69
7.3 Síntesis de complejos de paladio(II) 6-8	72
8. BIBLIOGRAFÍA	74
ANEXOS	78
1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å} \times 10^3$), para $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2$ (5).	79
2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å} \times 10^3$), para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPd}$ (6).	80
3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å} \times 10^3$), para $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$ (7).	81
4. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å} \times 10^3$), para $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{S}_2\text{Pd}$ (8).	82

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

ADN	Ácido desoxirribonucleico
°	grados
Å	Angstrom (10^{-10} m)
Alif	Alifático
Ar	Arilo
ARN	Ácido ribonucleico
COSY	Siglas en inglés, Correlated Spectroscopy
d	señal doble
dba	dibencilidenacetona
dd	señal doble de doble
dipy	Dipiridina
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
Exp.	Experimental
Hal	Halógeno
HETCOR	Siglas en inglés, Heteronuclear Chemical Shift Correlation
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
KJ	Kilojoules
m	señal múltiple
m/z	relación masa carga
mmol	milimol
°C	Grados centígrados
ORTEP	Siglas en inglés; Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
ppm	Partes por millón
py	Piridina
q	señal quintuple
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
RMN ¹³ C { ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado de protón
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
s	señal sencilla
t	señal triple
<i>T</i> _c	Temperatura de coalescencia
td	señal triple de dobles
ΔG_c	Energía de coalescencia
δ	Desplazamiento químico
ν	Vibración de tensión

1. RESUMEN

Las características estructurales y versatilidad hacia la coordinación metálica que poseen los ligantes del tipo di-2-piridínico, ha originado que hayan sido ampliamente estudiados como ligantes monodentados, bidentados y tridentados.¹⁻⁸ Por otra parte, la utilización de algunos de sus complejos y de sus análogos en la química sintética y supramolecular, ha ocasionado un mayor interés hacia la síntesis de estos derivados.⁹ Por ejemplo, algunos complejos de Pd(II) derivados de la di-(2-piridil)metilamina han sido utilizados como catalizadores en las reacciones de formación de enlaces C-C.¹⁰ Considerando lo anterior, en nuestro de investigación estamos interesado en evaluar el comportamiento coordinante de ligantes di-2-piridínicos hacia el Pd(II). Por lo que en el presente trabajo de tesis, se describe la síntesis y caracterización de los complejos de Pd(II) **6-8** derivados del di-2-piridilmetanol **2**, la di-2-piridil-*N*-metilimina **4** y el di-(2-piridil)metil-*N,N*-dietilditiocarbamato **5**, respectivamente. (Figura 1).

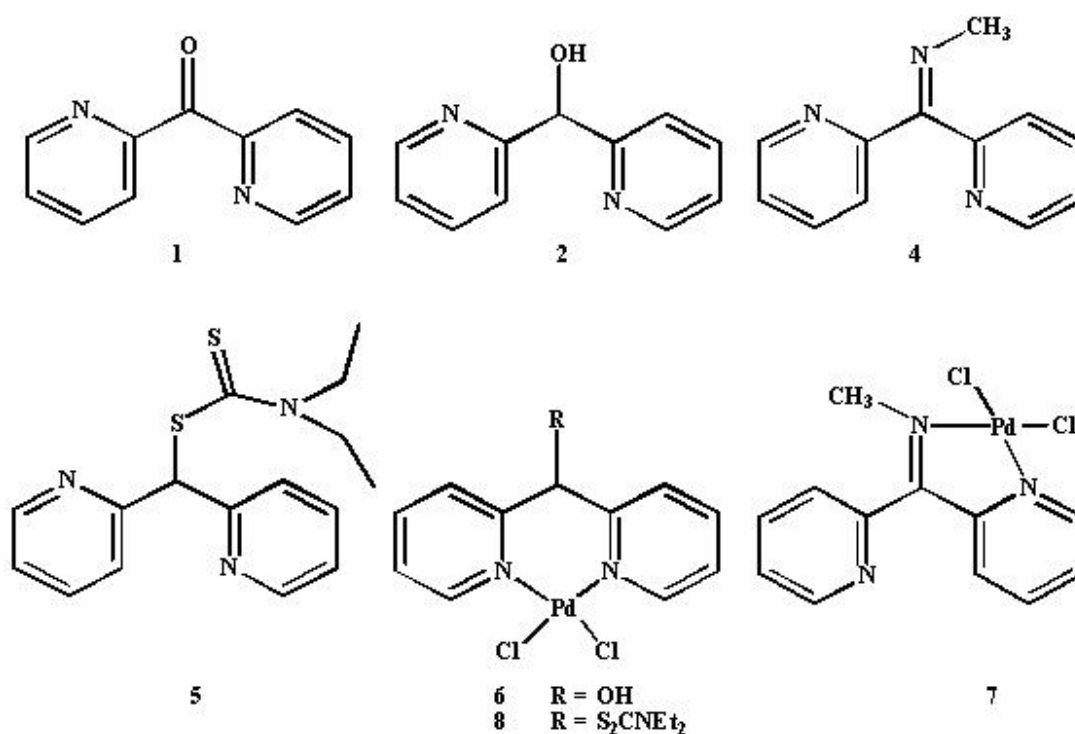


Figura 1. Estructura de las di-2-piridinas **1**, **2**, **4**, y **5** y de los complejos de Pd(II) **6-8**.

En este trabajo se reporta además, la síntesis y caracterización estructural en solución y en estado sólido de una nueva dipiridina que es el di-(2-piridil)metil-*N,N*-dietilditiocarbamato **5**. Por último, es necesario mencionar que una característica principal de este trabajo es que los ligantes di-2-piridínicos sintetizados y estudiados se obtuvieron a partir de la di-(2-piridil)cetona **1** (Figura 1).

2. ANTECEDENTES

Los heterociclos que contienen átomos de nitrógeno en su estructura como las piridinas, han sido muy utilizados en la química de coordinación, la química supramolecular y en la síntesis asimétrica.⁹ Por ejemplo, compuestos de coordinación derivados de ligantes bidentados con propiedades π aceptoras, como la di-2-piridina, la 1,10-fenantrolina y sus análogos, han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades fotoquímicas y redox, y a la facilidad que presentan para estabilizar estados de oxidación bajos en centros metálicos.¹¹

2.1. Ligantes di-2-piridínicos.

Un ligante di-2-piridínico está constituido por dos anillos de piridina los cuales pueden contener o no grupos puente entre los anillos, que se encuentran unidos a través del átomo de carbono dos de cada piridina y en donde los átomos de nitrógeno de piridina actúan como sitios de coordinación^{5, 12-14} (Figura 2).

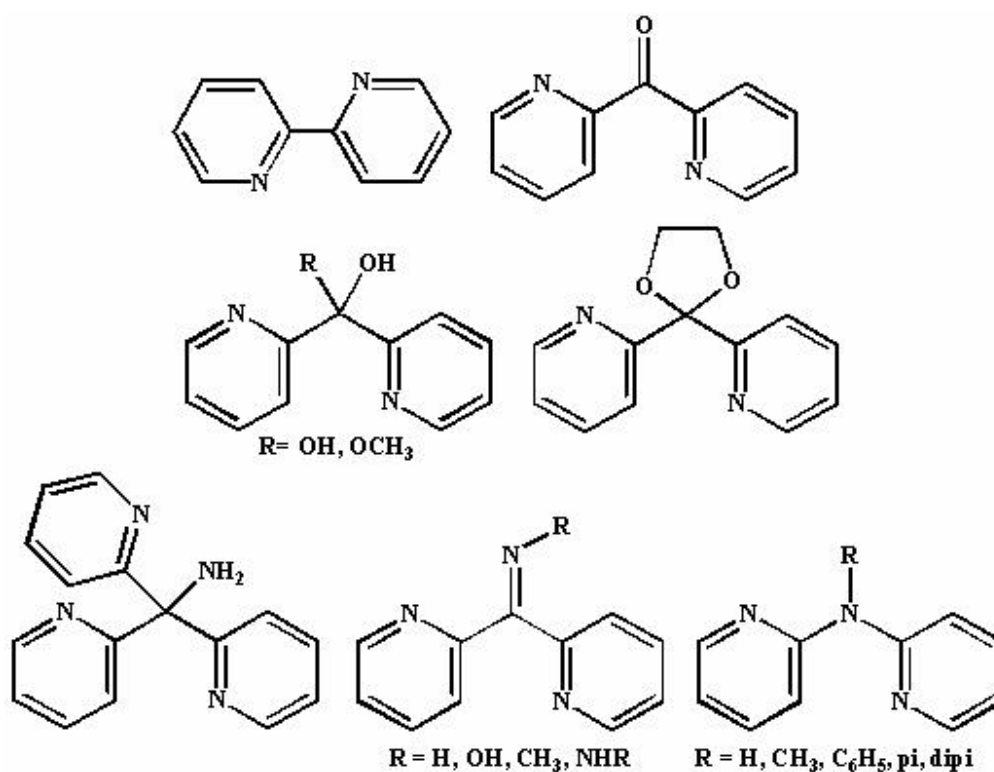
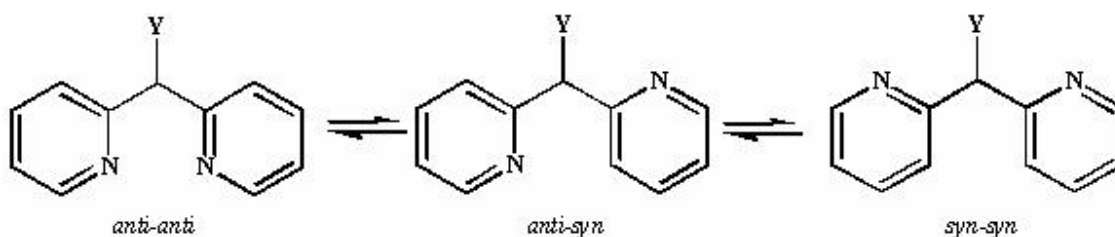


Figura 2. Ejemplos de ligantes di-2-piridínicos.

2.1.1. Estructura de los ligantes di-2-piridínicos.

La estructura de las di-2-piridinas pueden ser representadas a través de varios isómeros conformacionales y rotacionales. La nomenclatura utilizada para la asignación de los conformeros de di-2-piridinas está basada en la posición que mantienen los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos con respecto al grupo funcional (Y). Por tanto, cuando ambos átomos de nitrógeno se encuentran del lado opuesto a Y se obtiene al conformero *anti-anti*; si uno de los átomos de nitrógeno se encuentra del lado opuesto al grupo Y y el segundo átomo de nitrógeno se encuentra del mismo lado al grupo Y, el conformero se describe como *anti-syn* y si los átomos de nitrógeno se encuentran del mismo lado con respecto a Y, el conformero se describe como *syn-syn* (Esquema 1).^{15, 16}



Esquema 1. Conformeros de los ligantes di-2-piridínicos.

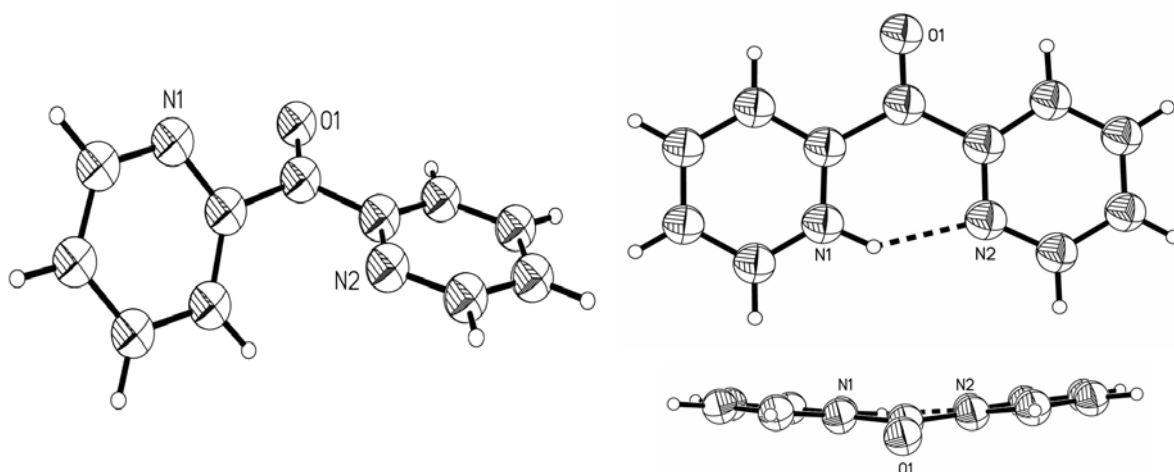
Generalmente las di-2-piridinas no presentan una estructura plana (Esquema 2), dando lugar a la formación de conformeros fuera del plano de estructura más estable en donde las repulsiones electrónicas y el efecto de volumen, han sido descritos como factores importantes en la estabilización de este tipo de compuestos.¹⁷⁻²⁰



Esquema 2. Conformeros desviados del plano de di-2-piridinas.

Por ejemplo, se ha descrito que los confórmers en la di-(2-piridil)cetona y en la di-(2-piridil)amina predominantes en estado sólido presentan una estructura desviada del plano en donde los anillos de piridina son ligeramente perpendiculares entre sí.¹⁷⁻¹⁹ En la di-(2-piridil)cetona, el ángulo entre los planos de los anillos piridínicos es mucho mayor a 90° , por lo que en esta dipiridina se ha utilizado la nomenclatura *syn-anti* para designar la posición relativa de los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina con respecto al grupo funcional.^{19, 20}

Cuando la di-(2-piridil)cetona esta monoprotonada el confórmero observado en estado sólido es el *anti-anti* el que presenta un ángulo entre los planos de los anillos piridínicos de 10° ,²⁰ estabilizándose a través de interacciones por puente de hidrógeno. Figura 3.²⁰

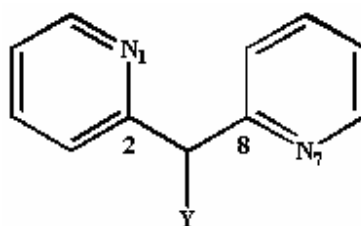


a) Confórmero *anti-anti*¹⁹

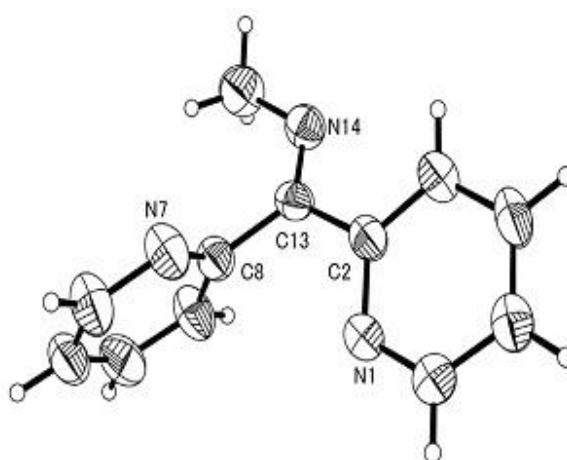
b) Confórmero *syn-anti*²⁰

Figura 3. Confórmers predominantes en estado sólido de a) di-(2-piridil)cetona y b) di-(2-piridil)cetona monoprotonada.

Debido a que la di-(2-piridil)-*N*-metilimina estudiada en nuestro grupo de trabajo, muestra ángulos diedros cercanos a 90° y a que por lo tanto, los anillos piridínicos se observan perpendiculares entre sí, se ha propuesto considerar el valor absoluto de los ángulos diedros N1/N7-C2/C8-CY-Y, de tal forma que si este es menor a 90° la conformación del anillo piridínico será *syn* y si el valor del ángulo diedro es mayor a 90° la conformación será *anti* (Figura 4).¹



Ángulos diedros para derivados di-2-piridínicos.
 Ángulo diedro (N1-C2-CY-Y) > 90° = conformación *anti*
 Ángulo diedro (N7-C8-CY-Y) < 90° = conformación *syn*



Ángulo diedro (N7-C8-C13-N14) = 107.2(5) = conformación *anti*
 Ángulo diedro (N1-C2-C13-N14) = 161.1(4) = conformación *anti*

Figura 4. Ángulos diedros de la di-(-2-piridil)-*N*-metilimina.

2.2. Compuestos de coordinación derivados de di-2-piridinas.

De las dipiridinas más estudiadas en química de coordinación, la di-(2-piridil)cetona se ha descrito que forma complejos estables con metales de transición, originando anillos de cinco o seis miembros²¹ cuando se coordina a metales como el Cu(I),⁴ Zn(II),⁵ Rh(I),⁶ Mn(I)⁷ y Pt(II),^{8,22} presentando dos modos de coordinación *N-O*⁶ y *N-N*^{5,17} (Figura 5).

También se han descrito complejos de Ag(I), en donde la di-(2-piridil)cetona actúa como un ligante monodentado² bimetálico biconectivo, así como tridentado biconectivo, lo que genera anillos del tipo quelato de cinco miembros.²³

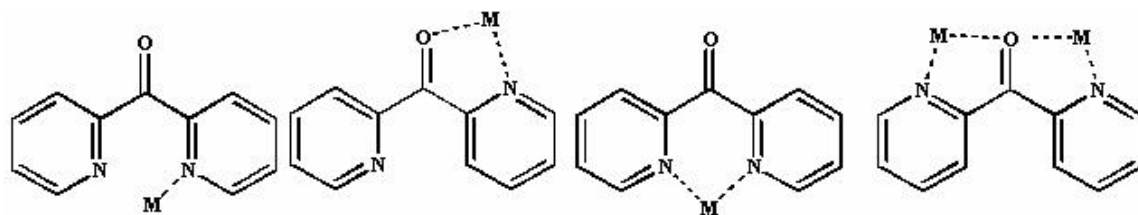
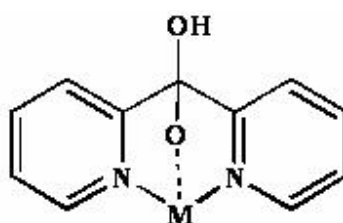


Figura 5. Modos de coordinación de la di-(2-piridil)cetona.

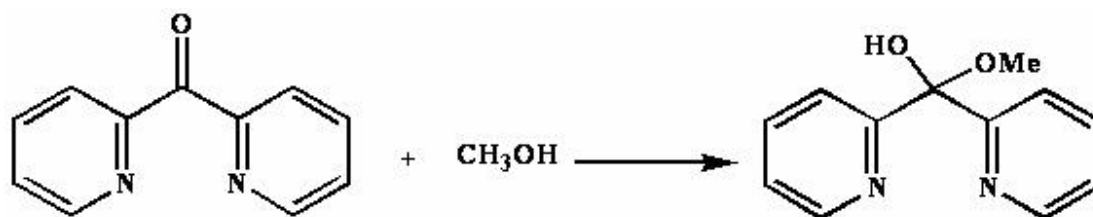
Mediante cálculos semiempíricos se ha descrito que la di-(2-piridil)cetona en solución acuosa y a pH = 5.0 predomina como una especie no protonada, mientras que a pH = 0 se encuentra monoprotonada y a pH = -5 forma el di(2-piridil)dihidroximetano,²⁰ que actúa como un ligante tridentado a través de los dos átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno hacia diferentes iones metálicos como Mn(I),⁷ Pd(II),²⁴ Pt(II),²⁴ Au(III),^{24, 25} Ni(II)²⁵ y Cu(II).²⁵ Otra manera de obtener este tipo de ligante es mediante la reacción de la di-(2-piridil)cetona en presencia de iones metálicos en agua y/o alcoholes por reacciones de adición al grupo carbonilo; de tal forma que se obtienen complejos de Cu(II)²⁶ y Co(III)²⁷ (Figura 6).



M= Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III), Mn(I)

Figura 6. Modo de coordinación del di(2-piridil)hidroximetano hacia metales de transición.

Análogos de la di-(2-piridil)cetona como el di-(2-piridil)hidroximetoximetano, que se obtiene al refluir a la di-(2-piridil)cetona en metanol (Esquema 3),²⁸ han sido descritos como ligantes tridentados que se coordinan a través de los dos átomos de nitrógeno de piridina y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo o del grupo metoxilo hacia diferentes iones metálicos como el Cu(II),²⁸ (Figura 7).



Esquema 3. Obtención del di-(2-piridil)hidroximetoximetano.

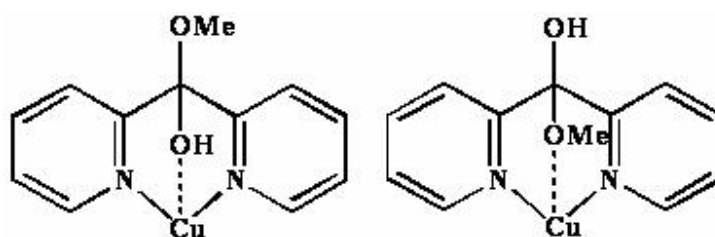


Figura 7. Modos de coordinación del di-(2-piridil)hidroximetoximetano hacia Cu(II).

Otros derivados dipiridínicos como la di-(2-piridil)cetoxima (Figura 8), han sido descritos en solución acuosa como ligantes bidentados hacia Cu(II) y tridentados hacia Ag(I), formando compuestos diméricos.²⁹ Por otro lado, frente a Re(I) la di-(2-piridil)cetoxima actúa como un ligante bidentado coordinándose a través de los dos átomos de nitrógeno de cada uno de los anillos piridínicos (Figura 9).³⁰

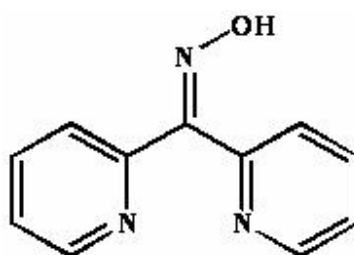


Figura 8. Estructura de la di-(2-piridil)cetoxima.

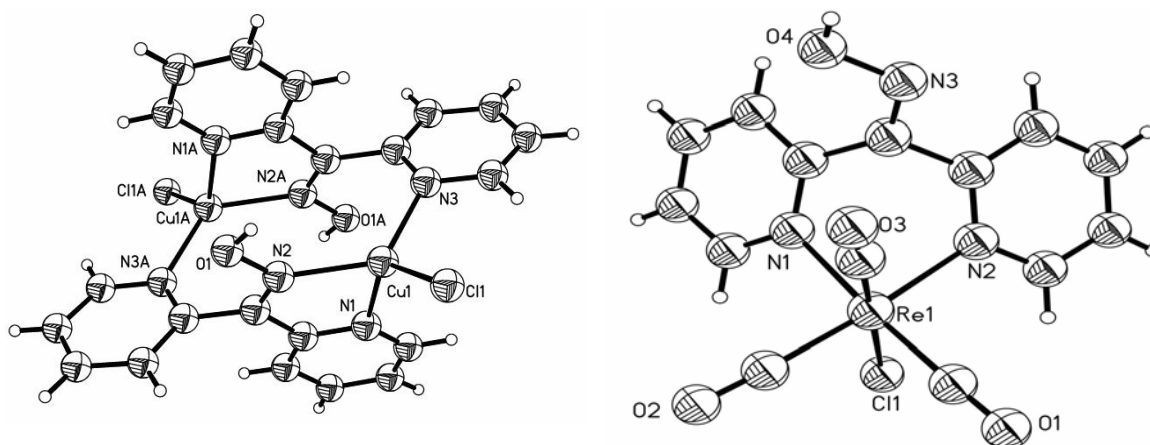


Figura 9. Complejos de Cu(I) y Re(I) derivados de la di-(2-piridil)cetoxima.

Análogos de la di-(2-piridil)cetona como la di-(2-piridil)hidrazona (Figura 10) y sus derivados, han sido utilizados en la identificación espectrofotométrica de metales como Zn(II), Cd(II), Cu(II) y V(V), actuando como ligantes bi o tridentados y formando mono, bis, o tris complejos dependiendo del número de coordinación del metal.³¹

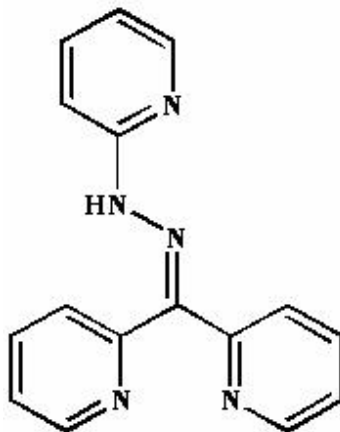


Figura 10. Estructura de la di-(2-piridil)hidrazona.

Algunos análogos de la di-(2-piridil)hidrazona como es la di-(2-piridil)bencilhidrazona se han coordinado con metales como el Re(I), actuando como un ligante bidentado y presentando dos modos de coordinación (Figura 11): i) a través de los dos átomos de nitrógeno de anillo piridínico¹³ y ii) a través de un átomo de nitrógeno de un anillo piridínico y el átomo de nitrógeno del tipo imínico.³²

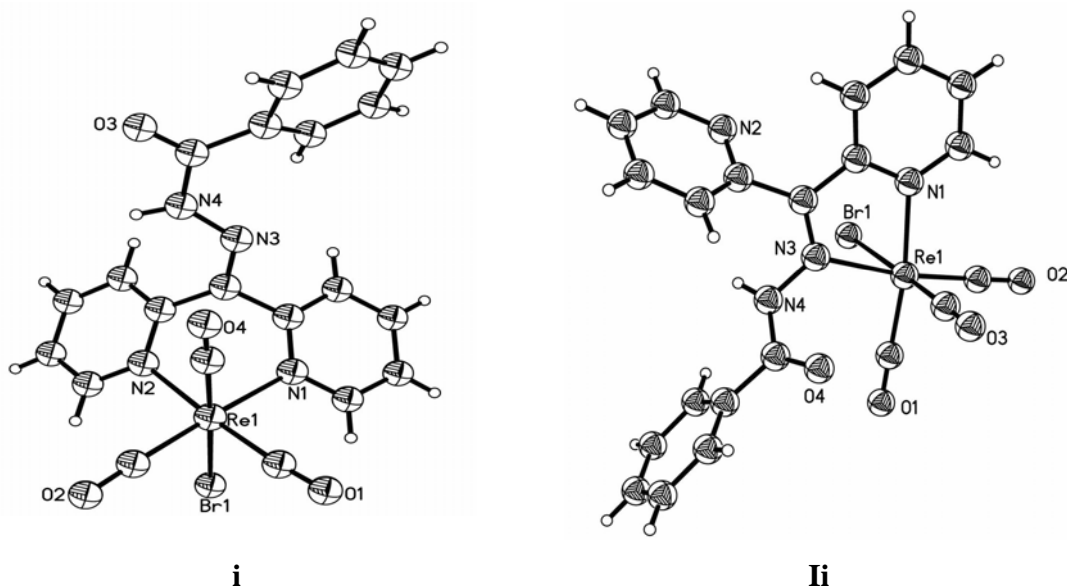


Figura 11. Complejos de Re(I) derivados de la di-(2-piridil)encilhidrazona.

Otras dipiridinas como la di-(2-piridil)-*N*-metilimina se han descrito como ligantes bidentados hacia la coordinación con litio(I).¹ Aunque la di-(2-piridil)-*N*-metilimina tiene tres sitios posibles de coordinación, se ha propuesto que no actúa como un ligante tridentado debido a la rigidez del átomo de carbono del grupo imina que posee una hibridación sp^2 , lo que origina que la coordinación se efectúe a través de un átomo de nitrógeno de uno de los anillos piridínicos y el átomo de nitrógeno del tipo imínico, formando un anillo de cinco miembros. (Figura 12)

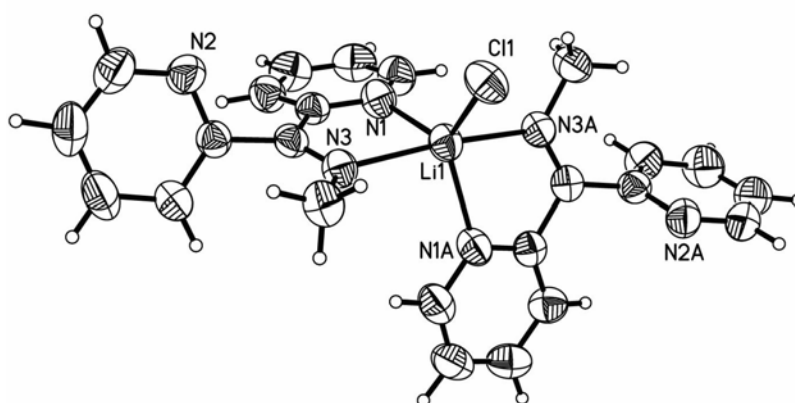


Figura 12. Complejo de litio derivado de la di-(2-piridil)-*N*-metilimina.

Complejos bidentados de Ag(I) derivados del di-(2-piridil)metano que se coordinan de forma bimetalica biconectiva han sido descritos.¹⁴ Otros complejos de Cu(II),³³ Hg(II),³⁴ Li(I),³⁵ Ga(III)³⁵ y Al(III)³⁵ derivados de esta dipiridina en donde se forman anillos de seis miembros, también han sido sintetizados (Figura 13).

