



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

“Síntesis y evaluación de la capacidad coordinante de hidrobenzotiazoles 2-piridin sustituidos hacia elementos del grupo 10”.

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUÍMICA

P R E S E N T A

Q. JESÚS ALBERTO ALVAREZ HERNÁNDEZ

DIRECTORA:

DRA. NOEMÍ ANDRADE LÓPEZ

MINERAL DE LA REFORMA, HGO., JUNIO DE 2017



M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Candidato a Maestro en Química, **Q. Jesús Alberto Álvarez Hernández**, quien presenta el trabajo "**Síntesis y evaluación de la reactividad de 2-piridinhidrobenzotiazoles hacia elementos del grupo 10**", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

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

PRESIDENTE: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez (ICBI-AAQ)

SECRETARIO: Dra. Susana Rojas Lima (ICBI-AAQ)

VOCAL: Dra. Noemí Andrade López (ICBI-AAQ)

SUPLLENTE: Dr. Julián Cruz Borbolla (ICBI-AAQ)

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

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, el 2 de junio de 2017


Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI



Dedicatorias

A mis padres Macario y Graciela por estar siempre a mi lado incondicionalmente.

A mi esposa Rosario por estar todo este tiempo juntos y siempre compartiéndome palabras de aliento.

A mis hermanas Lorena, Maricruz y Cecilia por estar a mi lado en todo momento.

A mi cuñada Erika por compartir momentos de alegría en compañía de mis sobrinos

Agradecimientos

A Dios por permitirme finalizar una etapa más de mi vida académica y personal.

A la doctora Noemi Andrade López, por seguir confiando en mí, agradezco también todo el apoyo brindado para poder culminar este trabajo juntos.

A mis sinodales los Doctores, Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez, Dr. Julián Cruz Borbolla y a la Dra. Susana Rojas Lima, por la gran participación y aportaciones realizadas para la mejora del trabajo presentado.

Al Dr. José Manuel Vásquez Pérez, por el apoyo proporcionado para la realización de los cálculos teóricos del trabajo.

A mis amigos de laboratorio Óscar, Raúl, Fernando y Lewis, por cada momento de alegría compartidos.

El presente trabajo se realizó bajo la dirección de la Dra. Noemí Andrade López en el laboratorio ocho del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y fue realizado con el apoyo económico de una beca otorgada por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), para realizar estudios de maestría con no. de becario 573330

Este trabajo fue parcialmente financiado por el proyecto *“Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015 SEP”*.

Parte de este trabajo ha sido presentado en

VI Foro de Alimentos, celebrado el 23 de abril de 2015 en el Aula Magna Ing. Luis Espinosa Farías de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. “*Estudio de enlaces por puentes de hidrógeno en hidrobenzotiazoles 2-piridin sustituidos*”. Presentación en la modalidad de cartel.

Simposio de Química Heterocíclica, celebrado del 28 al 29 de mayo del 2015 en México D.F. “*Estudio del comportamiento de 2-fenil-2-(piridin-2-il)-3-hidrobenzotiazol hacia elementos del grupo 10*”. Presentación en la modalidad de cartel.

51° Congreso Mexicano de Química y 35° Congreso Nacional de Educación Química, celebrado del 28 de septiembre al 1 de octubre de 2016 en la Ciudad del Conocimiento, UAEH” Pachuca de Soto, Hidalgo. “*Síntesis de complejos de Pt^{II} derivados 2-piridinhidrozotiazoles sustituidos*”. Presentación en la modalidad de cartel.

XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica celebrado del 17 al 19 de noviembre del 2016 en la Cd. de Mérida, Yucatán. “*Estudio del equilibrio de cadena-anillo en 2-piridin hidrobenzotiazoles sustituidos*”. Presentación en la modalidad de cartel

Parte de este trabajo se publicó en:

“Evaluación de enlaces por puentes de hidrógeno en hidrobenzotiazoles 2-píridin sustituidos. Jesús Alberto Alvarez-Hernández, Uvaldo Hernández-Balderas, Simplicio González-Montiel, José Guadalupe Alvarado-Rodríguez, Noemí Andrade-López. *P&di. Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingeniería.* (2016), **3**, 1-7.

Asimismo, parte de este trabajo se ha enviado para su consideración a la revista *Polyhedron* con el título:

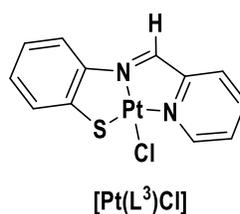
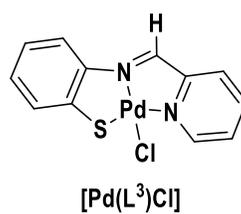
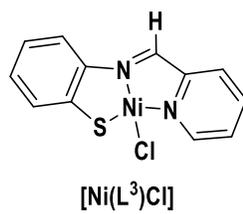
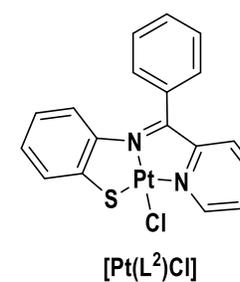
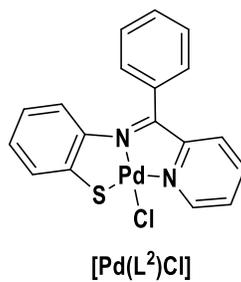
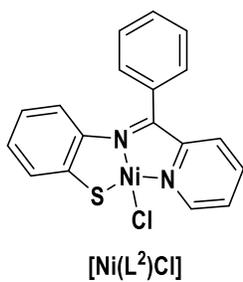
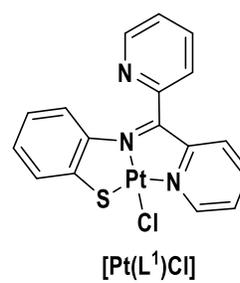
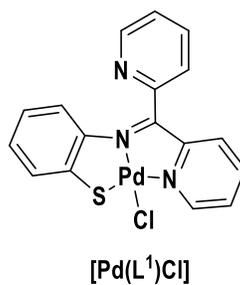
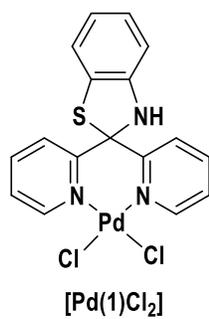
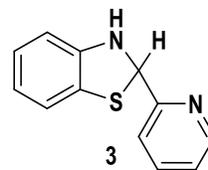
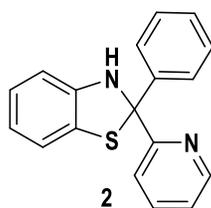
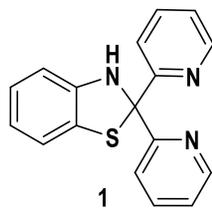
“Synthesis and characterization structural of 10 Group Metal complexes with anionic tridentate S,N,N donor Schiff bases derived from pyridylbenzothiazolines” Jesús-Alberto Alvarez-Hernández, Noemí Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez, José M. Vásquez-Pérez, Julián Cruz-Borbolla, Vojtech Jancik.

Índice

Resumen.....	1
Introducción.....	3
Capítulo 1. Síntesis de compuestos 2-piridinhidrobenzotiazólicos sustituidos (1 – 3).....	7
1.1 Antecedentes.....	7
1.2 Objetivo general.....	10
1.2.1 Objetivos específicos.....	10
1.3 Síntesis de los compuestos 2-piridinhidrobenzotiazólicos sustituidos (1 – 3).....	11
1.4. Caracterización en solución y en estado sólido de los compuestos (1 – 3).....	12
1.4.1 Caracterización por IR.....	12
1.4.2 Resonancia magnética nuclear.....	15
1.4.2.1 Resonancia magnética nuclear de ¹ H.....	15
1.4.2.2. Resonancia magnética nuclear de ¹³ C{ ¹ H}.....	20
1.4.3 Difracción de rayos X de monocristal.....	24
1.4.3.1 Estructuras moleculares y cristalinas de los compuestos 1 y 2	24
1.5 Estudio teórico del equilibrio de cadena-anillo en los compuestos (1 – 3).....	30
1.6 Conclusiones.....	31
1.7 Parte experimental.....	32
1.7.1 Síntesis del compuesto 1	33
1.7.2 Síntesis del compuesto 2	34
1.7.3 Síntesis del compuesto 3	34
Capítulo 2. Síntesis de complejos del grupo 10 de bases de Schiff aniónicas derivadas de 1 – 3	35
2.1. Antecedentes.....	35
2.2. Objetivo general.....	39
2.2.1. Objetivos específicos.....	39
2.3. Síntesis de los complejos [M(Lⁿ)Cl] (M= Ni, n = 2 y 3 ; M = Pd, Pt; n= 1 – 3).....	39
2.3.1. Estudio de la reactividad de los derivados de 1 – 3 hacia Ni(II).....	40
2.3.1.1. Síntesis de los complejos [Ni(Lⁿ)Cl] (n= 2 y 3).....	40
2.3.2. Estudio de la reactividad de los derivados de 1 – 3 hacia Pd(II).....	41
2.3.2.1. Síntesis de [Pd(1)Cl₂] y [Pd(L¹)Cl]	41
2.3.2.2. Síntesis de los complejos [Pd(L²)Cl] y [Pd(L³)Cl]	44
2.3.3. Estudio de la reactividad de los derivados de 1 – 3 hacia Pt(II).....	44
2.3.3.1. Síntesis de [L¹PtCl]	44
2.3.3.2. Síntesis de [Pt(L²)Cl] y [Pt(L³)Cl]	45

2.4. Caracterización por IR de los compuestos metálicos derivados de 1 – 3	46
2.5. Resonancia Magnética Nuclear de los complejos del tipo [M(Lⁿ)Cl] (M= Pd, Pt; <i>n</i> = 1 – 3).....	47
2.5.1. RMN de ¹ H y de ¹³ C{ ¹ H} de [Pd(1)Cl₂]	47
2.5.2. Resonancia Magnética Nuclear ¹ H y de ¹³ C{ ¹ H} de los complejos [MLⁿ)Cl] (M= Pd, Pt; <i>n</i> = 1 – 3) ..	49
2.6. Difracción de rayos X de monocristal	55
2.6.1. Estructura molecular de los complejos [M(Lⁿ)Cl] (M = Ni, Pt, <i>n</i> = 2; M = Pd, <i>n</i> = 1 – 3)	57
2.6.1.1. Estructura cristalina de [Ni(L²)Cl]	57
2.6.1.2. Estructura cristalina de [Pd(L¹)Cl]	58
2.6.1.3. Estructura cristalina de [Pd(L²)Cl]	59
2.6.1.4. Estructura cristalina de [Pd(L³)Cl]	59
2.6.1.5. Estructura cristalina de [Pt(L¹)Cl]·DMSO	60
2.7. Estudio teórico para la formación de los complejos [Pd(Lⁿ)Cl] (<i>n</i> = 1 – 3)	62
2.8. Conclusiones	64
2.9. Parte experimental	65
2.9.1. Síntesis de complejos [Ni(Lⁿ)Cl] (<i>n</i> = 2 y 3).....	66
2.9.1.1. Síntesis de [Ni(L²)Cl]	66
2.9.1.2. Síntesis de [Ni(L³)Cl]	67
2.9.1.3. Síntesis de [Pd(1)Cl₂]	67
2.9.2. Síntesis de complejos [M(L¹)Cl] (M = Pd, Pt)	67
2.9.2.1. Síntesis de [Pd(L¹)Cl]	68
2.9.2.2. Síntesis de [Pt(L¹)Cl]	68
2.9.3. Síntesis de los complejos [M(Lⁿ)Cl] (<i>n</i> = 2, 3; M = Pd, Pt)	68
2.9.3.1. Síntesis de [Pd(L²)Cl]	69
2.9.3.2. Síntesis de [Pt(L²)Cl]	69
2.9.3.3. Síntesis de [Pd(L³)Cl]	69
2.9.3.4. Síntesis de [Pt(L³)Cl]	70

Índice de compuestos



Glosario

$\sum r_{vdW}$	Suma de los radios de van der Waals
Å	Angstrom
A.E.	Análisis elemental
°C	Grados Celsius
COSY	Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
Cg	Centroide
δ	Desplazamiento químico
d	Doble
dd	Doble de dobles
ddd	Doble de doble de dobles
DMSO	Dimetilsulfóxido
HSQC	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
ΔG	Energía libre de Gibbs
h	Horas
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Múltiple
mmol	Milimol
ν	Vibración de tensión
p. desc.	Punto de descomposición
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado a protón
s	Simple
t	Triple
t.a.	Temperatura ambiente
TMS	Tetrametilsilano

Resumen

En este trabajo de tesis se describe la síntesis y evaluación del comportamiento coordinante de los compuestos hidrobenzotiazólicos **1** – **3** hacia metales del grupo 10, figura 1.

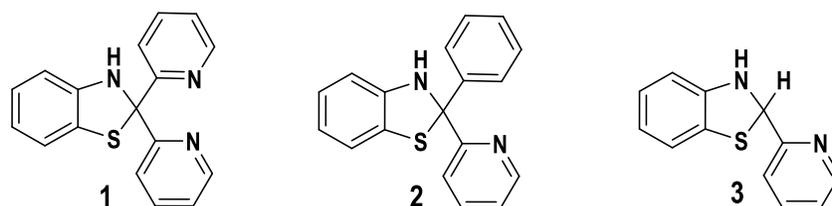


Figura 1. Estructura de hidrobenzotiazoles **1** – **3**.

En el capítulo uno se reporta la síntesis y caracterización estructural de los compuestos hidrobenzotiazólicos **1** – **3** mediante espectroscopía vibracional infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), difracción de rayos X de monocristal y análisis elemental. En estos compuestos se determina en solución y en estado sólido por RMN y difracción de rayos X de monocristal, la presencia de interacciones por puentes de hidrógeno intra- e intermoleculares, figura 2. Con experimentos de temperatura variable de ^1H y con cálculos DFT se establece que en el equilibrio de cadena – anillo, el tautómero predominante para **1** – **3** es la forma de anillo (hidrobenzotiazol), figura 3.

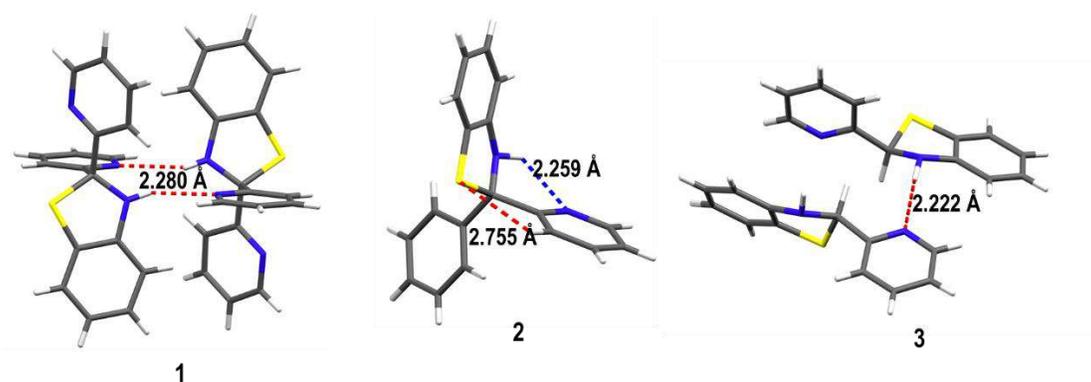


Figura 2. Interacciones por puente de hidrógeno intra- e intermoleculares para los compuestos **1** – **3**.

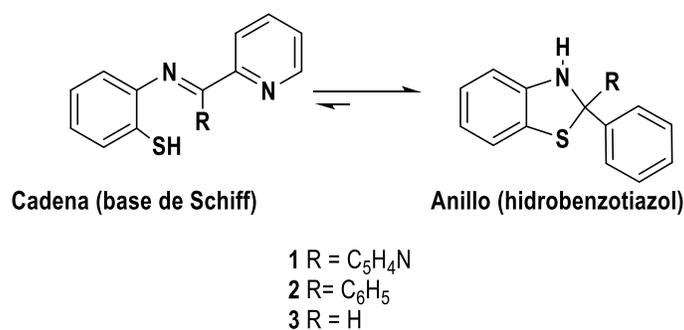


Figura 3. Equilibrio tautomérico de cadena – anillo en los compuestos **1 – 3**.

En el capítulo dos se describe la síntesis de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) de las bases de Schiff aniónicas derivadas de **1 – 3**. Asimismo, se reporta el análisis estructural en solución y estado sólido para cada uno de los complejos metálicos de fórmula general **[M(Lⁿ)Cl]**, en donde se establece que los compuestos **1 – 3** experimentan la apertura del anillo hidrobenzotiazólico coordinándose a los iones metálicos del grupo 10 como ligantes aniónicos y, dando lugar a la formación de anillos quelatos de cinco miembros en donde la geometría local alrededor del centro metálico es cuadrada distorsionada, figura 4. Por último, se reporta por cálculos teóricos DFT, dos rutas posibles para la apertura del anillo hidrobenzotiazólico en **1 – 3** hacia Pd(II), con la finalidad de explicar la obtención de complejos *N,N,S*-tridentados.

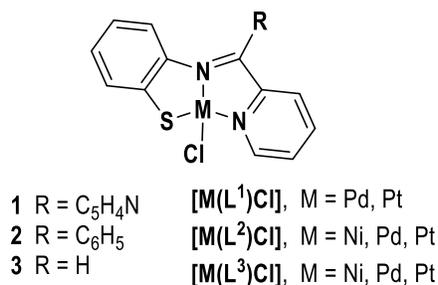
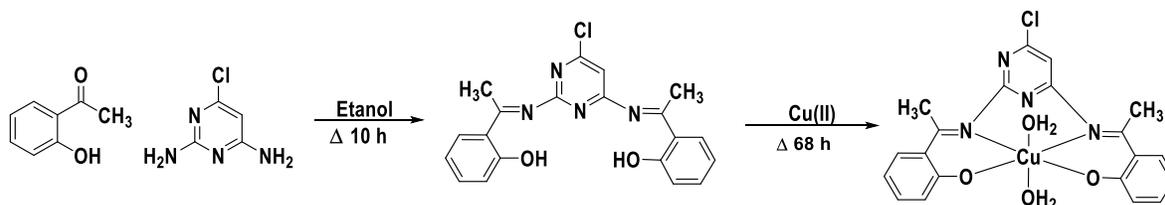


Figura 4. Estructura general de los complejos **[M(Lⁿ)Cl]** (n = 1 – 3; M = Pd, Pt) y de **[Ni(Lⁿ)Cl]** (n = 2 y 3).

Introducción

Las bases de Schiff han desempeñado un papel relevante como ligantes quelato hacia una gran variedad de iones metálicos. La síntesis de estos compuestos además de ser de interés en química de coordinación, ha impactado otras áreas de la química como la de síntesis orgánica, catálisis, bioquímica, entre otras.¹

Las bases de Schiff se obtienen por medio de reacciones de condensación entre un compuesto carbonílico y una amina primaria; estas reacciones fueron descritas por primera vez en 1864.² Asimismo, la síntesis directa de bases de Schiff seguida por reacciones de complejación metálica ha sido el método más común para la preparación de complejos metálicos, esquema 1.³ Sin embargo, el aislamiento de estas bases antes de la reacción de complejación tiene como principal desventaja de que si existe un pequeño exceso de reactivos utilizados (los cuales son buenos agentes coordinantes por lo general), se pueden producir subproductos contaminantes si éstos no son eliminados antes de la complejación metálica.⁴ En otros casos, la reversibilidad de la reacción de condensación en presencia de trazas de humedad dificulta el aislamiento de la base libre⁵ y por ende, la complejación metálica da lugar a la formación de mezcla de complejos metálicos.



Esquema 1. Síntesis directa de iminas seguida por complejación metálica.

Cuando la estabilidad de las bases de Schiff es baja o no es posible obtenerlas por reacciones de condensación, su obtención *in situ* es una alternativa sintética utilizada en las llamadas reacciones

¹ T. P. Yoon, E.N. Jacobsen. *Science*. (2003), **299**, 1691-1693.

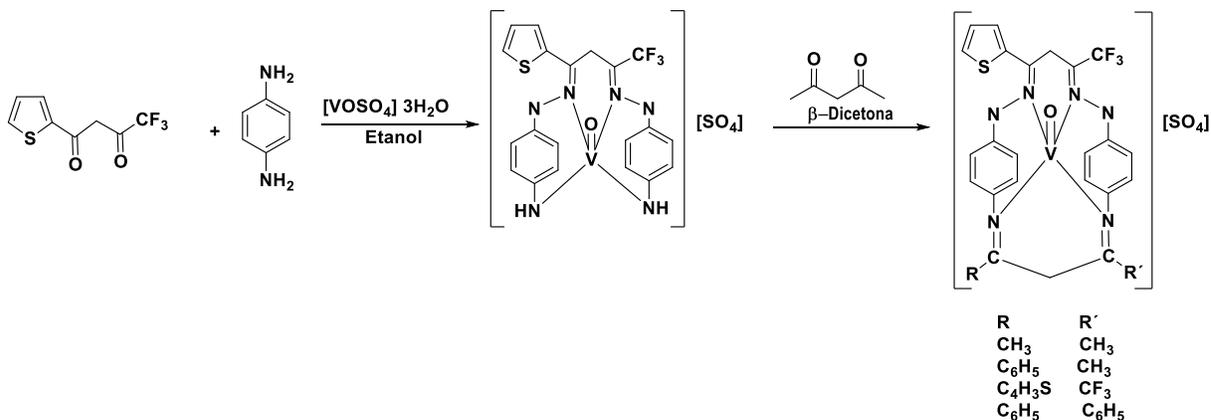
² J. Kalyanmoy, M. Tithi, D. S. Chandra, S. B. Chandra, S. S. Kumar. *J. Mol. Struct.*, (2017), **1130**, 844-854.

³ V. K. Gaikwad, U. M. Yadav. *Acad. J. Interdiscip. Stud.*, (2016), **3**, 2225-2234.

⁴ L. F. Lindoy. *Q. Rev. Chem. Soc.*, (1971), **25**, 379-391.

⁵ T. R. Oakes, G. W. Stacy. *J. Am. Chem Soc.* (1972), **94**, 1594-1600.

de ahormado metálico. En la síntesis *in situ* se promueve la formación de las bases de Schiff en presencia de iones metálicos para obtener su correspondiente complejo metálico,⁶ esquema 2.

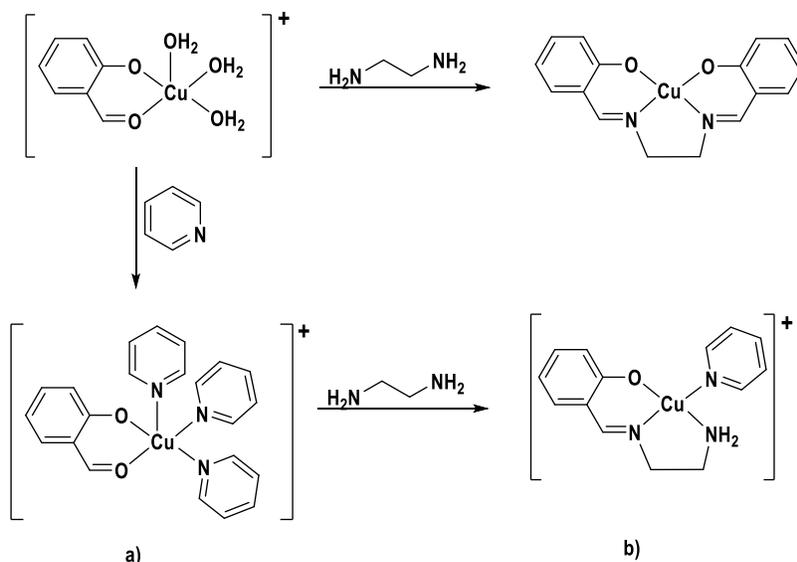


Esquema 2. Síntesis de bases de Schiff *in situ* por reacciones de ahormado metálico.

Para la formación *in situ* han sido propuestos dos efectos de ahormado. Para el primero, el papel del ion metálico es el de organizar y orientar las especies reactivas en una posición de modo que pueda producirse una reacción entre dos grupos funcionales, lo que equivale a un mecanismo cinético dirigido estéricamente llamado *efecto cinético de ahormado metálico*. Una vez que ha ocurrido el efecto cinético, la correcta orientación de las especies reactivas permite que el ion metálico elimine la base de Schiff de un equilibrio por complejación y, por lo tanto promueva su formación con alto rendimiento produciéndose entonces, el efecto de *ahormado metálico termodinámico*, esquema 3.⁷

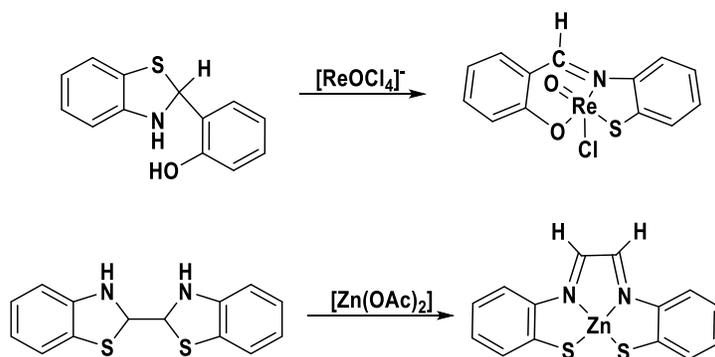
⁶ A. K. Yadava, H. S. Yadav, S. Singh, U. S. Yadav, D. P. Rao. *J. Chem.* (2013), 1-5.

⁷ J. P. Costes, F. Z. Chiboub Fellah, F. Dahan, C. Duyahon. *Polyhedron* (2013), **54**, 1065-1072.



Esquema 3. Síntesis *in situ* de un complejo de Cu(II) derivado de una base de Schiff. a) Ahormado cinético. b) Ahormado termodinámico.

Con respecto a los compuestos hidrobentotiazólicos, éstos han sido utilizados como agentes de ahormado^{8,9} en presencia de metales como Tc(V),¹⁰ Re(V)¹⁰ y Zn(II),¹¹ dando lugar a la formación de compuestos de coordinación de bases de Schiff derivadas del correspondiente hidrobentotiazol (esquema 4), los cuales han sido explicados a través del predominio de la base de Schiff en el equilibrio de cadena-anillo, en presencia de iones metálicos,¹² esquema 5.



Esquema 4. Estructura de hidrobentotiazoles y de complejos metálicos de Zn(II) y Re(V) derivados de sus correspondientes bases de Schiff.

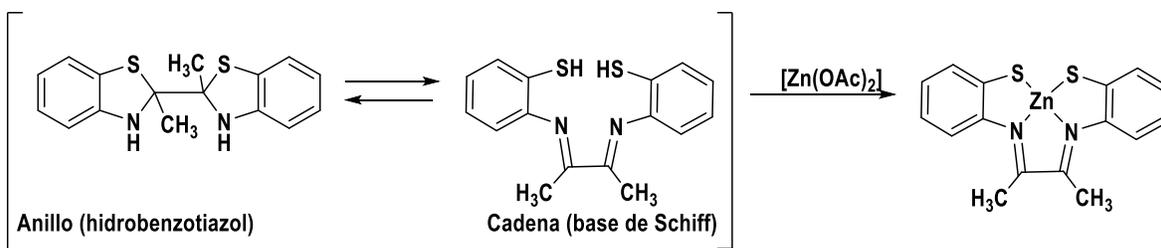
⁸ E. Bayer, E. Breitmaier. *Chem. Ber.* (1969), **102**, 728-735.

⁹ L. F. Capitan-Vallvey, P. Espinosa. *Polyhedron.* (1983), **2**, 1147-1153.

¹⁰ F. Tisato, F. Refosco, U. Mazzi, G. Bandoli, M. Nicolini. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1987), 1693-1699

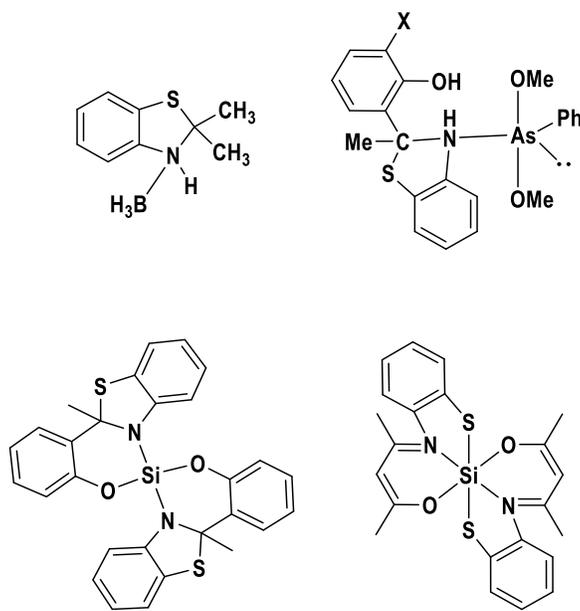
¹¹ J. Hans, F. Quintus, H. Freiser. *Inorg. Chem.* (1964), **6**, 928-929.

¹² F. Fülöp, J. Mattinen, K. Pihlaja. *Tetrahedron Lett.*, (1988), **29**, 5427-5428.



Esquema 5. Ejemplo de equilibrio tautomérico en un derivado hidrobenzotiazólico en presencia de iones metálicos¹¹.

Asimismo, es interesante resaltar que los hidrobenzotiazoles pueden actuar o no como agentes de ahorma metálica en función de la naturaleza del ion metálico, así como de los sustituyentes en el carbono del anillo hidrobenzotiazólico por lo que pueden ser obtenidos monoadductos,^{13, 14} complejos *N,O*-bidentados y *N,S,O*-tridentados (en donde el hidrobenzotiazol ha actuado como agente de ahormado)¹⁵ entre otros, esquema 6.



Esquema 6. Estructura de complejos metálicos derivados de hidrobenzotiazoles.

¹³ R. Contreras, H. R. Morales, Ma. de L. Mendoza, C. Domínguez. *Spectrochim. Acta.* (1987), **43**, 43-49

¹⁴ S. Sharma, R. K. Sharma, A. K. Rai, Yashpal Singh, *Heteroatom Chem.* (2004), **15**, 92-96

¹⁵ S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem*, (2008), 4433-4439

Capítulo 1. Síntesis de compuestos 2-piridinhidrobenzotiazólicos sustituidos (1 – 3)

1.1 Antecedentes

Los sistemas heterocíclicos comprenden una clase fundamental de compuestos orgánicos de vanguardia en la elaboración de productos farmacéuticos, catálisis y en estudios de fotoluminiscencia.¹⁶ Respecto a heterociclos que en su estructura contienen al fragmento hidrobentotiazólico, éstos son de interés en la química inorgánica debido a que son precursores de iminas, por lo que son ampliamente utilizados en química de coordinación.¹⁷

En general, la síntesis de iminas se realiza por condensación de aminas primarias con aldehídos o cetonas para la formación de sus correspondientes bases de Schiff,^{18, 19} sin embargo, cuando en la reacción de condensación se utiliza *o*-aminotiofenol, el producto obtenido es un derivado hidrobentotiazólico.^{20, 21, 22} Estos hidrobentotiazoles se utilizan como agentes de ahorma en presencia de metales para favorecer la formación de iminas derivadas de *o*-aminotiofenol que no es posible sintetizar por reacciones de condensación, pero que coordinadas a iones metálicos se obtienen por la apertura del anillo hidrobentotiazólico y, en donde el modo de coordinación es potencialmente tridentado.^{23, 24}

Los derivados hidrobentotiazólicos en solución pueden existir en equilibrio entre la forma de anillo (hidrobentotiazol) y su forma abierta (base de Schiff). Este equilibrio ha sido descrito como una adición intramolecular reversible al enlace C=N, que se ha explicado por la alta nucleofilia del átomo de azufre (figura 1.1), así como por la mayor tensión estérica ejercida por el átomo de azufre en el heterociclo de cinco miembros comparada con heterociclos que contienen átomos de oxígeno y de nitrógeno.²⁵ En la figura 1.1 se muestra que la adición intramolecular al enlace C=N, ha sido propuesta a través de dos rutas posibles: a) un proceso exocíclico cuando el grupo C=N se

¹⁶ L. J. Carlson, J. Welby, K. A. Zebrowski, M. M. Wilk, R. Giroux, N. Ciancio, J. M. Tanski, A. Bradley, L. A. Tyler. *Inorg. Chim. Acta.* (2011), **365**, 159–166.

¹⁷ A. C. Gaumont, M. Gulea, J. Levillain, *Chem. Rev.* (2009), **109**, 1371-1401

¹⁸ Z. Hussain, E. Yousif, A. Ahmed, A. Altaiei, *Org. Med. Chem. Lett.*, (2014), **4**, 1–4.

¹⁹ A. Jha, S. Yashmeen, D. N. Kumar, *Int. J. Pharm. Bio. Sci.*, (2013), **4**, 197–204.

²⁰ J. R. Anaconda, V. E. Marquez. *Transition Met. Chem.*, (2008), **33**, 579–583.

²¹ J. R. Anaconda, V. E. Marquez, Y. Jimenez, *J. Coord. Chem.*, (2009), **62**, 1172–1179.

²² M. T. Bogert, B. Naiman, *J. Am. Chem. Soc.* (1935), **57** 1529-1533

²³ M. Hossain, S. Ghosh, *Transition Metal Chem.*, (1997), **22**, 497–501

²⁴ R. Suprakash, M. Partha, A. K. Patra, *Inorg. Chim. Acta.* (2011), **370**, 247–253.

²⁵ F. Fülöp, J. Mattinen, K. Pihlaja. *Tetrahedron Lett.*, (1988), **29**, 5427-5428.

encuentra fuera del anillo y, b) un proceso endocíclico cuando el grupo C=N forma parte del anillo durante el cierre del anillo; en ambos procesos ocurre la migración de un protón.^{26, 27}

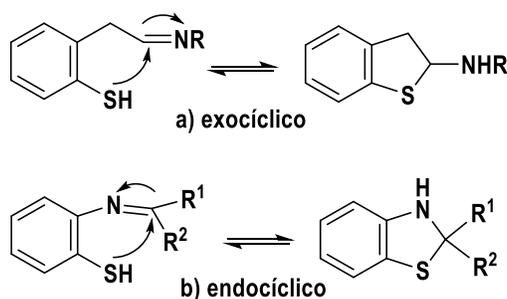


Figura 1.1. Equilibrio de cadena-anillo. a) Proceso exocíclico. b) Proceso endocíclico.

Estudios en solución por RMN de ^1H y ^{13}C han descrito que la forma de anillo es altamente favorecida comparada con el tautómero de cadena (o base de Schiff) (relación 96:4) y, que la observación del tautómero de cadena puede ser debida a factores estructurales como en el hidrobenzotiazol de la figura 1.2, en donde el aumento de la acidez del grupo hidroxilo en el fenol favorece una interacción intramolecular por puente de hidrógeno del tipo $\text{N}\cdots\text{HO}$, figura 1.2.

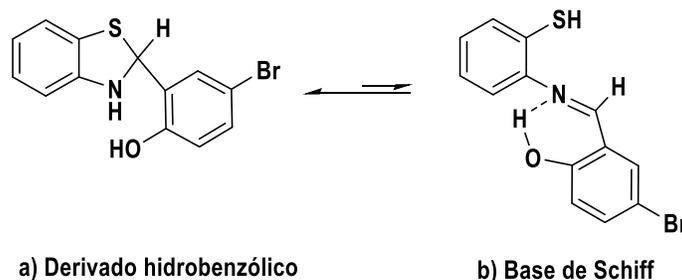


Figura 1.2. Equilibrio entre (a) (2-hidroxi-5-bromofenil)-3-hidrobenzotiazol y (b) *N*-(2'-hidroxibencilidenbenzamido)-2-aminotiofenol.

Asimismo, la estabilidad relativa de los derivados hidrobenzotiazólicos en su forma de anillo es 10^4 veces mayor comparada con la forma de anillo en derivados 1,3-oxazolidínicos.²⁸ La forma de anillo en derivados π -heterocíclicos de cinco miembros como el 2-aminotiazol, 3-aminopirazol, 2-aminobenzotiazol y 2-aminobencimidazol también es favorecida en solución.

Por otra parte, el equilibrio de cadena-anillo en los compuestos hidrobenzotiazólicos ha sido estudiado por espectrofotometría-UV utilizando etanol como disolvente y soluciones alcalinas. En los espectros obtenidos en etanol se observó la banda de absorción en 350 nm debida al derivado

²⁶ L. Guasch, M. Sitzmann, M. C. Nicklaus, *J. Chem. Inf. Model*, (2014), **54**, 2423-2432.

²⁷ R. E. Valters, F. Fülöp, D. Korbonits, *Adv. Heterocyclic. Chem.*, (1995), **64**, 251-321.

²⁸ F. Fülöp, J. Mattinen, K. Pihlaja, *Tetrahedron Lett.*, (1990), **46**, 6545-6552

hidrobenzotiazólico como el tautómero de anillo predominante. Posteriormente en los espectros determinados en presencia de sales de sodio, se observaron absorciones de mayor intensidad en aproximadamente 500 nm debidas a la formación de los complejos de las bases de Schiff derivadas de cada uno de los compuestos hidrobenzotiazólicos, por lo que se estableció que la presencia de iones metálicos favorece la formación de la base de Schiff de cada compuesto hidrobenzotiazólico utilizado.²⁹

El tautomerismo de cadena-anillo en derivados análogos como las tiazolidinas ha sido más estudiado. Por ejemplo, la forma de anillo en solución y en estado sólido es predominante para la 5-hidroxi-2-tiazolidintona (figura 1.3a), sin embargo, cuando contiene en su estructura grupos sustituyentes voluminosos como *terc*-butilo, la forma de anillo existe en equilibrio con el de cadena.³⁰ Un equilibrio similar ha sido descrito para la tiazolidina 2-sustituida,³¹ figura 1.3b.

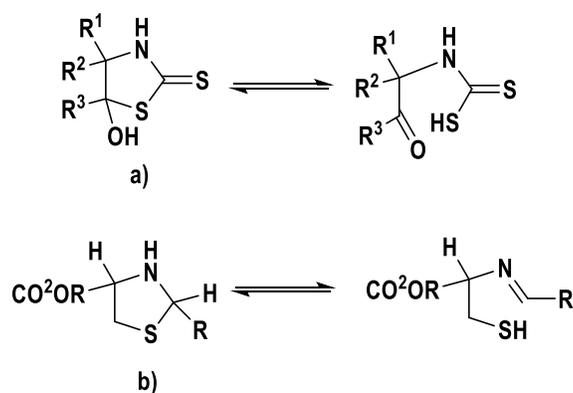


Figura 1.3. Equilibrio de cadena-anillo en tiazolinas y tiazolidinas.

Con base en los antecedentes descritos, en este capítulo se propone sintetizar tres derivados 2-piridinsustituídos del tipo hidrobenzotiazólico conteniendo en su estructura piridina, fenilo o hidrógeno; estos sustituyentes pueden influir en el predominio o no de la forma de anillo o de cadena. La estructura y el predominio de tautómeros se establecerá utilizando técnicas espectroscópicas como la RMN, IR y difracción de rayos X de monocristal, así como con cálculos DFT.

²⁹ L. F. Lindoy and S. E. Livingstone. *Inorg. Chim. Acta.* (1967), **1**, 365-370.

³⁰ V. I. Minkin, A. D. Garnovskii, J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heterocyclic. Chem.*, (2000), **76**, 157-323.

³¹ R. E. Valters, F. Fülöp, and D. Korbonits, *Adv. Heterocyclic. Chem.*, (1996), **66**, 1-71.

1.2 Objetivo general

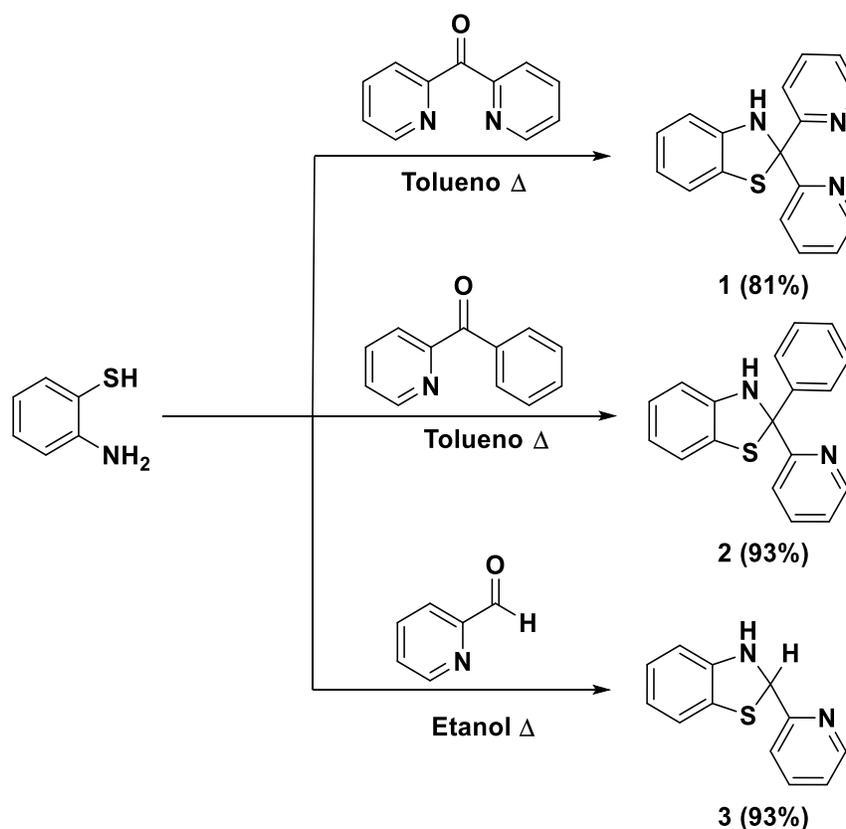
- Sintetizar tres compuestos potencialmente tridentados del tipo hidrobenzotiazólico de fórmula general $[(C_6H_4NHSC)(C_5H_4N)R]$; R = C₅H₄N, (**1**); R = C₆H₅, (**2**); R = H, (**3**), para establecer su estructura en solución y en estado sólido utilizando diferentes técnicas espectroscópicas como la RMN, espectroscopía vibracional de IR y difracción de Rayos X de monocristal.

1.2.1 Objetivos específicos

- Determinar en los compuestos **1 – 3**, el tautómero predominante en solución y en estado sólido por RMN, IR y difracción de rayos X de monocristal.
- Evaluar las interacciones por puente de hidrógeno en la estructura de los compuestos **1 – 3** en solución por RMN e IR y, en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal
- Estudiar por cálculos DFT la estructura del tautómero predominante en **1 – 3**.

1.3 Síntesis de los compuestos 2-piridinhidrobentotiazólicos sustituidos (1 – 3)

Para la síntesis de los compuestos **1** y **2** se hizo reaccionar en una relación 1:1.5 molar a 2-aminotiofenol con di-2-piridilcetona o con 2-fenil-2-piridilcetona, respectivamente.³² Para la síntesis de **3** se utilizó la metodología reportada en la literatura,³³ la cual describe la utilización de piridincarboxaldehído en presencia de 2-aminotiofenol en una relación equimolar 1:1, esquema 1.1. El compuesto **1** se obtuvo en un rendimiento del 82%, mientras que **2** y **3** se obtuvieron en un 93% de rendimiento; los tres compuestos fueron sólidos amarillos solubles en dimetilsulfóxido, cloroformo y acetonitrilo.



Esquema 1.1. Obtención de los compuestos 1 – 3.

³² J. A. Álvarez-Hernández. Tesis de licenciatura. Estudio del comportamiento coordinante de 2-fenil-2-(piridin-2-il)-3-hidrobentotiazol hacia metales del grupo 10. Universidad Autónoma de Estado de Hidalgo. 2015.

³³ L. J. Carlson, J. Welby, K. A. Zebrowski, M. M. Wilk, R. Giroux, N. Ciancio, J. M. Tanski, A. Bradley, L. A. Tyler, *Inorg. Chim. Acta.* (2011), **365**, 159–166.

Los hidrobenzotiazoles **1** – **3** se caracterizaron en solución por RMN de ^1H , ^{13}C y con experimentos de correlación homo- y heteronuclear COSY, NOESY, HMBC y HSQC. En estado sólido fueron caracterizados por IR, mientras que **1** y **2** se caracterizaron además por difracción rayos X de monocristal.

1.4. Caracterización en solución y en estado sólido de los compuestos (1 – 3)

1.4.1 Caracterización por IR

Los compuestos **1** – **3** fueron estudiados por IR en película de CsCl (figuras 1.3 – 1.5) y en solución de CHCl_3 . En la tabla 1.1 se resumen las frecuencias vibracionales de tensión (ν) representativas en CsCl.

Tabla 1.1. Datos de IR (ν en cm^{-1} , en CsCl) para **1** – **3**.

Compuesto	NH	C=N	C=C	C-N
1	3287	1570	1586, 1470	1305
2	3295	1570	1586, 1470	1304
3	3340, 3230	1571	1587, 1471	1305

Con base a las bandas vibración de tensión de los grupos NH, C=N, C=C y C-N identificadas para **1** – **3**, se determinó que la forma predominante en película de CsCl es la de anillo, figura 1.4.

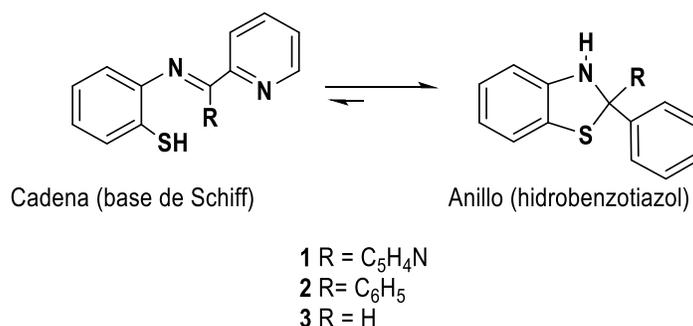
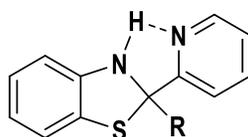


Figura 1.4. Equilibrio de cadena (base de Schiff) – anillo (hidrobenzotiazol) en los derivados **1** – **3**.

En los compuestos **1** y **2**, el grupo NH se observó a frecuencias menores con respecto al NH libre y en el intervalo de puentes de hidrógeno.³⁴ En el espectro de IR de **3** se observaron dos bandas de vibración para el grupo NH, una de ellas es atribuida al grupo NH libre (3340 cm^{-1}), mientras que la segunda banda en 3230 cm^{-1} se asignó a un NH que se propone se encuentra formando un enlace por puente de hidrógeno. Considerando que en estos compuestos se encuentra un grupo piridilo

³⁴ J. Kuwabara, H. Mori, T. Kanbara, *Heterocycles.*, (2009), **78**, 2601–2607.

contenido en el átomo de carbono del anillo de hidrobenzotiazol, la interacción del átomo de nitrógeno del piridilo con el hidrógeno del grupo NH en **1** – **3**, puede favorecer una interacción intramolecular del tipo NH···N, figura 1.5. Es interesante mencionar que a través de la comparación de las ν de los grupos NH para **1** (3287 cm^{-1}), **2** (3295 cm^{-1}) y **3** (3230 cm^{-1}), se propone, además, que la posible interacción intramolecular NH···N en **3** por ser la más desplazada hacia frecuencias menores, es la más débil en CsCl.



- 1 R = C₅H₄N
- 2 R = C₆H₅
- 3 R = H

Figura 1.5. Interacción por puente de hidrógeno NH···N propuesta en **1** – **3**.

Para confirmar o descartar la naturaleza de los puentes de hidrógeno propuestos, se determinaron los espectros de IR de **1** – **3** en solución de cloroformo seco y se compararon con las ν del grupo NH determinadas en CsCl, tabla 1.2, figuras 1.6 – 1.8.

Tabla 1.2. Datos de IR del grupo NH (ν en cm^{-1} , en CsCl y CHCl₃) para **1** – **3**.

Compuesto	NH _{libre} (CsCl)	NH···N (CsCl)	NH _{libre} (CHCl ₃)	NH···N (CHCl ₃)
1	---	3287	---	3300
2	---	3295	---	3337
3	3340	3230	3392	3288

Las ν del grupo NH para **1** – **3** obtenidas en CHCl₃ se observaron hacia frecuencias mayores con respecto a las determinadas en CsCl. Lo anterior fue atribuido al predominio de puentes de hidrógeno intramoleculares del tipo NH···N en estos compuestos.³⁵

³⁵ M. V. Belkov, G. A. Ksendzova, G. I. Polozov, I. V. Skomyakov, V. L. Sorokin, G. B. Tolstorozhev, O. I. Shadyro, *J. Appl. Spectrosc.*, (2010), **77**, 496-501.

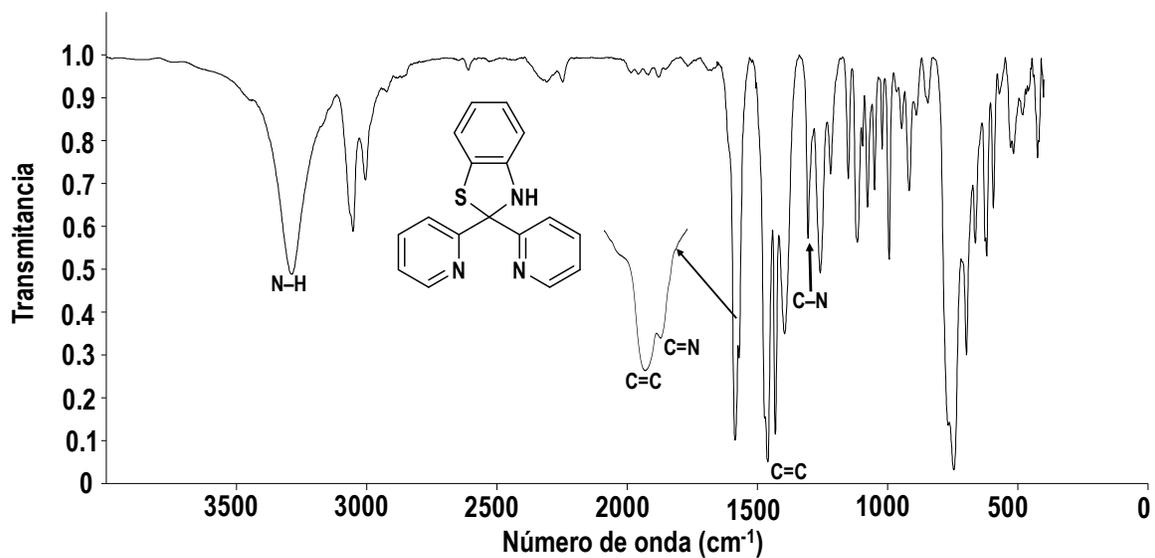


Figura 1.6. Espectro de IR de 1 en CsCl.

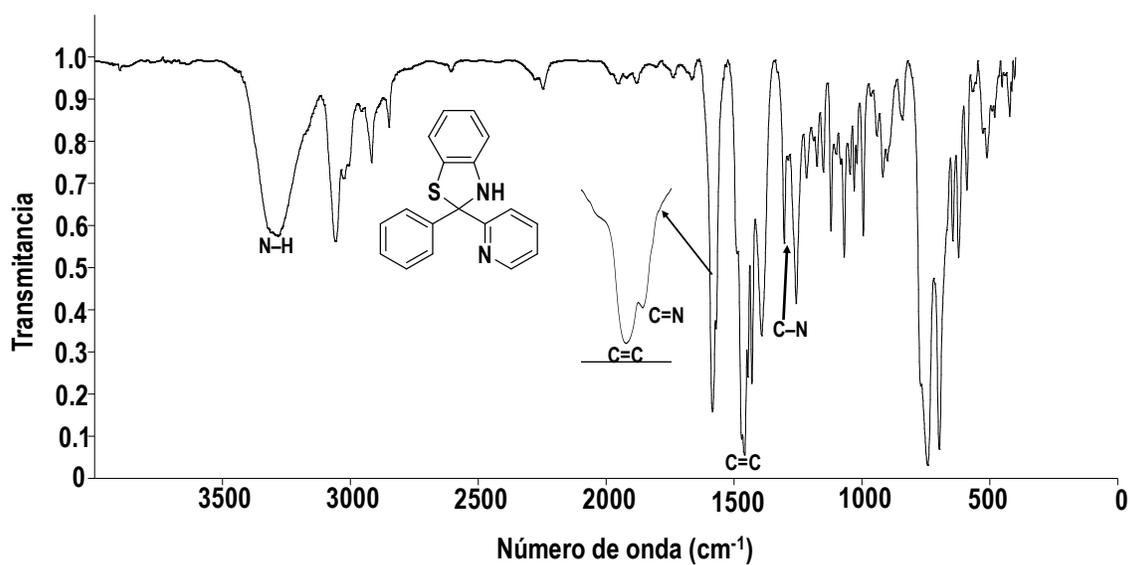


Figura 1.7. Espectro de IR de 2 en CsCl.