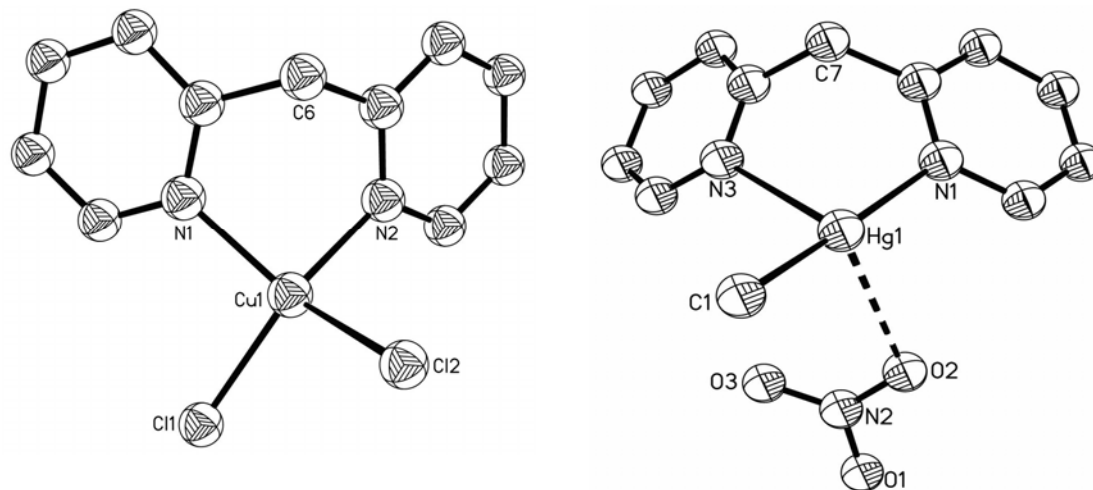


Figura 13. Complejos de Cu(II) y Hg(II) derivados del di-(2-piridil)metano, (para mayor claridad los hidrógenos han sido omitidos).

Otras dipiridinas como la di-(2-piridil)amina y sus análogos han sido utilizadas hacia la coordinación con metales de transición como el Al(III),¹⁶ Cu(II),³⁶⁻³⁸ Zn(II),^{36, 39} Pd(II),⁴⁰⁻⁴² y Ni(II)⁴¹ (Figura 14). La flexibilidad de la di-(2-piridil)amina ha sido utilizada para la formación y estabilización de complejos de Cu(II) que presentan número de coordinación cinco, sin llegar a la formación de macrociclos.⁴³

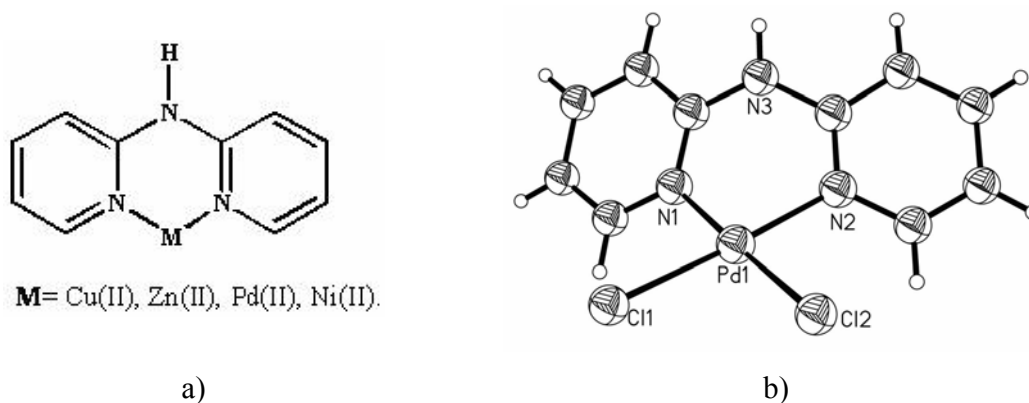


Figura 14. a) Modo de coordinación de la di-(2-piridil)amina. b)Complejo de Pd(II) de la di-(2-piridil)amina.

La capacidad de complejación de la di-(2-piridil)amina ha sido usada en algunos procesos de interés biológico. Por ejemplo, los derivados de boro de la di-(2-piridil)amina presentan actividad inhibitora en el ADN y ARN de algunos virus.⁴⁴

El comportamiento tridentado de otras dipiridinas como la di-(2-piridil)metilamina hacia el Fe(III)⁴⁵ (Figura 15) y del di-(2-piridil)-1,3-dioxalano hacia el Pd(II),⁴⁶ Cu(II),²¹ Co(II)²¹ y Ni(II)²¹ (Figura 16), también han sido descritos.

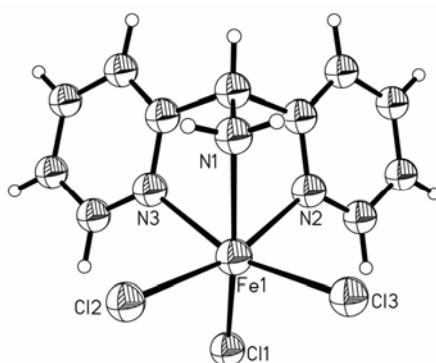


Figura 15. Estructura del complejo de Fe(III) derivado de la di-(2-piridil)metilamina.

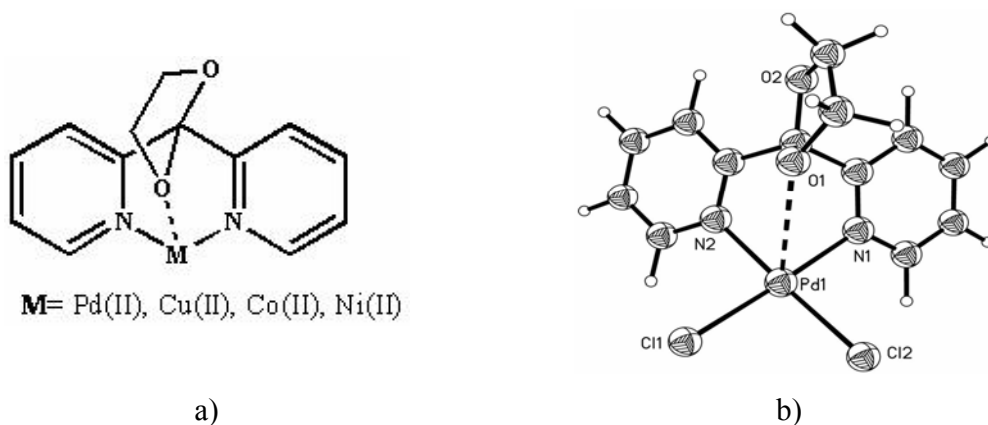
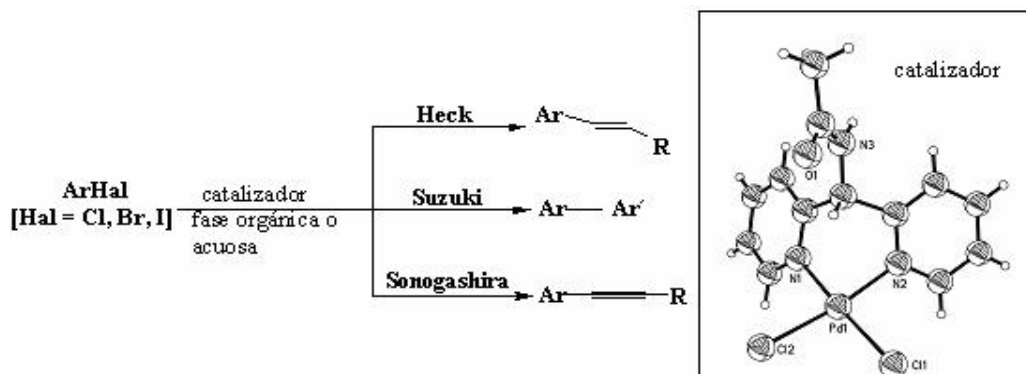


Figura 16. a) Modo de coordinación del di-(2-piridil)-1,3-dioxalano. b) Estructura del complejo de Pd(II) del di-(2-piridil)-1,3-dioxalano.

2.3. Complejos de paladio derivados de di-2-piridinas.

Un gran número de reacciones que involucran la formación de enlaces C-C son catalizadas por complejos de metales de transición como el Pd(II) (Esquema 4). Estos complejos han sido utilizados en reacciones de vinilación de haluros de alquilo y de arilo, (reacción de Heck-Mizoroki), de acoplamiento cruzado de haluros de arilo y ácidos borónicos (reacción de Suzuki- Miyaura) y la alquilvinilación de haluros de arilo (reacción de Sonogashira-

Hagihara), los cuales son procesos utilizados en síntesis orgánica y en ciencias de los materiales.¹⁰



Esquema 4. Reacciones que involucran la formación de enlaces C-C a través del catalizador de Pd(II) derivado de la di-(2-piridil)metilamina.

Por otro lado, las reacciones de polimerización, copolimerización y terpolimerización de olefinas, es una ruta alternativa para la producción de policetonas (Esquema 5). Estas reacciones son catalizadas homogéneamente con complejos de Pd(II) derivados de ligantes bidentados que contienen átomos donadores como el fósforo o el nitrógeno (P-P o N-N), (Figura 17); este proceso es utilizado comercialmente por Carilon.⁴⁷



$\text{R} = \text{H, Me, Ph}$

Esquema 5. Reacción de polimerización de olefinas.

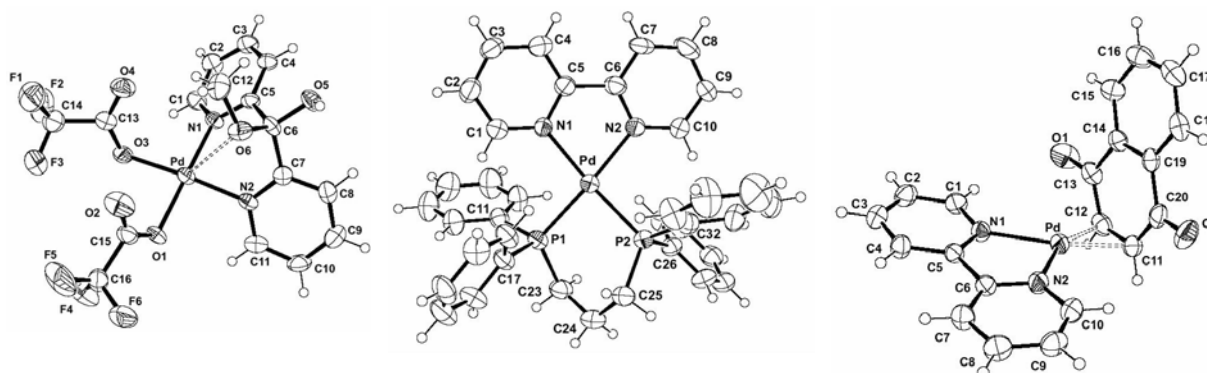


Figura 17. Complejos de Pd(II) derivados de ligantes bidentados que contienen átomos donadores de fósforo o de nitrógeno.

Los complejos de paladio (II) de la di-(2-piridil)-3-metilamida y la di-(2-piridil)-6-metilamida, han sido utilizados en las reacciones de Heck para la síntesis química y en catálisis industrial,⁴⁰ (Figura 18). Una de las metas en la síntesis de estos complejos en el ámbito industrial, es lograr la síntesis de cloruros de arilo en medio acuoso con la recuperación del catalizador de paladio.¹⁰

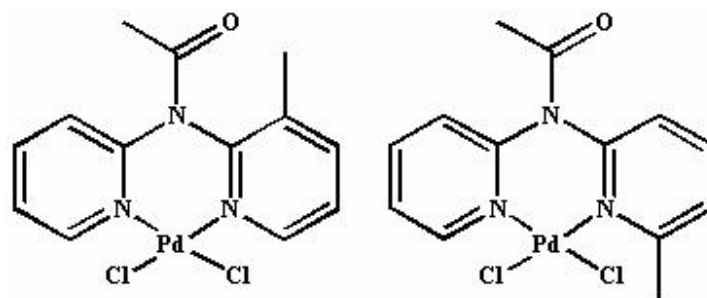
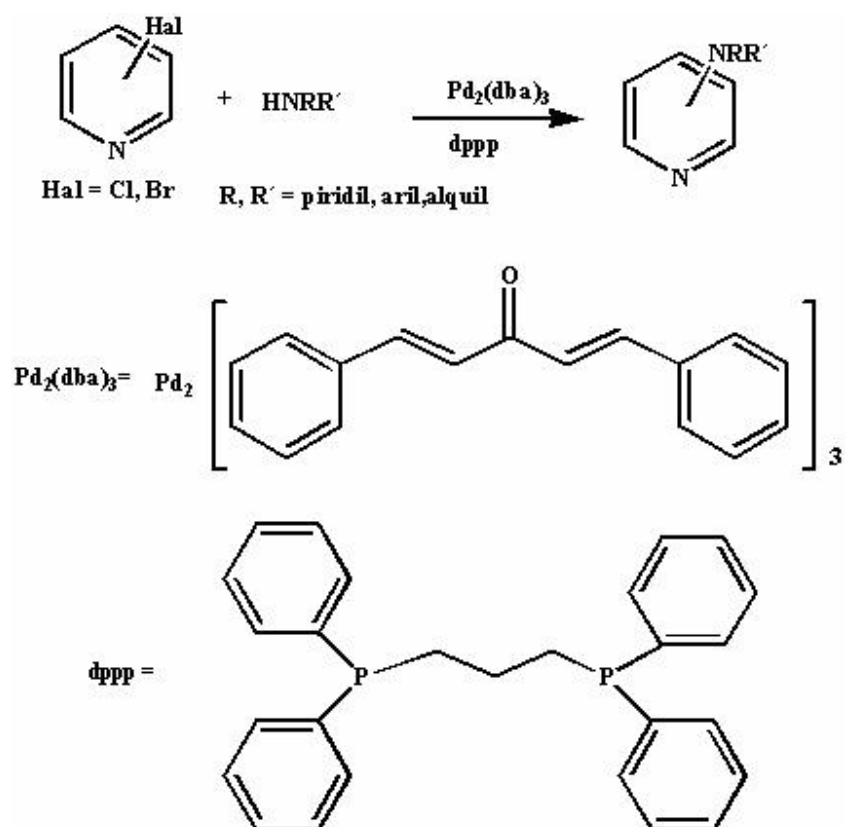
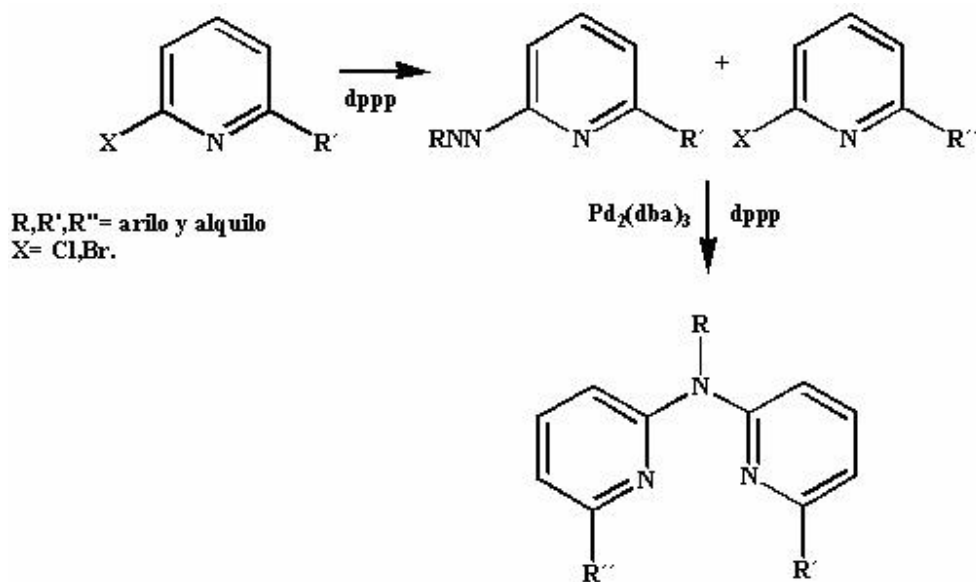


Figura 18. Complejos de Pd(II) derivado de la di-(2-piridil)-3-metilamida y de la di-(2-piridil)-6-metilamida.

Complejos de Pd(II) derivados de bis(fosfinas) son utilizados como catalizadores para la formación de enlaces C-N, principalmente para la obtención de aminopiridinas sustituidas en posiciones 2, 3 o 4 a partir de piridinas halogenadas y una amina primaria,⁴¹ (ver esquema 6). Cuando se utilizan aminas secundarias se obtienen di-(2-piridil)aminas (ver esquema 7). En ambos métodos se usa una mezcla del catalizador de dipaladio(0) de la tris(dibencilidenacetona) $[Pd_2(dba)_3]$ con el 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp).⁴⁸



Esquema 6. Síntesis de aminopiridinas.



Esquema 7. Síntesis de di-(2-piridil)aminas.

Considerando lo anterior, en nuestro de grupo de trabajo estamos interesados en la síntesis de nuevas di-2-piridinas cuya versatilidad hacia la coordinación, puede dar lugar a la formación de nuevos complejos de Pd(II) que permitan realizar además, estudios estructurales en solución y en estado sólido de los complejos obtenidos.

3. OBJETIVOS

Con base a los antecedentes generales los objetivos del presente trabajo son:

- Sintetizar y caracterizar mediante diferentes métodos espectroscópicos como la RMN de ^1H y ^{13}C , infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal a la di-2-piridina **5**, (Figura 19).

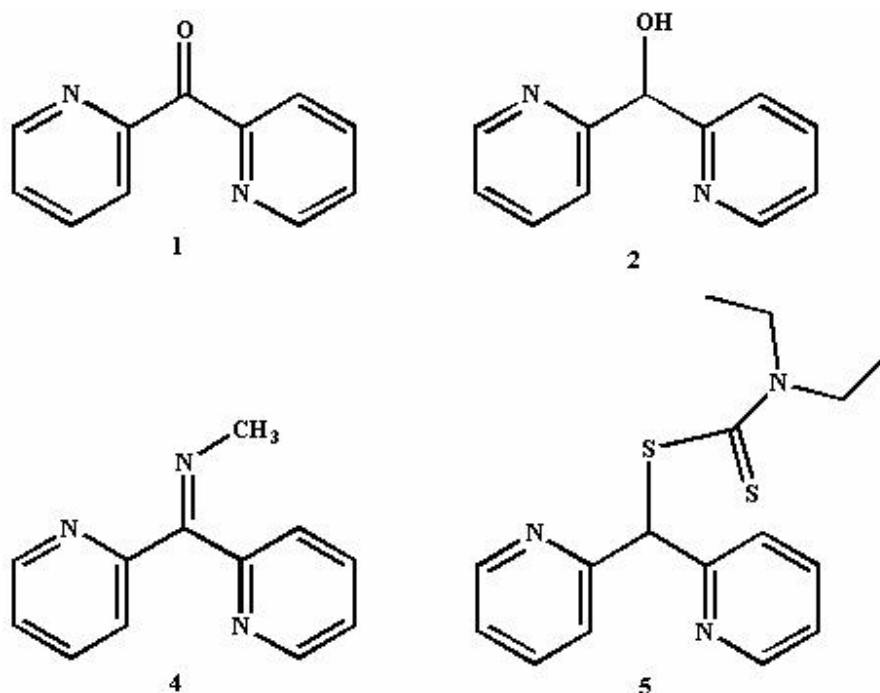


Figura 19. Estructura de los ligandos derivados de la di-(2piridil)cetona **2-5**.

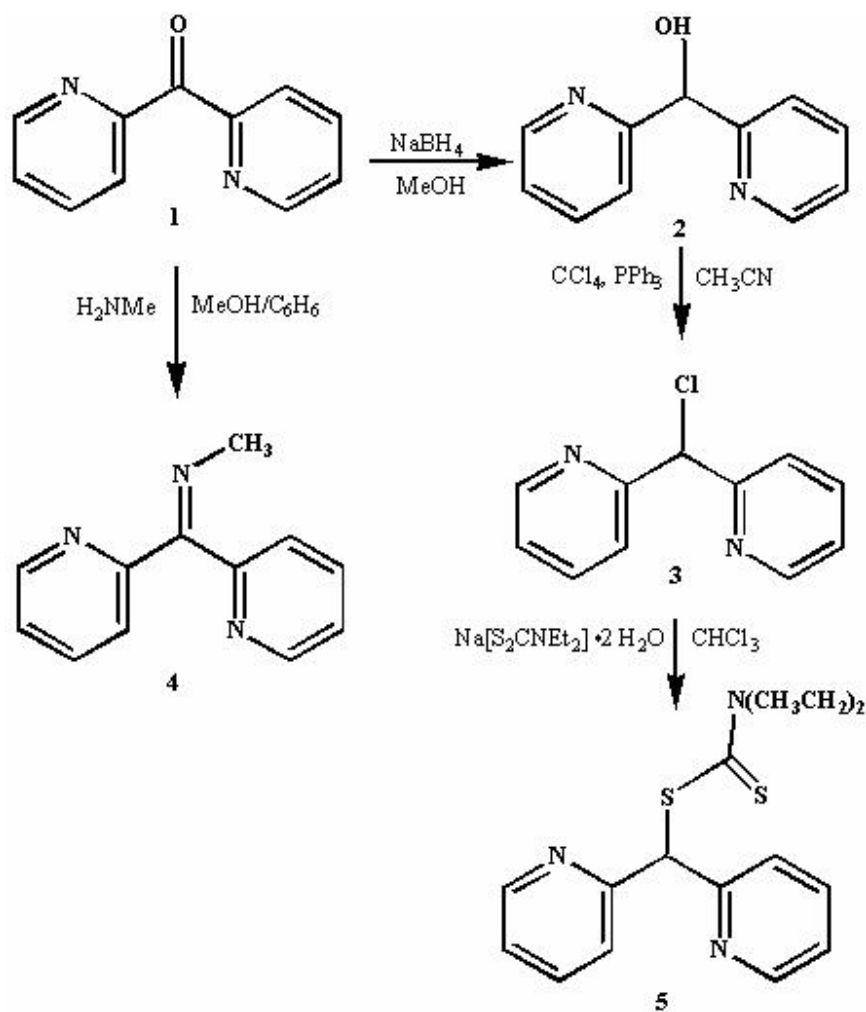
- Evaluar el comportamiento coordinante de las di-2-piridinas **2**, **4** y **5** hacia el Pd(II), mediante la caracterización en solución y en estado sólido utilizando diferentes métodos espectroscópicos, como la RMN de ^1H y ^{13}C , infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal.

4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS DI-2-PIRIDINAS 2-5

4.1. Síntesis de las di-2-piridinas 2-5.

Las di-2-piridinas **2-4** se sintetizaron de acuerdo a métodos descritos.^{1, 49} La di-2-piridina **5** se obtuvo de la reacción de **2** con el dietilditiocarbamato de sodio en reflujo de cloroformo.

La síntesis general de las di-2-piridinas **2-5**, se llevó a cabo de acuerdo al esquema 8.



Esquema 8. Obtención de las di-2-piridinas 2-5.

Las di-2-piridinas **2-5** obtenidas fueron solubles en cloroformo, diclorometano, benceno, acetonitrilo y dimetilsulfóxido y caracterizadas por IR, RMN de ¹H y ¹³C, experimentos de correlación homo y heteronuclear en dos dimensiones COSY y HÉCTOR; así como por espectrometría de masas. La di-2-piridina **5** se caracterizó por difracción de rayos X de monocristal.

4.2. Caracterización espectroscópica de las di-2-piridinas 2-5.

4.2.1. Espectroscopía de IR en estado sólido de las di-2-piridinas 2-5.

En el espectro de IR de la di-2-piridina **2** (Figura 20) se observó la vibración de tensión (ν) del enlace O-H en 3336 cm^{-1} , mientras que en 1683 cm^{-1} se observó al enlace C=N. La ν para el enlace C=C se observó en 1588 y 1510 cm^{-1} y el enlace C-O se observó en 1212 y 1043 cm^{-1} .

Para **3** (Figura 21), el IR mostró las vibraciones de tensión para el enlace C-H del anillo piridínico en 3050 y 3010 cm^{-1} , el enlace C-H del metino se observó en 2957 cm^{-1} , el enlace C=N se observó en 1645 cm^{-1} y el enlace C=C se observó en 1584 , 1463 y 1433 cm^{-1} .

El espectro de IR para la di-2-piridina **4** (Figura 22) mostró las vibraciones de tensión para el enlace C-H del anillo piridínico en 3052 y 3035 cm^{-1} , el enlace C-H del metilo se observó en 2953 , 2917 y 2861 cm^{-1} , la ν del enlace C=N en 1683 cm^{-1} , así como las del enlace C=C en 1584 , 1576 y 1464 cm^{-1} .

En el espectro de IR de **5** (Figura 23), se observó la ν en 3066 y 3040 cm^{-1} para el enlace C-H del anillo piridínico; en 2979 y 2860 cm^{-1} se observó al enlace C-H de los grupos CH_3 y CH_2 ; en 1642 cm^{-1} se observó al enlace C=N del anillo aromático y en 1471 para el grupo dietilditiocarbamato; en 1582 , 1493 y 1471 cm^{-1} se observaron las ν del enlace C=C y en 992 cm^{-1} al enlace C=S del grupo del dietilditiocarbamato la cual es similar a la reportada en 982 cm^{-1} .⁵⁰

4.3. Espectrometría de masas de las di-2-piridinas 2-5.

En los espectro de masas obtenidos por impacto electrónico a 70 eV (EM-IE) de las di-2-piridinas **2**, **3** y **4** se observó al ion molecular $[\text{M}^+]$ con una relación masa-carga (m/z) y un porcentaje de intensidad (%) de $197(38\%)$, $186(3\%)$ y $205(1\%)$, respectivamente. Para **5** en las mismas condiciones solamente se observó el pico $[\text{M}^+ - \text{H}_2]$, $m/z = 315$ (1%).

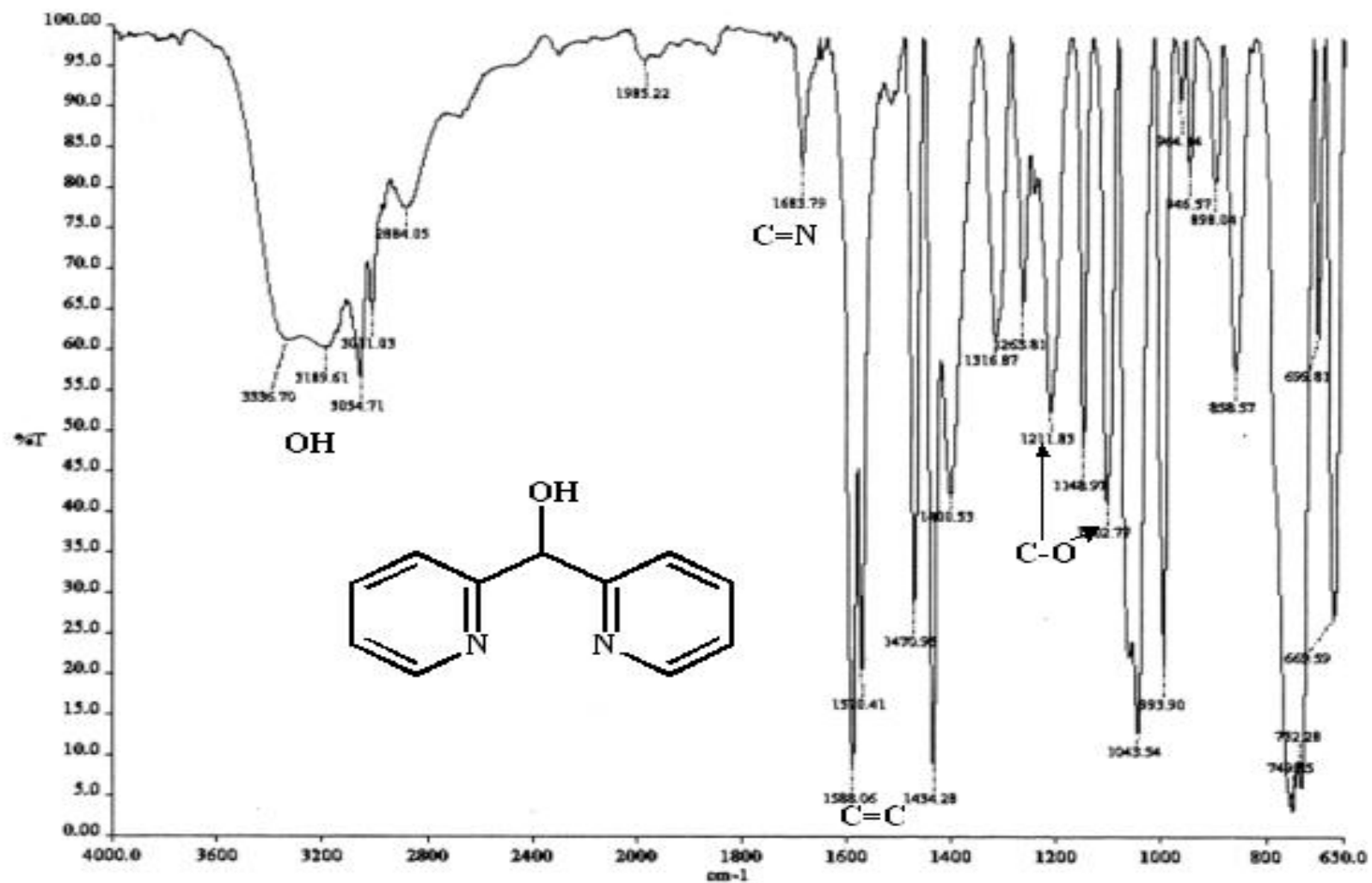


Figura 20. Espectro de IR (CsI) de la di-2-piridina 2.