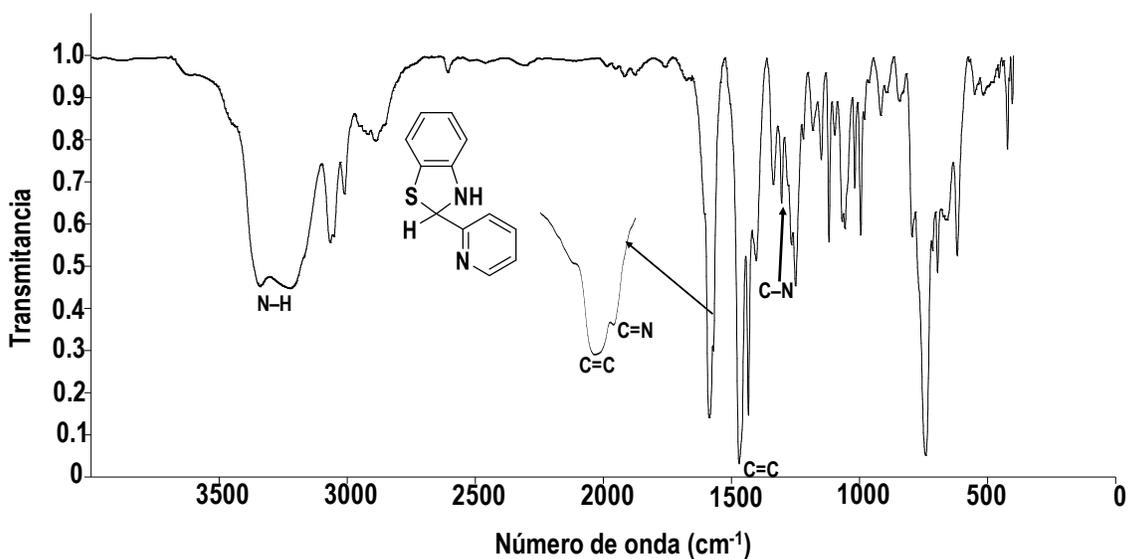


Figura 1.8. Espectro de IR de **3** en CsCl.

1.4.2 Resonancia magnética nuclear

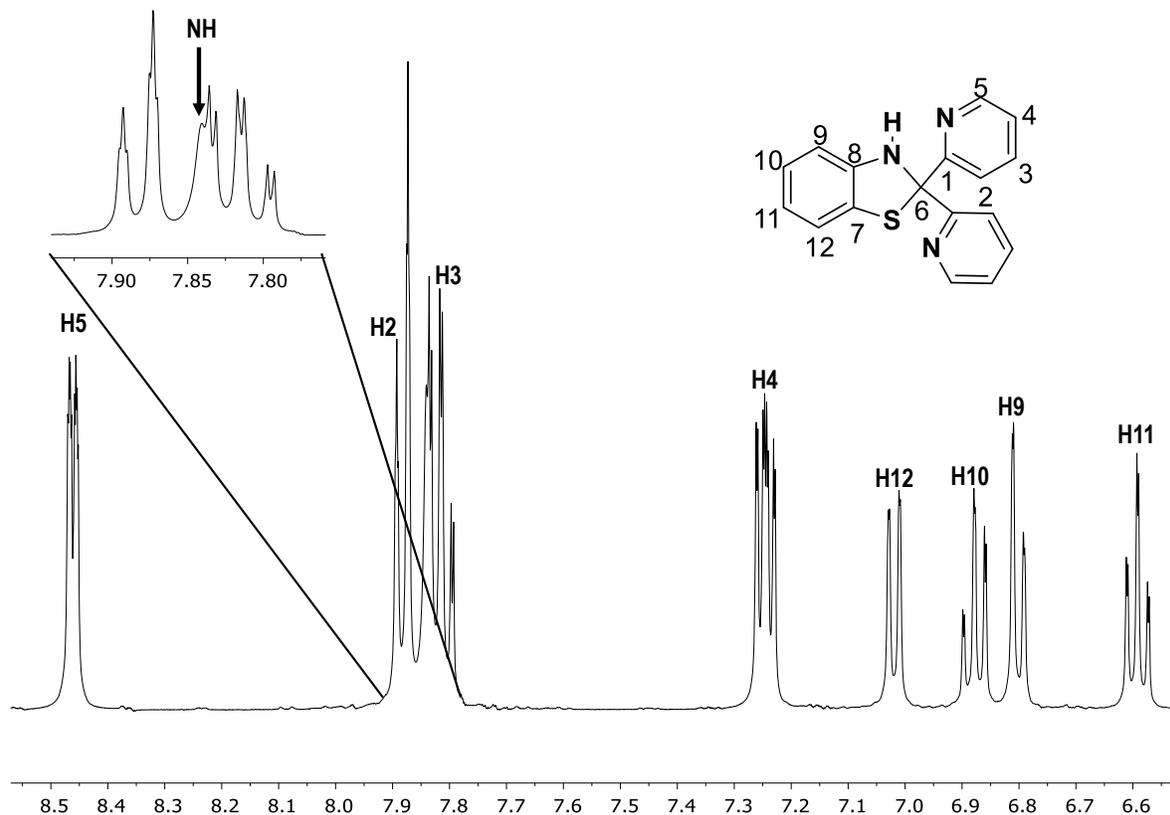
Los compuestos **1** – **3** fueron caracterizados en solución de DMSO-d₆ por RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y por experimentos de correlación homo- y heteronuclear en dos dimensiones COSY, NOESY, HSQC y HMBC. Además, se realizaron experimentos de temperatura variable en solución de DMSO-d₆, con la finalidad de evaluar la presencia y naturaleza de enlaces de hidrógeno.

1.4.2.1 Resonancia magnética nuclear de ¹H

En estos compuestos la señal más desplazada hacia frecuencias mayores se observó como una doble de dobles (dd) en el intervalo de 8.55 – 8.46 ppm y se asignó al protón *orto* al átomo de nitrógeno del anillo de piridina (H5). Por otra parte, se identificó al protón del grupo NH como una señal ancha en **1** en 7.84 ppm, en **2** en 7.83 ppm, mientras que en **3** se observó como una señal doble (d) por acoplamiento con el protón H6 en 7.12 ppm.

En el espectro de ¹H (figura 1.9) de **1** los protones de ambos anillos de piridina (H-2, H-3, H-4 y H-5) se observaron como señales magnéticamente equivalentes, que integraron para 2 protones cada una. La señal de H-5 en 8.46 ppm también integró para 2 protones y su ³J_{H5-H4} fue de 4.80 Hz. Una señal doble de triples (dt) en 7.88 ppm se asignó a H2. En 7.82 ppm se observó una señal doble de dobles (ddd) para H3. Los protones H4, H10 y H11 fueron identificados como señales ddd

en 7.24, 6.88 y 6.59 ppm, respectivamente; mientras que en 7.02 y 6.80 ppm como señales dd se asignaron a H12 y H9.



El espectro de ^1H de **2** (figura 1.10) mostró a los protones del grupo fenilo H14 y H18, así como H15 y H17 como magnéticamente equivalentes, lo que se atribuye al giro libre que presenta este grupo a temperatura ambiente. Una señal ddd que integró para 1 protón en 8.55 ppm se asignó a H5 ($^3J_{\text{H5-H4}} = 4.80$ Hz). Los protones H3, H16, H10 y H11 fueron observados en 7.86, 7.22, 6.90 y 6.60 ppm como señales ddd que integraron para un protón. En 7.78 ppm se asignó a H2, que se observó como señal dd que integró para un protón. Los protones H14 y H18, así como H4, H15 y H17 se observaron en 7.53 y 7.31 ppm como señales múltiples que integraron para 2 y 3 protones, respectivamente. Los protones H12 y H9 se identificaron como señales d en 7.02 y 6.7 ppm, que integraron para un protón cada una. El protón del NH se observó como una señal ancha en 7.83 ppm.

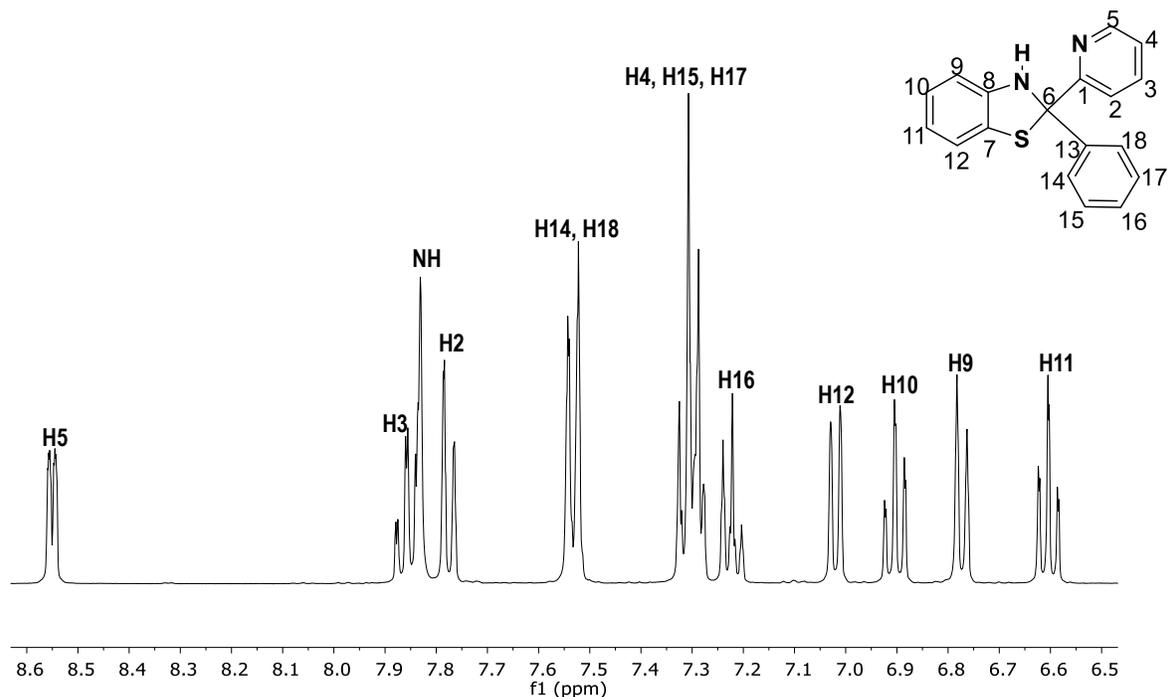


Figura 1.10. Espectro de ^1H (δ en ppm) a 400 MHz para **2**, en DMSO- d_6 a t.a.

El espectro de ^1H de **3** y su asignación se muestran en la figura 1.11. Al igual que en **1** y **2** el protón H5 se observó como una ddd hacia frecuencias altas en 8.52 ppm con una $^3J_{\text{H5-H4}}$ de 4.81 Hz. Asimismo, los protones H3, H4, H10 y H11 se identificaron en 7.81, 7.32, 6.92 y 6.61 ppm, como señales ddd que integraron para un protón cada una. Señales dobles en 7.56, 7.11, 7.00 y 6.42 ppm se asignaron a H2, al protón del NH, a H12 y H6, respectivamente. El desplazamiento del protón H6 es similar al reportado para un análogo hidrobenzotiazólico.²⁵ Por último, H9 fue identificado como una dd en 6.67 ppm, respectivamente.

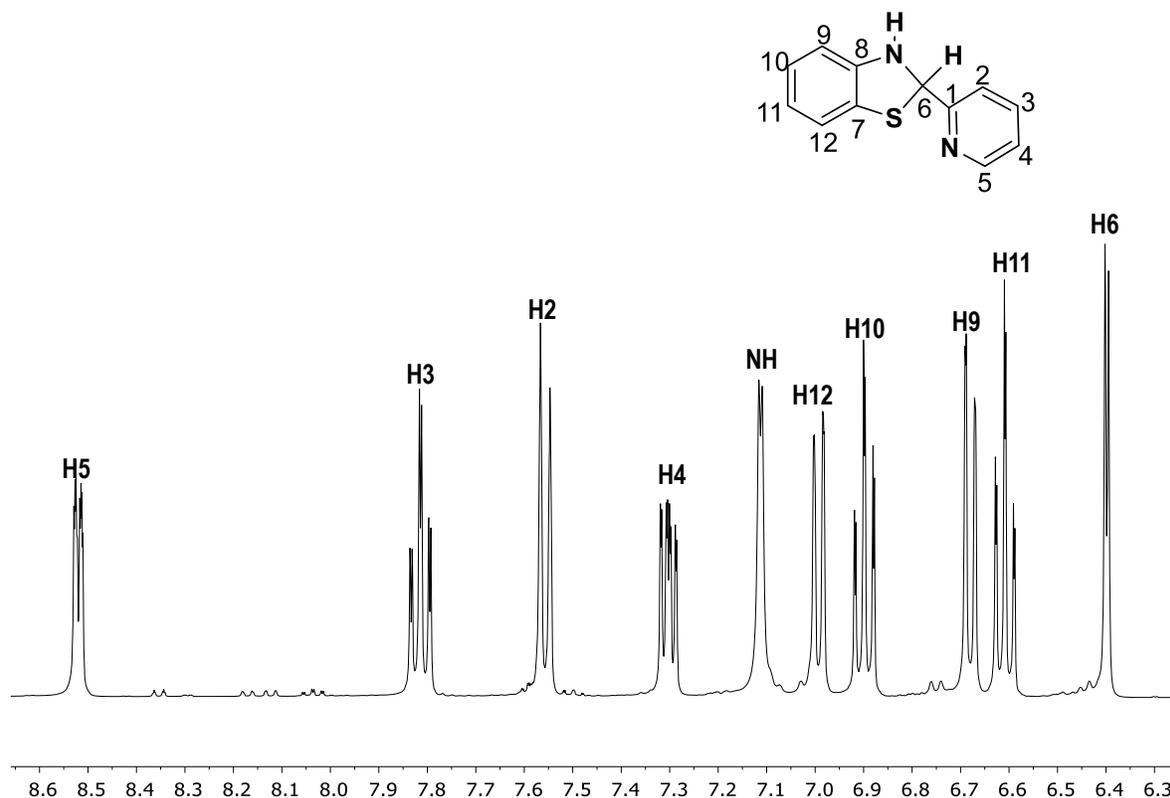


Figura 1.11. Espectro de ¹H (δ en ppm) a 400 MHz para **3**, en DMSO-d₆ a t.a.

Para determinar en **1** – **3** la existencia y naturaleza de puentes de hidrógeno en presencia de disolventes fuertemente coordinantes, se realizaron experimentos de ¹H en DMSO-d₆ a temperatura variable en el intervalo de 21.5 a 90°C.³⁶ La medición de la variación del desplazamiento químico con respecto a la temperatura ($\Delta\delta/\Delta T$) fue de -5.3×10^{-3} ppm/k para **1**, -5.5×10^{-3} ppm/k para **2** y de -4.4×10^{-3} ppm/k para **3**. Los $\Delta\delta/\Delta T$ medidos son indicativos de interacciones por puentes de hidrógeno intermoleculares debidas probablemente a la asociación del grupo NH con el disolvente (Figura 1.12).

³⁶ S. Gellman, G. Dado, G. Liang, B. Adam. *J. Am. Chem. Soc.* (1991), **113**, 1164-1173

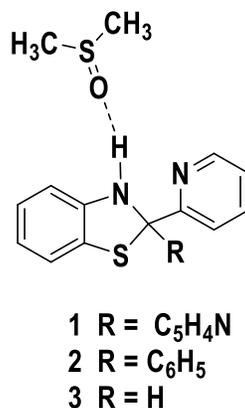


Figura 1.12. Interacción intermolecular por puente de hidrógeno en los compuestos 1 – 3.

Considerando que el enlace de hidrógeno intermolecular es dependiente de la concentración del disolvente, mientras que el de tipo intramolecular es independiente de la concentración del disolvente utilizado,³⁷ se obtuvieron los espectros de ¹H de los compuestos 1 – 3 en solución de CDCl₃ a dos diferentes concentraciones (1x10⁻¹ y 1x10⁻³ M), para determinar si la Δδ observada para los protones del grupo NH en DMSO-d₆ y CDCl₃ puede ser atribuida o no a puentes de hidrógeno de tipo intramolecular en CDCl₃, tabla 1.3. Para los compuestos 1 y 2 se encontró que los δ del protón del grupo NH no variaron con respecto a su concentración en soluciones de CDCl₃, por lo que se estableció que en disolventes no coordinantes, estos compuestos presentan puentes de hidrógeno intramoleculares, figura 1.13. Asimismo, para 3 el análisis de la forma de la señal indica que en solución de DMSO-d₆ el puente de hidrógeno es intermolecular, mientras que en solución de CDCl₃ al ser una señal más ancha la señal y desplazada hacia frecuencias menores, se propone que el protón del grupo NH se encuentra en intercambio químico.

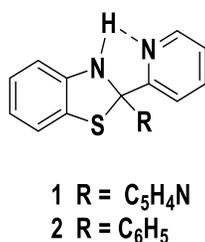


Figura 1.13. Interacción por puente de hidrógeno intramolecular para 1 y 2 en CDCl₃.

³⁷ J. A. Raymond, M. Mehdi, *Magn. Reson. Chem.* (2007), **45**, 865-877.

Tabla 1.3. Datos de RMN de ^1H (δ en ppm en DMSO-d6 y CDCl_3) para 1 – 3.

Compuesto	δ NH (DMSO-d6)	δ NH (CDCl_3 , 1×10^{-1} M)	δ NH (CDCl_3 , 1×10^{-3} M)
1	7.84 ^[a]	6.75 ^[a]	6.75 ^[a]
2	7.83 ^[a]	6.13 ^[a]	6.14 ^[a]
3	7.83 ^[a]	5.06 ^[b]	no observada

^[a]Señal ancha. ^[b]Señal muy ancha.

1.4.2.2. Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1 – 3 en solución de DMSO-d6 mostraron al carbono cuaternario C6 como el más protegido hacia frecuencias menores en el intervalo de 85.2 a 69.6 ppm; los carbonos cuaternarios C8 adyacentes al grupo NH se observaron desplazados hacia frecuencias mayores en el intervalo de 147.8 a 146.9 ppm comparados con los carbonos C7 adyacentes al átomo de azufre y que se mostraron en el intervalo de 124.5 a 124.0 ppm. Los δ de los carbonos cuaternarios descritos son congruentes con los datos obtenidos por ^1H e IR relacionados con el predominio de la forma de anillo (derivado hidrobenzotiazólico).

Los carbonos cuaternarios etiquetados como C1 correspondientes al carbono *ipso* del anillo de piridina fueron asignados en el intervalo de 163.8 a 161.8 ppm. Adicionalmente un carbono cuaternario C13 fue asignados para el carbono *ipso* del grupo fenilo en 2. Es necesario mencionar que los carbonos de ambos anillos de piridina en 1 y del grupo fenilo en 2, son magnéticamente equivalentes debido a su rotación libre en solución de DMSO-d6.

La asignación de los núcleos de carbono en 1 – 3 se realizó con experimentos de correlación heteronuclear HSQC y HMBC y se muestra en las figuras 1.14 – 1.16, tabla 1.4.

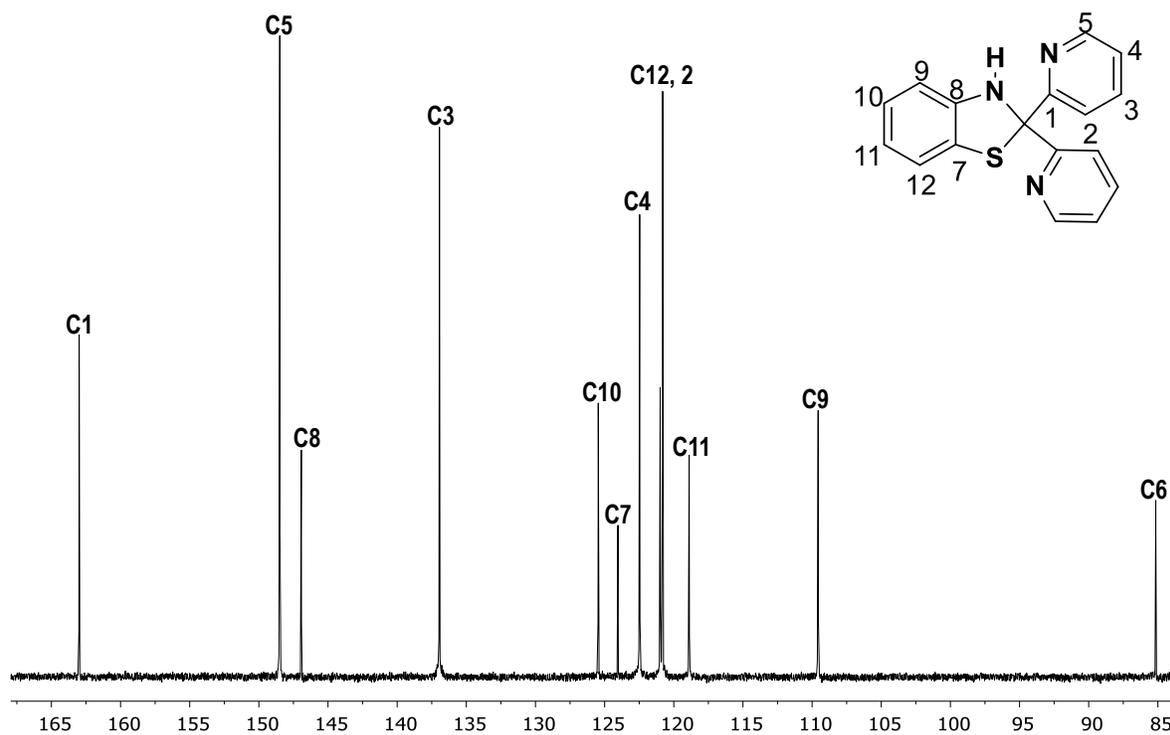


Figura 1.14. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) a 100 MHz de **1**, en DMSO-d_6 a t.a.

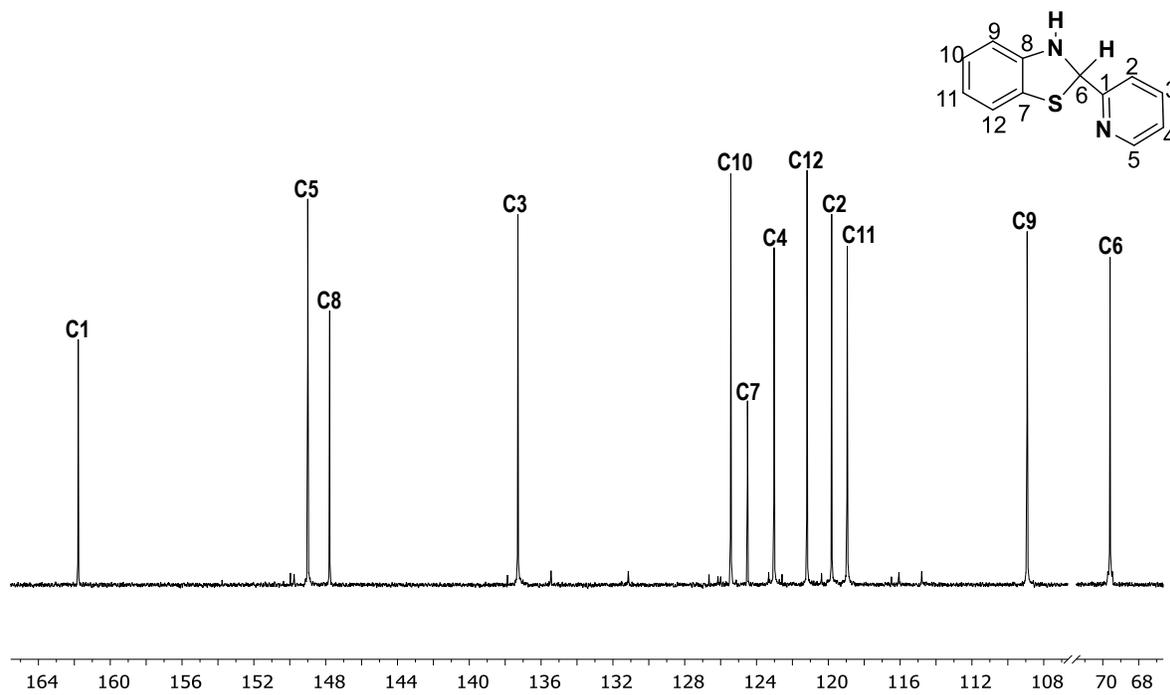
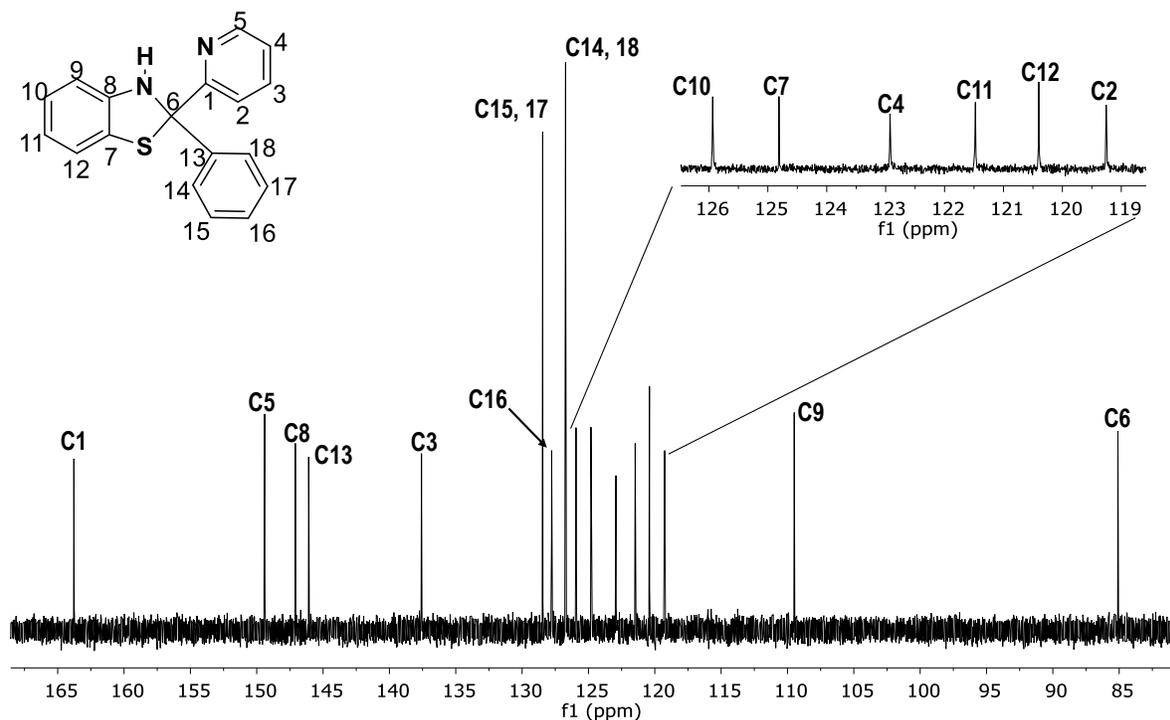
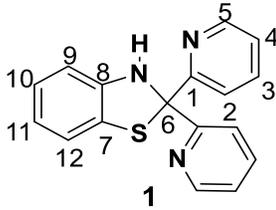
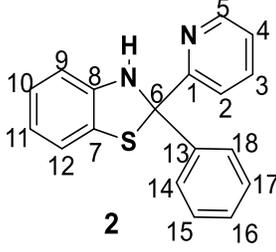
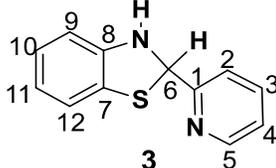


Tabla 1.4. Datos de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos 1 – 3 en DMSO- d_6 a t.a.