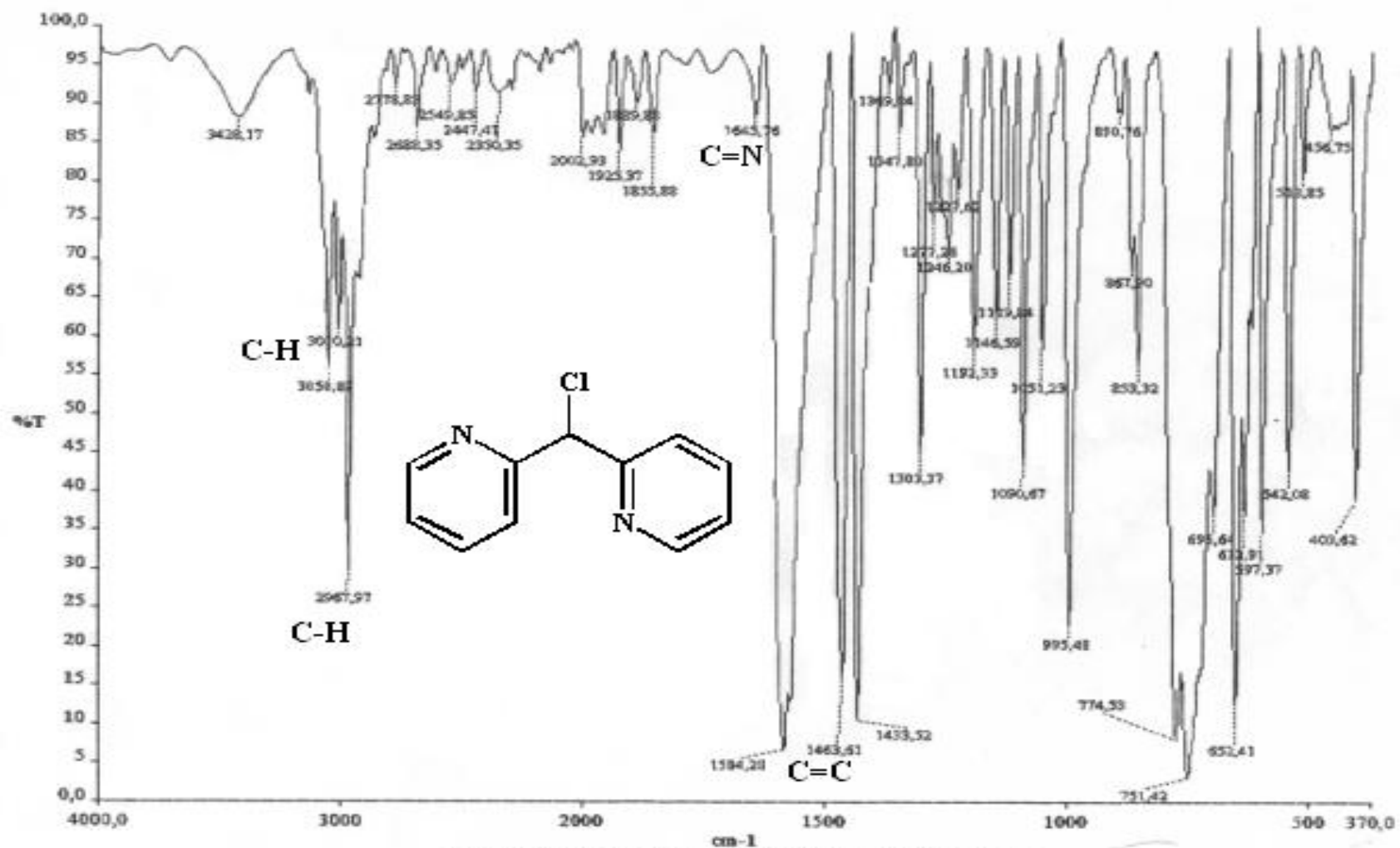


Figura 21. Espectro de IR (KBr) de la di-2-piridina 3.

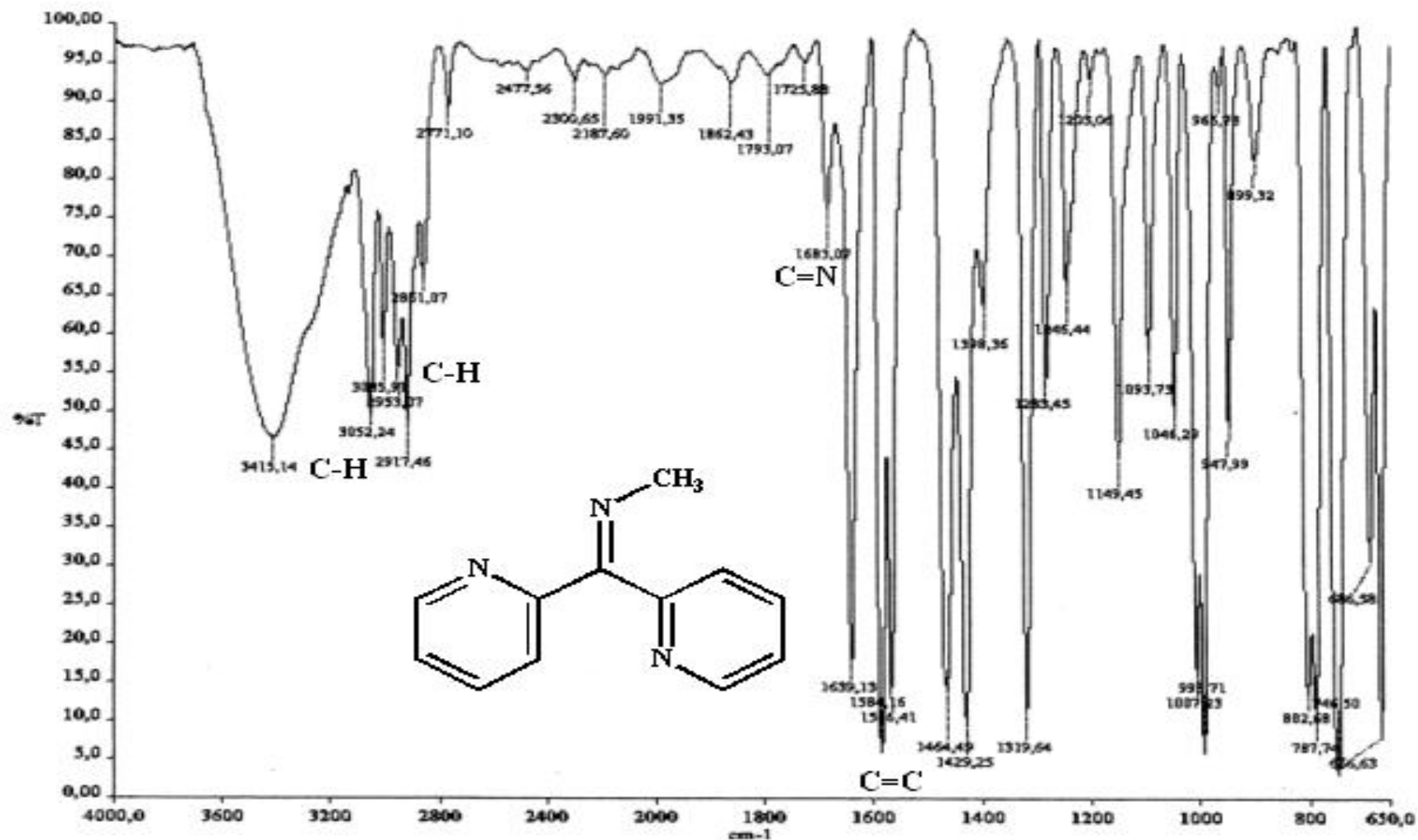


Figura 22. Espectro de IR (KBr) de la di-2-piridina 4.

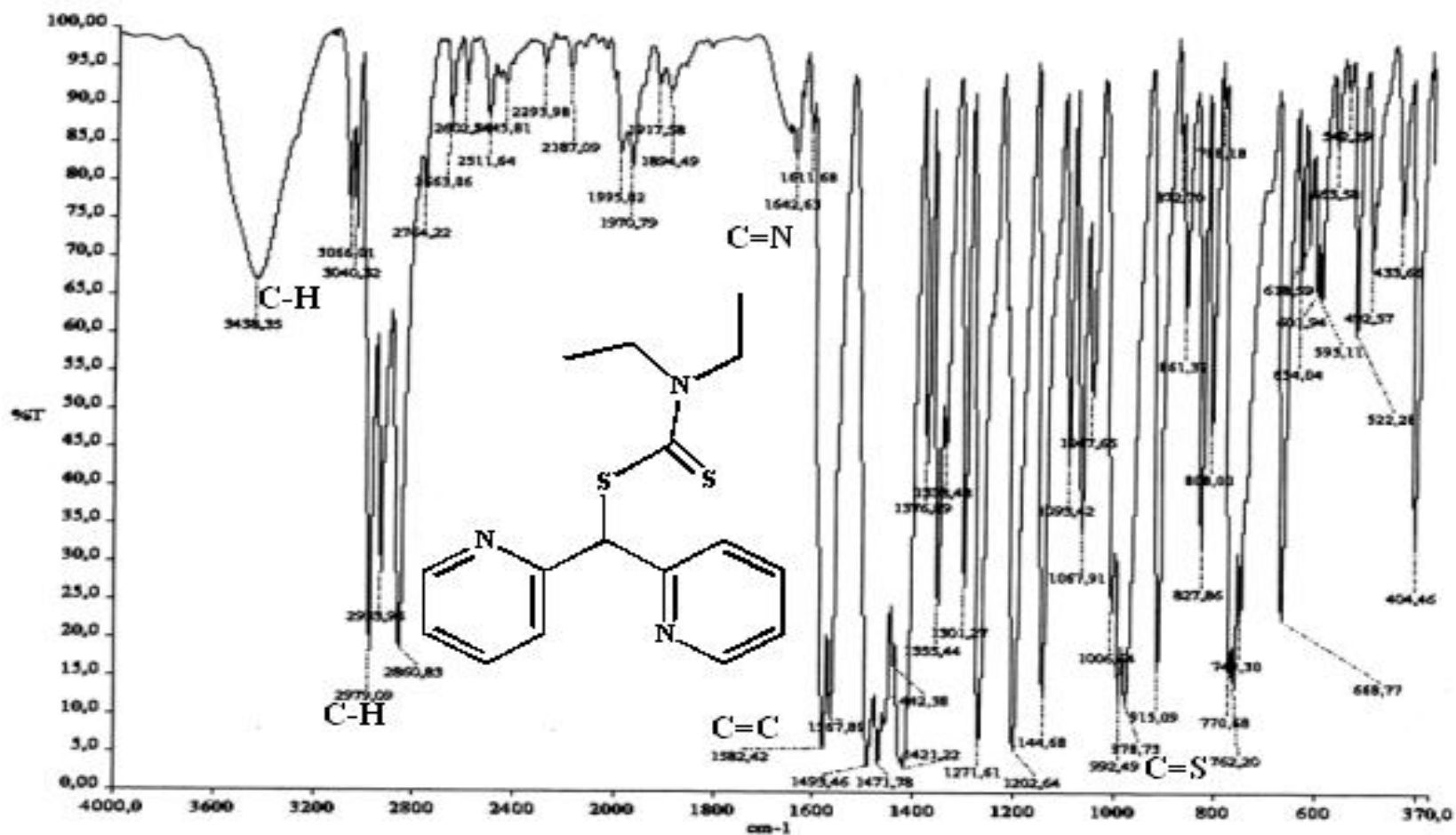


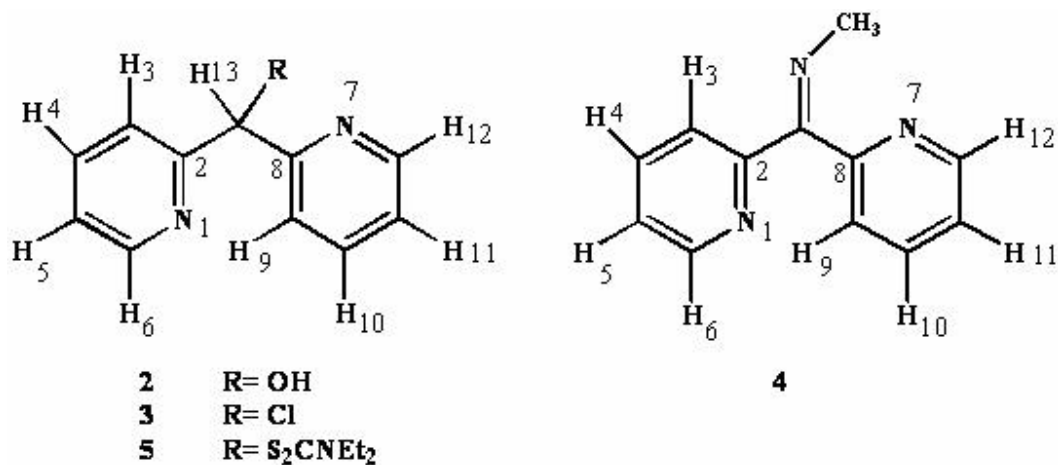
Figura 23. Espectro de IR (KBr) de la di-2-piridina 5.

4.4. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C de las di-2-piridinas 2-5.

4.4.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de las di-2-piridinas 2-5.

Los datos obtenidos de RMN de ^1H a 25°C en $\text{DMSO-}d_6$ se muestran en la tabla 1. Los espectros de RMN de ^1H para las di-2-piridinas **2**, **3** y **5** (ver Figuras 24-26) mostraron cuatro señales en la región aromática, lo que indicó que los anillos piridínicos son magnéticamente equivalentes. En el espectro de ^1H de **4** (Figura 27) se observaron seis señales en la región aromática, lo que sugiere que los anillos piridínicos en esta di-2-piridina son diferentes magnéticamente. El grupo N- CH_3 se observó como una señal simple en 3.19 ppm. Para la di-2-piridina **2** los protones de los grupos OH y CH se observaron como señales dobles por acoplamiento entre ambos en 6.28 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 4.7$ Hz) y 5.83 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5.1$ Hz) respectivamente. Para la di-2-piridina **5** los grupos etilo se observaron como protones magnéticamente no equivalentes, como señales cuádruples en 3.91 y 3.77 ppm para los grupos CH_2 y triples en 1.21 ppm y 1.13 ppm para los grupos CH_3 . En **5**, utilizando el método del análisis de la forma de línea⁵¹ a partir de las señales de los CH_3 de los grupos etilo, con experimentos de temperatura variable de ^1H en un intervalo de temperaturas de 20-90°C en $\text{DMSO-}d_6$, se determinó mediante la ecuación de Eyring: $\Delta G_c = 4.57 T_c \{9.97 + \log_{10} (T_c / \Delta \nu)\}$ que la energía libre de activación (ΔG_c) fue de 94.9 KJ/mol a una temperatura de coalescencia (T_c) de 75°C. Este valor es similar a los reportados para sustancias análogas en donde la rotación del enlace C-N a temperatura ambiente, es un proceso lento en el tiempo de escala de la RMN de ^1H .⁵²

Tabla 1. Desplazamiento químico en ppm (δ) de RMN de ^1H a 25°C en $\text{DMSO-}d_6$ de las dipiridinas 2-5.



Di-2-piridina	H3/H9	H4/H10	H5/H11	H6/H12	H13
2	7.59	7.78	7.22	8.47	5.83
3	7.95	8.19	7.68	9.03	7.18
4	7.32	7.89	7.42	8.66	-
5	7.58	7.75	7.24	8.48	6.64

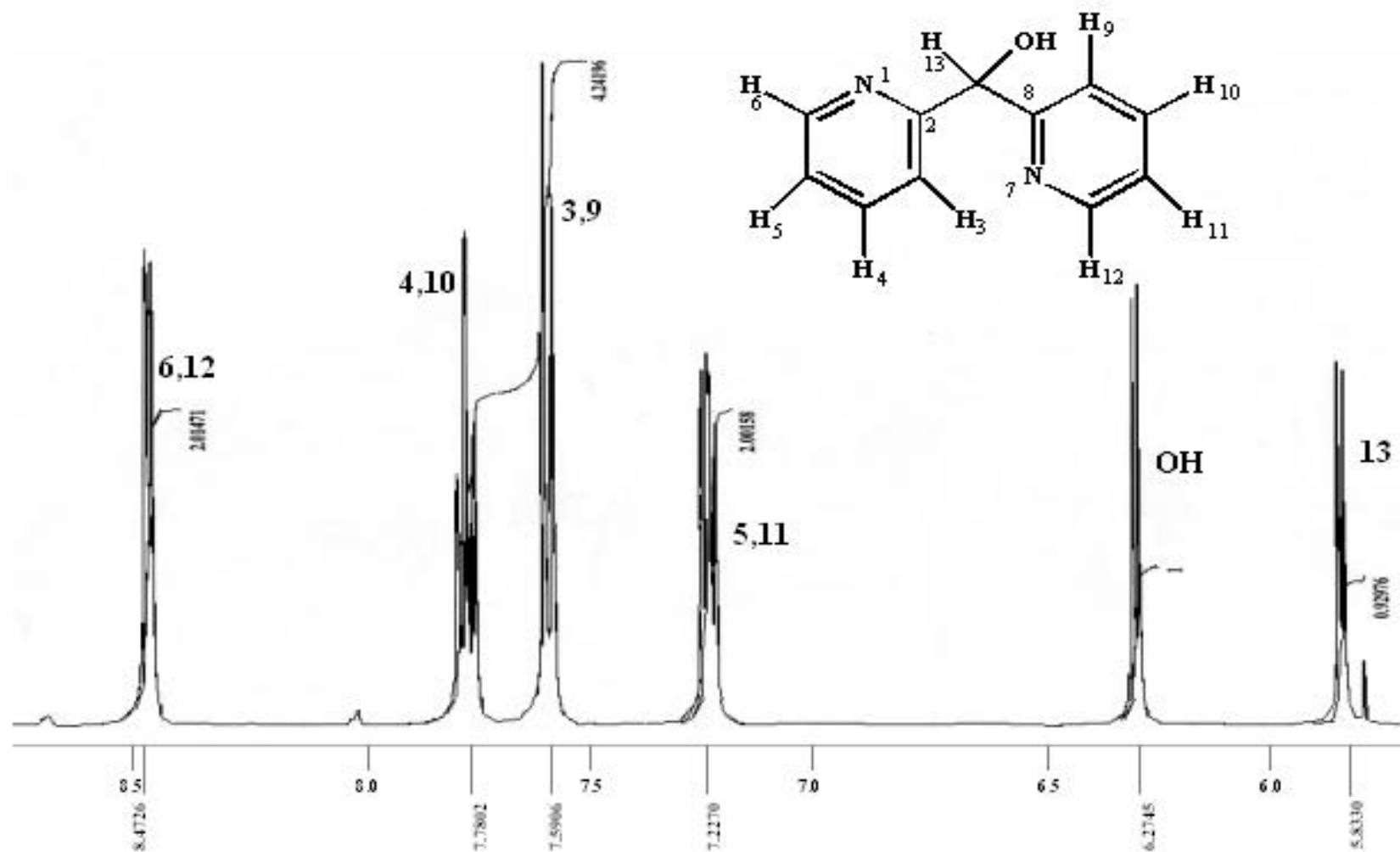


Figura 24 . Espectro de RMN de ¹H de la di-2-piridina 2 en DMSO.

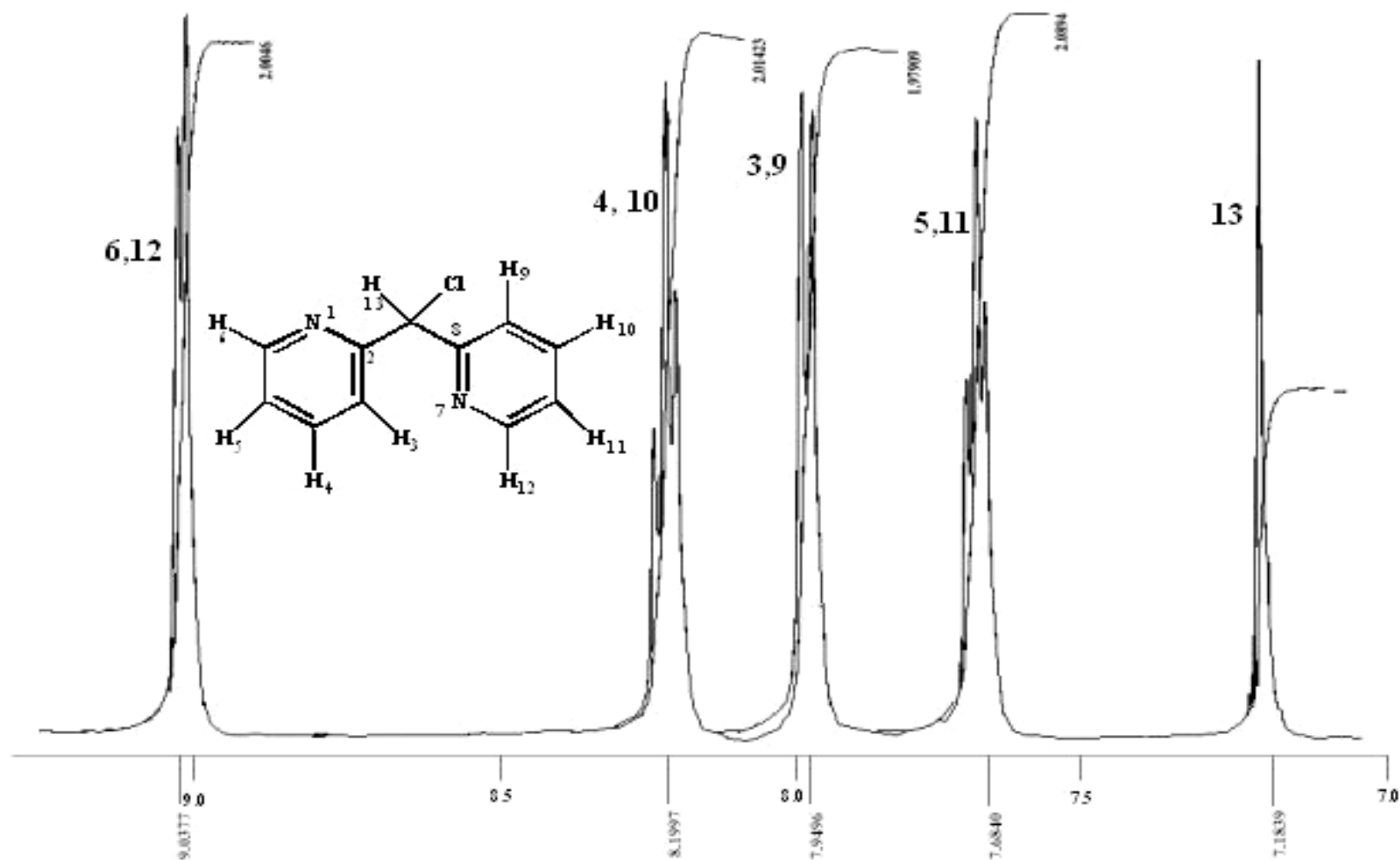


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H de la di-2-piridina **3** en $\text{DMSO-}d_6$.

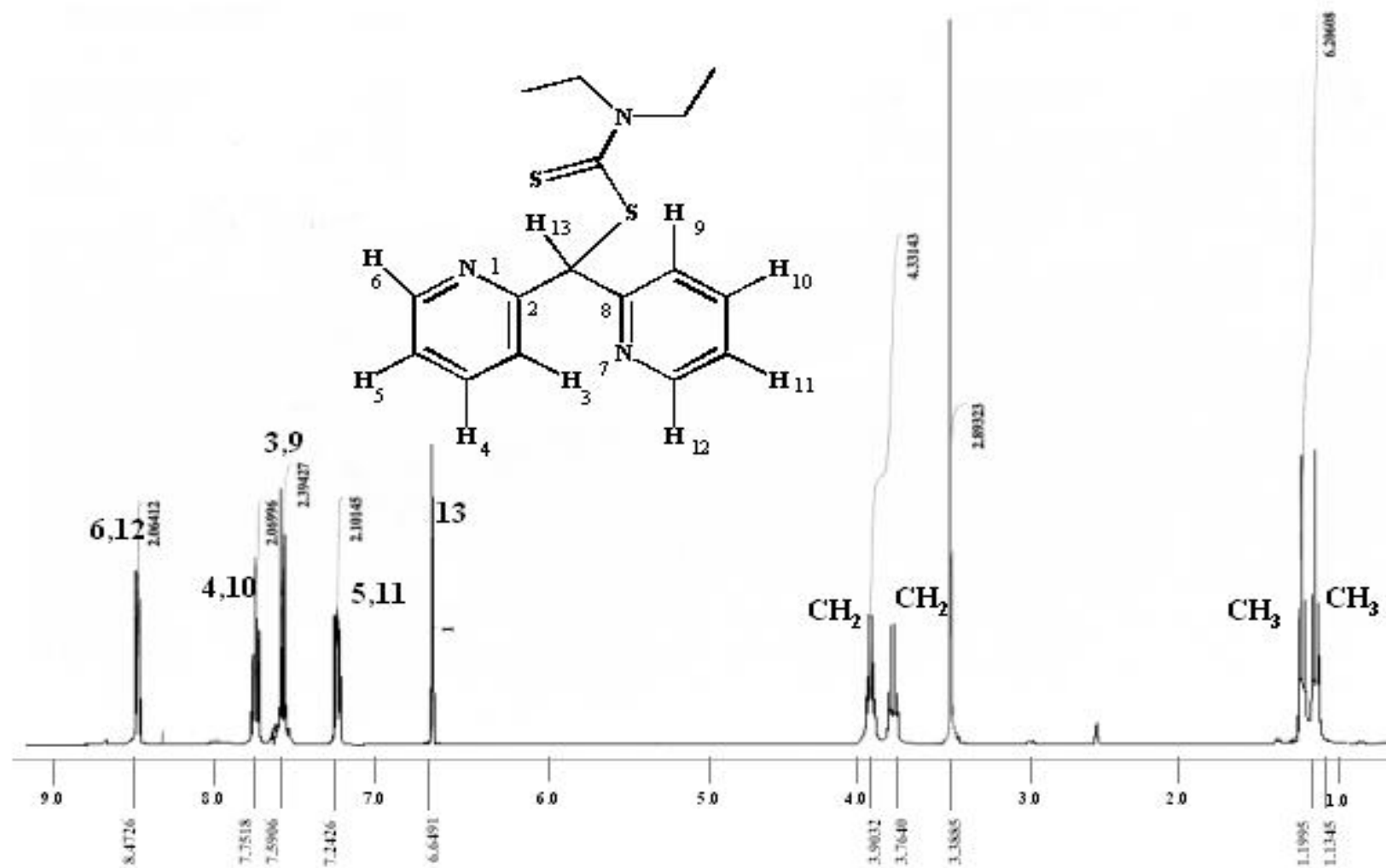


Figura 26. Espectro de RMN de ¹H de la di-2-piridina 5 en DMSO-d₆.

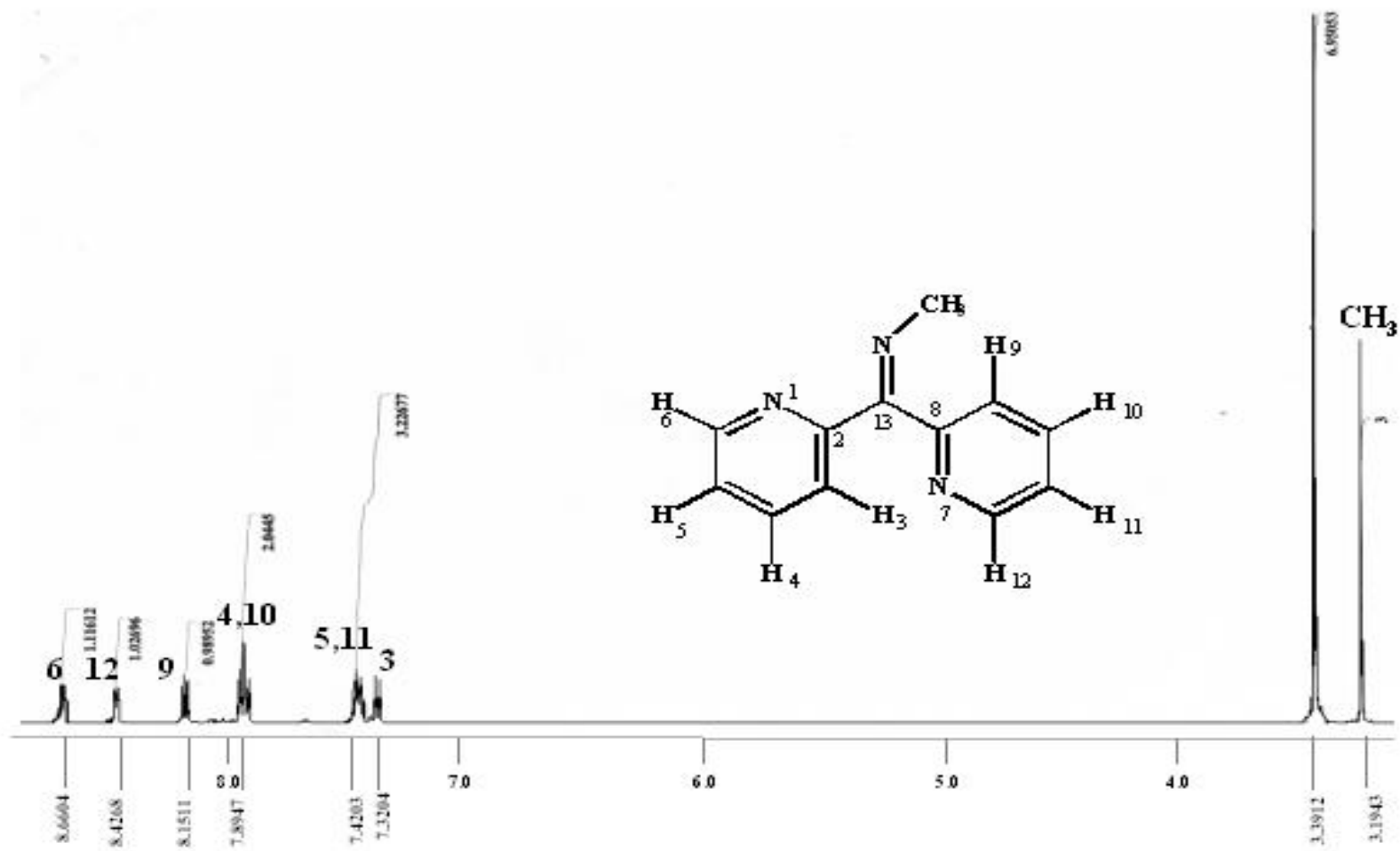
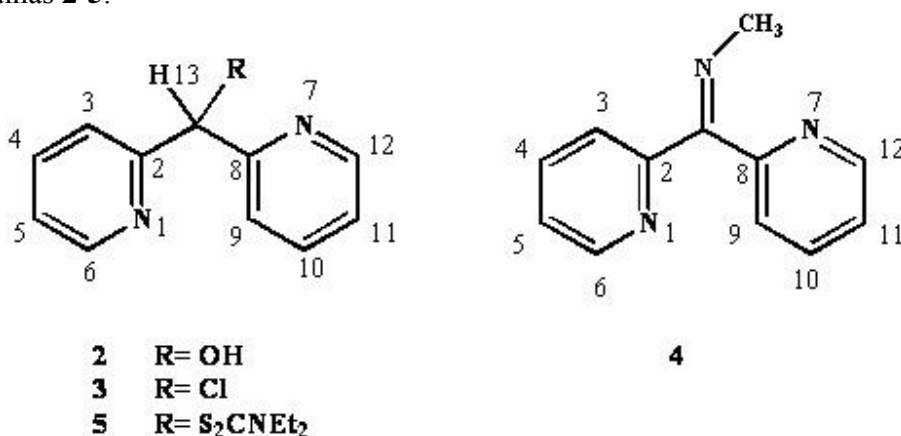


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H de la di-2-piridina 4 en $\text{DMSO}-d_6$.

4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de las di-2-piridinas 2-5.

Los datos de RMN de ^{13}C a 25°C en $\text{DMSO-}d_6$ se muestran en la tabla 2. Los espectros de ^{13}C para los ligantes **2**, **3** y **5**, Figuras 28-30, mostraron cinco carbonos aromáticos correspondientes a los anillos piridínicos. Para **4** (Figura 31), el espectro de ^{13}C mostró 10 señales para los átomos de carbono aromáticos, lo que demostró que los anillos piridínicos tienen diferentes ambientes químicos; una señal simple en 41.2 ppm correspondiente al carbono del grupo N-CH₃ fue observada. Para la di-2-piridina **5** el carbono del grupo C=S se observó en 192.7 ppm, mientras que los grupos etilo del fragmento ditiocarbamato se observaron como señales finas con desplazamientos independientes en 49.9 y 47.2 ppm para los grupos CH₂ y en 13.1 y 11.9 ppm para los grupos CH₃.

Tabla 2. Desplazamiento químico en ppm (\square) de RMN de ^{13}C a 25°C en $\text{DMSO-}d_6$ para las di-2-piridinas 2-5.



Di-2-piridina	C2/C8	C3/C9	C4/C10	C5/C11	C6/C12	C13
2	163.2	121.7	137.2	122.9	148.9	77.5
3	151.9	126.6	142.0	126.8	155.3	60.8
4	155.3	124.2	136.7	123.6	149.8	168.4
	157.0	121.8	137.2	125.0	148.9	
5	159.5	123.7	137.4	122.9	149.7	63.2

La asignación inequívoca de las di-2-piridinas **2-5** se realizó con experimentos en dos dimensiones de correlación heteronuclear COSY y HETCOR. Los espectros HETCOR de las di-2-piridinas **2-5**, se muestran en las Figuras 32-35.

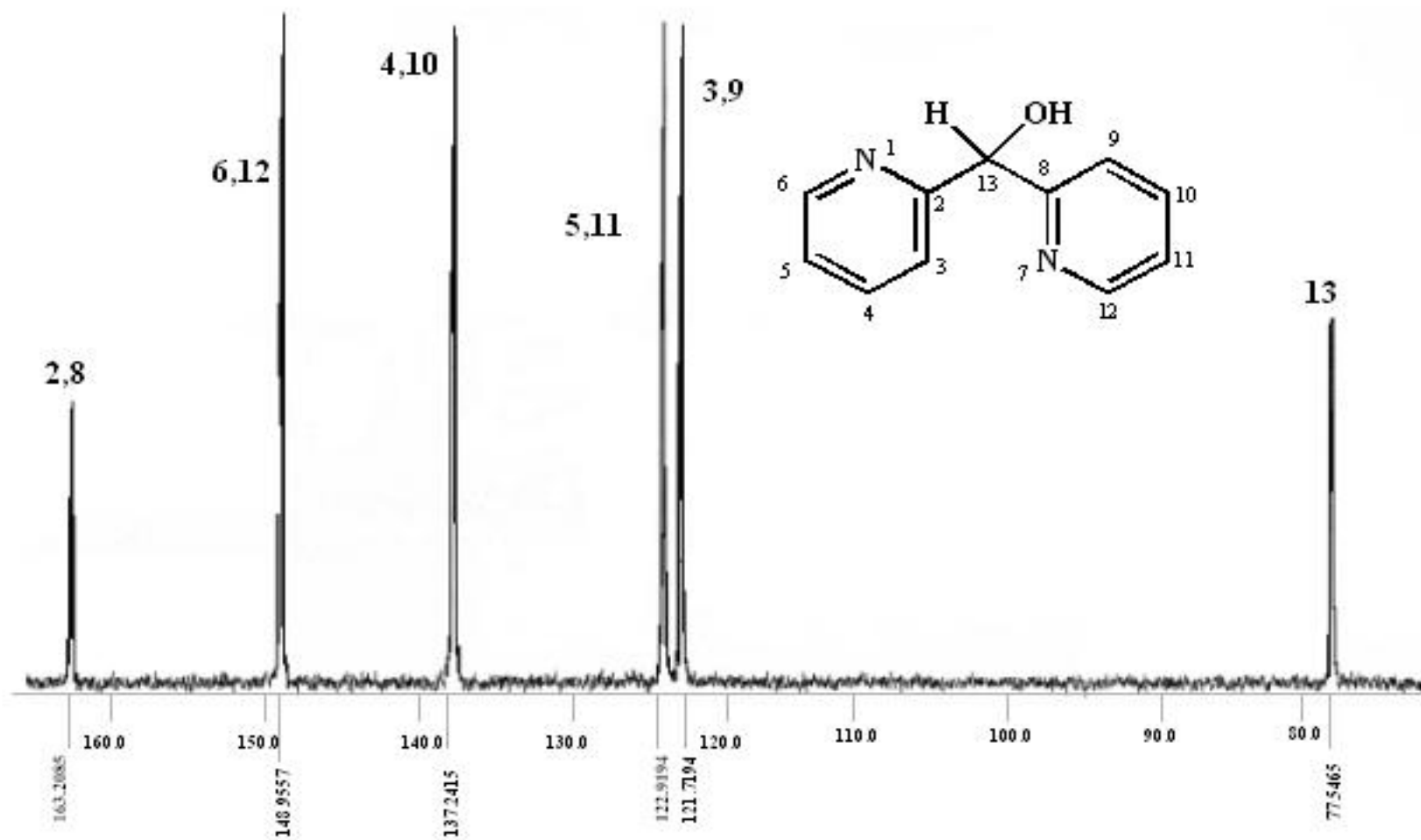


Figura 28. Espectro de RMN de ^{13}C de la di-2-piridina 2 en $\text{DMSO-}d_6$.

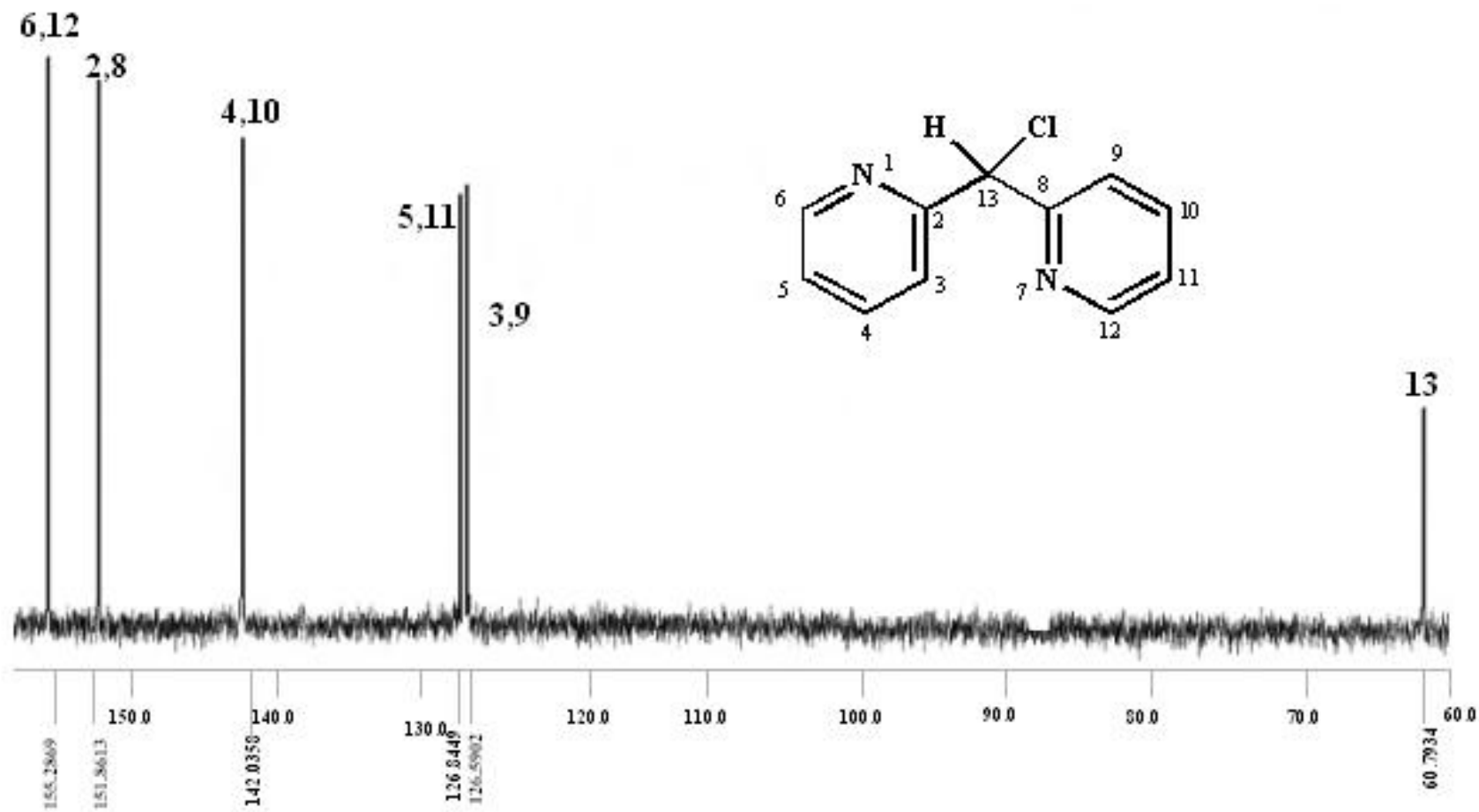


Figura 29. Espectro de RMN de ^{13}C de la di-2-piridina 3 en DMSO.

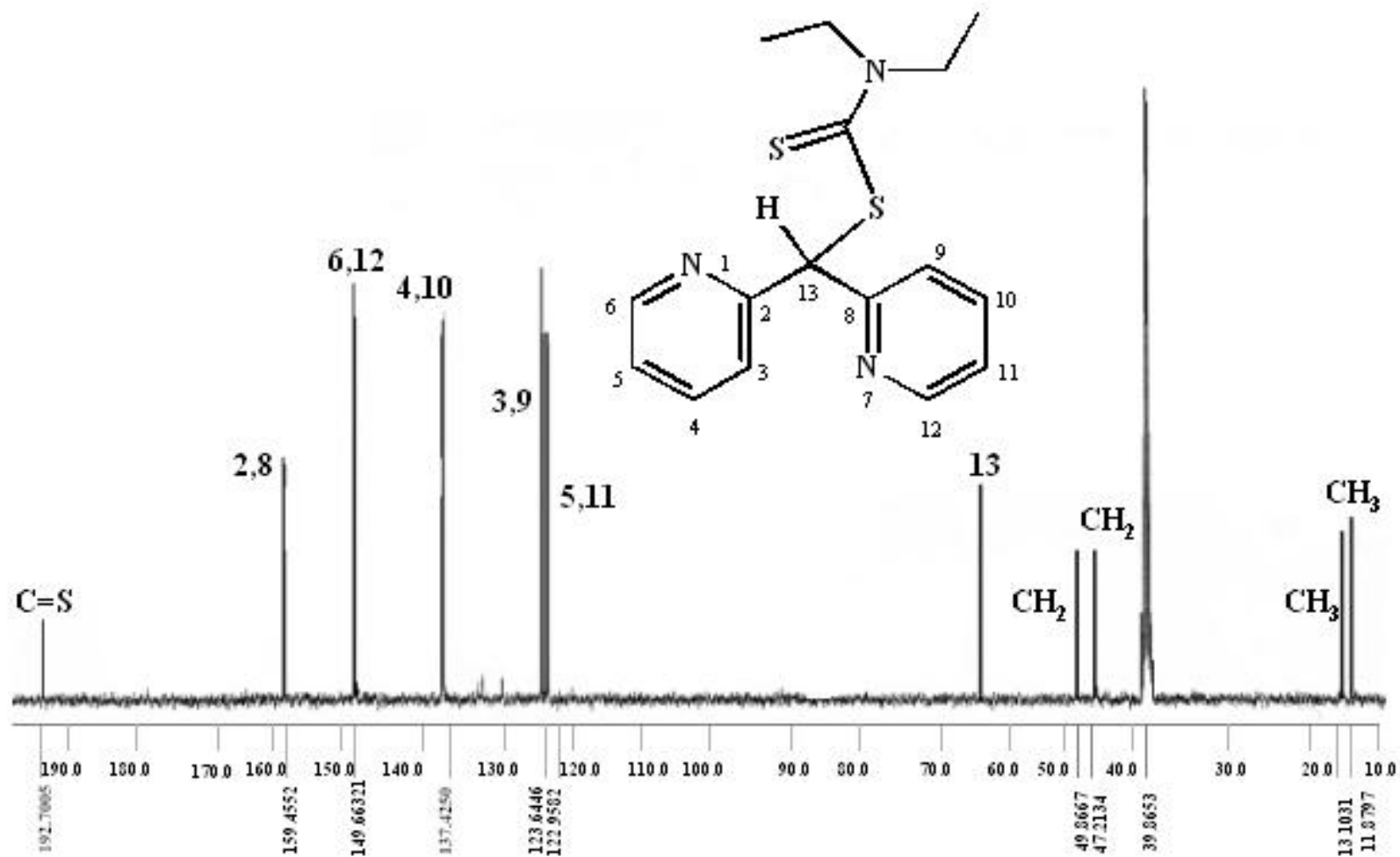


Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C de la di-2-piridina **5** en DMSO.

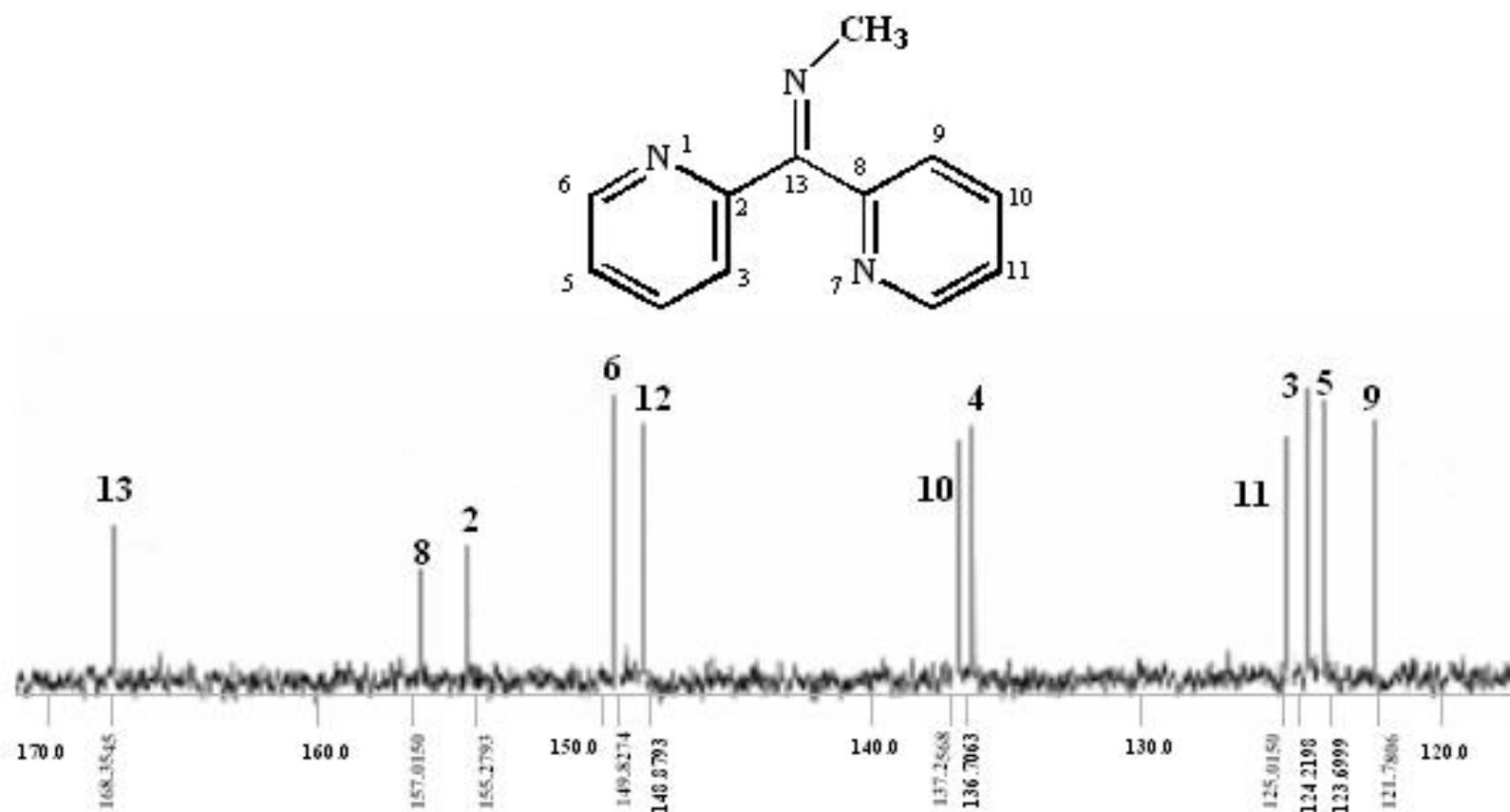


Figura 31. Ampliación del espectro de RMN de ¹³C en la región de carbonos aromáticos de la di-2-piridina 4 en DMSO-*d*₆.

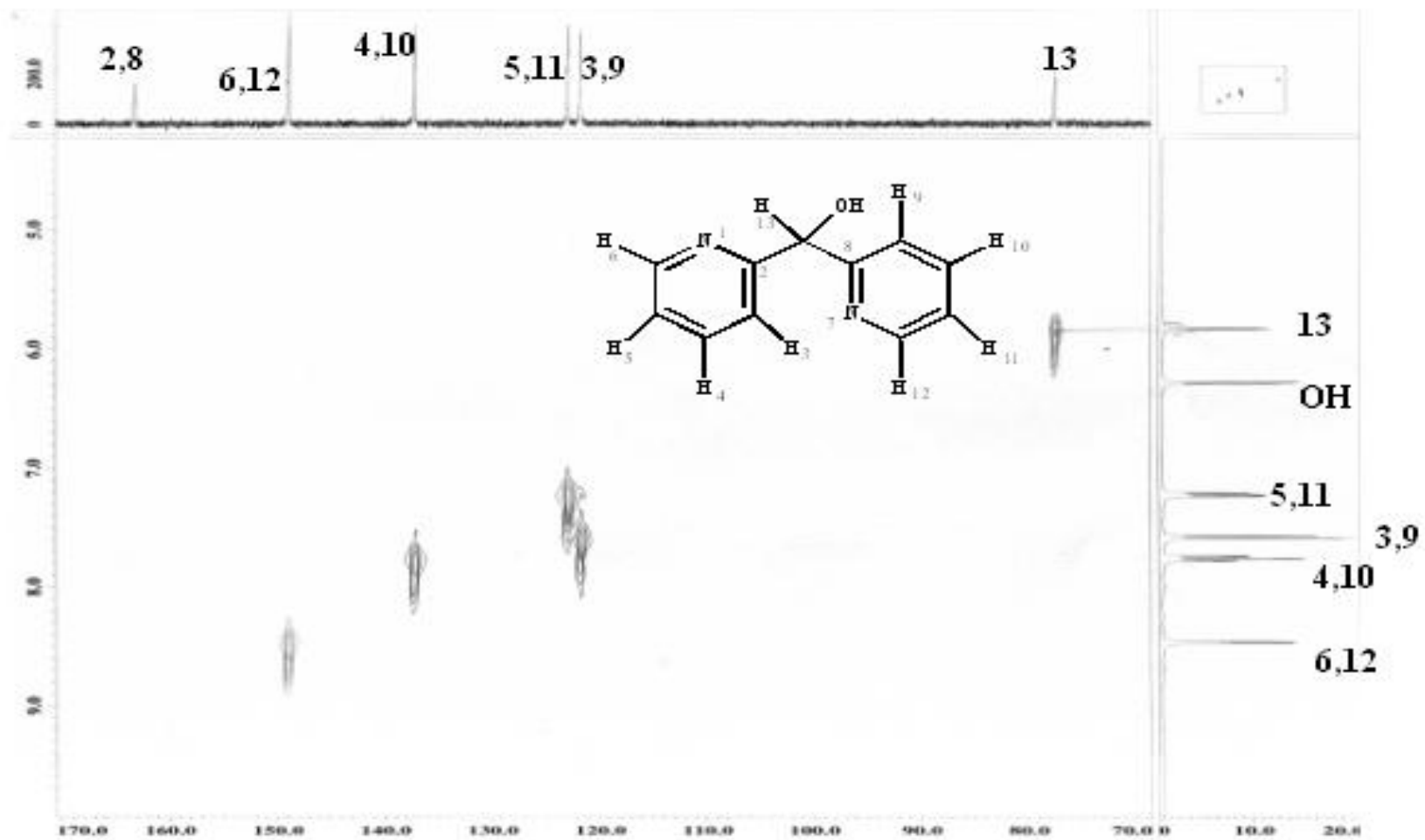


Figura 32. Espectro HETCOR de la di-2-piridina 2 en DMSO.

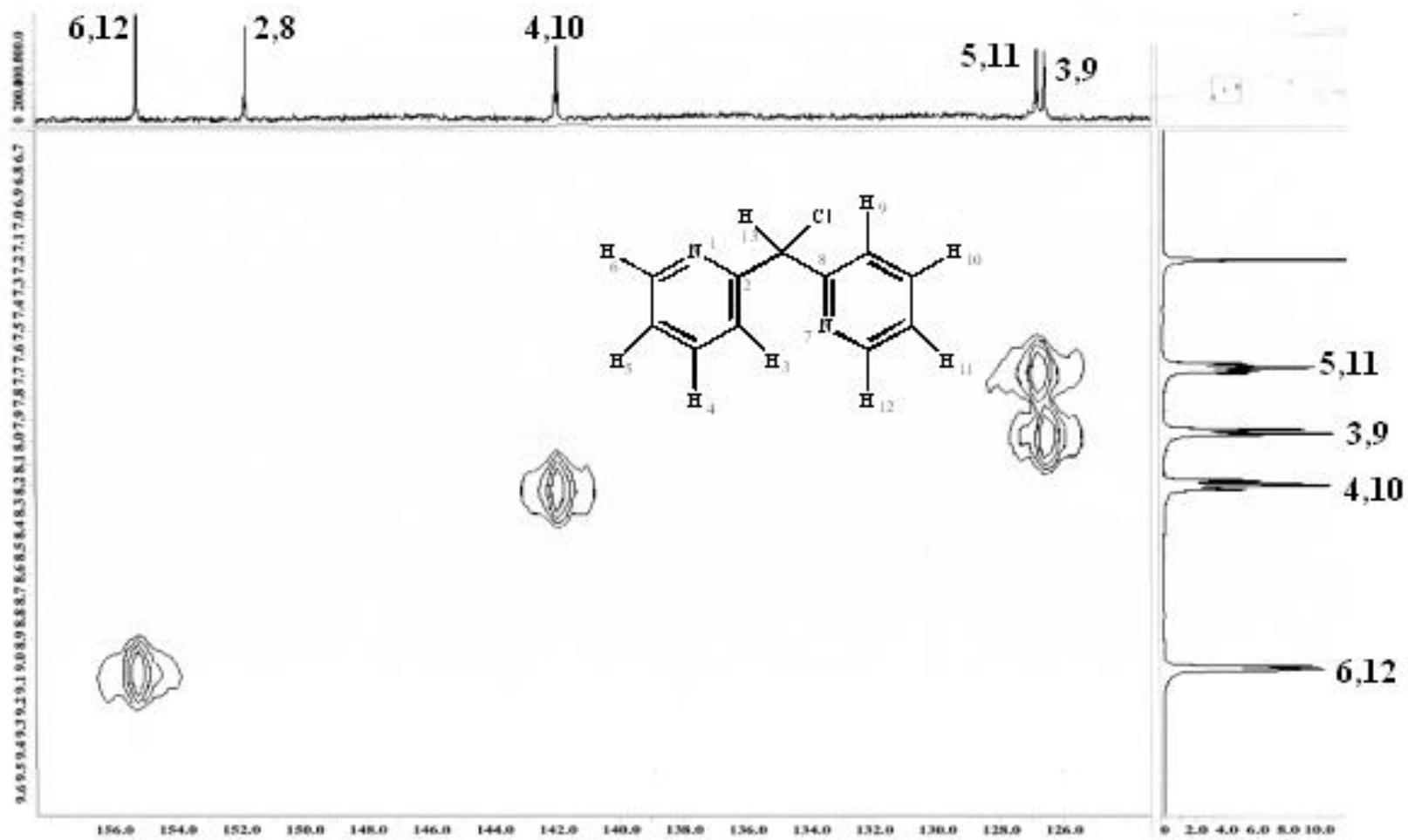


Figura 33. Espectro HETCOR de la di-2-piridina 3 en DMSO.

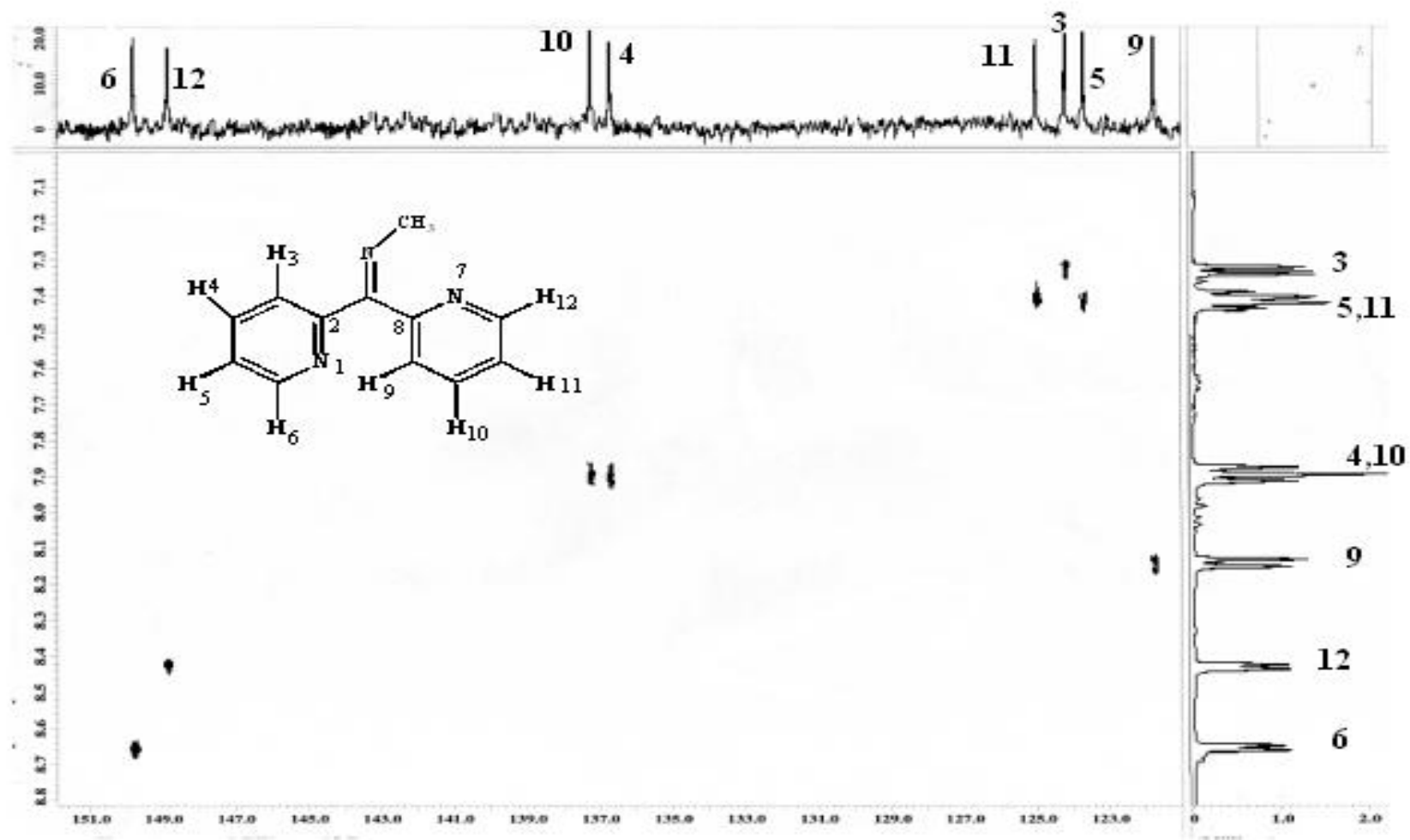


Figura 34. Ampliación del espectro HETCOR en la zona de los anillos piridínicos de la di-2-piridina 4 en DMSO.