	δ (ppm)		Numeración
	^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
1	8.46 (dd, H5, 2H, $^3\text{J} = 4.80$, $^4\text{J} = 1.60$ Hz)	163.0 (C1)	
	7.88 (d, H2, 2H, $^3\text{J} = 8.00$ Hz)	148.6 (C5)	
	7.84 (s, ancha, NH, 1H)	146.9 (C8)	
	7.82 (ddd, H3, 2H, $^3\text{J} = 8.00$, 8.00 , $^4\text{J} = 1.60$ Hz)	136.9 (C3)	
	7.25 (ddd, H4, 2H, $^3\text{J} = 7.20$, 4.60 , $^4\text{J} = 1.60$ Hz)	125.5 (C10)	
	7.02 (d, H12, 1H, $^3\text{J} = 7.20$ Hz)	124.0 (C7)	
	6.87 (ddd, H10, 1H, $^3\text{J} = 7.60$, 7.60 , $^4\text{J} = 1.60$ Hz)	122.5 (C4)	
	6.80 (dd, H9, 1H, $^3\text{J} = 8.00$, $^4\text{J} = 1.00$ Hz)	121.0 (C12)	
	6.59 (ddd, H11, 1H, $^3\text{J} = 7.60$, 7.20 , $^4\text{J} = 1.20$ Hz)	120.8 (C2)	
		118.9 (C11)	
	109.6 (C9)		
	85.3 (C6)		
2	8.55 (d, 1H, H5, $^3\text{J} = 4.80$ Hz)	163.8 (C1)	
	7.86 (ddd, 1H, H3, $^3\text{J} = 7.83$, $^3\text{J} = 7.83$, $^4\text{J} = 1.75$ Hz)	149.4 (C5)	
	7.83 (s, ancha, 1H, NH)	147.1 (C8)	
	7.78 (dd, 1H, H2, $^3\text{J} = 8.00$, $^4\text{J} = 0.80$ Hz)	146.1 (C13)	
	7.53 (d, 2H, H14, H18, $^3\text{J} = 8.33$ Hz)	137.6 (C3)	
	7.31 (m, 3H, H4, H15, H17)	128.5 (C15, C17)	
	7.22 (dd, 1H, H16, $^3\text{J} = 7.59$, $^3\text{J} = 7.19$ Hz)	127.8 (C16)	
	7.02 (d, 1H, H12, $^3\text{J} = 7.44$ Hz)	126.7 (C14, C18)	
	6.90 (ddd, 1H, H10, $^3\text{J} = 7.59$, $^3\text{J} = 7.59$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz)	125.9 (C10)	
	6.77 (d, 1H, H9, $^3\text{J} = 7.83$ Hz)	124.8 (C7)	
	6.60 (ddd, 1H, H11, $^3\text{J} = 7.59$, $^3\text{J} = 7.59$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz)	122.9 (C4)	
		121.5 (C12)	
		120.4 (C2)	
	119.3 (C11)		
	109.5 (C9)		
	85.1 (C6)		
3	8.52 (dd, 1H, H5, $^3\text{J} = 4.80$, $^4\text{J} = 2.00$ Hz)	161.8 (C1)	
	7.81 (ddd, 1H, H3, $^3\text{J} = 7.80$, $^3\text{J} = 7.60$, $^4\text{J} = 2.00$ Hz)	149.0 (C5)	
	7.56 (d, 1H, H2, $^3\text{J} = 8.00$ Hz)	147.8 (C8)	
	7.32 (ddd, 1H, H4, $^3\text{J} = 7.60$, $^3\text{J} = 5.00$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz)	137.3 (C3)	
	7.12 (d, 1H, NH, $^3\text{J} = 2.80$ Hz)	125.4 (C10)	
	7.00 (d, 1H, H12, $^3\text{J} = 7.60$ Hz)	124.7 (C7)	
	6.92 (ddd, 1H, H10, $^3\text{J} = 7.60$, $^3\text{J} = 7.60$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz)	123.0 (C4)	
	6.67 (dd, 1H, H9, $^3\text{J} = 7.80$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz)	121.2 (12)	
	6.61 (ddd, 1H, H11, $^3\text{J} = 7.60$, $^3\text{J} = 7.20$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz)	119.8 (C2)	
	6.40 (d, 1H, H6, $^3\text{J} = 2.80$ Hz)	118.9 (C11)	
		108.9 (C9)	
	69.6 (C6)		

1.4.3 Difracción de rayos X de monocristal

Los compuestos **1** y **2** se obtuvieron como cristales incoloros a partir de soluciones saturadas de dietiléter y diclorometano, respectivamente. En esta sección, los datos cristalográficos del compuesto **3**³⁸ son utilizados para discutir las interacciones por puente de hidrógeno y para su comparación con las interacciones determinadas en **1** y **2**. En la tabla 1.5 se resumen los datos cristalográficos de los compuestos **1** y **2**, mientras que en la tabla 1.6 se muestran sus distancias y ángulos de enlace seleccionados.

1.4.3.1 Estructuras moleculares y cristalinas de los compuestos **1** y **2**

Las estructuras moleculares de **1** y **2** se muestran en la figura 1.17.

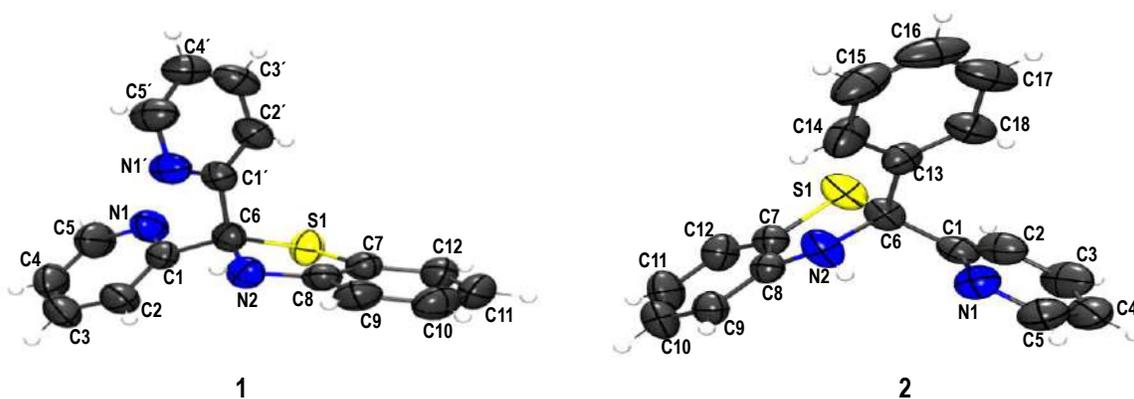


Figura 1.17. Estructuras moleculares de **1** y **2**.

La celda unitaria de **1** está constituida por dos moléculas cristalográficamente independientes, figura 1.18. Dentro de la red cristalina del compuesto **1** se observaron interacciones por puente de hidrógeno intermoleculares del tipo $N\cdots HN$ con distancias de 2.280 y 2.364 Å. Estas interacciones se forman con el átomo de nitrógeno de piridina de una molécula y con el hidrógeno del NH del anillo hidrobenzotiazólico de una segunda molécula, figura 1.18. Las distancias obtenidas son menores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdw}(H, N) = 2.75$ Å].

³⁸ M. A. Lynn, L. J. Carlson, H. Hwangbo, J. M. Tanski, L. A. Tyler, *J. Mol. Struct.*, (2012), **1011**, 81–93.

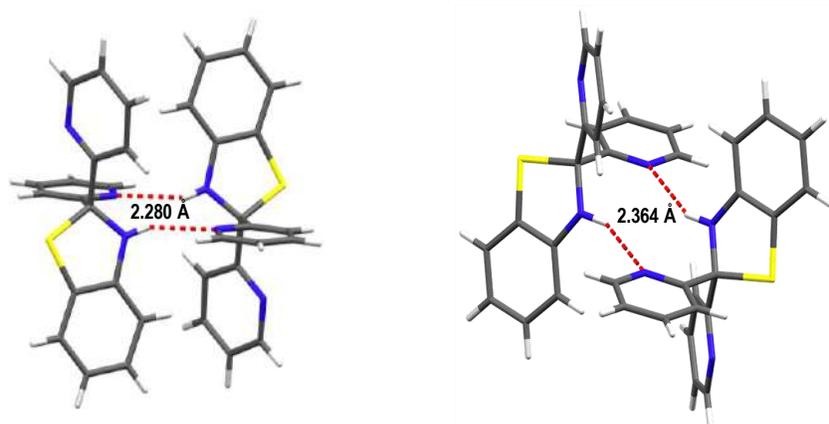


Figura 1.18. Interacciones intermoleculares por puente de hidrogeno en el compuesto 1.

En **1** se observaron además, interacciones intramoleculares del tipo N \cdots HN y S \cdots HC para una molécula de la unidad asimétrica, figura 1.19. Para la interacción intramolecular N \cdots HN la distancia fue de 2.551 Å, mientras que para la interacción del tipo S \cdots HC fue de 2.755 Å, estas distancias son menores a la suma de los radios de van der Waals [Σr_{vdW} (H, N) = 2.75 Å; Σr_{vdW} (H, S) = 3.0 Å].

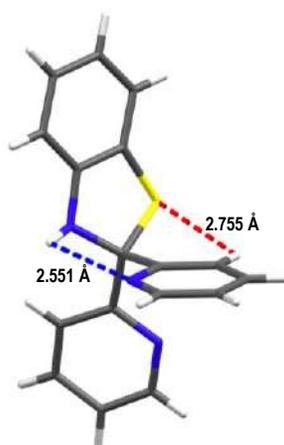


Figura 1.19. Interacciones intermoleculares presentes en el compuesto 1.

Dentro de la celda unitaria del compuesto **2** se observó una molécula, la cual presenta interacciones intramoleculares del tipo N \cdots HN y S \cdots HC a distancias de 2.259 Å y 2.755 Å respectivamente, figura 1.20. Por otro lado, se observó que a lo largo del eje *b* del arreglo cristalino en el compuesto **2** están presentes interacciones del tipo CH \cdots π [CH \cdots π : (Cg3) C13–C18 $d_{(H3\cdots Cg3)}$ 2.685 Å y $\angle_{(interplanar)} = 77.03^\circ$]. Figura 1.21.

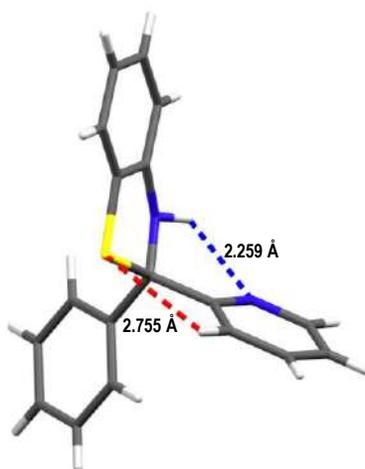


Figura 1.20. Interacciones intramoleculares en **2**.

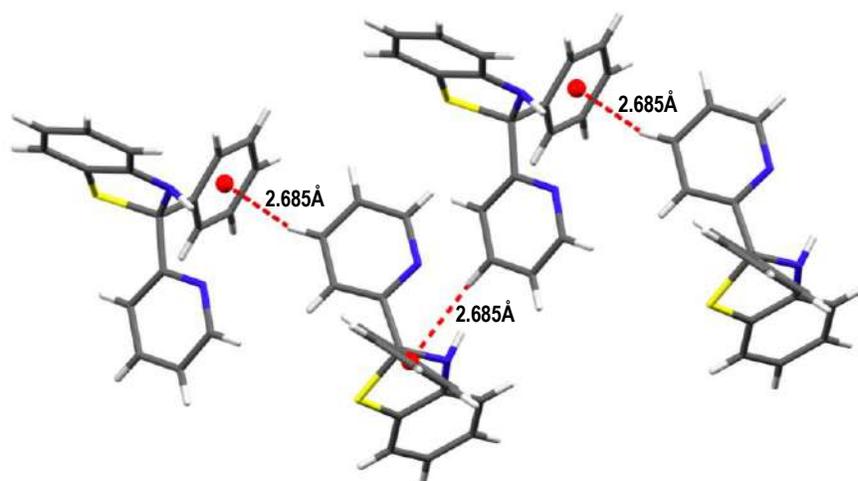


Figura 1.21. Interacciones intermoleculares de **2** a lo largo del eje *b* de la celda unitaria.

La estructura molecular del compuesto **3**,³⁹ se obtuvo de la base de datos de *Cambridge Crystallographic Data Centre*. En la unidad asimétrica de **3** se observó la presencia de una molécula del compuesto, de la cual se observaron interacciones por puentes de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de nitrógeno de piridina y el átomo de hidrógeno del carbono C6, esta interacción es de 2.475 Å y es menor a la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{W(N, H)} = 2.75 \text{ Å}$], figura 1.22.

³⁹ M. A. Lynn., L. J. Carlson, H. Hwangbo, J. M. Tanski, , L. A. Tyler, *J. Mol. Struct.*, (2012), **1011**, 81–93.

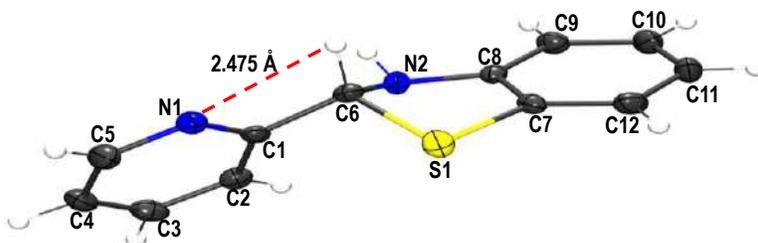


Figura 1.22. Estructura molecular de 3.

Dentro de la red cristalina de 3 se encontraron distintos tipos de interacciones intermoleculares del tipo $N\cdots HN$, $N\cdots HC$ y $S\cdots HC$. A lo largo del eje *a* de la celda unitaria se encontraron interacciones de tipo $S\cdots HC$ con una distancia de 2.915 Å, la cual es menor a la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{vdW(N, H)} = 3.00$ Å]. Por otra parte, se encontró que a lo largo del eje *b* la interacción $N\cdots HC$ a una distancia de 2.731 Å, en la cual participa el átomo de nitrógeno que pertenece al anillo del grupo hidrobenzotiazol y el átomo de hidrógeno etiquetado como H10 del anillo del grupo hidrobenzotiazol. En un tercer arreglo dentro de la red cristalina y entre los ejes *a* y *b* de la celda, se encontró una interacción por puente de hidrógeno intermolecular $N\cdots HN$ con una distancia de 2.222 Å, formado con un átomo de hidrógeno de NH de una molécula de hidrobenzotiazol con el átomo de nitrógeno de piridina de una segunda molécula, figura 1.23.

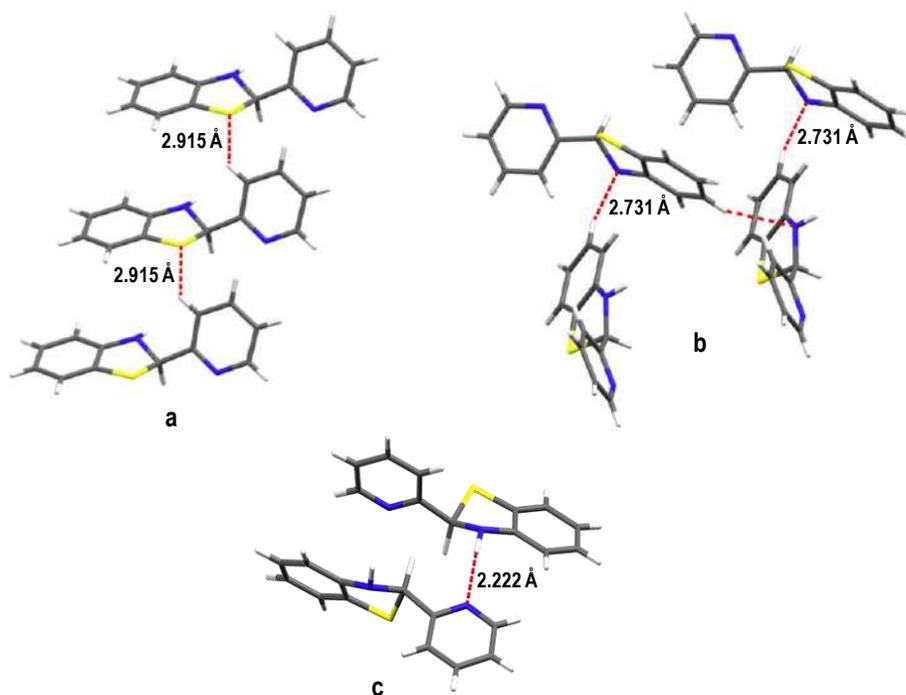


Figura 1.23. Interacciones intermoleculares en 3 a) a lo largo del eje *a*. b) a lo largo del eje *b*. c) entre los ejes *a* y *b*.

En los compuestos **1 – 3**, las distancias de enlace C-N entre el átomo de carbono C6 y el átomo de nitrógeno N2 son de 1.45 Å, 1.46 Å y 1.46 Å, respectivamente. Los ángulos de enlace alrededor del átomo de carbono C6 en promedio son de 109.2° para los compuestos **1 y 2**, mientras que para **3** fue de 110.0°. La desviación en el ángulo de enlace alrededor del átomo de C6 observada en **1 – 3** se atribuye al tipo de sustituyentes en cada uno de los hidrobenzotiazoles. Con estos datos se confirma que la especie predominante en estado sólido es el tautómero de anillo (compuesto hidrobenzotiazólico).

Tabla 1.5. Datos cristalográficos y de refinamiento para los compuestos **1 y 2**.

Compuesto	1	2
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ S	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ S
Peso de la fórmula	291.36	290.37
Temperatura / K	293(2)	293 (2)
Sistema cristalino	Triclinico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a / Å	8.0990(3)	9.96560 (18)
b / Å	11.3297(4)	10.45606 (17)
c / Å	15.9625(6)	13.9484 (3)
α/°	92.011(3)	90
β/°	90.204(3)	90
γ/°	91.716(3)	90
Volumen / Å ³	1463.15(9)	1453.43 (5)
Z	2	4
ρ calc g / cm ³	1.323	1.327
μ / mm ⁻¹	1.921	1.911
F (000)	608.0	608.0
Tamaño del cristal / mm ³	0.4113 × 0.3018 × 0.194	0.5535 × 0.1677 × 0.1424
Radiación	CuKα (λ = 1.54184)	CuKα (λ = 1.54184)
Reflexiones recolectadas	24268	29979
Reflexiones independientes	5963	0.0372
Bondad de ajuste en F ²	1.040	1.060
Índices R finales [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	0.0403, 0.1113	0.0344, 0.0897
Índices R finales [Todos los datos]	0.0505, 0.1222	0.0372, 0.0929
Parámetro Flack	-	0.001 (6)

Tabla 1.6. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales^[a] y calculados^[b] para 1 – 3

	1		2		3	
	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
C(1)-N(1)	1.331(3)	1.339	1.331(3)	1.343	1.331(3)	1.342
C(6)-C(1)	1.529(3)	1.593	1.529(3)	1.546	1.529(3)	1.534
C(6)-N(2)	1.457(2)	1.416	1.457(2)	1.468	1.457(2)	1.461
C(6)-S(1)	1.8525(19)	1.901	1.8525(19)	1.868	1.8525(19)	1.846
C(7)-S(1)	1.765(2)	1.758	1.765(2)	1.764	1.765(2)	1.766
C(8)-N(2)	1.389(3)	1.404	1.389(3)	1.396	1.389(3)	1.398
N2-C6-S1	113.12(12)	106.52	113.12(12)	103.15	113.12(12)	105.19
N2-C6-C1	112.24(15)	109.84	112.24(15)	109.23	112.24(15)	112.39
C13-C6-C1	108.75(15)	111.61	108.75(15)	110.97	-----	-----
N2-C6-C1	112.48(15)	109.84	112.48(15)	109.23	112.48(15)	112.39
C13-C6-S1	107.46(12)	106.88	107.46(12)	108.14	-----	-----

^[a] Datos experimentales obtenidos por difracción de rayos X de monocristal.

^[b] Datos calculados por DFT.

1.5 Estudio teórico del equilibrio de cadena-anillo en los compuestos (1 – 3)

Con la finalidad de explicar el predominio en solución y en estado sólido de la forma de anillo (hidrobenzotiazoles, $n = 1 - 3$) con respecto a la forma de cadena (bases de Schiff, HL^n , $n = 1 - 3$), figura 1.24, se realizaron cálculos teóricos DFT.

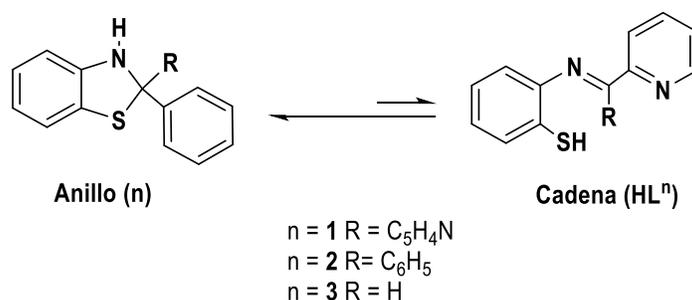


Figura 1.24. Equilibrio tautomérico de anillo-cadena ($n \rightarrow HL^n$) para los hidrobenzotiazoles 1 – 3.

Con base en la metodología utilizada y los datos reportados en la tabla 1.8, así como de los perfiles energéticos calculados (figura 1.25), se estableció que el tautómero más estable es de anillo (forma hidrobenzotiazólica), debido a que para su conversión hacia el tautómero de cadena (base de Schiff) se necesitan de 10.3 a 4.5 kcal/mol a temperatura ambiente. Es interesante resaltar que para alcanzar el primer estado de transición para este proceso tautomérico se requieren de 32.1 a 27.0 kcal/mol, por lo que el proceso de conversión no es favorable a temperatura ambiente. Estos valores concuerdan con los datos experimentales obtenidos en solución y en estado sólido los cuales soportan que la forma de anillo (hidrobenzotiazol) es la predominante para 1 – 3. Para estimar si es posible observar el tautómero de cadena en el equilibrio tautomérico, se puede calcular la constante de equilibrio K_{eq} :

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

donde K_{eq} es el cociente de las concentraciones de los dos tautómeros:

$$K_{eq} = \frac{[HL^n]}{[n]}$$

Tomando los valores de ΔG^\ddagger calculados (tabla 1.8), se obtuvieron las constantes de equilibrio a 273 K. Los valores tan pequeños de las K_{eq} obtenidos confirman que la forma de anillo es el tautómero predominante.

Tabla 1.8. Energías relativas (kcal/mol) para la transformación de ($n \rightarrow HL^n$) ($n = 1 - 3$)

	Primer Estado de transición	ΔG^\ddagger	K_{eq}
1 \rightarrow HL ¹	30.7	10.5	4.53x10 ⁻⁹
2 \rightarrow HL ²	27.0	4.7	1.89x10 ⁻⁴
3 \rightarrow HL ³	32.1	7.2	1.85x10 ⁻⁶

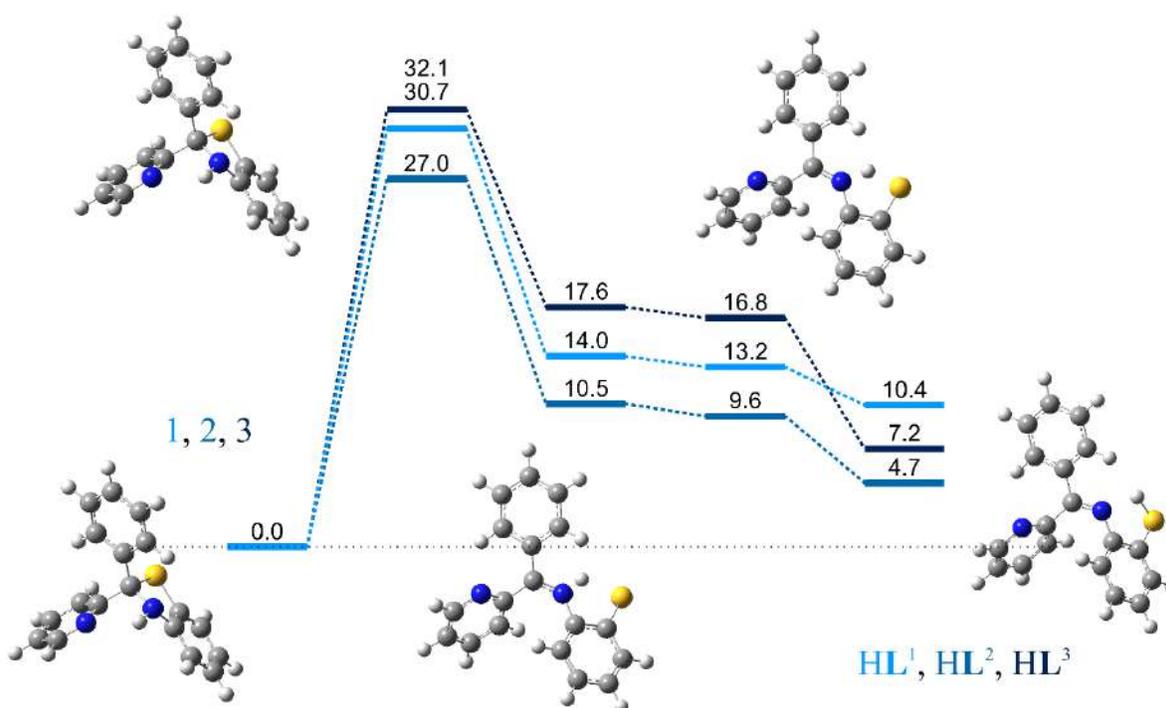


Figura 1.25. Perfil energético para la transformación de $n \rightarrow HL^n$.

1.6 Conclusiones

De los datos espectroscópicos obtenidos para los compuestos 1 – 3, se establece que el tautómero de anillo es el predominante en solución y en estado sólido. El predominio de la forma de anillo en estos compuestos se atribuye principalmente a las interacciones intra- e intermoleculares que se favorecen por contener como sustituyente en el átomo de carbono C6, a un grupo de tipo piridina que permite asociaciones por puente de hidrógeno. Los datos obtenidos con el nivel de teoría

PBEPBE/(Def2-TZVP,SDD), mostraron que el primer estado de transición es de alta energía para la conversión del tautómero de anillo al de cadena a temperatura ambiente, por lo que no es factible la observación del tautómero de cadena en este equilibrio.