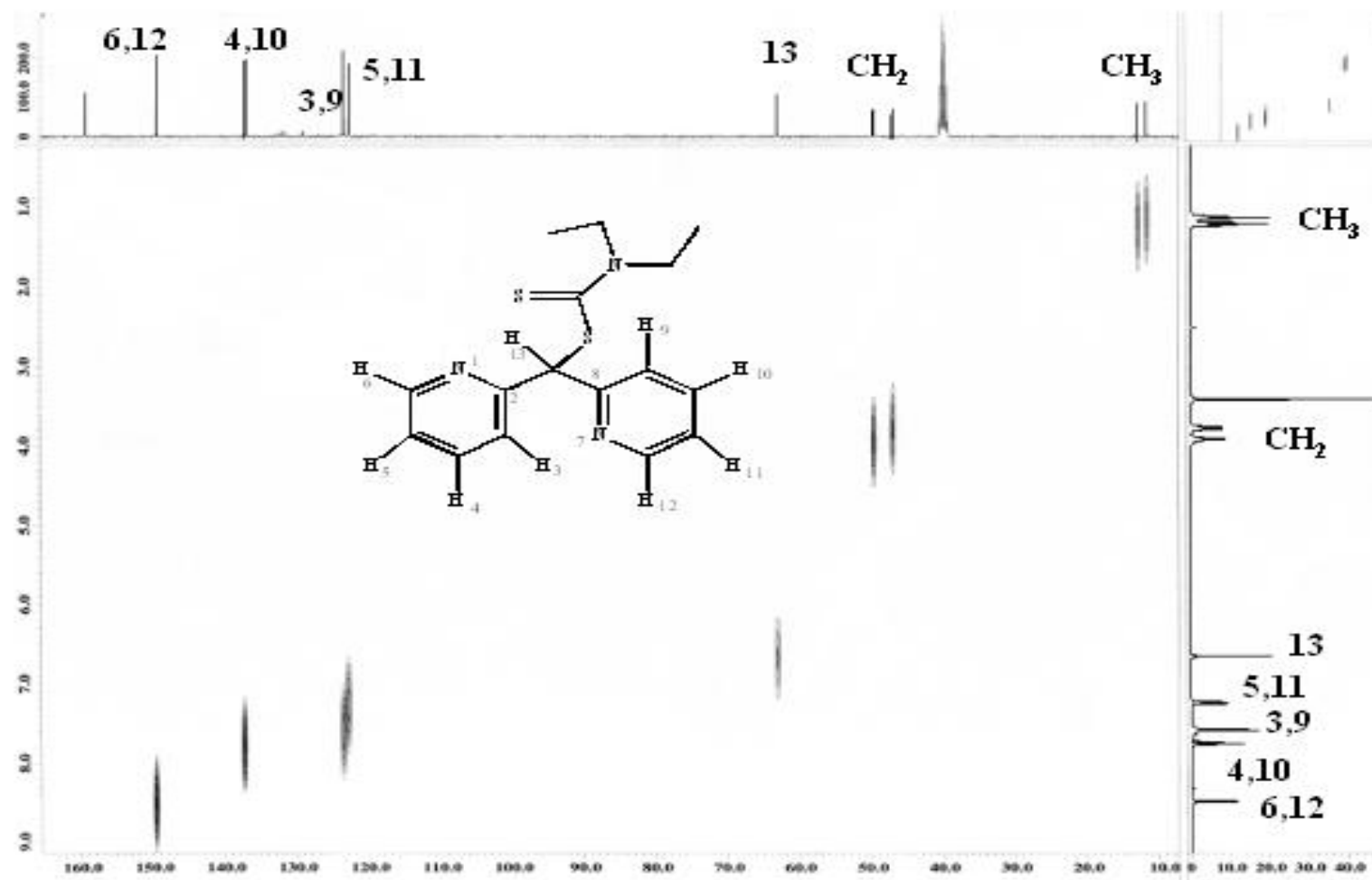


Figura 35. Espectro HETCOR de la di-2-piridina 5 en DMSO-d₆.

4.5. Estudio de Difracción de Rayos X de monocristal para la di-2-piridina 5.

La estructura cristalina y molecular de **5** se determinó mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. En la tabla 3 se muestran los datos cristalográficos y de solución de la estructura correspondiente a la di-2-piridina **5**.

Tabla 3. Datos cristalográficos y de solución para **5**.

Compuesto	5
Fórmula	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ S ₂
<i>M_r</i> [g/mol]	317.46
Tamaño del cristal [mm]	0.46 x 0.20 x 0.18
F(000)	336
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
<i>a</i> [Å]	8.6754(6)
<i>b</i> [Å]	9.0674(6)
<i>c</i> [Å]	11.8203(8)
α [°]	86.141(2)
β [°]	74.826(2)
γ [°]	68.771(2)
<i>V</i> [Å ³]	836.12(10)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [Mg/m ³]	1.261
μ [mm ⁻¹]	0.315
Rango de θ [°]	1.79 a 25.02
Reflexiones colectadas	5119
Reflexiones únicas	2936
Método de solución	Directos
<i>R</i> _{int}	0.0381
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ [I>2sigma(I)]	0.0497, 0.1297
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ [todos los datos]	0.0629, 0.1395

En la celda unitaria de la di-2-piridina **5** no se observaron interacciones intermoleculares entre los átomos no-hidrogenoides que fuesen menores a la suma de los radios de van der Waals, lo que indicó que esta dipiridina en estado sólido es esencialmente monomérica (figura 36).

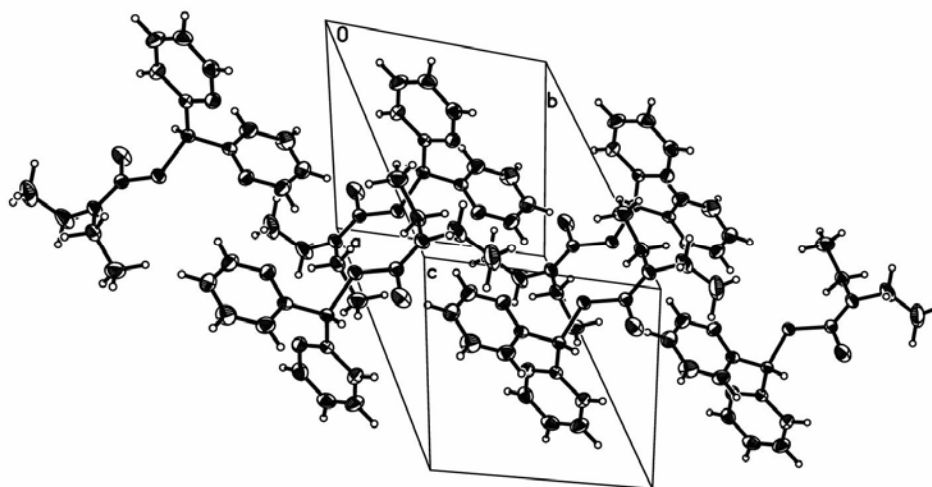


Figura 36. Celda unitaria de la di-2-piridina 5.

La difracción de rayos X de monocristal mostró que la estructura molecular de la di-2-piridina **5** (Figura 37), es un compuesto no planar que presenta un ángulo entre los anillos piridínicos de 100.79° . Los ángulos diedros medidos para N1-C2-C13-S14 y N7-C8-C13-S14 fueron de $-86.5(2)^\circ$ y $30.1(3)^\circ$, confirmando que los anillos de piridina se encuentran desviados del plano.

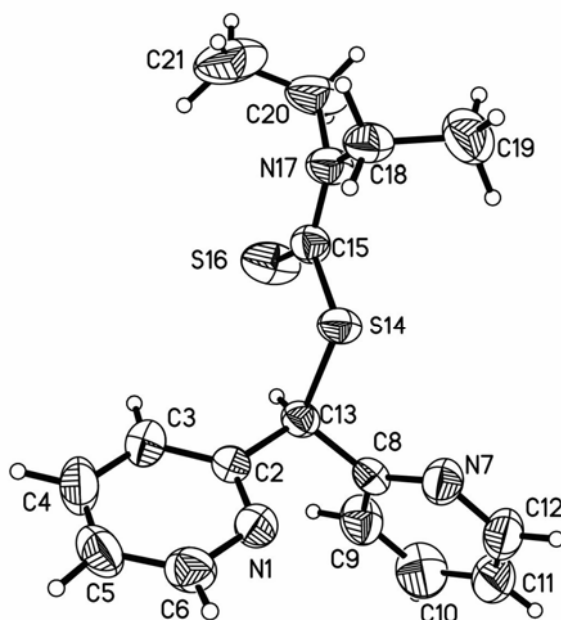


Figura 37. Estructura molecular de la di-2-piridina **5** (ORTEP al 50% de probabilidad).

Considerando el criterio de los ángulos diedros, la di-2-piridina **5** presentó en estado sólido la conformación *syn-syn*.¹ Las distancias de enlace C-S en **5** fueron diferentes; para el enlace C13-S14 fue de 1.823(2) Å, para C15-S14 de 1.786(2) Å y para el enlace C15-S16 de 1.663(2) Å. La distancia más corta observada correspondió al enlace C=S, mientras que las distancias más largas fueron para los enlaces C-S respectivamente. La suma de los tres ángulos alrededor del átomo de N17 fue de 360°, lo que confirmó la geometría trigonal en este átomo. Las distancias encontradas en **5** son similares a las reportadas en el bis(dimetilditiocarbamato)etileno en donde las distancias de enlace C-S son 1.807(3) Å y 1.758(3) Å y la C=S es de 1.664(3) Å (Figura 38).⁵³

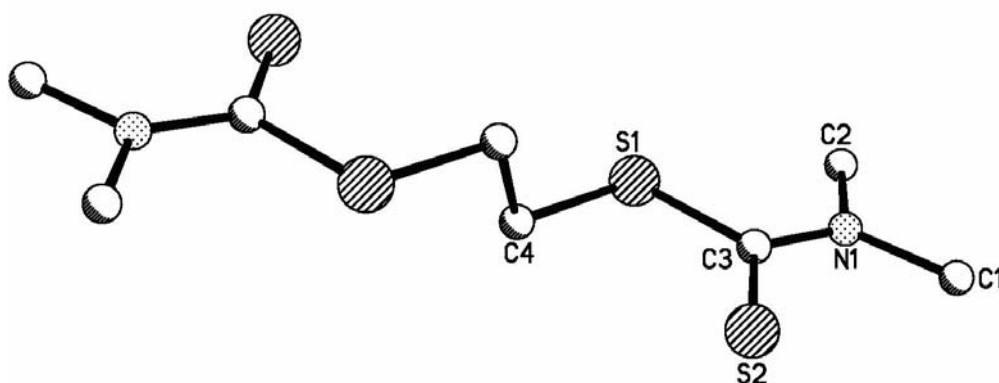
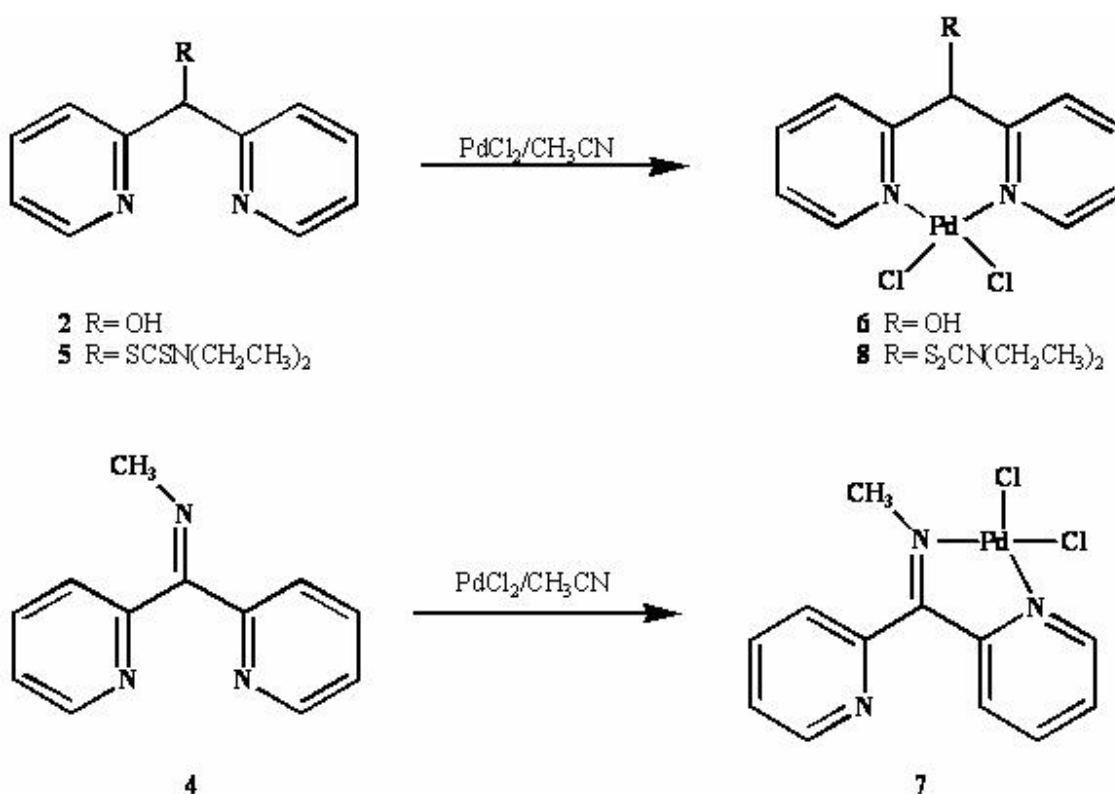


Figura 38. Estructura molecular del bis(dimetilditiocarbamato)etileno (los átomos hidrógenos han sido omitidos).

5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS 6-8

5.1 Síntesis de los complejos 6-8

Los complejos **6-8** fueron obtenidos de la reacción de las di-2-piridinas **2**, **4** y **5** con PdCl₂ en reflujo de acetonitrilo. Los complejos **6-8** se obtuvieron como cristales estables al aire mediante evaporación lenta de una solución de acetonitrilo y que fueron solubles en dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF) e insolubles en cloroformo, diclorometano, benceno, hexano y acetona. Los complejos **6** y **7** fueron obtenidos como cristales amarillos mientras que **8** se obtuvo como cristales de color café. Los complejos **6-8** fueron caracterizados por IR, RMN de ¹H y ¹³C y por difracción de rayos X de monocristal. En el esquema 9 se muestra la síntesis de los complejos **6-8**.



Esquema 9. Síntesis de los complejos **6-8**.

5.2. Caracterización espectroscópica de los complejos 6-8.

Los espectros de IR de los complejos **6-8** mostraron la ν correspondiente al enlace C=N a frecuencias más bajas con respecto a las di-2-piridinas **2**, **4** y **5**, lo que fue interpretado como un debilitamiento del enlace C=N por coordinación del nitrógeno de tipo piridínico. Para el complejo **6** (Figura 39) la ν del enlace C=N se observó traslapado con la ν del enlace C=C en 1602 cm^{-1} , para el complejo **7** (Figura 40) la ν del enlace C=N se observó en 1615 cm^{-1} y para el complejo **8** en 1619 cm^{-1} . El espectro de IR de **6** se muestra en la figura 41.

5.3. Espectrometría de masas de los complejos 6-8.

Los espectro de masas obtenidos por MS-FAB+ para los complejos **6-8** muestra un pico que corresponde al ion molecular $[M^+ - Cl]$ una relación masa-carga y un porcentaje de intensidad de (m/z , % intensidad) 339 (5%), 328 (2%) y 459 (10%), respectivamente.

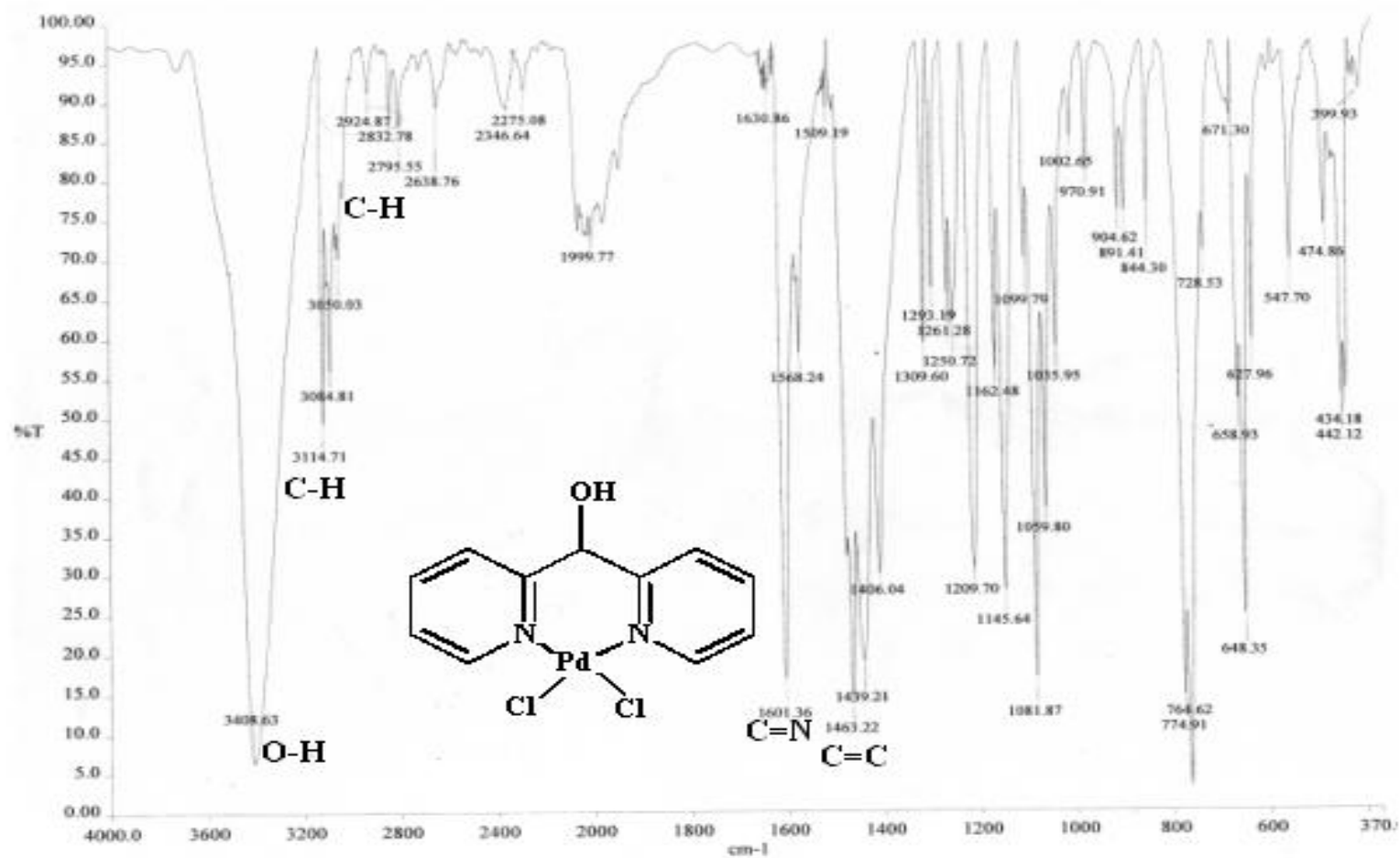


Figura 39. Espectro de IR (KBr) para el complejo 6.

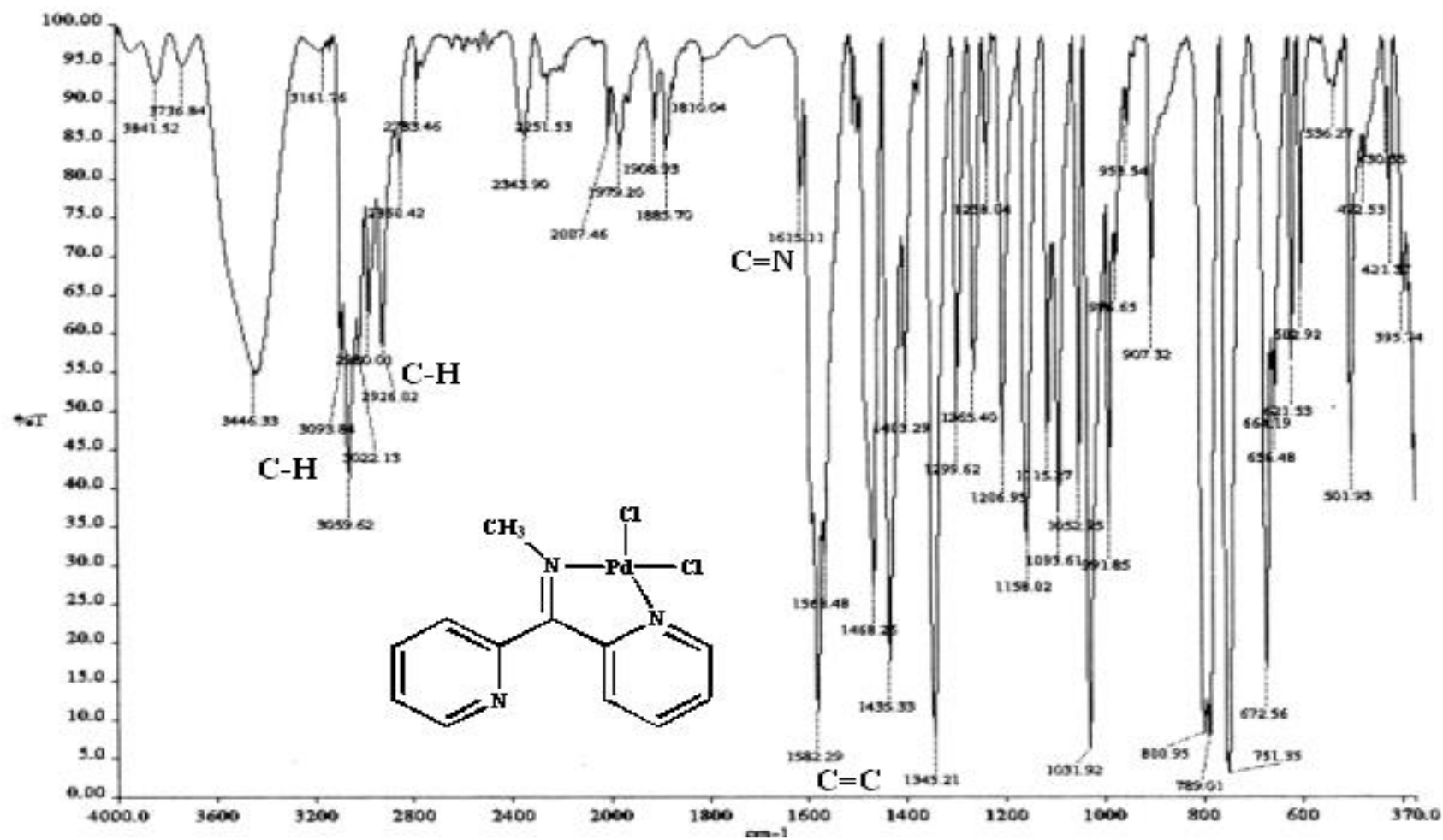


Figura 40. Espectro de IR (KBr) para el complejo 7.

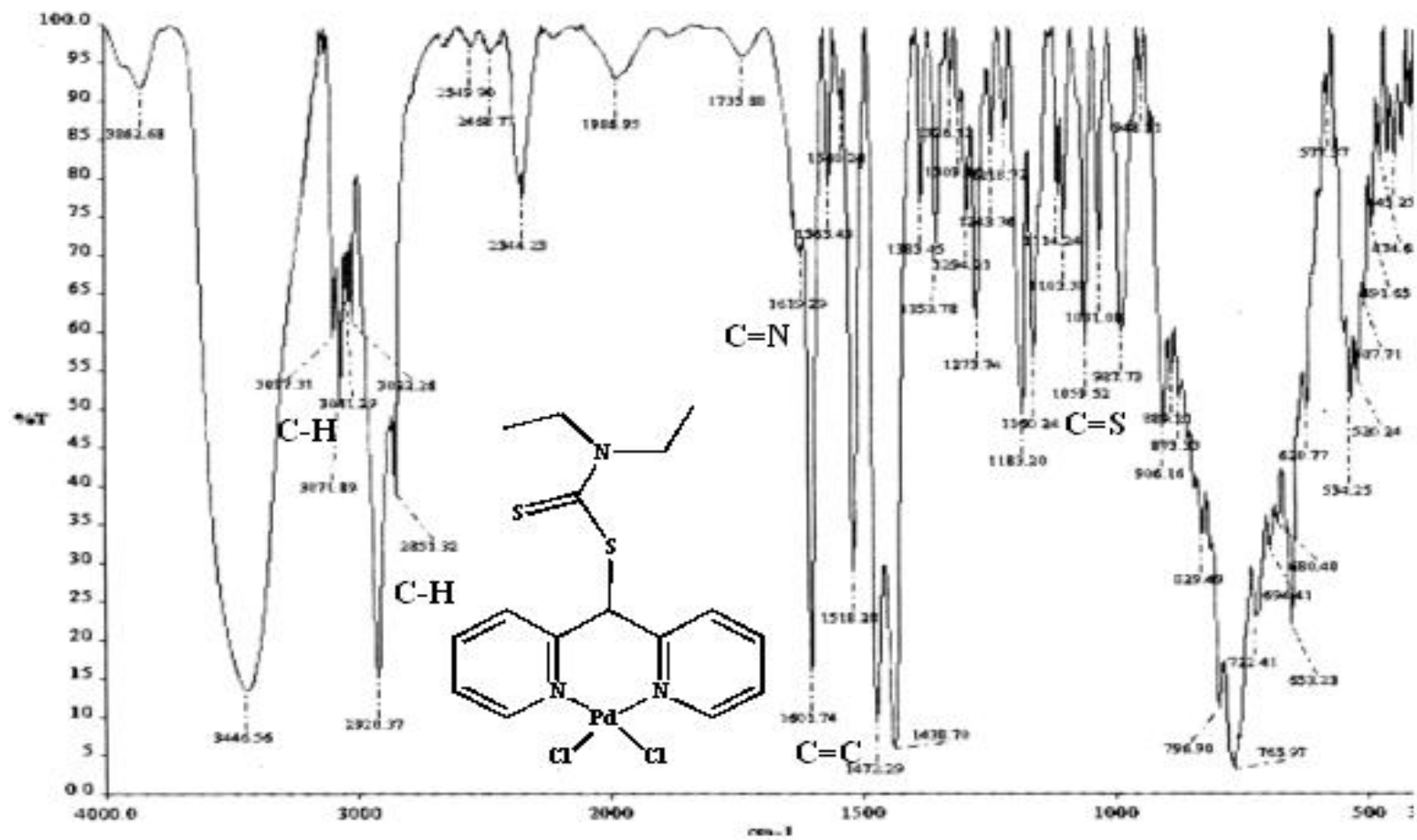


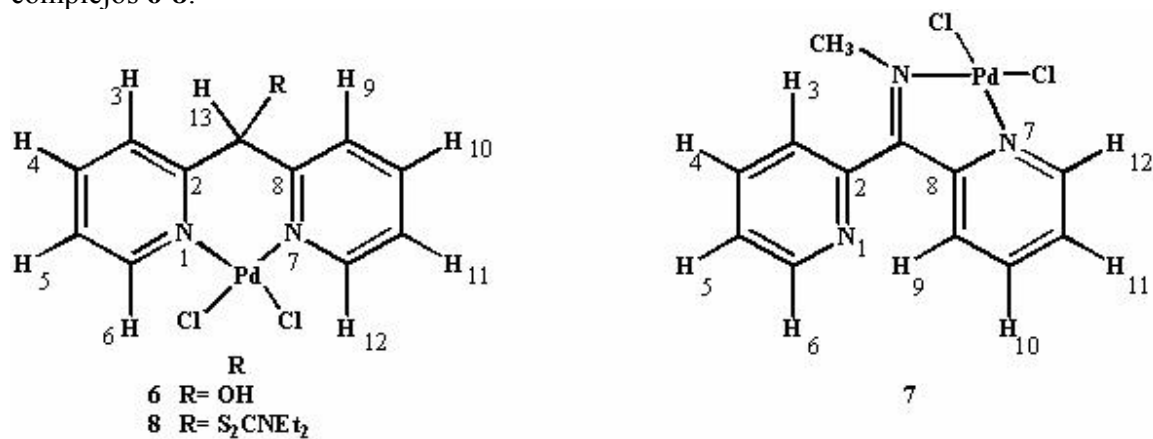
Figura 41. Espectro de IR (KBr) para el complejo 8.

5.4. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C de las complejos 6-8.

5.4.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los complejos 6-8.

Los datos obtenidos de RMN de ^1H a 25°C en $\text{DMSO-}d_6$ se muestran en la tabla 4. Los espectros de RMN ^1H para los complejos **6-8** (Figuras 42-44), no mostraron variaciones significativas en los desplazamientos químicos de los protones aromáticos de los anillos de piridina con respecto a las di-2-piridinas libres. En el complejo **6**, los grupos OH y CH fueron observados hacia frecuencias altas con respecto a **2** en 7.81 ppm. ($^3J_{\text{H-H}}= 5.1$ Hz) y en 6.72 ppm ($^3J_{\text{H-H}}= 4.76$ Hz) respectivamente; ambos grupos fueron observados como señales dobles por acoplamiento entre ellos. En **7** el grupo N-CH₃ se observó como una señal simple en 3.34 ppm. Para el complejo **8** los grupos etilo del fragmento dietilditiocarbamato se observaron como protones magnéticamente no equivalentes y como señales cuádruples en 3.96 y 3.84 ppm para los grupos CH₂ y como triples en 1.27 ppm y 1.19 ppm para los grupos CH₃. Para explorar la posibilidad de que en **8** el átomo de azufre estuviese coordinado al ion paladio originando un comportamiento tridentado en **5** a través de una coordinación C=S→Pd, se realizó un experimento de temperatura variable utilizando el método del análisis de la línea⁴⁹ a partir de las señales de los CH₃ de los grupos etilo. La coordinación propuesta no originaría una variación significativa en los desplazamientos químicos de protón, aunque sí un aumento en el carácter de enlace doble del enlace C-N y una disminución en el carácter de enlace doble del enlace C=S, por lo que se esperaría observar un aumento en la barrera rotacional del enlace C-N. Con este experimento, se determinó que en **8** el ΔG_c fue de 92.4 KJ/mol a una T_c de 65°C en un intervalo de temperaturas de 22-90°C. El valor de ΔG_c obtenido fue de una magnitud similar al calculado en **5** ($\Delta G_c= 94.9$ KJ/mol), por lo que se deduce que **5** en solución no presenta un comportamiento tridentado.

Tabla 4. Desplazamientos químicos en ppm (\square) de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ para los complejos 6-8.



Complejo	H3/H9	H4/H10	H5/H11	H6/H12	H13
6	7.84	8.13	7.48	8.77	6.72
7	7.91	8.15	7.72	8.87	—
	7.26	8.21	7.91	9.12	—
8	8.03	8.12	7.58	8.91	7.09

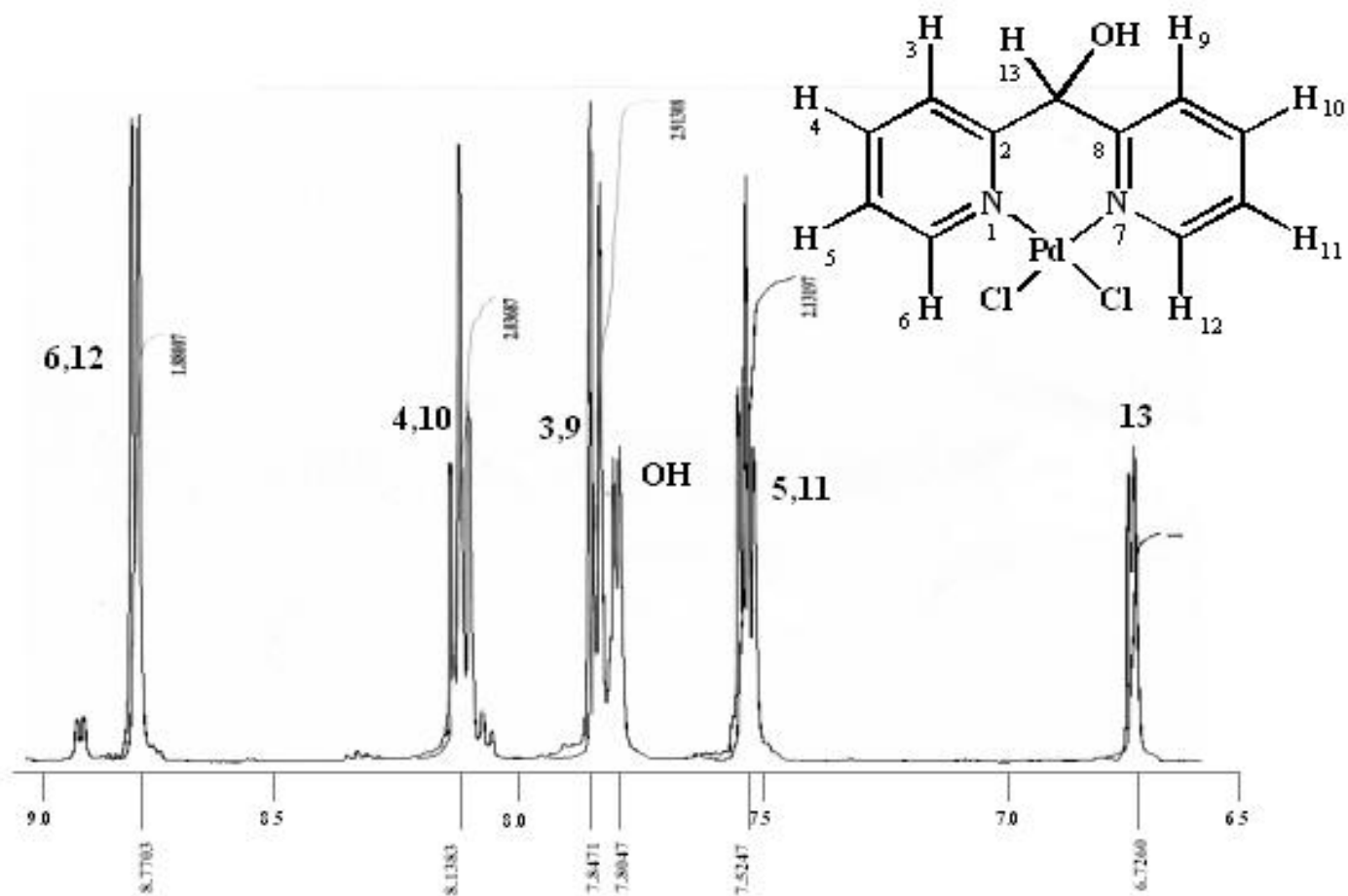


Figura 42. Espectro de RMN de ¹H del complejo **6** en DMSO-d₆.

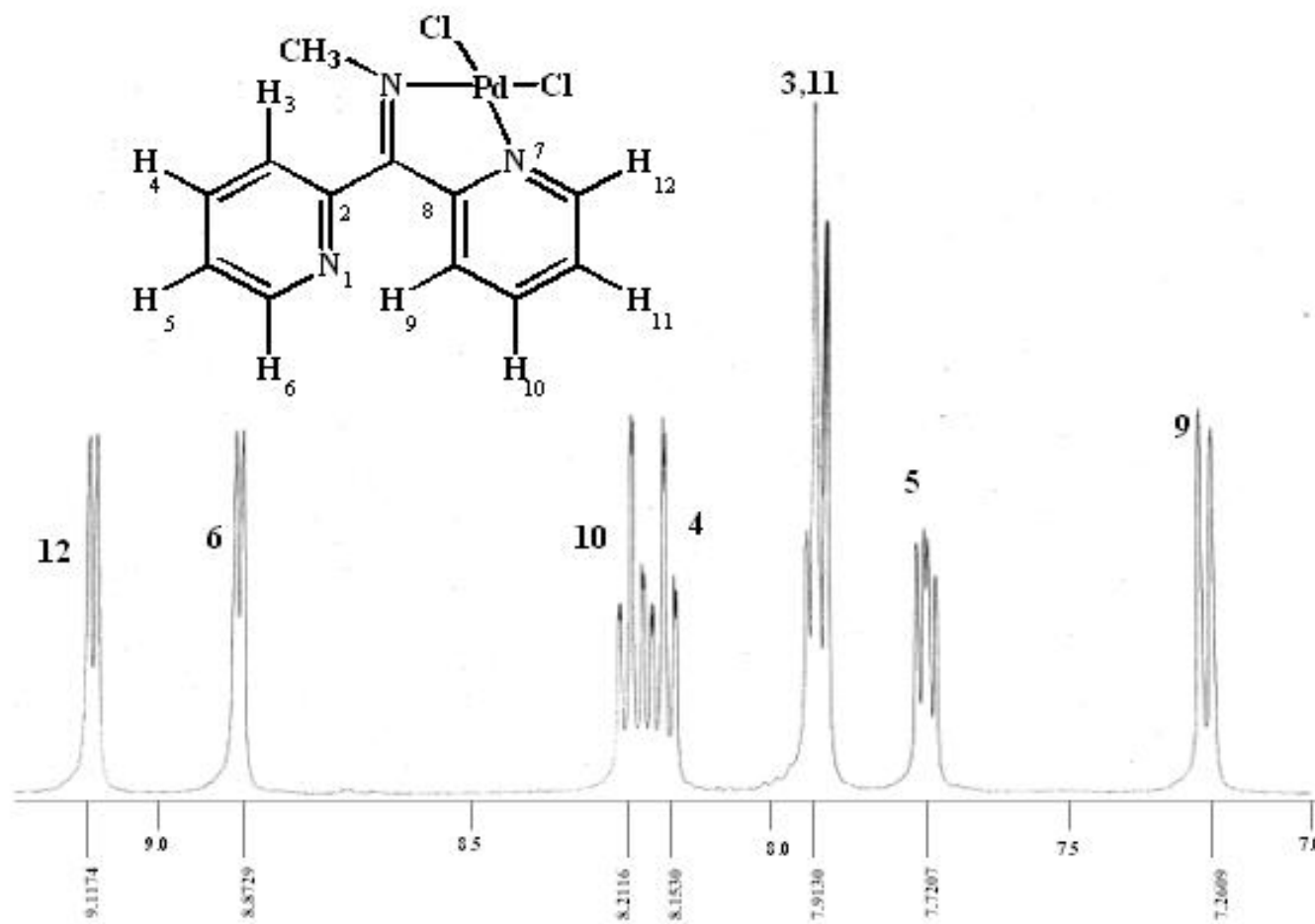


Figura 43. Ampliación del espectro de RMN de ^1H de la región de los protones aromáticos del complejo 7 en $\text{DMSO-}d_6$.

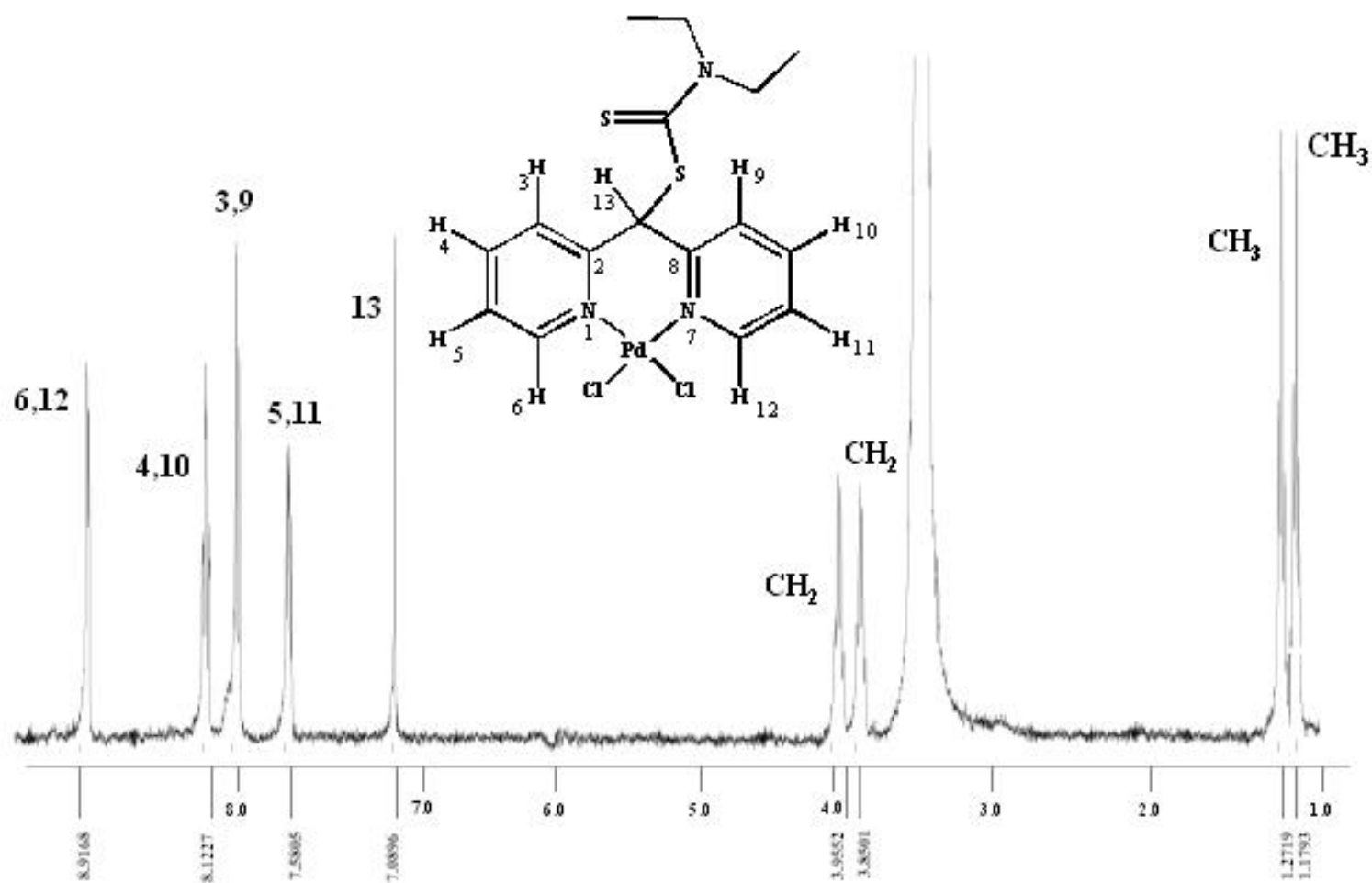


Figura 44. Espectro de RMN de ¹H del complejo **8** en DMSO-d₆.

5.4.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C de los complejos 6-8.

Los datos obtenidos de RMN de ^{13}C para los complejos **6-8** en $\text{DMSO-}d_6$ se muestran en la tabla 5. En el espectro de **6** (Figura 45) se observaron cinco señales correspondientes a los anillos piridínicos lo que indicó que son equivalentes magnéticamente. En el espectro de ^{13}C para **7** (Figura 46) se observaron 10 señales; así como una señal simple en 44.6 ppm correspondiente al carbono del grupo N-CH₃. Para **8** (Figura 47) el carbono del grupo C=S se observó en 189.9 ppm, mientras que los grupos etilo del fragmento ditiocarbamato se observaron como señales finas independientes en 50.6 y 47.8 ppm para los grupos CH₂ y en 13.1 y 11.6 ppm para los grupos CH₃. En los complejos **6-8** la señal correspondiente al C6, se observó desplazada hacia frecuencias altas con respecto a las dipiridinas libres ($\Delta\delta$); en **6** ($\Delta\delta = 4.4$ ppm, en **7** ($\Delta\delta = 1.3$ ppm) y en **8** ($\Delta\delta = 4.8$ ppm). En el complejo **7** los átomos de carbono C8 y C13 que forman parte del anillo quelato de cinco miembros, se observaron con las variaciones de desplazamiento más grande ($\Delta\delta$). Para C8 hacia frecuencias bajas se observó un $\Delta\delta = 8.0$ ppm, mientras que para C13 hacia frecuencias altas el $\Delta\delta$ fue de 8.4 ppm. En este complejo el C9 se observó hacia frecuencias bajas con un $\Delta\delta$ de 7.8 ppm. En los complejos **6** y **8** en donde se forman anillos quelato de seis miembros, los C2 y C8 que se observan como carbonos equivalentes y desplazados hacia frecuencias bajas, mostraron $\Delta\delta$ de 5.0 ppm y 5.9 ppm respectivamente; mientras que los C6 y C12 que también se observaron como señales equivalentes pero desplazados hacia frecuencias altas, mostraron $\Delta\delta$ de 4.4 ppm y 4.8 ppm, respectivamente.

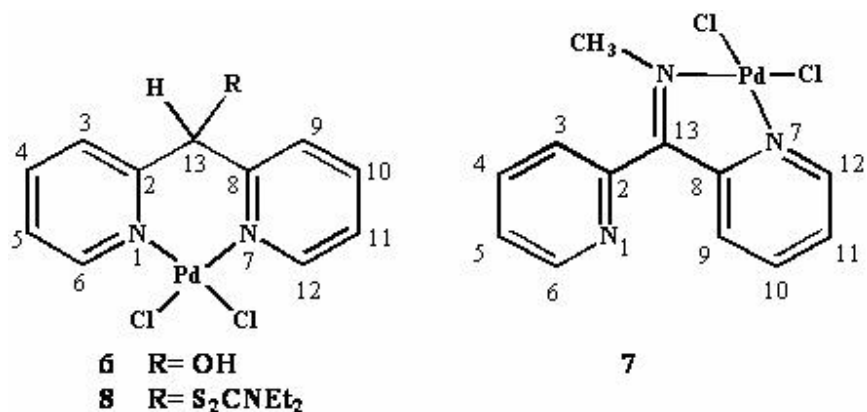


Tabla 5. Desplazamiento químico en ppm (□) de RMN de ¹³C en DMSO-*d*₆ para los complejos 6-8.

Complejo	C2/C8	C3/C9	C4/C10	C5/C11	C6/C12	C13
6	158.0	122.0	141.4	125.3	153.3	74.9
7	157.3	129.4	138.5	126.6	151.1	176.4
	148.7	129.6	141.9	125.5	151.0	
8	153.6	127.0	141.4	125.9	154.5	61.9

La asignación inequívoca de los complejos **6-8** se realizó con experimentos en dos dimensiones de correlación heteronuclear COSY y HETCOR (Figuras 48-50).

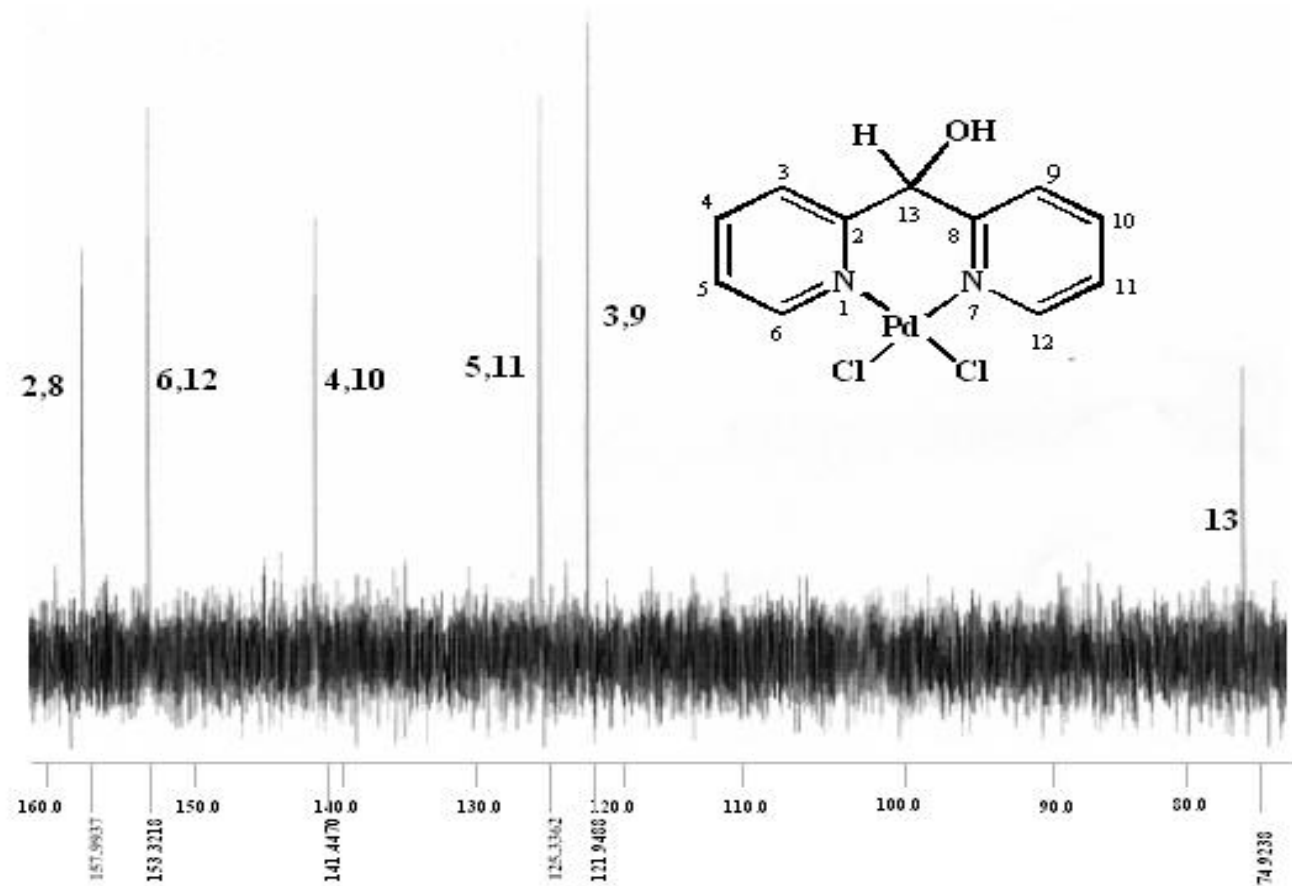


Figura 45. Espectro de RMN de ¹³C del complejo **6** en DMSO-d₆.

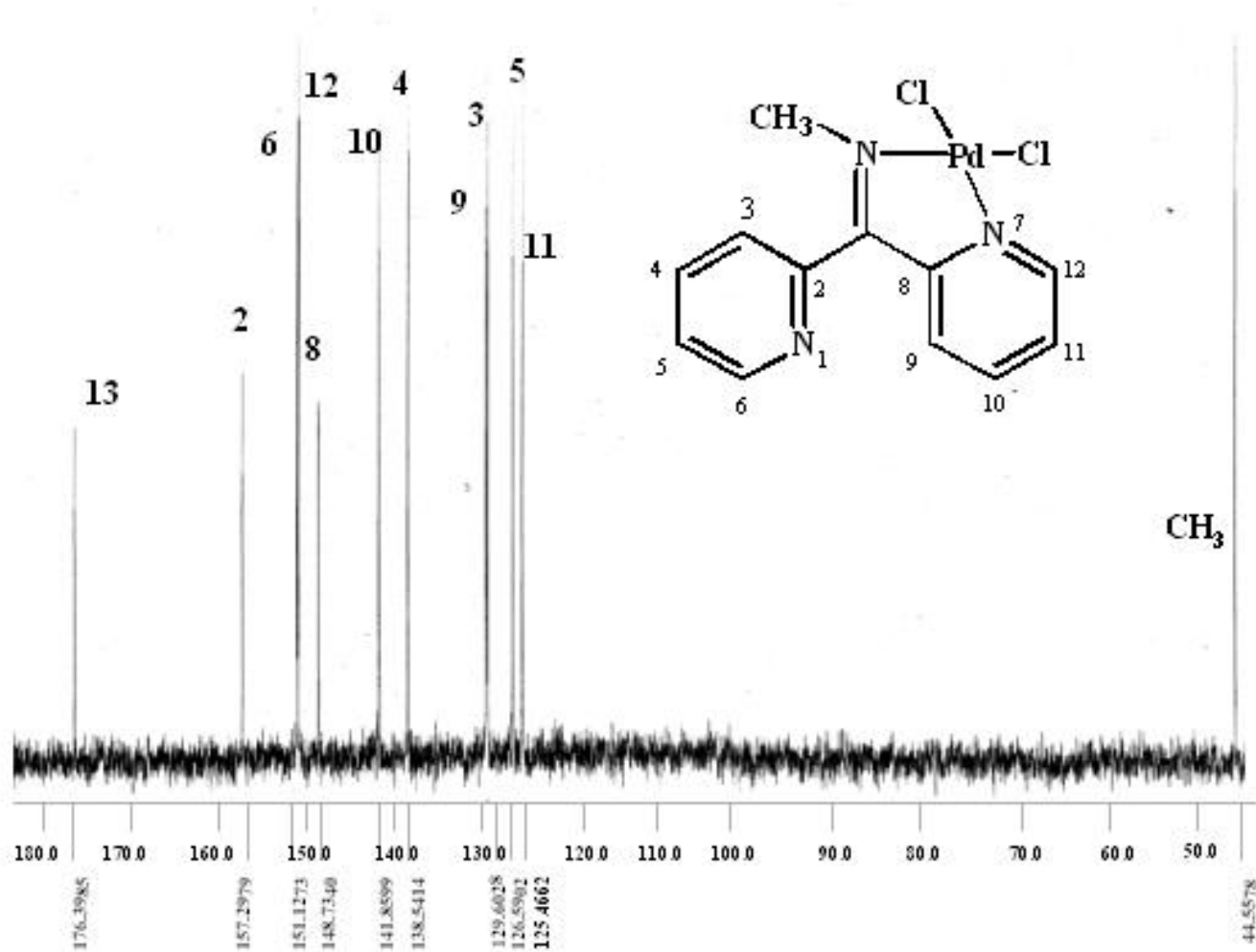


Figura 46. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo 7 en $\text{DMSO-}d_6$.

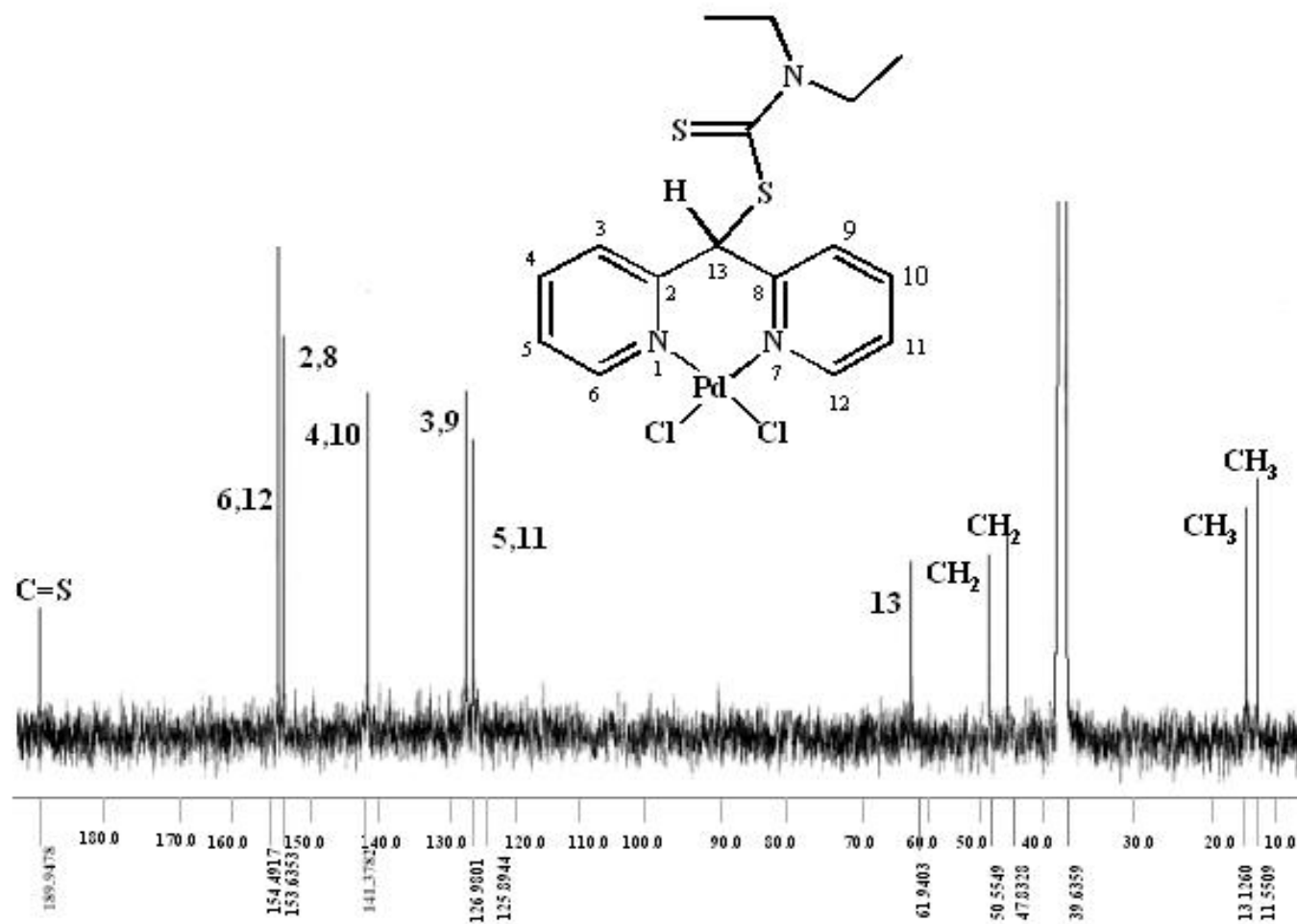


Figura 47. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo **8** en $\text{DMSO}-d_6$.