1.7 Parte experimental

Los reactivos y materiales sensibles a la humedad fueron secados y utilizados por técnicas Schlenk. Los disolventes como acetonitrilo, tolueno, dimetilsulfóxido y diclorometano fueron secados por métodos estándar y se destilaron antes de ser utilizados. Los reactivos 2-(piridin)metanona, *o*-aminotiofenol, 2-benzoilpiridina, piridincarboxaldehído y sulfato de sodio anhidro son marca comercial Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Perkin-Elmer Temp II y se reportan sin corrección. El análisis elemental fue determinado en un equipo Perkin-Elmer Series II CHNS/O 2400. Los espectros de infrarrojo de los compuestos sintetizados fueron determinados en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin-Elmer en el intervalo de 4000–400 cm^{-1} , usando pastillas de CsCl y CHCl_3 . Los espectros de una y dos dimensiones de RMN fueron determinados en un espectrómetro Varian VNMRs 400 utilizando DMSO- d_6 como disolvente. Los espectros de ^1H a 399.78 MHz y sus desplazamientos químicos son reportados con respecto a la frecuencia interna de tetrametilsilano (TMS). Las estructuras cristalinas de los compuestos **1** y **2** (Cu-K α radiation, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) fueron determinadas en un difractor Oxford CCD XCalibur modelo Gemini.⁴⁰ Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos mencionados fueron resueltas utilizando la paquetería de software SHELXTL NT. Las coordenadas atómicas de los compuestos **1–3** fueron obtenidas de sus datos de rayos X. El mecanismo de reacción se determinó mediante simulaciones de mecánica molecular Born-Oppenheimer calculadas con el software DFTB+. ⁴¹ Los mínimos encontrados en la superficie de energía potencial fueron optimizados y usados como puntos de partida para localizar los correspondientes estados de transición por el método de interpolación doble extremo o por escaneo de las coordenadas de reacción. Las coordenadas intrínsecas de reacción se calcularon para asegurar que todos los mínimos estuvieran unidos por un estado de transición. Todas las determinaciones y escaneos de coordenadas se realizaron con el software

⁴⁰ Oxford Diffraction, CrysAlis software system, version 1.171.33.31. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, UK

⁴¹ B. Aradi, B. Hourahine, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem.*, (2007), **111**, 5678-5684.

Gaussian 09⁴² al nivel de teoría SVWN/SVP,SDD en fase gas, mientras que las interpolaciones se realizaron con el software deMon2k⁴³ al nivel de teoría SVWN/DZVP. Para el cálculo de los perfiles de energía libre de Gibbs, todos los intermediarios se recalcularon al nivel de teoría PBEPBE/(Def2-TZVP,SDD) en fase gas a 273 K, realizando el análisis de modos normales y verificando que todos los mínimos y estados de transición presentara cero y una frecuencia imaginaria, respectivamente. Las barreras de activación (ΔG^\ddagger) para cada mecanismo se calcularon como la diferencia de energía entre el primer paso en la ruta de reacción y el punto más alto, mientras que los cambios de energía ΔG fueron calculados como la primera diferencia y el último paso en la ruta de reacción.

Procedimiento general para la obtención de 1 y 2. Una mezcla de C₅H₄NCOR, [R = C₅H₄N, (2-piridin)metanona; R = C₆H₅] en 50 mL de tolueno con *o*-aminotiofenol en una relación 1:1.2, cantidades catalíticas de ácido sulfúrico (tres gotas, 98%) y 0.50 g de sulfato de sodio anhidro se refluieron por 12 h (para 1) y 72 h (para 2). Posteriormente, la solución fue enfriada a temperatura ambiente y filtrada para retirar el exceso de sulfato de sodio. La solución obtenida fue evaporada a sequedad formando un aceite de color amarillo que se disolvió en 25 mL de diclorometano y se extrajo cinco veces con 5 mL de agua cada una. La fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro, filtrada, y evaporada para así obtener sólidos de color amarillo que fueron identificados como 1 y 2. La síntesis de 3 ha sido reportada previamente.³³

1.7.1 Síntesis del compuesto 1

2-dipiridilcetona (1.00 g, 5.42 mmol), *o*-aminotiofenol (1.02 g, 8.13 mmol). Sólido amarillo. Rendimiento: 81% (1.27 g, 4.36 mmol). p.f.: 140 – 142°C. Anal. Calc. para C₁₇H₁₃N₃S (%): C, 70.08; H, 4.50; N 14.42. Experimental C, 70.43; H, 4.14; N, 14.62. Datos de IR (CsCl, ν en cm⁻¹): 3287 (NH), 1570 (C=N). RMN ¹H (DMSO-d₆), δ = 8.46 (dd, H5, 2H, ³J = 4.80, ⁴J = 1.60 Hz), 7.88 (d, H2, 2H, ³J = 8.00 Hz), 7.84 (s, ancha, NH, 1H), 7.82 (ddd, H3, 2H, ³J = 8.00, 8.00, ⁴J = 1.60 Hz), 7.25 (dd, H4, 2H, ³J = 7.20, 4.60, ⁴J = 1.60 Hz), 7.02 (d, H12, 1H, ³J = 7.20 Hz), 6.87 (ddd, H10, 1H, ³J = 7.60, 7.60, ⁴J = 1.60 Hz), 6.80 (dd, H9, 1H, ³J = 8.00, ⁴J = 1.00 Hz). ¹³C{¹H} RMN (DMSO-d₆), δ =

⁴² Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

⁴³ G. Geudtner, P. Calaminici, J. Carmona-Espíndola, J. del Campo, V. D. Domínguez-Soria, R. Flores-Moreno, G. U. Gamboa, A. Goursot, A. M. Köster, J. U. Reveles, T. Mineva, J. M. Vásquez-Pérez, A. Vela, B. Zuñiga-Gutierrez, D. R. Salahub, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, (2012), **2**, 548-555.

163.0 (C1), 148.6 (C5), 146.9 (C8), 136.9 (C3), 125.5 (C10), 124.0 (C7), 122.5 (C4), 121.0(C12), 120.8 (C2), 118.9 (C11), 109.6 (C9), 85.3 (C6).

1.7.2 Síntesis del compuesto 2

2-benzoilpiridina (1.00 g, 5.46 mmol), *o*-aminotiofenol (1.023 g, 8.19 mmol). Rendimiento: 93% (1.47 g, 5.06 mmol). p.f 115 – 117°C. Anal. Calc. Para C₁₈H₁₄N₂S (%): C, 74.45; H, 4.86; N, 9.65. Experimental C, 74.42; H, 4.99; N 9.89. Datos de IR (CsCl, ν en cm⁻¹): 3295 (NH), 1570 (C=N). RMN de ¹H (DMSO-d₆), δ = 8.55 (d, 1H, H5, ³J = 4.80 Hz), 7.86 (ddd, 1H, H3, ³J = 7.83, ³J = 7.83, ⁴J = 1.75 Hz), 7.83 (s, ancha, 1H, NH), 7.78 (dd, 1H, H2, ³J = 8.00, ⁴J = 0.80 Hz), 7.53 (d, 2H, H14, H18, ³J = 8.33 Hz), 7.31 (m, 3H, H4, H15, H17), 7.22 (dd, 1H, H16, ³J = 7.59, ³J = 7.19 Hz), 7.02 (d, 1H, H12, ³J = 7.44 Hz), 6.90 (ddd, 1H, H10, ³J = 7.59, ³J = 7.59, ⁴J = 1.20 Hz), 6.77 (d, 1H, H9, ³J = 7.83 Hz), 6.60 (ddd, 1H, H11, ³J = 7.59, ³J = 7.59, ⁴J = 1.20 Hz). RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-d₆), δ = 163.8 (C1), 149.4 (C5), 147.1 (C8), 146.1 (C13), 137.6 (C3), 128.5 (C15, C17), 127.8 (C16), 126.7 (C14, C18), 125.9 (C10), 124.8 (C7), 122.9 (C4), 121.5 (C11), 120.4 (C12), 119.3 (C2), 109.5 (C9), 85.1 (C6).

1.7.3 Síntesis del compuesto 3

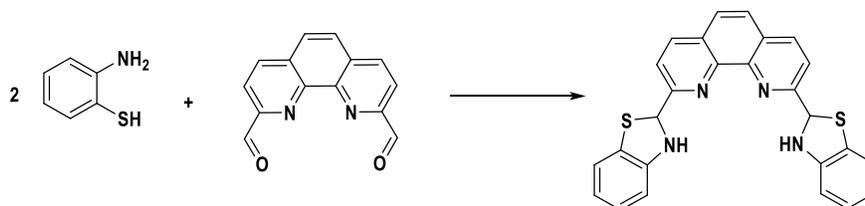
Piridincarboxaldehído (0.30 g, 2.80 mmol), *o*-aminotiofenol (0.35 g, 2.80 mmol). Rendimiento: 93% (0.56 g, 2.62 mmol) p.f 97 – 99°C. Datos de I.R (CsCl, ν en cm⁻¹): 3295 (NH), 1570 (C=N). 3340, 3230 (NH), 1571 (C=N). RMN de ¹H (DMSO-d₆), δ = 8.52 (ddd, 1H, H5, ⁴J = 1.00, 1.72, ³J = 4.81 Hz), 7.81 (ddd, 1H, H3, ³J = 7.60, ³J = 7.80, ⁴J = 2.00 Hz), 7.56 (d, 1H, H2, ³J = 8.00 Hz), 7.56 (d, 1H, H2, ³J = 8.00 Hz), 7.32 (ddd, 1H, H4, ³J = 5.00, ³J = 7.60, ⁴J = 1.20 Hz), 7.12 (d, 1H, NH, ³J = 2.80 Hz), 7.00 (d, 1H, H12, ³J = 7.60 Hz), 6.92 (ddd, 1H, H10, ³J = 7.60, ³J = 7.60, ⁴J = 1.20 Hz), 6.67 (dd, 1H, H9, ³J = 7.80, ⁴J = 0.83 Hz), 6.61 (ddd, 1H, H11, ³J = 7.60, ³J = 7.20, ⁴J = 1.20 Hz), 6.40 (d, 1H, H6, ³J = 2.80 Hz), ¹³C{¹H} RMN (DMSO-d₆), δ = 161.8 (C1), 149.0 (C5), 147.8 (C8), 147.8 (C8), 137.3 (C3), 125.4 (C10), 124.7 (C7), 123.0 (C4), 121.2 (C12), 119.8 (C2), 118.9 (C11), 118.9 (C11), 108.9 (C9), 69.6 (C6).

Capítulo 2. Síntesis de complejos del grupo 10 de bases de Schiff aniónicas derivadas de 1 – 3

2.1. Antecedentes

En química de coordinación, es de interés la síntesis de nuevos compuestos que contienen en su estructura átomos donadores de electrones como nitrógeno y azufre, que al coordinarse con iones metálicos desarrollan importante actividad biológica.⁴⁴ Un ejemplo de lo anterior son los complejos de Co(II) y Cu(II) de hidroxycumarinas que han sido descritos con relevante actividad contra *Escherichia coli* y *Pseudomona aeruginosa*,⁴⁵ así como los complejos de As(III), Co(II), Ni(II) y Zn(II) de bases de Schiff derivadas de hidrobenzotiazoles que han sido evaluados contra *Staphylococcus aureus* y *Staphylococcus epidermidis*.^{46, 47} En tiohidrazonas la actividad antitumoral *in vitro* también ha sido evaluada.⁴⁸

Con respecto a compuestos que contienen nitrógeno y azufre en el fragmento (C₆H₄NS-), su alta actividad biológica se ha relacionado con su versatilidad hacia la coordinación metálica, así como con la formación de complejos estables de iones esenciales en el metabolismo de seres vivos.⁴⁴ La esterilidad en ratas macho ha sido establecida entre un 90 a 62% utilizando complejos de Pd(II) y Pt(II) de bases de Schiff derivadas de compuestos hidrobenzotiazólicos.⁴⁹ Por sus propiedades biológicas y versatilidad quelatante, la síntesis *in situ* de este tipo de bases ha sido ampliamente reportada a través del uso de hidrobenzotiazoles como agentes de ahormado en presencia de metales, debido a que en su forma libre no es posible obtenerlas por reacciones de condensación de aminas primarias con *orto*-aminotiofenol, esquema 2.1.⁵⁰



Esquema 2.1. Síntesis de un compuesto hidrobenzotiazólico.

⁴⁴ K. Sharma, R.V. Singh, Ni. Fahmi. *Spectrochim. Acta Part A* (2011), **78**, 80-87.

⁴⁵ A. K. Kulkarni, P. G. Avaji, G. B. Bagihalli, P. S. Badami, S. A. Patil, *J. Coord. Chem.* (2009), **62**, 481-492.

⁴⁶ S. Sharma, R. K. Sharma, A. K. Rai, Y. P. Singh, *Heteroatom Chem.* (2004), **15**, 92-96.

⁴⁷ K. Singh, D. P. Singh, M. S. Barwa, P. Tyagi, Y. Mirza, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* (2006), **21**, 749-755.

⁴⁸ V. Sharma, V. Sharma, R. Bohra, J. E. Drake, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Inorg. Chim. Acta* (2007), **360**, 2009-2015.

⁴⁹ S. Sharma, R. K. Sharma, R. Sharma, *Bioinorg. Chem. Appl.* (2003), **1**, 215-225.

⁵⁰ J. R. Anaconda, V. E. Marquez, *Transition Met. Chem.* (2008), **33**, 579-583

Debido a lo anterior, los compuestos hidrobentotiazólicos son ampliamente utilizados para obtener por apertura de su anillo, complejos metálicos derivados de las correspondientes bases de Schiff aniónicas y en donde el comportamiento es *N,O,S*-tridentado como en el complejo de Cr(II) hexacoordinado, figura 2.1, en donde la geometría local entorno al centro metálico es octaédrica distorsionada⁵¹ y, su actividad biológica frente a *Escherichia coli* ha sido evaluada.⁵¹

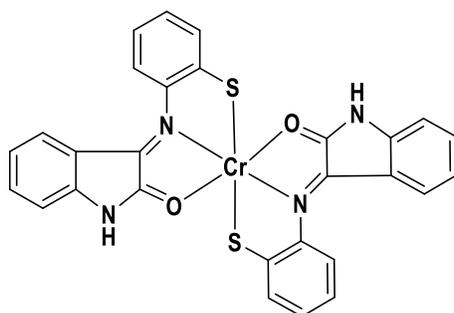


Figura 2.1. Complejo de Cr(II) de una base de Schiff derivada de un compuesto hidrobentotiazólico.

Cuando la base de Schiff aniónica derivada de 2-(2-piridinil)-3-hidrobentotiazol se coordina a Ni(II),⁵² actúa como un ligante *N,N,S*-tridentado en donde la geometría del ion metálico es cuadrada distorsionada si una molécula de la base libre se coordina a Ni(II), pero cuando dos moléculas se coordinan a este metal, su geometría es octaédrica distorsionada. En ambos casos, se obtienen anillos quelato de cinco miembros, figura 2.2.

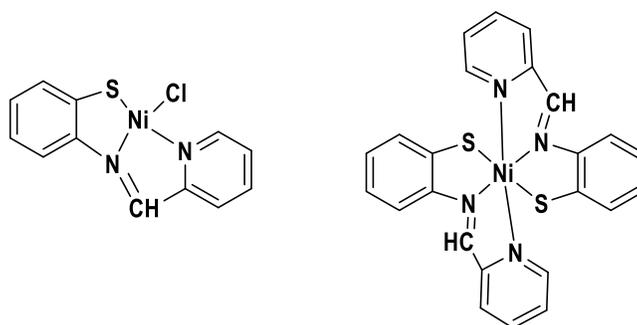


Figura 2.2. Complejos de Ni(II) de la base de Schiff aniónica derivada de 2-(2-piridinil)-3-hidrobentotiazol.

En algunos hidrobentotiazoles como el que se muestra en la figura 2.3, la apertura del anillo frente a los iones de Zn(II) y Cd(II) da lugar a la obtención de complejos metálicos conteniendo anillos quelato de cinco miembros, en donde el modo de coordinación de la correspondiente base de Schiff

⁵¹ M. M. H. Khalil, F. A. Al-Seif, *J. Saudi Chem. Soc.*, (2010), **14**, 33–39.

⁵² L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Inorg. Chem.*, (1968), **3**, 1149-1154.

aniónica es *N,S*-bidentado y la geometría entorno al centro metálico es tetraédrica distorsionada.⁵³

54

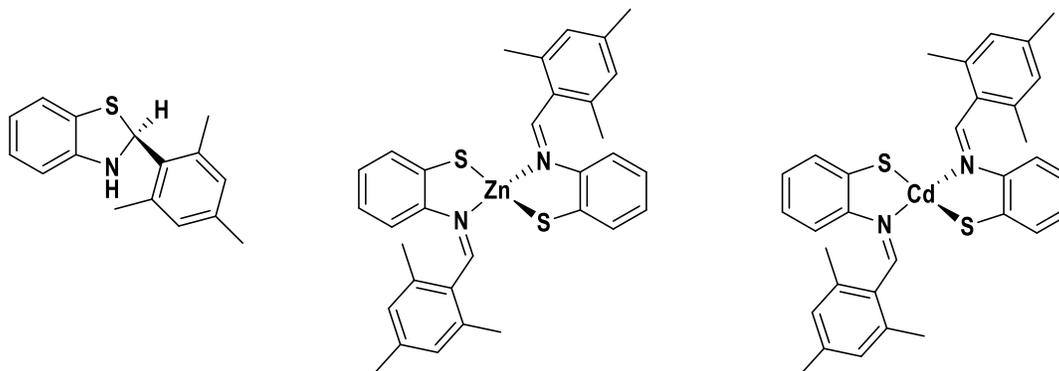


Figura 2.3. Estructura de complejos de Zn(II) y Cd(II) de la base de Schiff derivada de 2-(2-mesitil)-3-hidrobenzotiazol.

Por otra parte, estudios en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal y en solución por RMN mostraron que cuando dos moléculas de 2-(2-hidroxifenilmetil)-3-hidrobenzotiazol se hacen reaccionar con Si(IV) presenta un modo de coordinación *N,O*-bidentado dando lugar a la formación de anillos quelato de seis miembros en donde la geometría del ion metálico es tetraédrica, mientras que el 2-(metiloxopropil)-3-hidrobenzotiazol presenta la apertura de su anillo hidrobenzotiazólico originando que su correspondiente base de Schiff desprotonada se coordine en un modo *N,O,S*-tridentado, formando anillos quelato de cinco miembros y con una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de Si(IV),⁵⁵ figura 2.4.

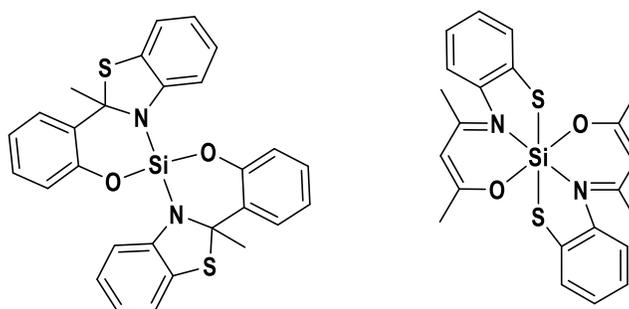


Figura 2.4. Estructuras de a) complejo de Si(IV) de 2-(2-hidroxifenilmetil)-3-hidrobenzotiazol; b) complejo de Si(IV) de 2-(metiloxopropil)-3-hidrobenzotiazol.

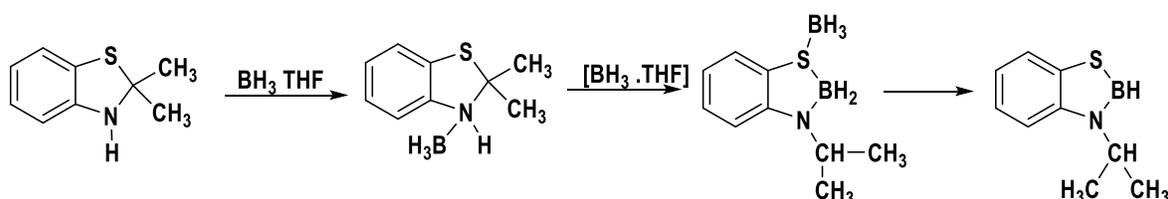
Es interesante mencionar que la reactividad de hidrobenzotiazoles con elementos del bloque *p* como B(III) y As(III) puede ser diferente a la descrita con metales de transición. Por ejemplo, se ha

⁵³ T. Kawamoto, M. Nishiwaki, Y. Tsunekawa, K. Nozaki, T. Konno, *Inorg. Chem.* (2008), **47**, 3095-3104.

⁵⁴ L. F. Lindoy, S. E. Livingstone, *Inorg. Chim. Acta*, (1967), **1**, 365-370.

⁵⁵ S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, *Eur. J. Inorg. Chem*, (2008), 4433-4439.

reportado que algunos complejos de B(III)⁵⁶ pueden ser monocoordinados cuando un equivalente de borano se hace reaccionar con el 2,2-(dimetil)-2,3-hidrobentotiazol. Si un segundo equivalente de borano se adiciona al *N*-aducto formado, se observa la apertura del anillo hidrobentotiazólico con la obtención de un cicloborano de cinco miembros, en donde el modo de coordinación de este compuesto es *N,S*-bidentado, esquema 2.2.



Esquema 2.2. Complejos de boro(III) derivados de compuestos hidrobentotiazólicos.

De forma similar a la reactividad mencionada con complejos de boro algunos derivados hidrobentotiazólicos como el 2-(2-hidroxifenilmetil)-3-hidrobentotiazol forman complejos monocoordinados en presencia de As(III).⁵⁷ Sin embargo, la apertura del anillo de hidrobentotiazol se produce a partir de la reacción de su sal de sodio con el ion de As(III), originando que la correspondiente base de Schiff desprotonada actúe como un ligante *N,O,S*-tridentado, figura 2.5.

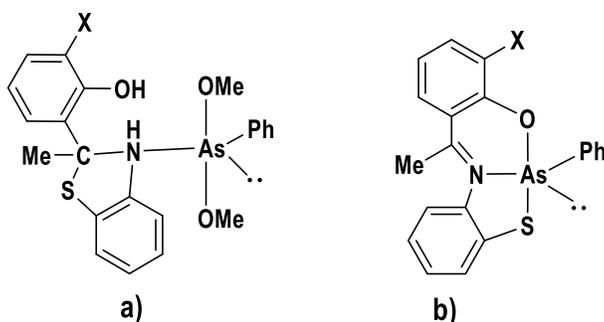


Figura 2.5. a) Complejo monocoordinado de As(III) derivado de 2-(2-hidroxifenilmetil)-3-hidrobentotiazol. b) Complejo de As(III) de la base de Schiff desprotonada derivada de 2-(2-hidroxifenilmetil)-3-hidrobentotiazol.

Por lo anteriormente descrito, en este trabajo de tesis se propone evaluar la capacidad coordinante de tres hidrobentotiazoles 2-piridin sustituidos, conteniendo en el carbono del anillo hidrobentotiazólico (C6) como sustituyente variable (R) un grupo piridilo (**1**), un grupo fenilo (**2**) y un hidrógeno (**3**) hacia metales del grupo 10, con la finalidad de estudiar el efecto de los sustituyentes y su influencia en las reacciones de apertura del anillo hidrobentotiazólico.

⁵⁶ R. Contreras, H. R. Morales, Ma. de L. Mendoza, C. Domínguez. *Spectrochim. Acta.* (1987), **43**, 43-49.

⁵⁷ S. Sharma, R. K. Sharma, A. K. Rai, Yashpal Singh, *Heteroatom Chem.* (2004), **15**, 92-96.

2.2. Objetivo general

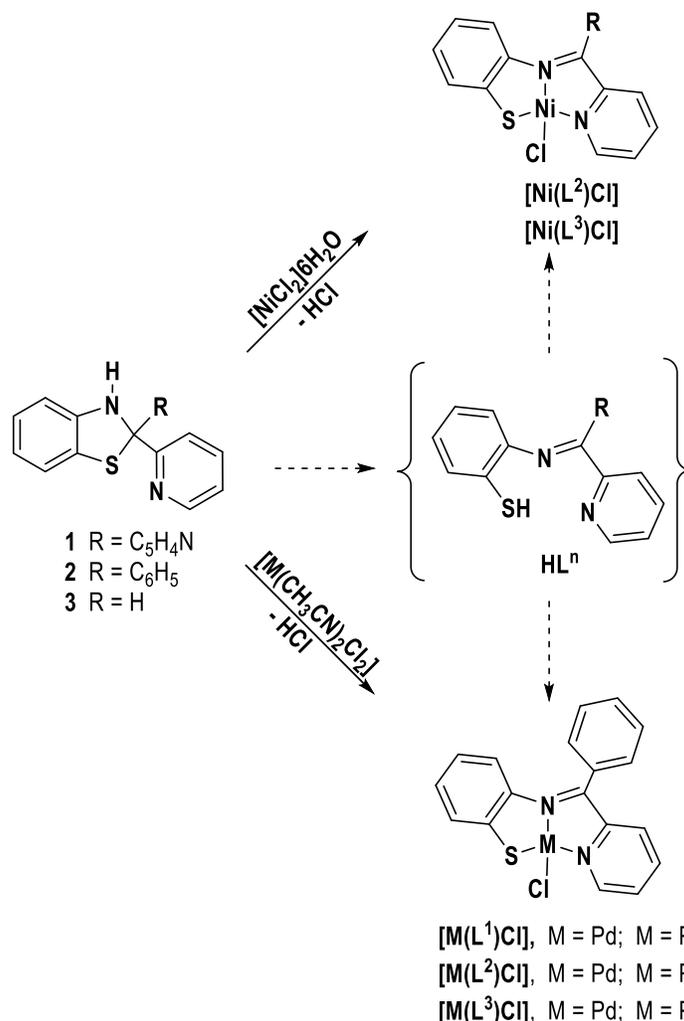
Evaluar la capacidad coordinante de hidrobentotiazoles del tipo $[(C_6H_4CSNH)(C_5H_4N)R]$ [(**1**) R = C_5H_4N ; (**2**), R = C_6H_5 ; (**3**), R = H] hacia metales del grupo 10, para determinar su comportamiento quelatante a través de la determinación estructural de los complejos obtenidos, con la finalidad de establecer si se produce o no, la apertura del anillo hidrobentotiazólico bajo las condiciones experimentales utilizadas.

2.2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar complejos del grupo 10 derivados de **1 – 3** y/o de sus correspondientes bases de Schiff.
- Determinar la estructura en solución y estado sólido de los complejos derivados de **1 – 3** y/o de sus correspondientes bases de Schiff, utilizando diferentes técnicas espectroscópicas como RMN, espectroscopía vibracional de IR y difracción de rayos X de monocristal.
- Estudiar por medio de cálculos DFT, las reacciones de apertura del anillo hidrobentotiazólico en los compuestos **1 – 3**, en presencia de metales del grupo 10.

2.3. Síntesis de los complejos $[M(L^n)Cl]$ (M= Ni, n = 2 y 3; M = Pd, Pt; n= 1 – 3)

Para el estudio de la reactividad de **1 – 3** hacia níquel se utilizó la sal $[NiCl_2]6H_2O$, metanol como disolvente y agitación constante a temperatura ambiente. De los datos espectroscópicos obtenidos en solución y en estado sólido se determinó la obtención de los complejos $[Ni(L^2)Cl]$ y $[Ni(L^3)Cl]$ como sólidos de color vino, estables a temperatura ambiente, parcialmente solubles en diclorometano y cloroformo y de mayor solubilidad en dimetilsulfóxido. Los complejos del tipo $[M(L^n)Cl]$ (M= Pd, Pt; n = 1 – 3) se obtuvieron de la reacción equimolar de los hidrobentotiazoles **1 – 3** con el correspondiente complejo de *bis*-acetonitrilodicluro metálico $[M(CH_3CN)_2Cl_2]$, utilizando acetonitrilo como disolvente, calentamiento y agitación constante. Estos complejos fueron sólidos estables a temperatura ambiente y parcialmente solubles en dimetilsulfóxido, esquema 2.3.