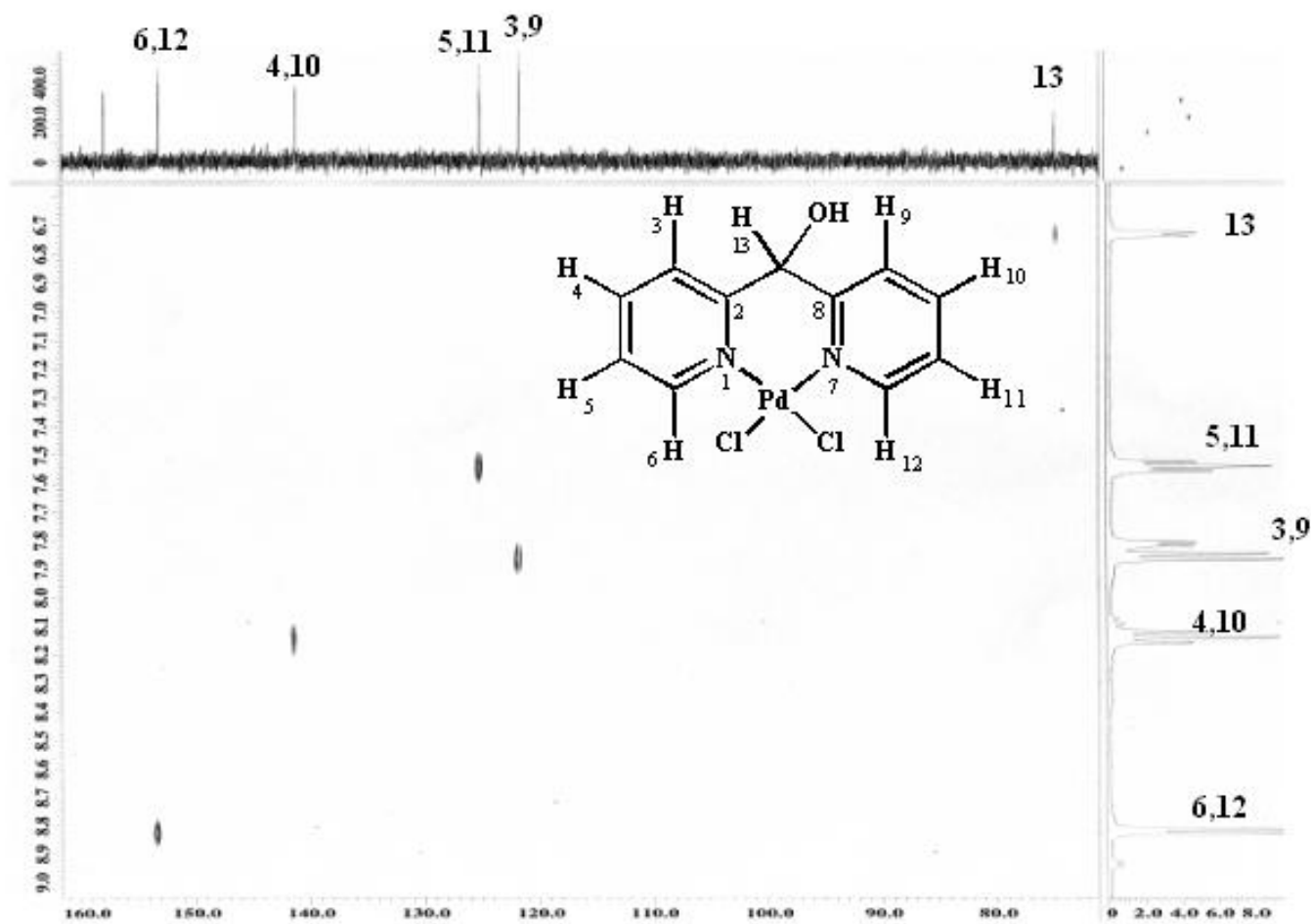


Figura 43. Espectro HETCOR del complejo 6 en DMSO.

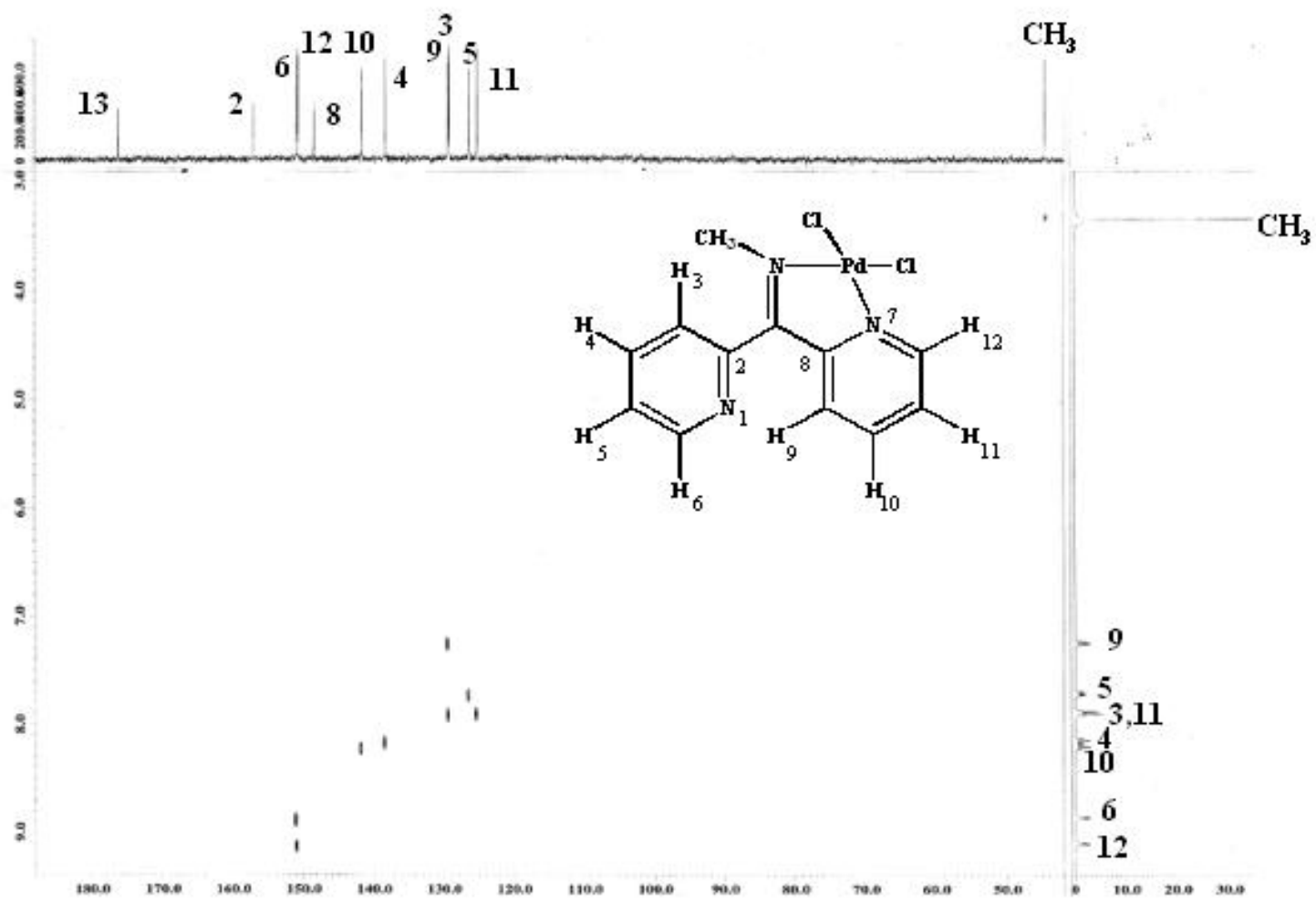


Figura 49. Espectro HETCOR del complejo 7 en DMSO-d_6 .

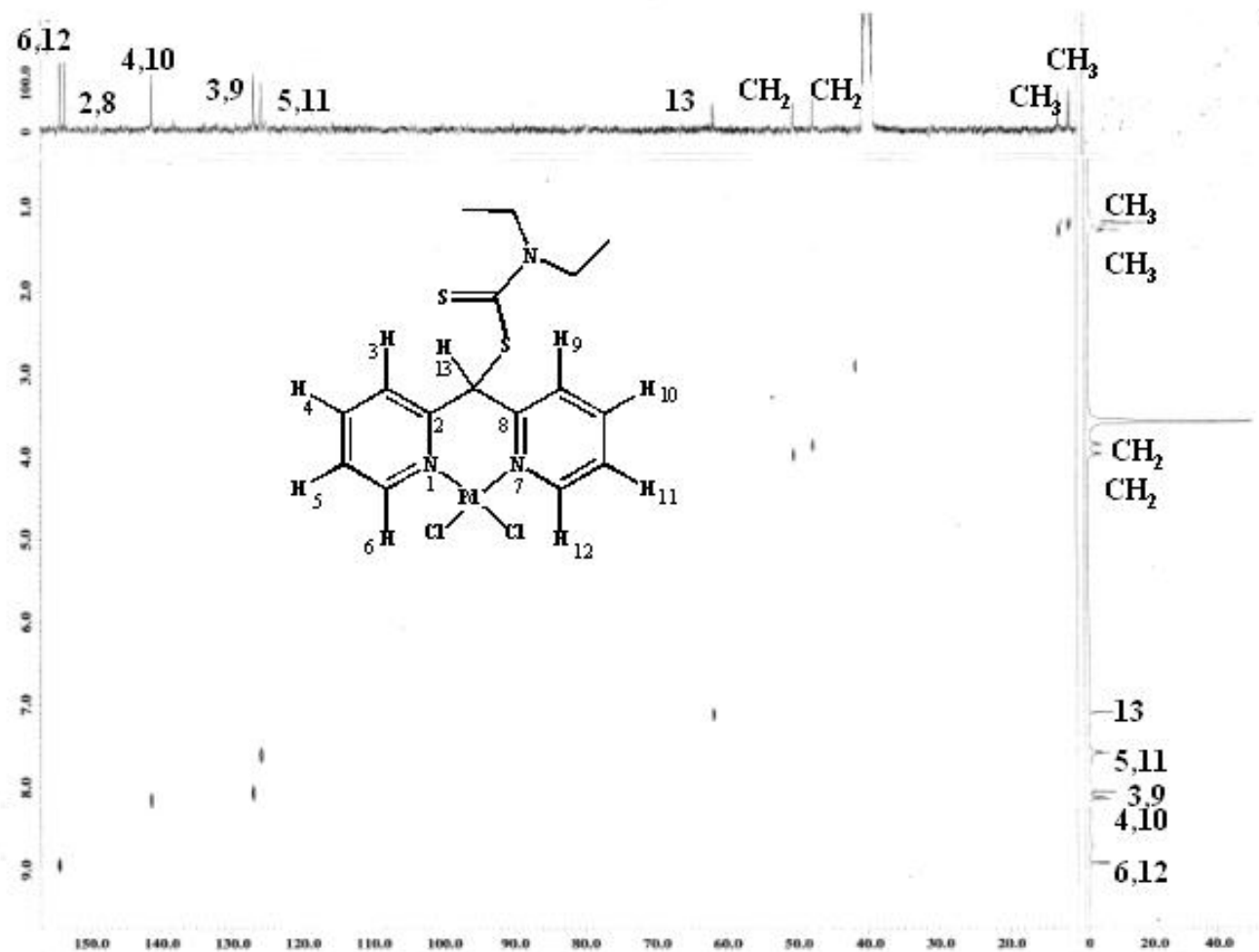


Figura 50. Espectro HETCOR del complejo 8 en DMSO.

5.5. Estudio de Difracción de Rayos X de monocristal de los complejos 6-8

Las estructuras cristalinas y moleculares de los complejos **6-8** se determinaron mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal

En las celdas unitarias de los complejos **6-8** no se observaron interacciones intermoleculares entre los átomos no-hidrogenoides que fuesen menores a la suma de los radios de van der Waals, lo que indicó que estos complejos en estado sólido son esencialmente monoméricos (Figuras 51-53).

En la tabla 6 se muestran los datos cristalográficos y de solución de las estructuras de los complejos **6-8**.

Tabla 6. Datos cristalográficos para los complejos **6-8**.

Complejo	6	7	8
Fórmula	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ OPd	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ Pd	C ₁₆ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ S ₂ Pd
<i>M_r</i> [g/mol]	374.54	363.51	494.76
Tamaño cristal [mm]	0.29 × 0.18 × 0.10	0.48 × 0.18 × 0.16	0.26 × 0.18 × 0.05
F(000)	368	712	496
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>	<i>P2(1)/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> [Å]	8.5863(7)	9.3363(8)	8.8764(10)
<i>b</i> [Å]	9.4614(7)	8.4242(7)	10.2641(12)
<i>c</i> [Å]	9.4939(8)	16.7951(14)	12.3173(14)
<i>α</i> [°]	82.568(2)	90	80.686(3)
<i>β</i> [°]	70.920(2)	105.799(2)	80.676(4)
<i>γ</i> [°]	68.974(2)	90	65.934(3)
<i>V</i> [Å ³]	680.30(9)	1271.05(19)	1005.4(2)
<i>Z</i>	2	4	2
<i>ρ</i> _{calcd.} [Mg/m ³]	1.828	1.900	1.634
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.740	1.863	1.399
Reflexiones colectadas	4141	7514	6229
Reflexiones únicas	2386	2227	3559
Método de solución	Directos	Directos	Patterson
<i>R</i> _{int}	0.0284	0.0462	0.0685
<i>R</i> ₁ ;w <i>R</i> ₂ [I>2σ(I)]	0.0468, 0.1273	0.0311, 0.0851	0.0558, 0.1119
<i>R</i> ₁ ;w <i>R</i> ₂ [todos los datos]	0.0493, 0.1312	0.0393, 0.1007	0.1204, 0.1569

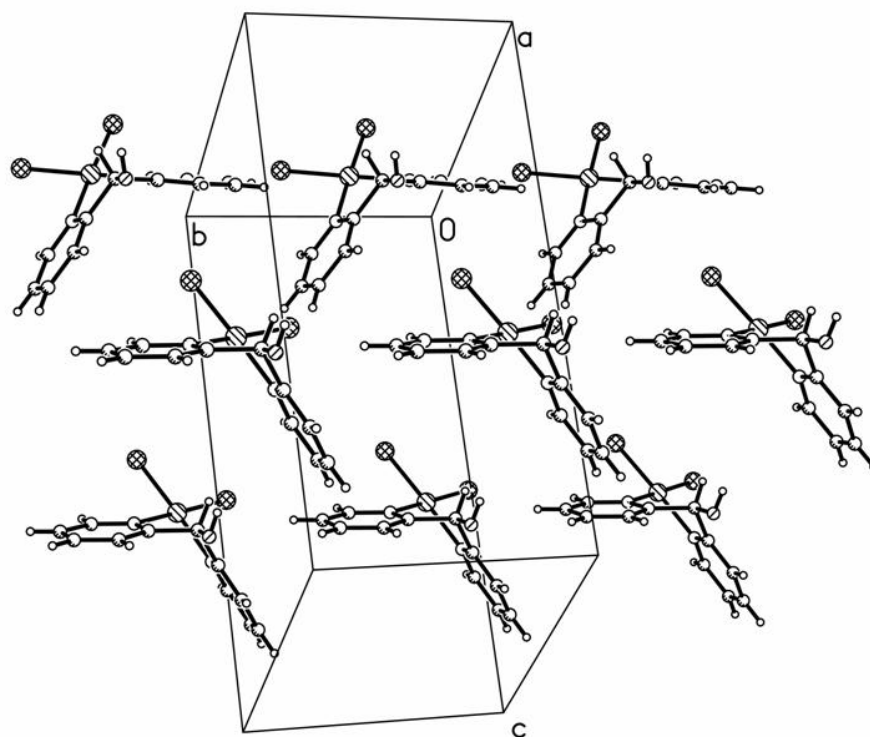


Figura 51. Celda unitaria del complejo 6.

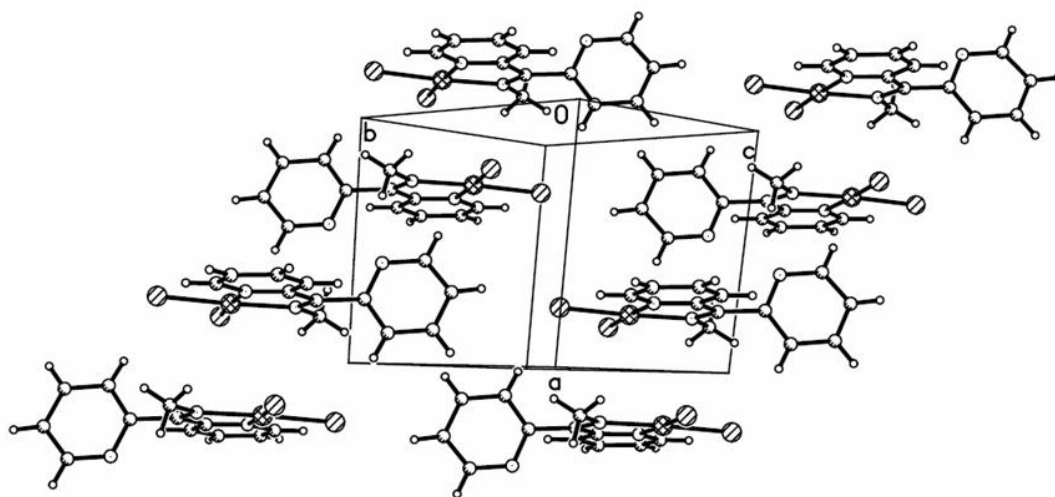


Figura 52. Celda unitaria del complejo 7.

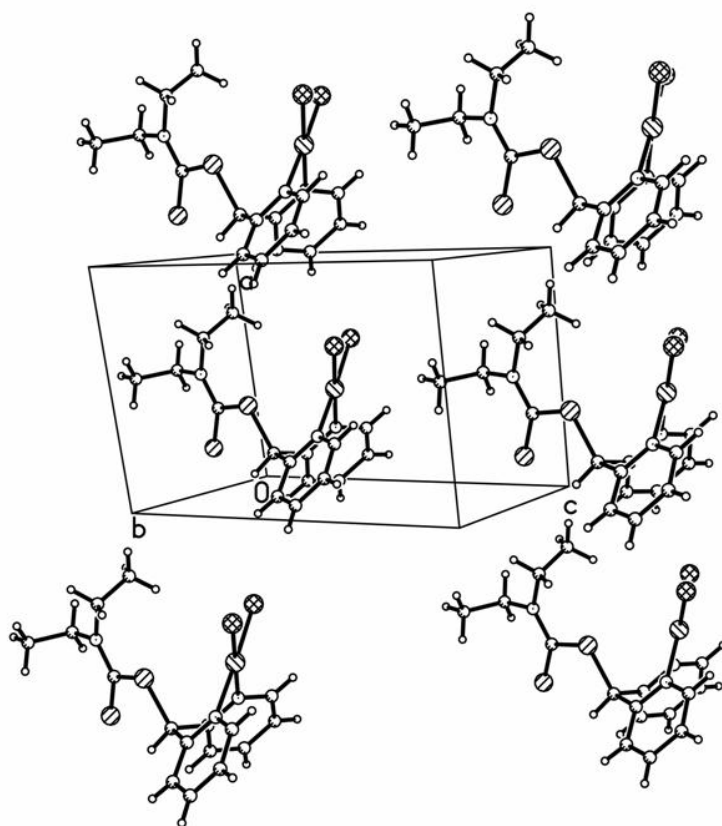


Figura 53. Celda unitaria del complejo **8**.

5.6. Estructura molecular de los complejos 6-8.

En las figuras 54-56 se muestran las estructuras moleculares de los complejos **6-8**. En la tabla 7 se presentan los valores de las distancias (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) más relevantes para los complejos **6-8**.

Tabla 7 Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos de torsión (°) más relevantes para los complejos **6-8**.

Complejos	6	7	8
R	O14	N14	S1
Pd1-N1	2.027(4)	2.033(4)	2.037(7)
Pd1-N7	2.030(3)	-	2.045(7)
Pd1-N14	-	2.027(4)	-
Pd1-Cl1	2.3000(13)	2.2864(13)	2.294(3)
Pd1-Cl2	2.2888(12)	2.2879(13)	2.284(2)
C13-R	1.408(6)	1.297(6)	1.819(10)
C15-N14	-	1.470(6)	-
N1-Pd1-N7	87.37(15)	-	87.2(3)
N1-Pd1-Cl1	90.93(11)	94.38(12)	90.1(2)
Cl1-Pd1-Cl2	90.49(5)	89.74(6)	92.28(10)
Cl2-Pd1-N7	91.25(11)	-	90.4(2)
N14-Pd1-N1	-	80.40(15)	-
N14-Pd1-Cl2	-	95.47(11)	-
N1-C2-C13-R	-177.7(4)	1.2(6)	-58.8(9)
N7-C8-C13-R	177.0(4)	76.3(5)	63.0(10)

La estructura molecular del complejo **6** (Figura 54), está constituida de moléculas neutras en las cuales el átomo Pd(II) se encuentra coordinado por dos átomos de nitrógeno piridínicos y unido covalentemente a dos átomos de cloro con una geometría cuadrada. La suma de los ángulos alrededor del átomo de paladio es de 360°. Las distancias de enlace N→Pd en este complejo son de 2.027(4) y 2.030(3) Å, las cuales son similares a las que presentan otros complejos con enlaces N→Pd como el dicloro[di-(2-piridil-hidroxi-metano)]paladio 2.014(6) Å,²⁴ el dibromo [di-(2-piridil)-*N,N'*-amina]paladio 2.036(3) Å,⁴¹ dicloro[di-(2-piridil)-1,3-dioxalano]paladio 2.030(4) Å,⁴⁶ dicloro[di-(2-piridil)benzimidazol]paladio 2.025(3) Å⁵⁴ y cloro-fluoromesitol[1-hidroxi-1,1-bis(2-piridil)etano]paladio 2.068(6) Å.⁵⁵ El complejo **6** forma un ángulo entre los anillos piridínicos de 118.42°. El modo de coordinación de la dipiridina **2** en **6** fue bidentado, con un ángulo de mordida de 87.37(15)°, dando lugar a la obtención de un anillo de seis

miembros con una conformación de bote. Los anillos piridínicos se observan doblados alrededor del átomo de oxígeno y los enlaces de los átomos de carbono *ipso* N1-C2-C13-O14 y N7-C8-C13-O14 con ángulos diedros de $177.7(4)^\circ$ y $177.0(4)^\circ$ respectivamente, presentando una conformación *anti-anti* para los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina con respecto al grupo OH. En el anillo de seis miembros se observó que el grupo OH se encuentra en posición *exo*.⁵⁶

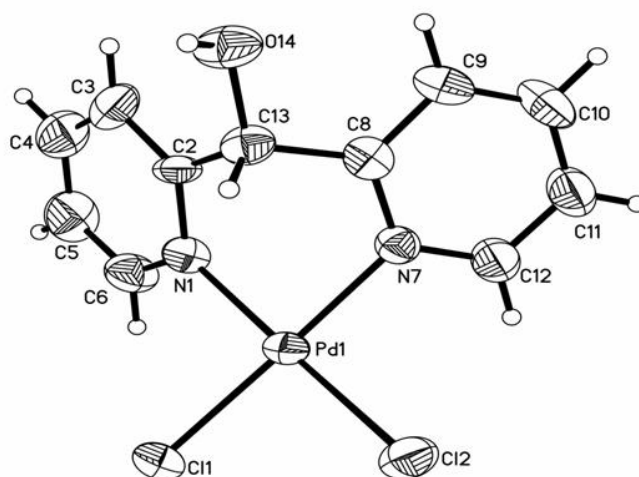


Figura 54. Estructura molecular del complejo **6**.

La estructura molecular del complejo **7** (Figura 55) consiste de moléculas neutras en las cuales el átomo de Pd(II) presenta una geometría plana cuadrada, en donde la suma de los cuatro ángulos alrededor del átomo de paladio fue 360° . El átomo de Pd(II) se observa coordinado a los átomos de nitrógeno piridínico e imínico y unido covalentemente a los átomos de cloro. Las distancias de enlace N→Pd en este complejo son de $2.028(3)$ y $2.033(3)$ Å, las cuales son similares a compuestos análogos con enlaces N→Pd.^{24,41,46,54,55} Este complejo no es plano y forma un ángulo entre los anillos piridínicos de 102.55° . Con estos datos se deduce que la di-2-piridina **5** presentó un modo de coordinación bidentado con un ángulo de mordida de $80.40(15)^\circ$, formando un anillo de cinco miembros en una conformación plana. Los anillo piridínicos se observaron doblados alrededor del átomo de nitrógeno del grupo imino y los enlaces de los átomos de carbono *ipso* N1-C2-C13-N14 y N7-C8-C13-N14 con ángulos diedros de $1.2(6)^\circ$ y $76.3(5)^\circ$ respectivamente, adoptando una conformación *syn-syn*.

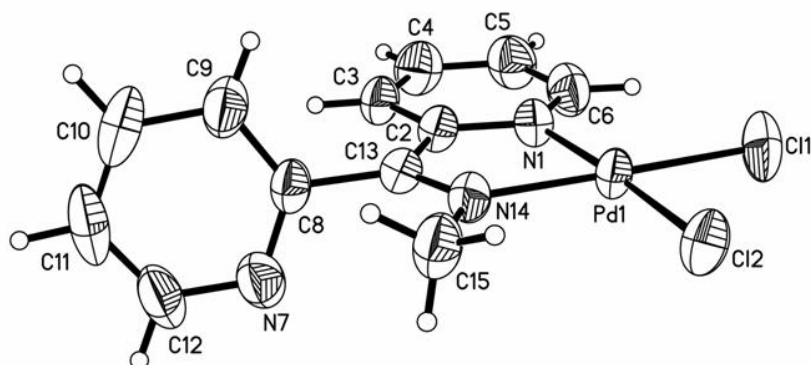


Figura 55. Estructura molecular del complejo 7.

La estructura molecular del complejo **8** (Figura 56) está constituida de moléculas neutras en las cuales el átomo Pd(II) se encuentra coordinado a dos átomos de nitrógeno piridínicos y unido covalentemente a dos átomos de cloro. La suma de los ángulos alrededor del átomo de paladio es de 360° , las distancias de enlace N-Pd en este complejo son de 2.037(7) y 2.045(7) Å las cuales son similares a análogos con enlaces N→Pd^{24,41,46,54,55} Este complejo no es plano y forma un ángulo entre los anillos piridínicos de 113.0° . El modo de coordinación de la di-2-piridina **4** en **8** es bidentado con un ángulo de mordida de $87.2(3)^\circ$ y formando un anillo de seis miembros con una conformación de bote. Los anillos piridínicos están doblados alrededor del átomo de azufre y los enlaces de los átomos de carbono *ipso* N1-C2-C13-S1 y N7-C8-C13-S1 con ángulos diedros de $58.8(9)^\circ$ y $63.0(10)^\circ$ respectivamente, adoptando una conformación *syn-syn*. En estado sólido se obtuvo el conformero *endo* en el anillo de seis miembros.

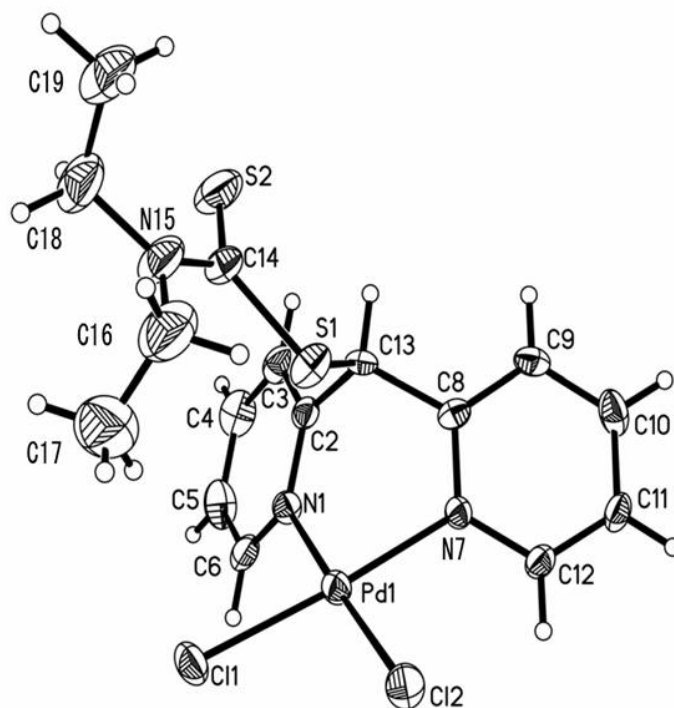


Figura 56. Estructura molecular del complejo **8**.

6. CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó en solución y en estado sólido un nuevo derivado di-2-piridínico, cuyos datos espectroscópicos confirmaron la estructura de **5**. La di-2-piridina **5** en estado sólido mostró que la posición relativa de los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina con respecto al grupo $S_2CN(CH_2CH_3)_2$ es *syn-syn*. Del análisis de los datos en solución obtenidos por RMN para las di-2-piridinas **2**, **4** y **5**, se deduce que a temperatura ambiente los enlaces C2-C13 y C8-C13 giran libremente en **2** y **5**, mientras que en la di-2-piridina **4** estos enlaces no rotan. En **5** se determinó, que la rotación del enlace C-N a temperatura ambiente es un proceso no favorecido, lo anterior se dedujo del valor del ΔG_c calculado experimentalmente y que fue de 94.9 KJ/mol.

La evaluación de la capacidad coordinante de **2**, **4** y **5** hacia el Pd(II), confirmó el comportamiento bidentado de estas di-2-piridinas bajo las condiciones de reacción utilizadas. La difracción de rayos X de monocristal de los complejos **6** y **8** demostró que en estos complejos se forman anillos quelato de seis miembros con una conformación de bote predominantemente; mientras que **7** se obtuvo como un complejo de estructura plana en el anillo quelato de cinco miembros. La posición relativa de los átomos de nitrógeno de los anillos de piridina con respecto al grupo funcional fue *anti-anti* para **6** y *syn-syn* para **7** y **8**. Los datos en solución obtenidos por RMN, confirmaron la obtención de los complejos **6** y **8** como anillos quelato de seis miembros, que originaron la observación de compuestos de estructura simétrica en donde las señales de 1H y ^{13}C para los anillos de piridina fueron equivalentes; mientras que para **7** fue observado un complejo no simétrico con señales con desplazamiento químico independiente para los anillos piridínicos.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Material y Equipo.

Todas las reacciones fueron realizadas en atmósfera de dinitrógeno usando técnicas Schlenk. Los disolventes utilizados fueron secados de acuerdo a métodos reportados⁵⁷ Los reactivos fueron empleados tal como se recibieron. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Melt-Temp. II y se reportan sin corregir. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 FT-IR en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr o en celdas de CsI. Los espectros de RMN se determinaron en un espectrómetro Eclipse 400 marca Jeol a una frecuencia de ^1H (399.78 MHz), y ^{13}C (100.53 MHz), utilizando como disolventes $\text{DMSO-}d_6$. Las estructuras moleculares y cristalinas que fueron obtenidas mediante difracción de Rayos X de monocristal se determinaron por medio de un difractor Smart 6000 CCD Bruker. Las estructuras de los compuestos **5-7** fueron resueltas por métodos directos, mientras que la estructura de **8** fue resuelta por el método de Patterson, utilizando el paquete de programas Shelx1.⁵⁸ Los análisis elementales fueron obtenidos en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

7.2. Síntesis de las di-2-piridinas 1-5.

Di-(2-piridil)cetona (**1**).

La di-2-piridina **1** fue utilizada como se recibió (marca Aldrich).

p. f.: 53-55°C. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ 8.68 (d, 2H, H-6/H-12, $J = 4.76$ Hz), 8.01-7.96 (m, 4H, H-3/H-9, H-4/H-10), 7.61 (td, 2H, H-5/H-11, $J = 4.76$ Hz, 1.33 Hz) ppm. RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 194.2 (CO), 154.8 (C-2/C-8), 149.5 (C-6/C-12), 137.4 (C-4/C-4 ϵ 10), 127.2 (C-5/C-11), 124.9 (C-3 y C-3') ppm. IR (KBr): ν (C=O) 1682 cm^{-1} .

Di-(2-piridil)metanol (**2**)

La síntesis de este ligante se realizó siguiendo el método que ha sido reportado previamente.⁴⁹

Una mezcla de di-(2-piridil)cetona 0.5027 g (2.75 mmol), 15 mL de isopropanol anhidro y NaBH_4 0.1581 g (4.18 mmol), en atmósfera de dinitrógeno se reflujo por 24 h. A esta solución se agregaron 22 mL de NaOH 0.1 M y se extrajo dos veces con porciones de 20 mL de CH_2Cl_2 . A la fase orgánica se le evaporó el exceso de disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite anaranjado sensible a la luz, con un rendimiento del 98% (0.506 g). RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ 8.47 (d, 2H, H-6/H-12, $J = 4.39$ Hz), 7.78 (t, 2H, H-4/H-10, $J = 7.68$ Hz), 7.59 (d, 2H, H-3/H-9, $J = 7.69$ Hz), 7.22 (t, 2H, H-5/H-11, $J = 3.64$ Hz), 6.28 (d, 1H, OH), 5.83 (d, 1H, CH) ppm. RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 163.2 (C-2/C-8), 148.9 (C-6/C-12), 137.2 (C-4/C-10), 122.9 (C-5/C-11), 121.7 (C-3/C-9), 77.5 (CH) ppm. IR (CsI): ν (C=N) 1683 cm^{-1} , C=C 1588, 1570 cm^{-1} , O-H 3335-3318 cm^{-1} , C-O 1211, 1043 cm^{-1} . Análisis Elemental para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Exp.: C, 64.69; H, 5.92; N, 13.72. Calculado: C, 64.48; H, 5.56; N, 13.22

Di-(2-piridil)metilcloro (3)

La síntesis de este ligante se realizó siguiendo el método que ha sido reportado previamente.⁴⁹

Una mezcla de di-(2-piridil)metanol (2 g, 10.75 mmol) en 25 mL de CH_3CN a 0°C se añadió a PPh_3 (3.50g, 13.43 mmol) en 20 mL de CCl_4 . Posteriormente se reflujo 24 h a temperatura ambiente. Al crudo de reacción se le adicionaron 20 mL de metanol y se puso en agitación durante 15 min., el exceso de disolvente se evaporó a presión reducida. El producto obtenido se disolvió en 100 mL de agua y se acidificó con HCl 2M (37%) (pH= 1) lavándose dos veces con porciones de 10 mL de CHCl_3 . El extracto acuoso fue neutralizado con K_2CO_3 y extraído cuatro veces con 5 mL de éter etílico. Finalmente, el exceso de disolvente se eliminó a presión reducida, obteniéndose un sólido café que se purificó con una columna cromatográfica de silicagel usando como eluyente éter etílico. Rendimiento 56 %. Descompones: 67-9 $^\circ\text{C}$. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ : 9.03 (d, 2H, H-6/H-12, $J = 2.56$ Hz); 8.19 (t, 2H, H-4/H-10, $J = 7.32$ Hz); 7.95 (d, 2H, H-3/H-9, $J = 7.44$ Hz); 7.68 (t, 2H, H-5/H-11, $J = 6.80$ Hz); 7.18 (s, 1H, CH) ppm. RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 155.3 (C-6/C-12); 151.9 (C-2/C-12); 142.03 (C-4/C-10); 126.8 (C-5/C-11); 126.6 (C-3/C-9); 60.8 (CH) ppm. IR (KBr) ν : 3050, 3010 (Ar-H); 2957 (Alif-H); 1645 (C=N); 1584, 1463, 1433 (C=C) cm^{-1}

¹. Análisis Elemental para C₁₁H₉ClN₂; Exp.: C, 64.56; H, 4.43; N, 13.69. Calculado: C, 65.06; H, 4.60; N, 12.69.

Di-(2-piridil)-N-metilamina (4)

La síntesis de este ligante se realizó siguiendo el método que ha sido reportado previamente.¹

Una solución de di-(2-piridil)cetona (0.100 g, 0.540 mmol) en 5 mL de metanol seco y 30 mL de benceno seco, se hizo reaccionar con una solución 2.0 M de metilamina en metanol (1.0 ml, 0.062 g, 2.00 mmol), se reflujo por 24 h. El exceso de disolvente y de metilamina fue evaporado a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo sensible a la humedad, con un rendimiento: del 98% (0.105 g), p.f.: 67-8°C. RMN ¹H (DMSO-*d*₆): δ 8.66 (dd, H-6, *J* = 4.85, 1.83 Hz), 8.43 (dd, H-12, *J* = 4.76, 1.83 Hz), 8.14 (d, 1H, H-9, *J* = 8.05 Hz), 7.89 (m, 1H, H-4, H-10), 7.42 (m, 1H, H-5, H-11), 7.32 (dd, 1H, H-3, *J* = 7.68, 1.09 Hz), 3.19 (s, 3H, N-CH₃) ppm RMN ¹³C {¹H} (DMSO-*d*₆): 168.4 (C=N), 157.0 (C-8), 155.3 (C-2), 149.8 (C-6), 148.9 (C-12), 137.2 (C-10), 136.7 (C-4), 125.0 (C-11), 124.2 (C-3), 123.6 (C-5), 121.8 (C-9), 41.3 (N-CH₃) ppm. IR (KBr): ν: 3052, 3035 (Ar-H); 2953, 2917, 2861 (Alif-H); 1683 (C=N); (1584, 1565, 1464 C=C)cm⁻¹. Análisis Elemental para C₁₂H₁₁N₃; Exp.: C 72.93, H 5.81, N, 20.93. Calculado: 73.07, H 5.62, N 21.30.

Di-(2-piridil)metil-N,N-dietilditiocarbamato (5)

Una mezcla de di-(2-piridil)metilcloro (0.100 g, 0.443 mmol) y dietilditiocarbamato de sodio trihidratado (0.120 g, 0.532 mmol) en 25 mL de CHCl₃ seco se reflujo por 16 horas. Posteriormente la solución obtenida se enfrió a temperatura ambiente y se purificó utilizando una columna de zeolita y Na₂SO₄, obteniéndose una solución incolora. El exceso de disolvente se eliminó a presión reducida obteniéndose cristales incoloros con un rendimiento del 78%. p.f.: 69°C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆) δ: 8.48 (d, 2H, H-6/H-12, *J* = 4.02 Hz); 7.75 (td, 2H, H-4/H-10, *J* = 7.68, 1.83 Hz); 7.58 (d, 2H, H-3/H-9, *J* = 8.05 Hz); 7.24 (dd, 2H, H-5/H-11, *J* = 6.59, 5.12 Hz); 6.64 (s, 1H, CH), 3.91 (q, 2H, CH₂), 3.77 (q, 2H, CH₂); 1.21 (t, 3H, CH₃), 1.13 (t, 3H, CH₃) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (DMSO-*d*₆) δ: 192.7 (C=S); 159.5 (C-2/C-8); 149.7 (C-6/C-12); 137.4 (C-4/C-10); 123.7 (C-3/C-9); 122.9 (C-5/C-11); 63.2 (CH); 49.9(CH₂), 47.2 (CH₂); 13.1 (CH₃), 11.9 (CH₃) ppm. IR (KBr) ν: 3066,

3040 (Ar-H); 2979, 2860 (Alif-H); 1642 (C=N); 1582, 1493, 1471 (C=C); 1271 (C=S) cm^{-1} . Análisis Elemental para $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2$; Exp.: C, 60.53; H, 6.03; N, 13.24. Calculado: C, 60.30; H, 6.18, N, 12.92.

7.3. Síntesis de los complejos de Paladio(II) 6-8.

Dicloro[di-(2-piridilmetanol)]paladio (6)

A 0.500 g (2.70 mmol) de di-(2-piridil)metanol se agregó una solución de PdCl_2 (0.480 g, 2.70 mmol) en 40 mL acetonitrilo seco. La solución obtenida se dejó en reflujo por 16 h y el exceso de disolvente fue evaporado a presión reducida, obteniendo cristales amarillos. Rendimiento 92% (0.90 g). p.f.: 244-48°C. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.77 (d, 2H, H-6/H-12, $J= 4.76$ Hz); 8.13 (d, 2H, H-4/H-10, $J= 7.36$ Hz); 7.84 (t, 2H, H-3/H-9, $J= 7.32$ Hz); 7.48 (t, 2H, H-5/H-11, $J= 6.23$ Hz); 6.72 (d, 1H, CH, $J= 5.12$ Hz); 7.81 (s, 1H, OH, $J= 4.76$ Hz) ppm. RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ : 158.2 (C-2/C-8); 153.3 (C-6//C-12); 141.4 (C-4/C-10); 125.3 (C-5/C-11); 122.0 (C-3/C-9); 74.9 (CH) ppm. IR (KBr) v: 3408 (O-H); 3115 (Ar-H); 2924 (Alif-H); 1602 (C=N); 1568, 1463 (C=C) cm^{-1} . Análisis Elemental para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPd}$; Exp.: C, 36.34; H, 2.77; N, 7.71. Calculado: C, 36.51, H, 2.79, N, 8.82.

Dicloro[di-(2-piridil)-*N*-metilimina]paladio (7)

A 0.112 g (0.56 mmol) de di-(2-piridil)-*N*-metilimina se adicionó a una solución de PdCl_2 (0.100g, 0.56 mmol) en 25 mL de acetonitrilo. La solución obtenida se dejó a reflujo por 16 horas y se le evaporó el disolvente a presión reducida; obteniéndose cristales amarillos con un rendimiento del 90%. Descompone: 187-90°C. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) δ : 9.12 (d, 1H, H-12, $J= 4.76$ Hz); 8.87 (d, 1H, H-6, $J= 4.76$ Hz); 8.21 (td, 1H, H-10, $J= 7.79, 1.46$ Hz); 8.15 (td, 1H, H-4, $J= 7.70, 1.46$ Hz); 7.91 (m, 2H, H-3, H-11); 7.72 (t, 1H, H-5, $J= 7.51$ Hz); 7.26 (d, 1H, H-9, $J= 7.69$ Hz); 3.34 (s, 3H, N- CH_3) ppm. RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ : 176.4 (C=N); 157.3 (C-2); 151.1 (C-6); 151.0 (C-12); 148.7 (C-8); 141.9 (C-10); 138.5 (C-4); 129.6 (C-9); 129.4 (C-3); 126.6 (C-5); 125.5 (C-11); 44.6 (N- CH_3) ppm. IR (KBr) v: 3093, 3059 (Ar-H); 2980, 2926 (Alif-H); 1615 (C=N); 1582, 1468 (C=C) cm^{-1} .

Análisis Elemental para $C_{12}H_{11}Cl_2N_3Pd$; Exp.: C, 38.48; H, 2.96; N, 11.22. Calculado: C, 37.17; H 2.69; N, 11.22.

Dicloro[di-(2-piridil)metil-*N,N*,-dietilditiocarbamato]paladio (8)

A 0.0685 g (0.215 mmol) de di-(2-piridil)metildietilditiocarbamato se agregó una solución de $PdCl_2$ (0.038 g, 0.214 mmol) en 25 mL de acetonitrilo. La suspensión obtenida se dejó a reflujo por 24 h, y se enfrió a temperatura ambiente. La solución fría se filtró y se le eliminó el exceso de acetonitrilo por evaporación lenta obteniéndose cristales color café. Rendimiento: 90% (0.09 g). p.f: 243-45°C. 1H NMR (DMSO- d_6) δ : 8.91 (d, 2H, H-6/H-12, $J= 4.76$ Hz); 8.12 (td, 2H, H-4/H-10, $J= 7.69, 1.46$); 8.03 (d, 2H, H-3/H-9); 7.58 (td, 2H, H-5/H-11, $J= 6.59, 1.46$); 7.09 (s, 1H, CH); 3.96 (q, 2H, CH_2), 3.84 (q, 2H, CH_2); 1.27 (t, 3H, CH_3); 1.18 (t, 3H, CH_3) ppm. ^{13}C NMR (DMSO- d_6) δ : 189.9 (C=S); 153.6 (C-2/C-8); 154.5 (C-6/C-12); 141.4 (C-4/C-10); 127.0 (C-3/C-9); 125.9 (C-5/C-11); 61.9 (CH); 50.6 (CH_2), 47.8 (CH_2); 13.1 (CH_3), 11.7 (CH_3) ppm. IR (KBr,) ν : 3097, 3020 (Ar-H); 2920, 2851 (Alif-H); 1619 (C=N); 1518, 1472, 1438 (C=C); 1269 (C=S) cm^{-1} . Análisis Elemental para $C_{16}H_{19}Cl_2N_3S_2Pd$; Exp.: C, 38.84; H, 3.87; N, 8.49. Calculado: C, 38.85; H, 4.44; N, 7.90.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. B. F. Chávez, B. A. M. Ortega, J. G. A. Rodríguez, N. A. López, *J. Chem. Cryst.*, (2005), **35**, 451.
2. B. Flores Chávez. Tesis de Maestría, CIQ-México (2004).
3. G. Yang, S. L. Zheng, X. M. Chen, H. K. Lee, Z. Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Inorg. Chim. Acta.*, (2000), **303**, 86.
4. M. A. S. Goher, N. A. A. Salem, T. C. W. Mark, *Polyhedron*, (2000), **19**, 1465.
5. E. Katsoulakou, N. Lalioti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. M. Zoupa, S. P. Perlepes *Inorg. Chem. Commun.*, (2002), **5**, 719.
6. C. Godard, S.B. Duckett, S. Parson y R.N. Perutz, *Chem. Comm.*,(2003), **18**, 2332.
7. M. Bakir, I. Hassan, O. Green, *J. Mol. Struct.*, (2003), **657**, 75.
8. I. Pascasu, C. Mock, M. Rauterkus, A. Röidigs, G. Tallen, S. Gangopadhyay, J.E.A. Wolf, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (2001), **627**, 1292.
9. a)H. Kotsuki, H. Hayakawa, H. Tateishi, M. Wakao, M. Shiro, *Tetrahedron: Asymmetry* (1998), **9**, 3203.y referencias aquí citadas b) H. Kotsuki, M. Wakao, H. Hayakawa, T. Shimanouchi, M. Shiro, *J. Org. Chem.* (1996), **61**, 8915.
10. C. Nájera, J. G. Moltó , S. Karlstro, L. R. Falvello *Org. Lett.*, (2003) **5**, 1451.
11. K. R. Adam, P. A. Anderson, T. Astley. L. M. Atkinson, J.M. Charmock, C.D. Gamer,J.M. Gulbis, T.W. Hambley, M.A. Hitchman. F.R.Keene, E.R.T. Tiekink, *J.Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997), 519.
12. M. Bakir, I. Hassan, T. Johnson, O. Brown, O. Green, C. Gyles y M. D. Coley, *J. Mol. Struct.*, (2004), **688**, 213.
13. M. Bakir, O. Brown. *J. Mol. Struct.*, (2002), **641**, 183.
14. P.J. Steel y J. Sumby, *Dalton Trans*; (2003), 4505.
15. A. G. Giumanini, M. Poiana, G. Verardo, P. Strazzolini, M. Tolazzi, G. Cerioni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1994), **67**, 1641.
16. M. Pfeiffer, A. Murso, L. Mahalakshmi, D. Moigno, W. Kiefer, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002), 3222.
17. J. E. Jonson, R. A. Jacobson, *Acta. Cryst.*, (1973), **B29**, 1669.
18. C. Moberg, K. Wärnmark, I. Csöreg, A. Ertan, *J. Org. Chem.*(1991), **56**, 3339.
19. H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, T. T. H. Van, *Struct. Chem.*, (1998), **4**, 279.

20. H. Bock, T. T. H. Van, R. Dienelt, H. Schödel, *Eur. J. Org. Chem.* (1998), 585.
21. G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, V. K. Gupta, *Inorg. Chem.*, (1986), **25**, 1149.
22. K. N. Crowder, S. J. Garcia, R. L. Burr, J. M. North, M. H. Wilson, B. L. Conley, P. E. Fanwick, P. S. White, K. D. Sienerth, R. M. Granger, *Inorg. Chem.*, (2004), **43**, 72.
23. S. O. Sommerer, B. L. Westcott, K. A. Abboud, *Acta Cryst. Sect. C.*, (1994), **50**, 48.
24. G. Annibale, L. Canovese, L. Cattalini, G. Natile, M. B. Cingi, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton*, (1981), 2280.
25. P. K. Byers, A. J. Canty, L. M. Engelhardt, J. M. Patrick, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (1985), 981.
26. G. Yang, M.L. Tong, X.M. Chen, S.W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, (1998), **54**, 732.
27. M.L. Tong, G. Yang, X.M. Chen, S.W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect C: Cryst. Struct. Commun.*, (1998), **54**, 217.
28. A. N. Papadopoulos, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, (1996), **35**, 559.
29. M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Polyhedron* , (1999), **18**, 3425.
30. M. Bakir, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, (2001), **57**, 1154.
31. C. F. Ishak, R. T. Pflaum, N. C. Baenziger, *Acta Crystallogr., Sect. C.*, (1984), **40**, 2047.
32. J. Grewe, A. Hagenbach, B. Stromburg, R. Alberto, E.V. Lopez, U. Abram, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, (2003), **629**, 303.
33. A. M. Garcia, J. Manzur, E. Spodine, R.F. Baggio, M. T. Garland, *Acta Cryst. Sect. C.*, (1994), **50**, 1882.
34. J. Canty, G. Hayhurst, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, *J. Chem .Soc. Chem. Commun.* (1980), 316.
35. H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics*, (1994), **13**, 4398.
36. T. D. Coombs, B. J. Brisdon, C. P. Curtis, M. F. Mahon, S. A. Brewer, C. R. Willis, *Polyhedron*, (2001), **20**, 2935.

37. 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.
38. N. Ray, S. Tyagi, B. Hathaway, *J.Chem. Soc., Dalton*,(1982), 143.
39. K. Y. Ho, W. Y. Yu, K. K. Cheung, C. M. Che; *Chem. Commun.*, (1998), 2101.
40. J. Silberg, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organom. Chem.* (2001), **622**, 6.
41. T. Schareina, G. Hillebrand, H. Fuhrmann, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.*,(2001), 2421.
42. W.R. Yao, Z.H. Liu y Q.F. Zhang, *Acta Cryst. Sect. C.*, (2003), **59**, m139.
43. G. J. Pyrka, A. Pinkerton, *Acta Cryst. Sect. C.*, (1992), **48**, 91.
44. H. Schödel, C. Näther, H. Bock y F. Butenschön, *Acta Cryst.*, (1996), **B52**, 842.
45. M. Renz, C. Hemmert, H. Gornitzka, B. Meunier, *New J. Chem.*, (1999), **23**, 773.
46. G. R. Newkome, V. K. Gupta, K. J. Theriot, J. C. Ewing, S. P. Wicelinski, W. R. Huie, F. R. Fronczek, S. F. Watkins, *Acta Cryst. Sect. C.*, (1984), **40**, 1352.
47. Milani, G. Mestroni, E. Zangrando, *Croat. Chem. Acta*, (2001), **74**, 851.
48. S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, (1996), **61**, 7240.
49. R. M. La Crois, *Manganese Complexes as Catalysts in Epoxidation Reactions. A Ligand Approach* (Ch. 2), Groningen, Netherlands, (2002).
50. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc. Sixth Edition, (1998), USA.
51. Michinori Ōki, *Aplications of Dinamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*, VCH Publishers, Inc. USA, (1985), p. 5.
52. M. Bordbar, H. R. Bijanzadeh, N. Alizadeh, *J. Chin. Chem. Soc.* (2004), **51**, 471.
53. F. Jian, D. Zhu, H. K. Fu, K. Chinnakali, I. A. Razak, X. You. *Acta Crystallogr. Sect C. Cryst. Struct. Commun*, (1999), **55**, 940.
54. C. Mock, I. Puscasu, M. J. Rauterkus, G. Tallen, J. E. A. Wolff, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta*, (2001), **319**, 109.
55. C Bartolomé, P. Espinet, J. M. Martín Alvarez, F.Villafañe, *Eur. J. Inorg.Chem.*, (2003), 3127.
56. Andrei N. Vedernikov, James C. Fettinger, Fabian Mohr, *J. Am. Chem. Soc.*,(2004), **126**, 11160.

57. W. L. F. Armarego, D. D. Perrin *Purification of laboratory chemicals*. 4a ed., Butterworth Heinemann, 1999.
58. Bruker Analytical X-ray Systems. SMART: Bruker Molecular Analysis Research Tool V. 5 .057 c (1997-98); Bruker Analytical X-ray Systems. SAINT + NT Version 6.01, 1999; Bruker Analytical X ray Systems. SHELXTL-NT Version 5.10, 1999.

ANEXOS

ANEXO 1

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA} \times 10^3$), para $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2$ (**5**).

	x	y	z	U(eq)
N1	8853(3)	5985(2)	6442(2)	48(1)
N7	5682(3)	4916(3)	6355(2)	51(1)
N17	2032(3)	10957(2)	7470(2)	49(1)
S14	4699(1)	8373(1)	6786(1)	43(1)
S16	2722(1)	9290(1)	9319(1)	68(1)
C2	7707(3)	6835(3)	7376(2)	39(1)
C3	8110(4)	7711(3)	8093(3)	55(1)
C4	9747(4)	7707(4)	7846(3)	68(1)
C5	10938(4)	6839(4)	6887(3)	63(1)
C6	10451(4)	6005(3)	6206(3)	55(1)
C8	5834(3)	5231(3)	7400(2)	38(1)
C9	5947(4)	4137(4)	8275(3)	59(1)
C10	5931(5)	2672(4)	8061(3)	78(1)
C11	5778(4)	2340(4)	6989(3)	66(1)
C12	5660(4)	3478(3)	6172(3)	61(1)
C13	5903(3)	6829(3)	7622(2)	38(1)
C15	3036(3)	9676(3)	7899(2)	42(1)
C18	2297(4)	11325(3)	6217(2)	52(1)
C19	1283(6)	10747(5)	5609(3)	73(1)
C20	506(5)	12102(4)	8258(3)	76(1)
C21	915(9)	13324(5)	8779(4)	108(2)

ANEXO 2

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA} \times 10^3$), para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OPd}$ (**6**).

	x	y	z	U(eq)
Pd1	7440(1)	9129(1)	97(1)	32(1)
Cl1	6817(1)	7946(2)	-1178(1)	49(1)
Cl2	6282(2)	11435(2)	-471(1)	51(1)
O14	11897(4)	9004(5)	1932(2)	51(1)
N7	7996(4)	10105(4)	1245(2)	34(1)
C12	6978(6)	10869(6)	1522(3)	44(1)
N1	8567(4)	7163(4)	616(2)	35(1)
C13	10468(5)	9009(6)	1371(3)	36(1)
C2	9917(4)	7324(6)	1177(2)	34(1)
C8	9402(5)	9934(5)	1734(3)	36(1)
C5	8781(8)	4351(7)	775(4)	60(2)
C6	8041(6)	5685(6)	427(3)	48(1)
C3	10722(6)	6024(6)	1561(4)	49(1)
C10	8746(7)	11370(7)	2807(3)	57(2)
C11	7328(6)	11535(7)	2307(3)	54(1)
C9	9793(6)	10559(6)	2525(3)	46(1)
C4	10134(7)	4530(7)	1351(4)	60(2)

ANEXO 3

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA} \times 10^3$), para $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$ (7).

	x	y	z	U(eq)
Pd1	2261(1)	-1204(1)	4764(1)	43(1)
Cl1	2468(2)	-2762(2)	6797(2)	70(1)
Cl2	1791(2)	-2987(1)	3697(2)	62(1)
N1	2690(5)	466(5)	5571(4)	44(1)
N7	4076(5)	2378(5)	930(4)	57(1)
N14	2192(5)	286(4)	3029(4)	42(1)
C2	2728(6)	1651(5)	4630(5)	43(1)
C3	3018(6)	2900(5)	4988(5)	48(1)
C4	3272(7)	2928(6)	6337(6)	58(1)
C5	3211(8)	1687(7)	7316(6)	59(1)
C6	2937(7)	473(6)	6892(5)	55(1)
C8	2565(6)	2717(5)	2041(5)	43(1)
C9	1208(7)	4067(5)	2146(6)	58(1)
C10	1388(9)	5143(6)	1023(7)	71(2)
C11	2945(10)	4827(7)	-124(6)	74(2)
C12	4228(8)	3453(7)	-118(5)	67(1)
C13	2460(5)	1510(5)	3200(5)	41(1)
C15	1903(7)	66(6)	1642(5)	57(1)

ANEXO 4

Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotropico ($\text{\AA} \times 10^3$), para $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{S}_2\text{Pd}$ (**8**).

	x	y	z	U(eq)
Pd1	5641(1)	7846(1)	6346(1)	37(1)
Cl1	3680(3)	10116(3)	6545(3)	55(1)
Cl2	3754(3)	7099(3)	5886(3)	55(1)
N1	7408(9)	8440(8)	6719(6)	34(2)
N7	7444(8)	5827(7)	6262(6)	33(2)
N15	5021(13)	7483(11)	10622(8)	71(3)
S1	6262(3)	6518(3)	8720(2)	53(1)
S2	8244(4)	6940(4)	10308(3)	83(1)
C6	7582(12)	9625(11)	6181(8)	44(3)
C5	8842(14)	9990(12)	6376(10)	57(3)
C4	9930(13)	9130(14)	7114(10)	59(3)
C3	9768(12)	7903(12)	7661(9)	51(3)
C2	8481(11)	7584(10)	7437(8)	36(2)
C8	8496(11)	5298(10)	7046(8)	35(2)
C9	9792(11)	3947(10)	7012(8)	43(3)
C10	9998(12)	3178(11)	6133(10)	52(3)
C11	8905(11)	3742(10)	5343(9)	42(3)
C12	7631(11)	5053(10)	5426(8)	38(2)
C13	8283(11)	6222(9)	7953(8)	39(2)
C14	6464(14)	7017(11)	9982(8)	52(3)
C16	3430(20)	7480(19)	10340(12)	109(6)
C17	2460(20)	8810(20)	9829(15)	153(8)
C18	4910(17)	7977(16)	11668(11)	90(5)
C19	5180(20)	6786(17)	12584(11)	114(6)