Esquema 2.3. Síntesis de los complejos del grupo 10 derivados de las bases de Schiff aniónicas de 1 – 3.

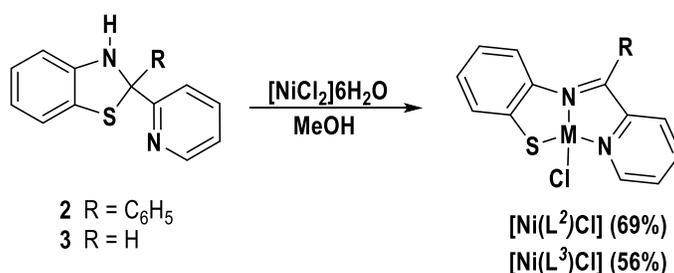
La estructura de los complejos del tipo $[M(L^n)Cl]$ (M= Pd, Pt; $n = 1 - 3$) se determinó por RMN de 1H , ^{13}C y con experimentos de correlación homo- y heteronuclear COSY, NOESY y HSQC. En estado sólido fueron caracterizados por IR, análisis elemental y para los complejos del tipo $[Pd(L^n)Cl]$ ($n = 1 - 3$) y $[M(L^2)Cl]$ (M= Ni y Pt) por difracción de rayos X de monocristal.

2.3.1. Estudio de la reactividad de los derivados de 1 – 3 hacia Ni(II)

2.3.1.1. Síntesis de los complejos $[Ni(L^n)Cl]$ ($n= 2$ y 3)

La reacción equimolar de los hidrobentotiazoles 2 o 3 con el complejo de $[NiCl_2] \cdot 6H_2O$ utilizando agitación constante durante 24 h, dio lugar a la obtención de una suspensión de color vino que al ser filtrada permitió aislar sólidos de color vino, estables a temperatura ambiente y que fueron posteriormente identificados por IR y análisis elemental como los complejos $[Ni(L^2)Cl]$ y $[Ni(L^3)Cl]$,

respectivamente. El complejo $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ fue caracterizado además, por difracción de rayos X de monocristal, esquema 2.4.



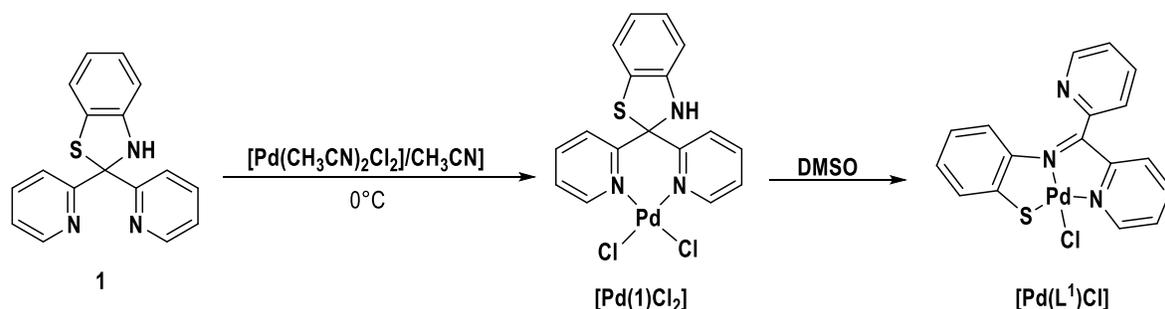
Esquema 2.4. Síntesis de los complejos de $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ y $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{Cl}]$.

Es interesante mencionar que de la reacción de **1** con $[\text{NiCl}_2]6\text{H}_2\text{O}$ bajo las condiciones experimentales anteriormente descritas para **2** y **3**, se obtuvo una solución de color vino que al ser evaporada formó un sólido de color vino. Éste sólido al ser analizado en CDCl_3 por ^1H mostró señales ensanchadas en la región de los protones aromáticos, por lo que se propuso la posible obtención de un complejo paramagnético en donde la geometría alrededor del átomo de níquel podría ser tetraédrica u octaédrica y/o por la posible formación de una mezcla de productos de reacción. De este sólido no pudieron ser obtenidos cristales de buena calidad para su estudio por difracción de rayos X de monocristal y su análisis elemental no correspondió la composición elemental esperada para los complejos mencionados, por lo que la mezcla de productos no fue posible identificar.

2.3.2. Estudio de la reactividad de los derivados de 1 – 3 hacia Pd(II)

2.3.2.1. Síntesis de $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$

De la reacción de **1** con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ en acetonitrilo seco a 0°C y en una relación molar 1:1 durante 24 h, se obtuvo un sólido amarillo que fue caracterizado e identificado por análisis elemental e IR como el complejo $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$, esquema 2.5. El compuesto $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$ se obtuvo como un sólido que a temperatura ambiente y en solución de DMSO- d_6 se transforma lentamente en el complejo $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$.



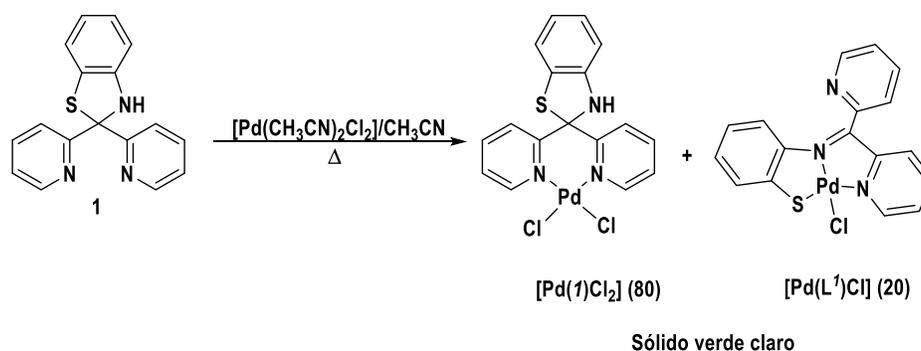
Esquema 2.5. Obtención del complejo $[Pd(1)Cl_2]$.

El complejo $[Pd(1)Cl_2]$ disuelto en DMSO- d_6 y a temperatura ambiente formó una solución de color verde claro que después de 12 h cambió a una solución de color verde oscuro. El análisis de los espectros de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ de la solución inicial (color verde claro) mostró la obtención de una mezcla de los complejos $[Pd(1)Cl_2]$ y $[Pd(L^1)Cl]$ en una relación 90:10. Los espectros integrados de 1H a temperatura ambiente obtenidos en diferentes intervalos de tiempo de ésta mezcla de complejos, mostraron que $[Pd(1)Cl_2]$ en solución se transforma a $[Pd(L^1)Cl]$ y, que después de 12 días el producto mayoritario es $[Pd(L^1)Cl]$, el cual existe en una relación 70:30 con respecto a $[Pd(1)Cl_2]$, tabla 2.1. Asimismo, de la mezcla de los complejos de $[Pd(1)Cl_2]$ y $[Pd(L^1)Cl]$, se obtuvo por filtración un sólido de color verde oscuro que por 1H y $^{13}C\{^1H\}$ fue identificado como el complejo $[Pd(L^1)Cl]$.

Tabla 2.1. Relación de radios obtenida por RMN de 1H para $[Pd(1)Cl_2]$ y $[Pd(L^1)Cl]$ en DMSO- d_6

Tiempo	$[Pd(1)Cl_2]$	$[Pd(L^1)Cl]$
0	90	10
4 h	90	10
20 h	85	15
288 h (12 días)	30	70

Posteriormente, **1** fue disuelto en acetonitrilo y se hizo reaccionar con $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ a reflujo durante 2 h en una relación molar 1:1, esquema 2.6, se obtuvo un sólido verde claro que por RMN de 1H en solución de DMSO- d_6 fue identificado como la mezcla de complejos $[Pd(1)Cl_2]$ y $[Pd(L^1)Cl]$ en una proporción 80:20, respectivamente.



Esquema 2.6. Obtención de los complejos $[Pd(1)Cl_2]$ y $[Pd(L^1)Cl]$.

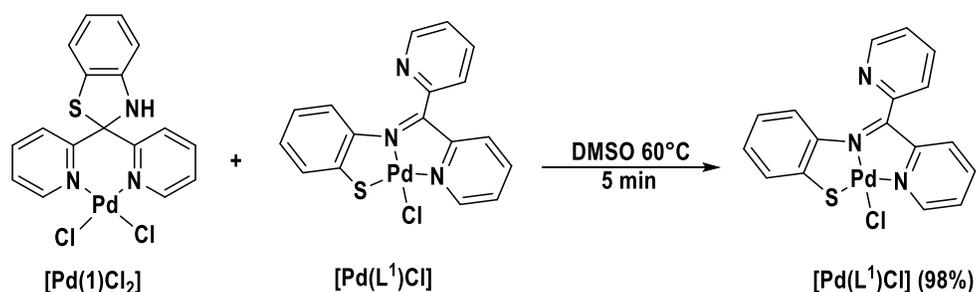
Basándose en los resultados obtenidos, se procedió a disolver el sólido amarillo identificado como $[Pd(1)Cl_2]$ en DMSO- d_6 y que previamente se describió que en disolución dio lugar a la obtención de una mezcla inicial de $[Pd(1)Cl_2]$ y $[Pd(L^1)Cl]$ en una relación 90:10. La mezcla obtenida fue monitoreada con experimentos de 1H en un intervalo de temperatura de 21 a 90°C con la finalidad de determinar la transformación de $[Pd(1)Cl_2]$ a $[Pd(L^1)Cl]$. Del análisis de los espectros de 1H y de la relación de integrales medidas para los protones etiquetados como H5 para ambas especies, se determinó la conversión gradual de $[Pd(1)Cl_2]$ a $[Pd(L^1)Cl]$ por aumento de temperatura hasta 60°C (tabla 2.2); sin embargo, es interesante mencionar que en el intervalo de 70 a 90°C el complejo $[Pd(L^1)Cl]$ y dos productos no identificados son las especies en solución que existen en una proporción 40:40:20 respectivamente.

Tabla 2.2. Relación de radios obtenida por RMN de 1H para $[Pd(1)Cl_2]$ y $[Pd(L^1)Cl]$ en DMSO- d_6 en un intervalo de temperatura de 21 a 60°C

Temperatura (°C)	$[Pd(1)Cl_2]$	$[L^1PdCl]$
21	90	10
30	90	10
40	80	20
50	80	20
60	40	60

Con la información obtenida de los experimentos de temperatura variable de 1H , se procedió a sintetizar al complejo $[Pd(L^1)Cl]$ como producto mayoritario de reacción de la siguiente forma. El sólido amarillo identificado como el complejo $[Pd(1)Cl_2]$ se disolvió en DMSO y la solución obtenida fue calentada a 60°C durante 5 minutos, observándose una solución de color verde oscuro, esquema 2.7. Cuando la solución se enfrió a temperatura ambiente, se obtuvo un sólido café que fue

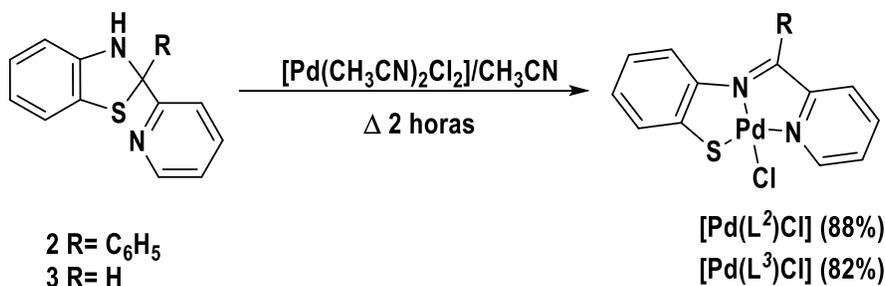
filtrado, caracterizado e identificado por análisis elemental, IR, RMN y por difracción de rayos X de monocristal como el complejo $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$.



Esquema 2.7. Síntesis del complejo $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$.

2.3.2.2. Síntesis de los complejos $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ y $[\text{Pd}(\text{L}^3)\text{Cl}]$

Los complejos $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ y $[\text{Pd}(\text{L}^3)\text{Cl}]$ se obtuvieron de la reacción equimolar de 2 y 3 respectivamente con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ y reflujo de acetonitrilo durante 2 h. Los complejos fueron obtenidos como sólidos de color café y naranja, respectivamente; estables a temperatura ambiente y de baja solubilidad en DMSO, esquema 2.8.



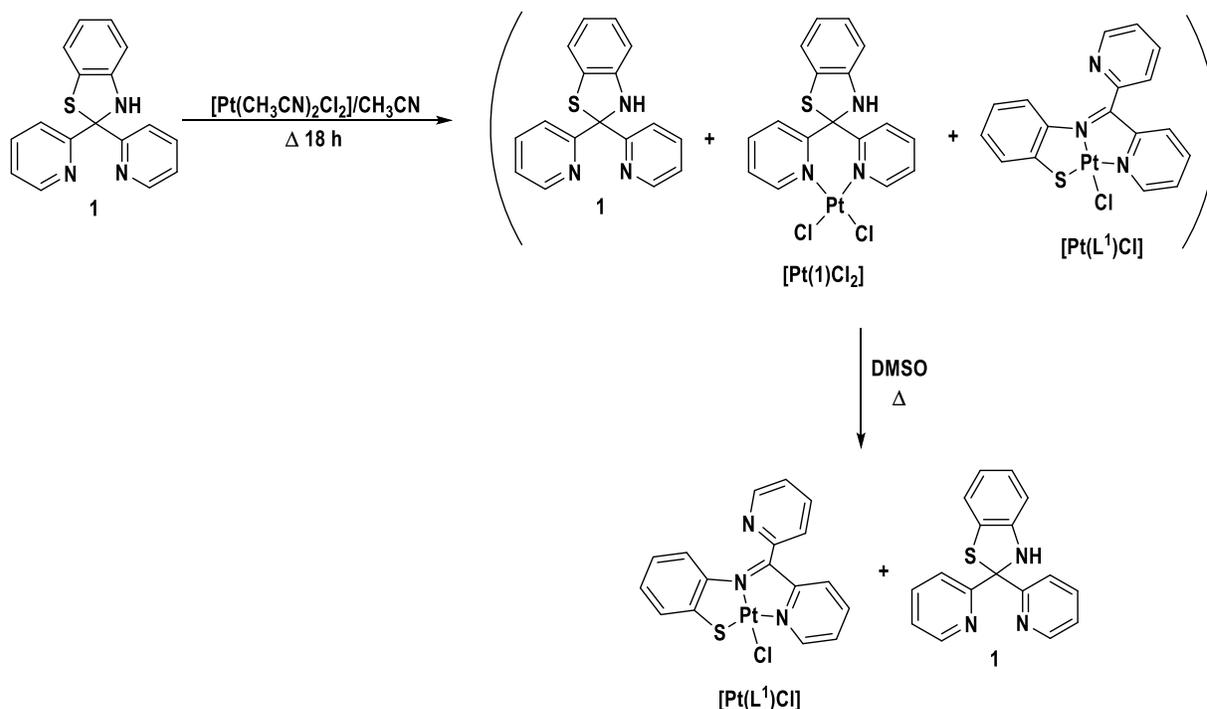
Esquema 2.8. Síntesis de los complejos $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ y $[\text{Pd}(\text{L}^3)\text{Cl}]$.

2.3.3. Estudio de la reactividad de los derivados de 1 – 3 hacia Pt(II)

2.3.3.1. Síntesis de $[\text{L}^1\text{PtCl}]$

De la reacción equimolar de L^1 con $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ utilizando como disolvente acetonitrilo seco y reflujo durante 18 h, se obtuvo un sólido de color verde claro que fue analizado por RMN de ^1H . Los datos obtenidos indicaron la obtención de una mezcla de tres productos de reacción que por comparación con los estudios de reactividad de 1 hacia $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ se proponen como los complejos $[\text{Pt}(\text{1})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{L}^1)\text{Cl}]$ y el compuesto libre 1 sin reaccionar. Posteriormente, esta mezcla de reacción se suspendió en dimetilsulfóxido, formándose una mezcla de color verde que se calentó hasta la obtención de una solución verde que al alcanzar la temperatura ambiente dio lugar a la

formación de cristales de color café, que fueron identificados por RMN como el complejo **[Pt(L¹)Cl]** (42%); en la solución se identificó al compuesto **1** libre, esquema 2.9. El complejo **[Pt(L¹)Cl]** se obtuvo como un compuesto estable a temperatura ambiente.

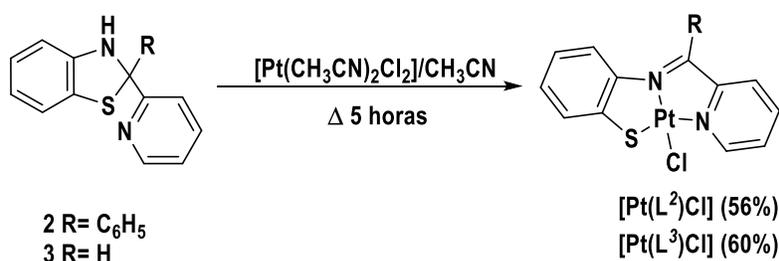


Esquema 2.9. Obtención de **[Pt(L¹)Cl]**.

La asignación de los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del sólido identificado como **[Pt(L¹)Cl]** se realizó por correlación homonuclear ^1H – ^1H (COSY) y heteronuclear ^1H – ^{13}C (HMBC Y HSQC).

2.3.3.2. Síntesis de **[Pt(L²)Cl]** y **[Pt(L³)Cl]**

De la reacción equimolar de $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ con **2** y **3**, utilizando reflujo de acetonitrilo y agitación constante durante 5 h, se obtuvo una suspensión de color verde oscuro que posteriormente fue filtrada. El sólido café obtenido fue analizado e identificado por ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y con experimentos de correlación homonuclear ^1H – ^1H (COSY) y heteronuclear ^1H – ^{13}C (HMBC Y HSQC) como los complejos **[Pt(L²)Cl]** y **[Pt(L³)Cl]**, respectivamente, esquema 2.10.



Esquema 2.10. Obtención de los complejos [Pt(L²)Cl] y [Pt(L³)Cl].

2.4. Caracterización por IR de los compuestos metálicos derivados de **1 – 3**

Los complejos [M(Lⁿ)Cl] (M = Ni; n = 2 y 3; M = Pd, Pt; n = 1 – 3) fueron analizados por IR con la finalidad de identificar cada una de las bandas de vibración representativas de los complejos obtenidos. En la tabla 2.3 se resumen las frecuencias de vibraciones de tensión (ν) características para los complejos [M(Lⁿ)Cl] (M = Ni, n = 2 y 3; M = Pd, Pt, n = 1 – 3) y del complejo [Pd(L¹)Cl₂].

Tabla 2.3. Datos de IR (ν en cm⁻¹, en KBr) para los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) del tipo [M(Lⁿ)Cl] y del complejo [Pd(L¹)Cl₂]

Compuesto	C=N	C=C
[Ni(L ²)Cl]	1594, 1577	1588, 1471
[Ni(L ³)Cl]	1609, 1595	1582, 1473
[Pd(L ¹)Cl ₂]	1600	1580, 1471
[Pd(L ¹)Cl]	1594, 1534	1580, 1461
[Pd(L ²)Cl]	1592, 1575	1592, 1469
[Pd(L ³)Cl]	1601, 1570	1583, 1475
[Pt(L ¹)Cl]	1595, 1520	1582, 1459
[Pt(L ²)Cl]	1596, 1577	1596, 1471
[Pt(L ³)Cl]	1605, 1568	1580, 1473

Del estudio comparativo de los espectros de IR de los hidrobentotiazoles **1 – 3** y los complejos del tipo [M(Lⁿ)Cl] (M = Ni, n = 2 y 3; M = Pd, Pt, n = 1 – 3), se estableció la ausencia de la banda de vibración de tensión del grupo NH para los complejos metálicos obtenidos, que en los compuestos **1 – 3** se observó en el intervalo de 3340 – 3287 cm⁻¹. Asimismo, mientras que en los compuestos **1 – 3**, la ν del enlace C=N del sustituyente piridilo fue observado en el intervalo de 1571 – 1570 cm⁻¹, en los complejos metálicos del tipo [M(Lⁿ)Cl], tabla 2.3, se identificaron dos bandas para el enlace C=N; la primera en el intervalo de 1609-1592 cm⁻¹ asignada al grupo imino coordinado al ion metálico en el anillo quelato de cinco miembros y, una segunda banda en el intervalo de 1595-1520 cm⁻¹ para el grupo piridilo sin coordinar. Lo anterior es acorde a la obtención de complejos metálicos en donde los compuestos **1 – 3** han presentado la apertura de su anillo y la desprotonación del grupo NH,

contribuyendo a que la base de Schiff aniónica del tipo $[L^n]^-$ se coordine al ion metálico en un modo *N,N,S*-tridentado. Para el complejo $[Pd(\mathbf{1})Cl_2]$ en donde se propone la obtención de un anillo quelato de seis miembros debido a que **1** actúa como un ligante *N,N*-bidentado, se observó una banda de vibración C=N hacia números de ondas mayores en 1600 cm^{-1} atribuida a la coordinación con Pd(II).

2.5. Resonancia Magnética Nuclear de los complejos del tipo $[M(L^n)Cl]$ (M= Pd, Pt; $n = 1 - 3$)

Los complejos $[Ni(L^2)Cl]$ y $[Ni(L^3)Cl]$ fueron disueltos en $CDCl_3$ y analizados por 1H . El espectro de ambos complejos mostró la obtención de señales ensanchadas en la región aromática, por lo que se propuso la formación de complejos paramagnéticos en donde la geometría puede ser tetraédrica u octaédrica o como una mezcla de ambos. Los complejos $[M(L^n)Cl]$ (M = Pd, Pt; $n = 1 - 3$) fueron caracterizados en solución de DMSO- d_6 por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y por experimentos de correlación homo- y heteronuclear COSY, NOESY y HSQC.

2.5.1. RMN de 1H y de $^{13}C\{^1H\}$ de $[Pd(\mathbf{1})Cl_2]$

En el espectro de 1H del complejo $[Pd(\mathbf{1})Cl_2]$ se observó una señal simple en 8.82 ppm que fue asignada al protón del NH hidrobenzotiazólico. En este complejo la coordinación de ambos grupos piridilo al ion Pd(II) es acorde a la observación de los protones de los anillos de piridina (H-2, H-3, H-4 y H-5) como señales magnéticamente equivalentes, así como a la observación del protón H5 hacia frecuencias mayores en 9.00 ppm y con una $^3J_{H5-H4}$ de 5.69 Hz, característica de complejos previamente reportados en donde la coordinación es *N,N*-bidentada.^{58, 59} Con respecto a los protones aromáticos del anillo hidrobenzotiazólico, éstos se observaron hacia frecuencias menores como señales ddd en 8.00 y en 7.60 ppm para H10 y H11, respectivamente; mientras que H12 y H9 fueron observados como señales dobles en 7.17 y 7.02 ppm, respectivamente. En la figura 2.7 se muestra el espectro de 1H de **1** comparado con el complejo $[Pd(\mathbf{1})Cl_2]$.

En el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ de $[Pd(\mathbf{1})Cl_2]$ se observó al igual que el de 1H , a ambos anillos de piridina como equivalentes magnéticamente. El carbono más protegido por efecto de la *N*-coordinación fue C1 y presentó un $\Delta\delta$ de 8.50 ppm con respecto a **1**. Los carbonos de los anillos de piridina C5-C2 se

⁵⁸ J. R. Pioquinto-Mendoza, D. Martínez-Otero, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, V. Salazar-Pereda, G. Sánchez-Cabrera, F. J. Zuno-Cruz. *Polyhedron* (2013), **50**, 289-296.

⁵⁹ J. R. Pioquinto-Mendoza, D. G. Olvera-Mendoza, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, R. Moreno-Esparza, M. Flores-Álamo. *Coord. Chem.* (2013), **66**, 2477-2488.

observaron hacia frecuencias mayores presentando $\Delta\delta$ de 7.80 a 1.70 ppm, siendo el carbono más desprotegido C5 ($\Delta\delta = 7.80$ ppm), figura 2.8.

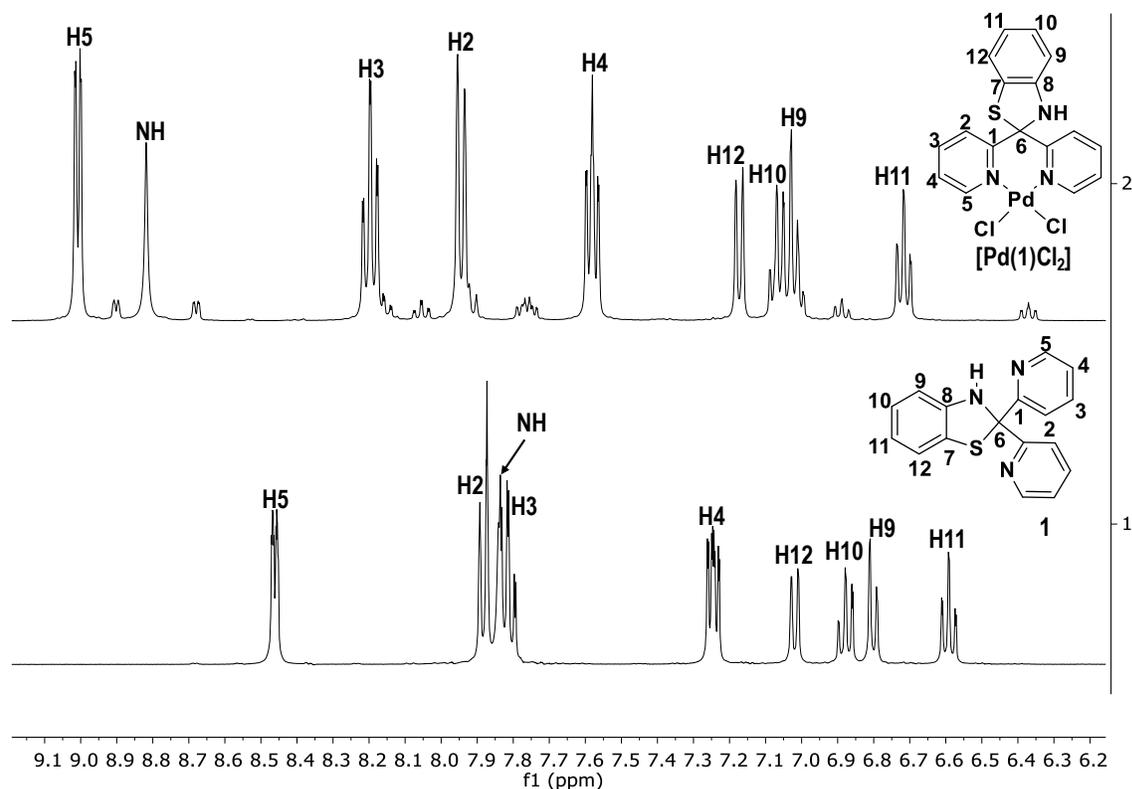


Figura 2.7. Espectro de ¹H (δ en ppm) de **1** y del complejo [Pd(**1**)Cl₂] en DMSO-d₆, a t.a.

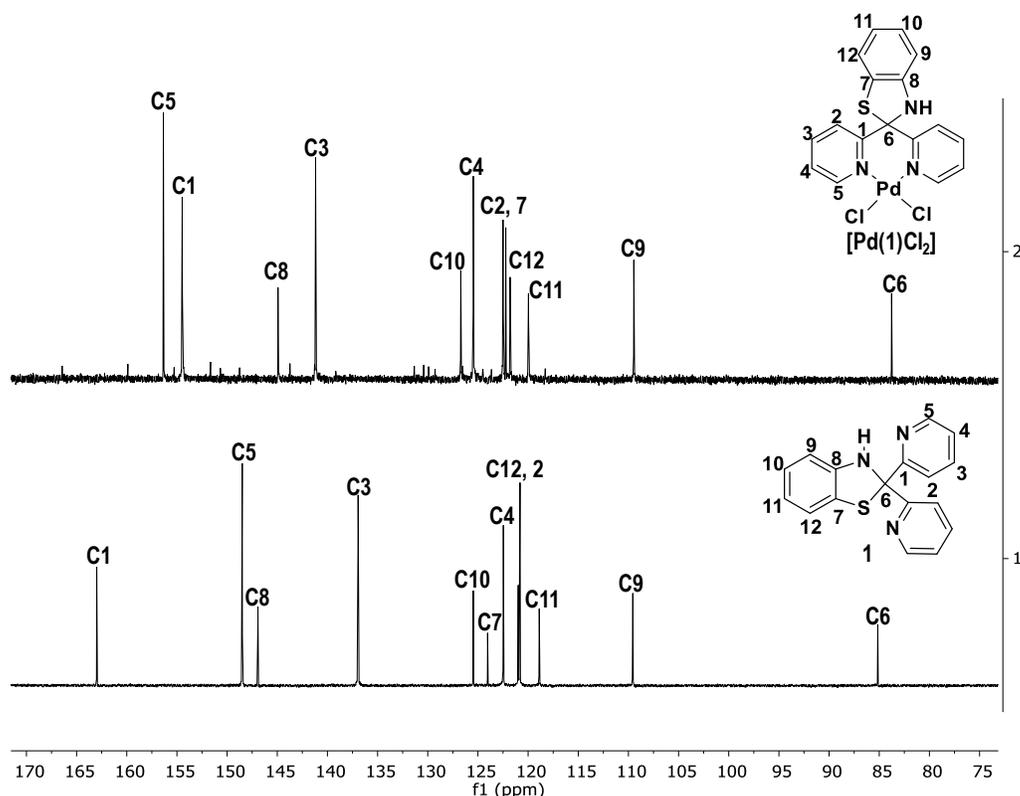


Figura 2.8. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) de **1** y del complejo $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$ en DMSO- d_6 , t.a.

2.5.2. Resonancia Magnética Nuclear ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{M}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; n = 1 - 3$)

En los espectros de RMN de ^1H de los complejos $[\text{M}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; n = 1 - 3$) no se observó el protón del grupo NH que en **1 – 3** fue identificado en el intervalo de 7.84 a 7.12 ppm. En estos complejos el protón aromático más desplazado hacia frecuencias mayores fue H5 del anillo de piridina, el que se observó en el intervalo de desplazamiento químico (δ) de 8.91 – 8.55 ppm, como una señal doble en los complejos $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$, $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ y $[\text{Pt}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ o como doble de dobles para $[\text{Pd}(\text{L}^3)\text{Cl}]$ y $[\text{Pt}(\text{L}^3)\text{Cl}]$. El desplazamiento de H5 hacia frecuencias mayores con respecto al anillo de piridina libre en **1 – 3** se interpretó como la coordinación de los iones de Pd(II) y Pt(II) por el átomo de nitrógeno piridínico. Asimismo, para los complejos $[\text{M}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; n = 1$ y 2) el protón H9 se observó hacia frecuencias menores como una señal doble en el intervalo de 5.95 – 5.54 ppm; su δ es atribuido a que H9 se encuentra dentro del cono de protección del anillo de piridina ($n = 1$), o del anillo del grupo fenilo ($n = 2$). En los complejos $[\text{M}(\text{L}^3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), en donde R = H, el protón H9 fue observado hacia frecuencias mayores en 7.55 y 7.51 ppm, respectivamente; mientras que el protón H6 se observó como el protón más desprotegido en 9.00 ppm ($\text{M} = \text{Pd}$) y en 9.20 ppm ($\text{M} =$

Pt) si se compara con **3** ($\delta = 6.40$ ppm). En la figura 2.9 se muestra como ejemplo a los espectros de ^1H de **1** y del complejo $[\text{Pd}(\text{L}')\text{Cl}]$, mientras que en la figura 2.10 se muestra al espectro de correlación heteronuclear HSQC del complejo $[\text{Pt}(\text{L}')\text{Cl}]$.

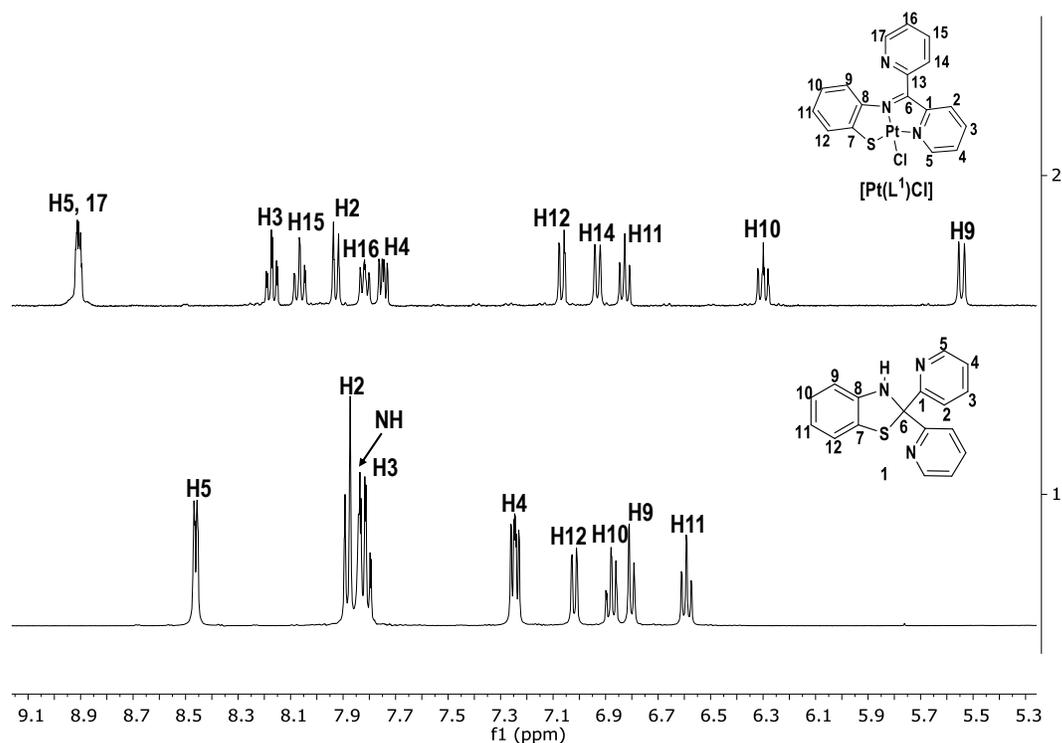


Figura 2.9. Comparación de espectros de ^1H (δ en ppm) en DMSO-d_6 de **1** y del complejo $[\text{Pt}(\text{L}')\text{Cl}]$ a t.a

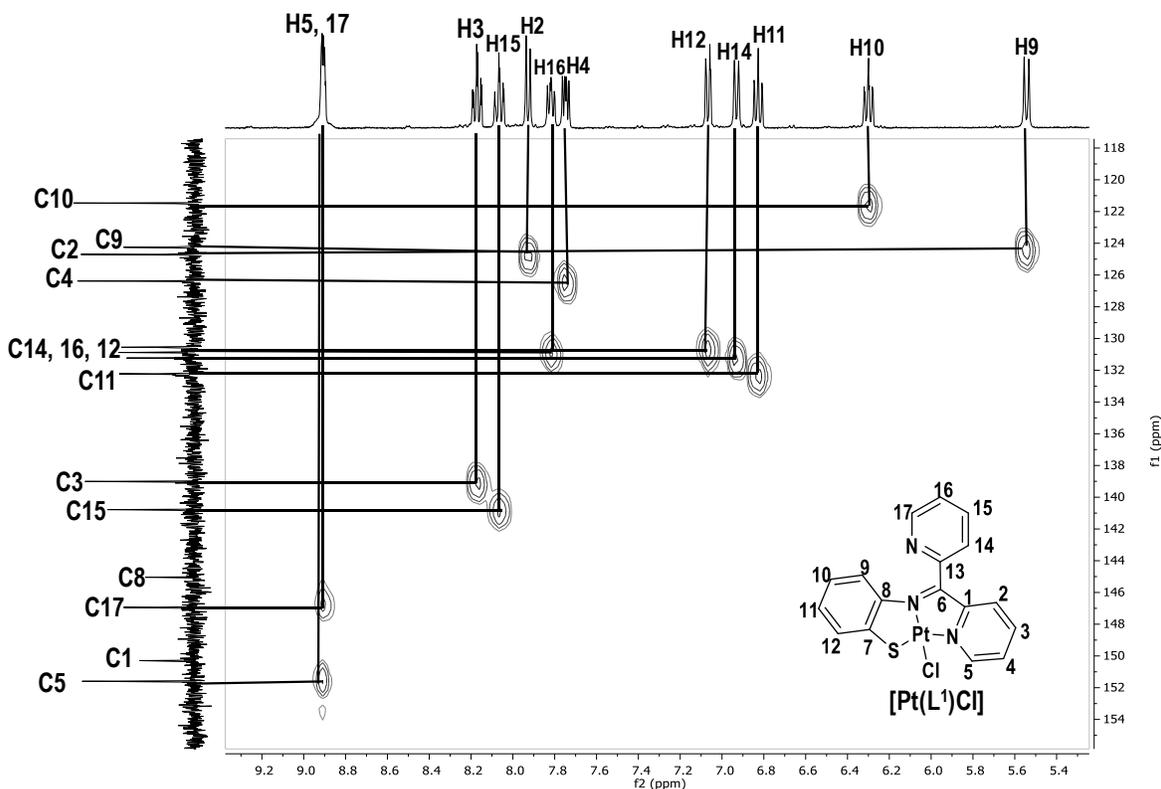


Figura 2.10. Espectro HSQC (δ en ppm) en DMSO-d6 para $[\text{Pt}(\text{L}^1)\text{Cl}]$ a t.a.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{M}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}; n = 1 - 3$) fue observado un carbono imínico etiquetado como C6 en el intervalo de 171.1 – 158.9 ppm. La observación de este carbono es acorde con la desaparición del protón NH que se encuentra en la estructura de los compuestos 1 – 3 y por ende, con la obtención de las correspondientes bases de Schiff desprotonadas (L^n) - coordinadas a los iones de Pd(II) y Pt(II). En estos complejos la coordinación metálica de las bases L^n origina que el carbono *ipso* al átomo de azufre C7 se desproteja significativamente y se encuentre en el intervalo de 156.5 a 152.2 ppm. Asimismo, el carbono *ipso* al nitrógeno imínico etiquetado como C8 se observa hacia frecuencias bajas con respecto a C7 con un intervalo de $\Delta\delta$ de 11.9 a 8.4 ppm. En la figura 2.11, se muestran los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 3 y de $[\text{Pt}(\text{L}^3)\text{Cl}]$ para su comparación; mientras que en la figura 2.12 se observa al espectro de correlación homonuclear $^1\text{H}-^1\text{H}$ (COSY) del complejo $[\text{Pt}(\text{L}^3)\text{Cl}]$.

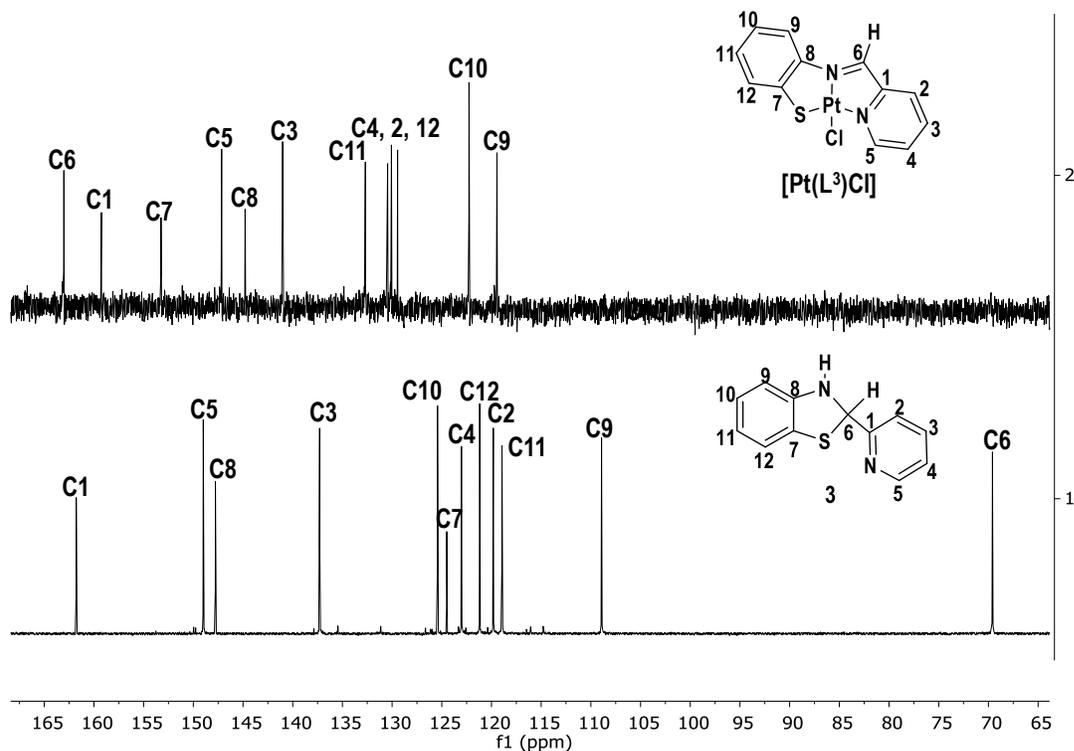


Figura 2.11. Comparación de espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) de **3** con $[\text{Pt}(\text{L}^3)\text{Cl}]$, en DMSO- d_6 a t.a.

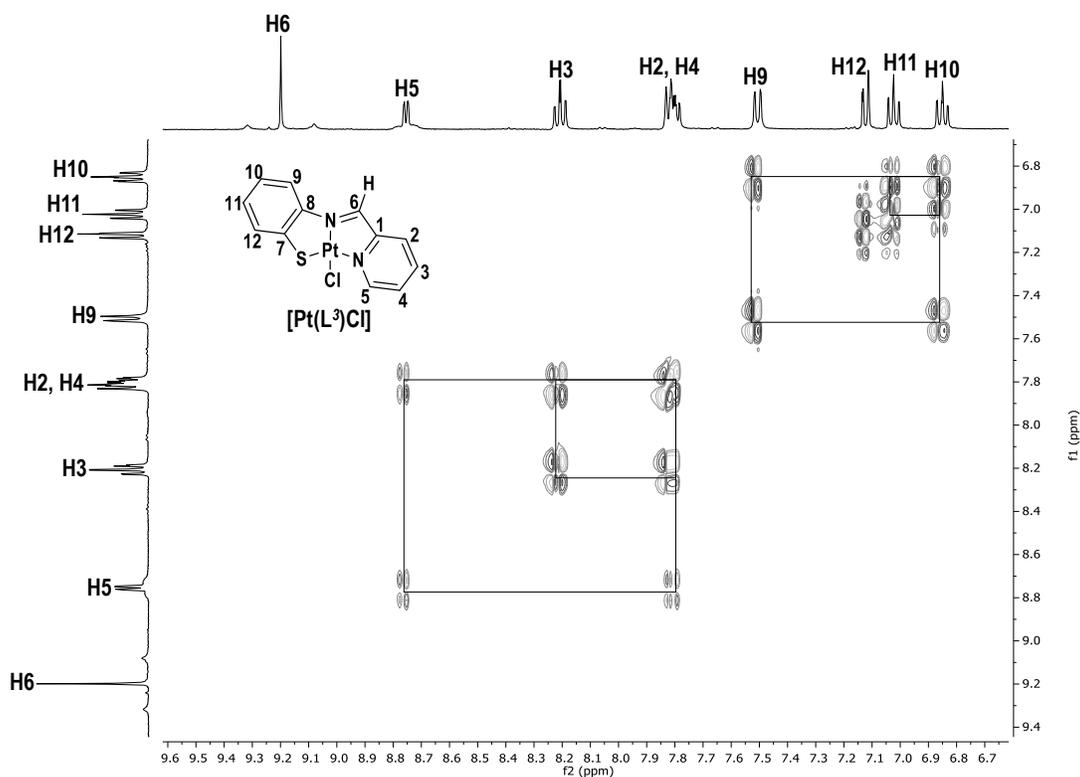


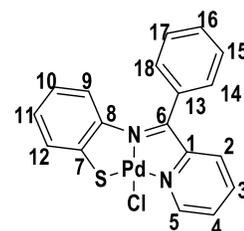
Figura 2.12. Espectro COSY (δ en ppm) en DMSO- d_6 , para $[\text{Pt}(\text{L}^3)\text{Cl}]$ a t.a.

Tabla 2.4. Datos de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos $[\text{Pd}(\text{L}^n)\text{Cl}_2]$, $[\text{M}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($n = 1, 2, 3$; $\text{M} = \text{Pd}$, Pt) y para $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Cl}]$

δ (ppm)		Numeración
^1H	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
$[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$		
9.00 (dd, 1H, H5, $^3J = 5.69$, $^4J = 1.20$ Hz)	156.3 (C5)	
8.82 (s, 1H, NH)	154.5 (C1)	
8.19 (ddd, 2H, H3, $^3J = 8.20$, $J = 7.40$, $^4J = 1.20$ Hz)	144.9 (C8)	
7.94 (d, 2H, H2, $^3J = 7.60$ Hz)	141.4 (C3)	
7.58 (ddd, 2H, H4, $^3J = 6.80$, $J = 6.60$, $^4J = 1.20$ Hz)	126.7 (C10)	
7.17 (d, 1H, H12, $^3J = 7.60$ Hz)	125.5 (C4)	
7.06 (ddd, 1H, H10, $^3J = 8.00$, $^3J = 7.20$, $^4J = 1.20$ Hz)	122.5 (C2)	
7.02 (d, 1H, H9, $^3J = 8.00$ Hz)	122.2 (C7)	
6.72 (ddd, 1H, H11, $^3J = 7.60$, $^3J = 7.20$, $^4J = 1.20$ Hz)	121.8 (C12)	
	119.9 (C11)	
	109.5 (C9)	
	83.8 (C6)	
$[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$		
8.89 (d, 1H, H5, $^3J = 4.80$ Hz)	165.9 (C6)	
8.70 (d, 1H, H17, $^3J = 5.20$ Hz)	159.6 (C13)	
8.14 (ddd, 1H, H3, $^3J = 8.00$, $^3J = 7.60$, $^4J = 1.60$ Hz)	155.4 (C8)	
8.06 (ddd, 1H, H15, $^3J = 7.80$, $^3J = 7.60$, $^4J = 1.60$ Hz)	151.3 (C5)	
7.89 (d, 1H, H2, $^3J = 8.00$ Hz)	150.5 (C1)	
7.76 (m, 2H, H4, H16)	148.5 (C17)	
7.07 (d, 1H, H14, $^3J = 7.60$ Hz)	143.5 (C7)	
7.02 (d, 1H, H12, $^3J = 7.60$ Hz)	140.9 (C15)	
6.89 (ddd, 1H, H11, $^3J = 7.60$, $^3J = 7.20$, $^4J = 1.20$ Hz)	138.7 (C3)	
6.38 (ddd, 1H, H10, $^3J = 8.00$, $^3J = 7.60$, $^4J = 1.20$ Hz)	130.9 (C10)	
5.63 (d, 1H, H9, $^3J = 8.80$ Hz)	130.0 (C9)	
	129.5 (C14)	
	128.8 (C16)	
	126.1 (C4)	
	124.2 (C2)	
	123.3 (C12)	
	121.8 (C11)	
$[\text{Pt}(\text{L}^1)\text{Cl}]$		
8.91 (m, 2H, H5, H17)	171.0 (C6)	
8.17 (ddd, 1H, H3, $^3J = 7.60$, $^3J = 5.20$, $^4J = 1.60$ Hz)	160.9 (C13)	
8.07 (ddd, 1H, H15, $^3J = 8.00$, $^3J = 7.80$, $^4J = 1.60$ Hz)	156.5 (C7)	
7.93 (dd, 1H, H2, $^3J = 7.60$, $^4J = 1.20$ Hz)	151.6 (C5)	
7.82 (ddd, 1H, H16, $^3J = 7.80$, $^3J = 5.20$, $^4J = 1.20$ Hz)	150.2 (C1)	
7.75 (ddd, 1H, H4, $^3J = 6.60$, $^3J = 5.20$, $^4J = 1.20$ Hz)	146.8 (C17)	
7.07 (dd, 1H, H12, $^3J = 8.00$, $^3J = 1.20$ Hz)	145.1 (C8)	
6.93 (d, 1H, H14, $^3J = 8.00$ Hz)	140.8 (C15)	
6.82 (ddd, 1H, H11, $^3J = 8.00$, $^3J = 7.20$, $^4J = 1.20$ Hz)	138.9 (C3)	
6.30 (ddd, 1H, H10, $^3J = 8.80$, $^3J = 7.20$, $^3J = 1.20$ Hz)	132.2 (C11)	
5.54 (d, 1H, H9, $^3J = 8.80$ Hz)	131.2 (C14)	
	130.9 (C16)	
	130.6 (C12)	
	126.4 (C4)	
	124.7 (C2)	

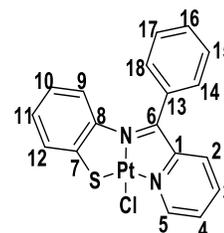
[Pd(L²)Cl]

	124.3 (C9)
	121.4 (C10)
8.69 (d, 1H, H5, ³ J = 5.17 Hz)	169.0 (C6)
8.07 (t, 1H, H3, ³ J = 7.89 Hz)	160.9 (C1)
7.76 (dd, 1H, H4, ³ J = 5.99, ³ J = 6.80 Hz)	155.0 (C7)
7.71 (m 3H, H15, H16, H17)	148.1 (C5)
7.65 (m, 2H, H14, H18)	144.4 (C8)
7.03 (d, 1H, H2, ³ J = 7.97 Hz)	141.0 (C3)
7.00 (d, 1H, H12, ³ J = 7.59 Hz)	133.2 (C13)
6.88 (t, 1H, H11, ³ J = 7.39 Hz),	131.3 (C16)
6.36 (t, 1H, H10, ³ J = 7.78 Hz)	130.8 (C11)
5.95 (d, 1H, H9, ³ J = 8.68 Hz)	130.5 (C15,17)
	130.2 (C12)
	129.8 (C2)
	128.8 (C4)
	127.6 (C14,18)
	124.1 (C9)
	121.7 (C10)



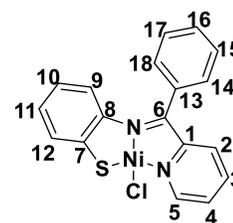
[Pt(L²)Cl]

8.91 (d, 1H, H5, ³ J = 5.40 Hz)	173.9 (C6)
8.06 (ddd, 1H, H3, ³ J = 7.60, ³ J = 7.20, ⁴ J = 1.60 Hz)	161.7 (C1)
7.77 (ddd, 1H, H4, ³ J = 7.20, ³ J = 5.40, ⁴ J = 1.20 Hz)	156.2 (C7)
7.71 (m, 3H, H15, H16, H17)	146.4 (C5)
7.64 (m, 2H, H14, H18)	145.6 (C8)
7.04 (d, 1H, H12, ³ J = 9.20 Hz)	140.6 (C3)
6.87 (d, 1H, H2, ³ J = 7.60 Hz)	132.6 (C13)
6.80 (ddd, 1H, H11, ³ J = 9.20, ³ J = 7.60, ⁴ J = 1.20 Hz)	131.7 (C11)
6.26 (ddd, 1H, H10, ³ J = 8.80, ³ J = 7.60, ⁴ J = 1.60 Hz)	131.3 (C2)
5.94 (d, 1H, H9, ³ J = 8.80 Hz)	131.2 (C12)
	130.5 (C4, 16)
	130.4 (C15, 17)
	127.8 (C14, 18)
	124.7 (C9)
	121.2 (C10)



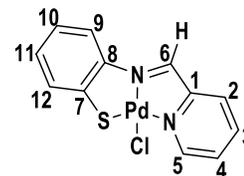
[Ni(L²)Cl]

8.86 (ancha, 1H, H5)
7.76 (ddd, 1H, H3, ³ J = 8.00, ³ J = 8.00 Hz)
7.63 (m, 2H, H14, H18)
7.43 (ancha, 1H, H4)
7.34 (ancha, 1H, H16)
7.25 (ancha 2H, H15, H17)
6.99 (ancha. 1H, H12)
6.92 (ancha, 1H, H2)
6.78 (dd, 1H, H11, ³ J = 8.00, ³ J = 8.00 Hz)
6.18 (ancha, 1H, H10)
5.89 (d, 1H H9, ³ J = 8.00 Hz)

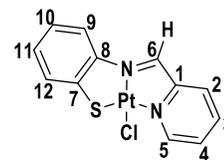


[Pd(L³)Cl]

9.00 (s, 1H, H6)	159.8 (C6)
8.55 (dd, 1H, H5, ³ J = 5.40, ⁴ J = 1.60 Hz)	158.3 (C1)
8.22 (ddd, 1H, H3, ³ J = 7.60, ³ J = 7.80, ⁴ J = 1.60 Hz)	152.2 (C7)
7.95 (d, 1H, H2, ³ J = 8.00 Hz)	148.6 (C5)
7.78 (ddd, 1H, H4, ³ J = 8.00, ³ J = 5.20, ⁴ J = 1.20 Hz)	143.8 (C8)
7.55 (d, 1H, H9, ³ J = 8.40 Hz)	141.2 (C3)
7.07 (m, 2H, H12, H11)	131.7 (C11)
6.93 (ddd, 1H, H10, ³ J = 7.60, ³ J = 7.40, ⁴ J = 1.60 Hz)	129.4 (C12)
	129.0 (C2)
	128.8 (C4)
	122.8 (C10)
	118.8 (C9)

**[Pt(L³)Cl]**

9.20 (s, 1H, H6, ³ J _{H-195Pt} = 46.77 Hz)	163.0 (C6)
8.75 (dd, 1H, H5, ³ J = 5.20, ⁴ J = 1.00 Hz)	159.3 (C1)
8.21 (ddd, 1H, H3, ³ J = 8.00, ³ J = 7.60, ⁴ J = 1.60 Hz)	153.3 (C7),
7.81 (m, 2H, H2, H4)	147.1 (C5)
7.51 (d, 1H, H9, ³ J = 7.60 Hz)	144.8 (C8)
7.12 (dd, 1H, H12, ³ J = 8.40, ⁴ J = 1.20 Hz)	141.0 (C3)
7.02 (ddd, 1H, H11, ³ J = 8.40, ³ J = 7.60, ⁴ J = 1.20 Hz)	132.8 (C11)
6.85 (ddd, 1H, H10, ³ J = 7.60, ³ J = 7.60, ⁴ J = 1.20 Hz)	130.4 (C4)
	130.1 (C2)
	129.4 (C12)
	122.3 (C10)
	119.5 (C9)

**2.6. Difracción de rayos X de monocristal**

Los complejos **[Ni(L²)Cl]**, **[Pd(L¹)Cl]**, **[Pt(L¹)Cl]·DMSO**, **[Pd(L²)Cl]** y **[Pd(L³)Cl]** fueron obtenidos como cristales de color café. **[Pd(L¹)Cl]** y **[Pt(L¹)Cl]·DMSO** se obtuvieron de soluciones saturadas de dimetilsulfóxido, mientras que los complejos **[Ni(L²)Cl]**, **[Pd(L²)Cl]** y **[Pd(L³)Cl]** fueron cristalizados de mezclas saturadas de acetonitrilo-tolueno (1:1). En las tablas 2.5 y 2.6 se resumen los datos cristalográficos de estos complejos, así como las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados.

Tabla 2.5. Datos cristalográficos y de refinamiento para los complejos $[M(L^n)Cl]$ ($n=1-3$; $M = Pd$) y $[Pt(L^1)Cl]$

Compuesto	$[Ni(L^2)Cl]$	$[Pd(L^1)Cl]$	$[Pd(L^2)Cl]$	$[Pd(L^3)Cl]$	$[Pt(L^1)Cl]$
Fórmula empírica	$C_{18}H_{13}N_2SClNi$	$C_{17}H_{12}N_3SClPd$	$C_{18}H_{13}N_2SClPd$	$C_{12}H_9N_2SClPd$	$C_{19}H_{18}N_3OS_2ClPt$
Peso de la fórmula	383.52	432.21	431.21	355.12	599.02
Temperatura / K	293(2)	293(2)	293 (2)	295	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /c
a / Å	12.1179(5)	10.3440(4)	12,1117 (9)	7.0585(5)	12.5796(2)
b / Å	7.1085(2)	10.9115(4)	7,1326 (3)	10.6230(7)	12.5796(2)
c / Å	18.8365(6)	14.9189(6)	19,2301 (11)	17.4739(14)	8.27730(10)
α °	90	90	90	85.169(6)	90
β °	104.617(3)	106.102(4)	104.946(7)	80.494(7)	99.607(2)
γ °	90	90	90	70.746(7)	90
Volumen / Å ³	1570.06(9)	1617.81(12)	1604.98 (17)	1219.34(17)	1979.80(5)
Z	4	4	4	4	4
ρ calc g / cm ³	1.623	1.774	1.785	1.934	2.010
μ / mm ⁻¹	4.571	1.442	12.058	15.694	16.592
F (000)	784.0	856.0	856.0	696.0	1152.0
Reflexiones recolectadas	16601	26953	16885	10218	9824
Reflexiones independientes	3197	3289	3261	4895	4156
Bondad de ajuste en F ²	1.024	1.060	1.023	1.161	1.051
Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$]	0.0331, 0.0773	0.0561, 0.1356	0.0413, 0.0999	0.0946, 0.2794	0.0303, 0.0772
Índices R finales [Todos los datos]	0.0475, 0.0847	0.0711, 0.1552	0.0670, 0.1170	0.1169, 0.2890	0.0333, 0.0807

Tabla 2.6. Ángulos (°) y distancias de enlace (Å) seleccionados para los complejos $[M(L^n)Cl]$ ($n = 1-3$; $M = Pd$), $[Pt(L^1)Cl]$ y $[Ni(L^2)Cl]$.

	$[Ni(L^2)Cl]$	$[Pd(L^1)Cl]$	$[Pd(L^2)Cl]$	$[Pd(L^3)Cl]$	$[Pt(L^1)Cl]$
C(1)–N(1)	1.358(3)	1.366(6)	1.360(6)	1.35(2)	1.375(5)
C(6)–N(2)	1.294(3)	1.422(6)	1.285(7)	1.24(2)	1.309(5)
N(2)–C(8)	1.429(3)	1.422(6)	1.433(7)	1.43(2)	1.426(5)
N(2)–M	1.8853(15)	2.015(4)	2.003(4)	2.012(13)	1.982(3)
N(1)–M	1.934(2)	2.050(4)	2.049(5)	2.082(14)	2.036(3)
M–Cl(1)	2.1706(6)	2.2974(14)	2.2946(13)	2.283(5)	2.3035(11)
M–S(1)	2.1517(7)	2.2303(16)	2.2375(19)	2.255(5)	2.2545(11)

N(1)–M–N(2)	83.92(7)	81.72(16)	81.22(17)	80.6(6)	81.25(13)
Cl–M–S(1)	90.31(3)	93.32(6)	93.74(7)	94.44(19)	93.74(4)
N(2)–M–Cl(1)	178.55(6)	177.36(10)	177.91(14)	177.4(4)	177.99(10)
N(1)–M–S(1)	172.91(5)	168.57(13)	169.36(12)	168.2(5)	168.88(9)
C(6)–N(2)–C(8)	126.33(17)	129.5(4)	128.3(4)	127.7(16)	127.6(3)

2.6.1. Estructura molecular de los complejos $[M(L^n)Cl]$ ($M = Ni, Pt, n = 2$; $M = Pd, n = 1 - 3$)

Del análisis de los datos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal, se determinó en $[Ni(L^2)Cl]$, $[Pd(L^1)Cl]$, $[Pt(L^1)Cl] \cdot DMSO$, $[Pd(L^2)Cl]$ y $[Pd(L^3)Cl]$ la formación de dos anillos quelato de cinco miembros, en donde las correspondientes bases de Schiff aniónicas derivada de **1 – 3** se coordinaron en un modo *N,N,S*-tridentado, mostrando una geometría cuadrada distorsionada alrededor del átomo metálico (figura 2.13) y con interacciones débiles $M \cdots M$, figuras 2.14-2.18.

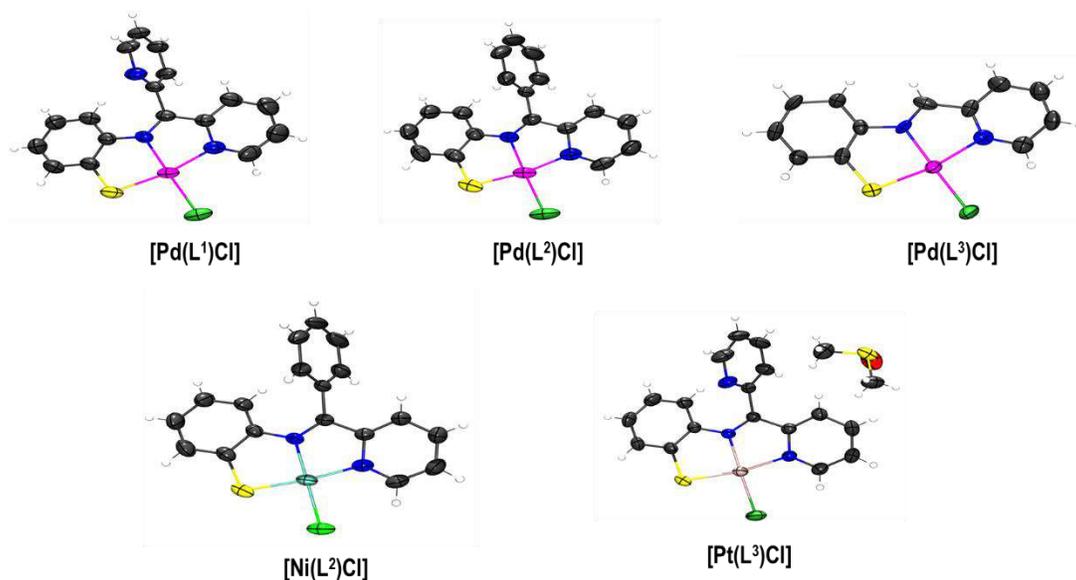


Figura 2.13. Estructuras moleculares de $[Ni(L^2)Cl]$, $[Pd(L^1)Cl]$, $[Pt(L^1)Cl] \cdot DMSO$, $[Pd(L^2)Cl]$ y $[Pd(L^3)Cl]$.

2.6.1.1. Estructura cristalina de $[Ni(L^2)Cl]$

A lo largo del eje *b* de la red cristalina de $[Ni(L^2)Cl]$ se observaron dos arreglos centrosimétricos, para el primer caso se observó una interacción del tipo $CH \cdots \pi$ [$CH5 \cdots \pi$: C7–C12 (Cg1) $d_{(H5 \cdots Cg1)} = 3.044 \text{ \AA}$, $\angle_{(interplanar)} = 20.62^\circ$] la cual es formada por la densidad electrónica del anillo bencénico del fragmento hidrobentotiazol y la densidad electrónica del grupo CH5 del anillo de piridina perteneciente a otra molécula del complejo metálico, esta interacción se encontró en una distancia de 3.044 \AA . Se observó además, una interacción débil del tipo $Ni \cdots S$ [$Ni1 \cdots S1$ $d_{(Ni1 \cdots S1)} = 3.353 \text{ \AA}$]

que es ligeramente mayor a la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{vw}(\text{Ni}, \text{S}) = 3.43$]. Una interacción débil del tipo $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ con una distancia de $3.6340(8)$ Å fue observada, figura 2.14.

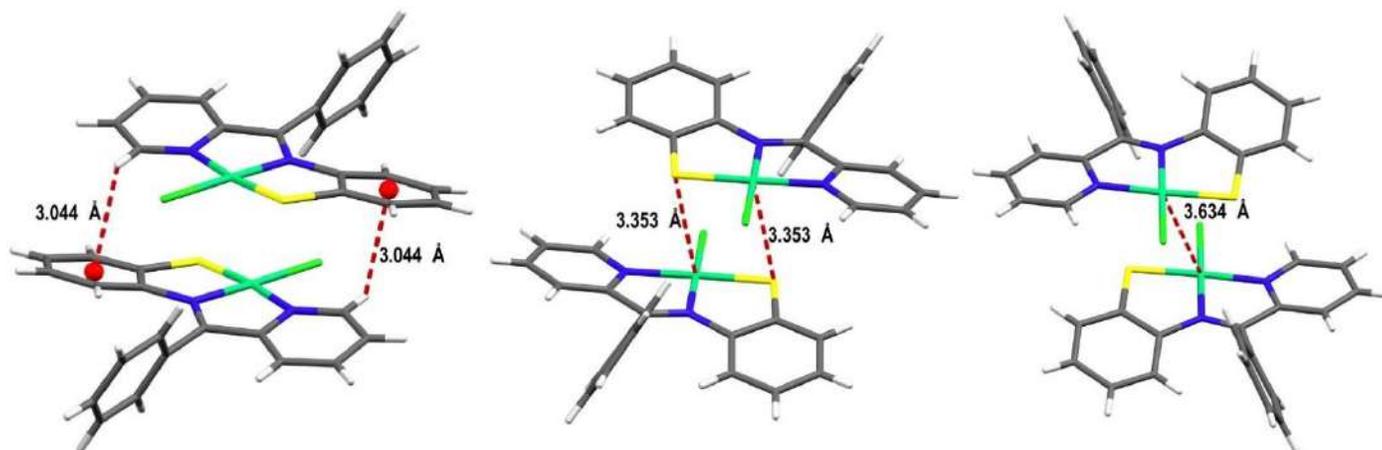


Figura 2.14. Interacciones intermoleculares $\text{CH}_5\cdots\pi$, $\text{Ni}\cdots\text{S}$ y $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ en el complejo $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ a lo largo del eje b .

2.6.1.2. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$

Dentro de la red cristalina del complejo $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$ se observó un arreglo centrosimétrico a lo largo del eje a en el cual se observaron interacciones $\text{C}\cdots\text{Cl}$ con una distancia de 3.351 Å, la cual es menor a la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{vdw}(\text{C}, \text{Cl}) = 3.45$ Å]. En este arreglo se observó además, una interacción débil del tipo $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ con una distancia de $3.5969(7)$ Å,⁶⁰ figura 2.15.

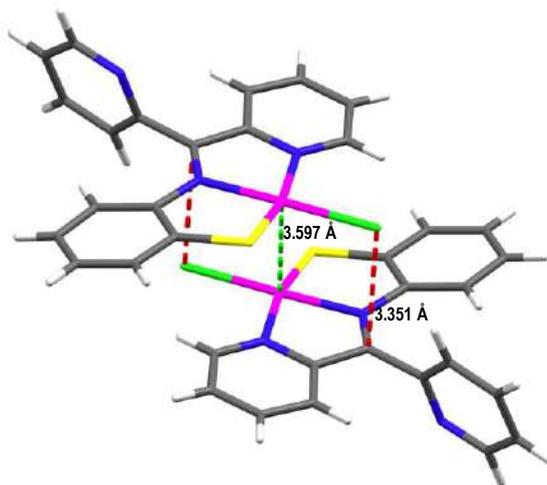


Figura 2.15. Interacciones intermoleculares $\text{C}\cdots\text{Cl}$ y $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ en $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$.

⁶⁰ S. Gonzalez-Montiel, D. Martinez-Otero, N Andrade-Lopez, J. G. Alvarado-Rodriguez, M. Carmona-Pichardo, J. Cruz-Borbolla, T. Pandiyan, L. W. Pineda. *Polyhedron*, (2015), **87**, 181-193

2.6.1.3. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]$

En la unidad asimétrica del complejo $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ se observaron a lo largo del eje *b* interacciones intermoleculares del tipo $\text{CH}\cdots\pi$ ($\text{CH5}\cdots\pi$: C7–C12 (Cg1) $d(\text{H5}\cdots\text{Cg1}) = 3.102 \text{ \AA}$, $\angle(\text{interplanar}) = 18.30^\circ$), en la que participa la densidad electrónica del anillo de benceno del grupo hidrobenzotiazólico con el H5 del anillo de piridina perteneciente a otra molécula del complejo. Por otra parte, se observó una interacción débil Pd \cdots Pd con una distancia de $3.6232(8) \text{ \AA}$, figura 2.16.

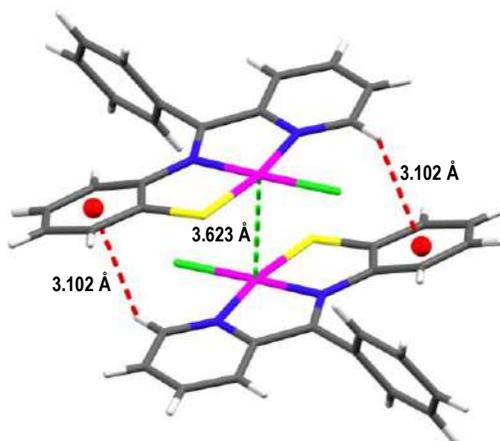


Figura 2.16. Interacciones intermoleculares a lo largo del eje *b* del sistema cristalino del complejo $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]$

2.6.1.4. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{L}^3)\text{Cl}]$

En la celda unitaria del complejo $[\text{Pd}(\text{L}^3)\text{Cl}]$ se observó la presencia de dos moléculas. Entre los ejes *b* y *c* del sistema cristalino en un arreglo centrosimétrico se identificaron interacciones $\text{C}\cdots\text{S}$ con una distancia de 3.046 \AA , las cuales son menores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}, \text{S}) = 3.50 \text{ \AA}$]. Asimismo, fueron observadas interacciones $\pi\cdots\pi$ con distancias de 3.704 \AA descrita por ($\pi\cdots\pi$: C7–C12 (Cg1) y (Cg2) C1–C5 $d(\pi\cdots\pi) = 3.704 \text{ \AA}$), figura 2.17.

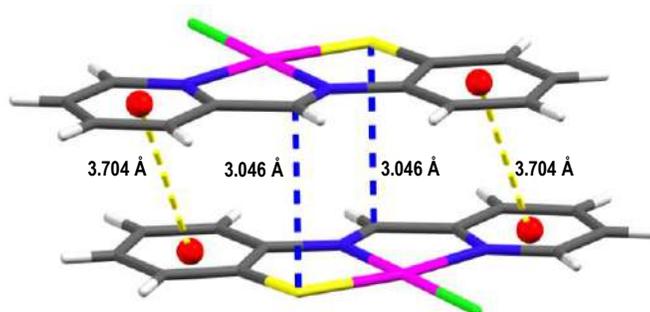


Figura 2.17. Interacciones intermoleculares en el complejo $[\text{Pd}(\text{L}^3)\text{Cl}]$

2.6.1.5. Estructura cristalina de [Pt(L¹)Cl]·DMSO

Para el complejo [Pt(L¹)Cl]·DMSO se observó un arreglo centrosimétrico con interacciones débiles del tipo CH... π descritas por (CH5... π : C7–C12 (Cg1) $d(\text{H5}\cdots\text{Cg1}) = 3.048 \text{ \AA}$, $\angle(\text{interplanar}) = 18.56^\circ$). Fueron observadas además, asociaciones diméricas Pt–Pt con una distancia de $3.6218(3) \text{ \AA}$, figura 2.18.

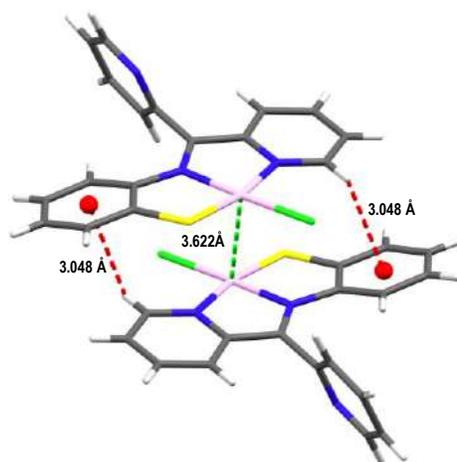


Figura 2.18. Interacciones intermoleculares presentes en el complejo [Pt(L¹)Cl]·DMSO

Tabla 2.7. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) experimentales^[a] y calculados^[b] para los complejos **[Pd(Lⁿ)Cl]** (*n* = 1 – 3)

	[Pd(L¹)Cl]		[Pd(L²)Cl]		[Pd(L³)Cl]	
	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
C(1)–N(1)	1.366(6)	1.367	1.366(6)	1.366	1.35(2)	1.369
C(6)–N(2)	1.422(6)	1.328	1.422(6)	1.328	1.24(2)	1.316
N(2)–C(8)	1.422(6)	1.403	1.422(6)	1.409	1.43(2)	1.398
N(2)–M	2.015(4)	1.999	2.015(4)	2.017	2.012(13)	1.994
N(1)–M	2.050(4)	2.078	2.050(4)	2.071	2.082(14)	2.099
M–Cl(1)	2.2974(14)	2.290	2.2974(14)	2.290	2.283(5)	2.286
M–S(1)	2.2303(16)	2.694	2.2303(16)	2.259	2.255(5)	2.272
N(1)–M–N(2)	81.72(16)	80.68	81.72(16)	81.42	80.6(6)	80.82
Cl(1)–M–S(1)	93.32(6)	94.25	93.32(6)	93.60	94.44(19)	95.03
N(2)–M–Cl(1)	177.36(10)	175.72	177.36(10)	177.73	177.4(4)	177.72
N(1)–M–S(1)	168.57(13)	168.51	168.57(13)	169.76	168.2(5)	168.06
C(6)–N(2)–C(8)	129.5(4)	127.52	129.5(4)	128.75	127.7(16)	118.14

^[a] Datos experimentales obtenidos por difracción de rayos X de monocristal.

^[b] Datos calculados por DFT.

2.7. Estudio teórico para la formación de los complejos $[\text{Pd}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($n = 1 - 3$)

Las coordenadas atómicas de los complejos $[\text{Pd}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($n = 1 - 3$) fueron obtenidas de sus datos de rayos X. Con el propósito de confirmar que las distancias y ángulos de enlaces calculados para estos complejos fueran similares a los datos experimentales obtenidos por difracción de rayos X de monocristal, se llevó a cabo una comparación de ambos, ver tabla 2.7. En esta tabla se observa que la mayoría de los ángulos de enlace y distancias calculadas son similares a las obtenidas experimentales.⁶¹

Posteriormente, para establecer si las reacciones de apertura del anillo hidrobenzotiazólico en los compuestos **1 – 3** en presencia de metales del grupo 10 como Pd(II) procede o no a través de complejos monocoordinados o *N,N*-bidentados, se determinaron los perfiles energéticos que se muestran en la figura 2.19. Para la formación del complejo $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$ se proponen ambos mecanismos A y B, figura 2.19. Los mecanismos A (mostrados en azul) son comunes a los tres complejos $[\text{Pd}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($n = 1 - 3$) y sólo difieren en sus energías relativas debido a los diferentes grupos R. Por otra parte, el mecanismo B (mostrado en verde) es exclusivo del compuesto $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$. El mecanismo B procede a través de la formación del complejo *N,N*-bidentado $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$ y se combina con el mecanismo A justo antes del paso final. Cabe destacar que este intermediario es muy estable (10.2 kcal/mol más estable que los reactivos), mostrando una barrera de activación hacia **1** ($[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2] \rightarrow \mathbf{1}$) de 31.9 kcal/mol y hacia la formación del complejo tridentado ($[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2] \rightarrow [\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$) de 23.0 kcal/mol. Por lo tanto, de estos datos se establece que una vez que se ha formado $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$, la reversibilidad de la reacción es poco probable debido a la alta barrera de activación obtenida, mientras que la transformación de $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$ hacia $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$ continuará fácilmente a temperatura ambiente.

Por otro lado, las barreras de activación a 0°C de los mecanismos A y B son de 22.8 y 21.7 kcal/mol, respectivamente, lo que indica que el mecanismo B será preferido a esta temperatura. Este resultado concuerda con la obtención del complejo $[\text{Pd}(\mathbf{1})\text{Cl}_2]$ a 0°C y su observación en solución por RMN como un complejo que se transforma en solución y en estado sólido a temperatura ambiente hacia $[\text{Pd}(\text{L}^1)\text{Cl}]$. Por último, la magnitud de las constantes de equilibrio obtenidas para la conversión de $[\text{Pd}(\text{L}^n)\text{Cl}] \rightarrow n$ indican que una vez formados los complejos tridentados, las reacciones son irreversibles.

⁶¹ I. N. Levin, Química Cuántica, *Comparación de métodos*. Prentice Hall. (2001), España, pág 666.

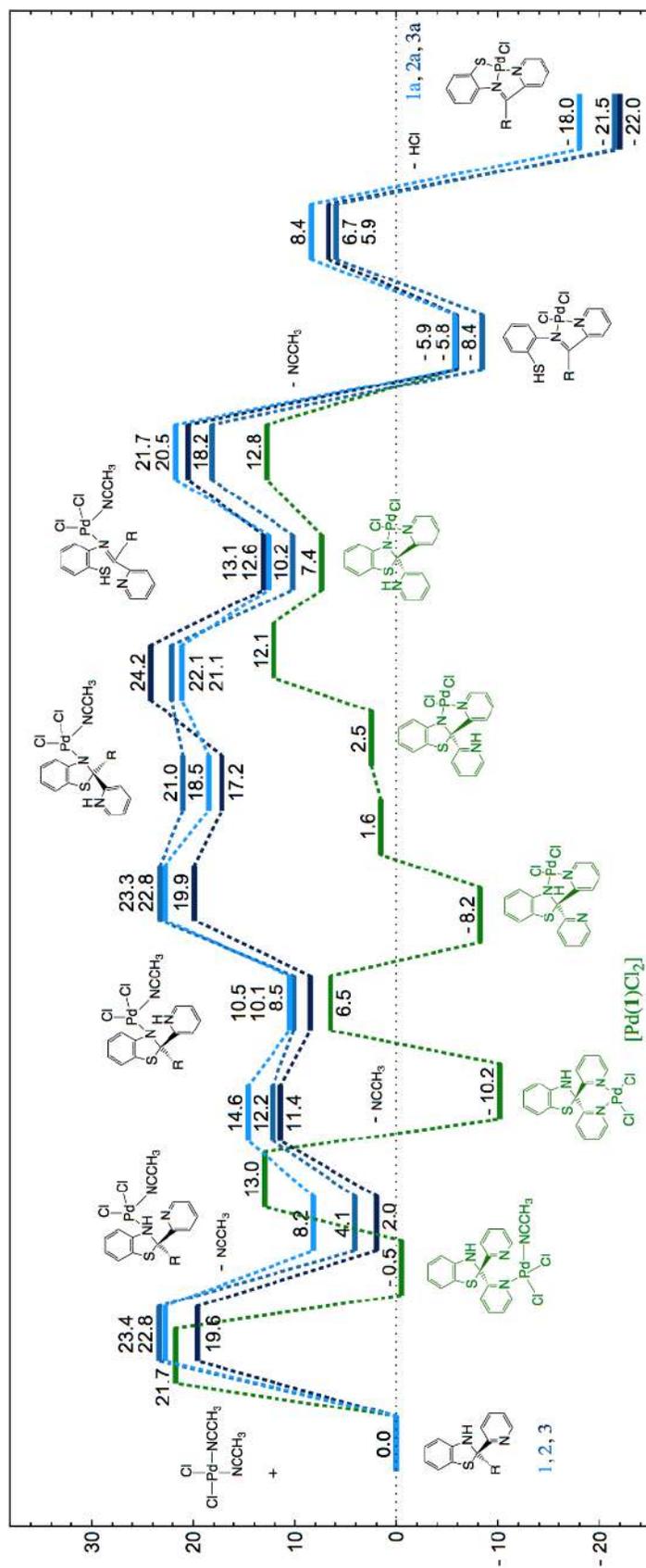


Figura 2.19. Perfil energético para la formación del complejo [Pd(L')Cl].

2.8. Conclusiones

Los compuestos **1 – 3** se coordinaron a metales del grupo 10 en su forma tautomérica abierta (base de Schiff) como ligantes aniónicos $[L^n]^-$ en un modo *N,N,S*-tridentado, formando complejos que contienen en su estructura dos anillos quelato de cinco miembros y en donde la geometría local alrededor del átomo metálico es cuadrada distorsionada. Asimismo, el compuesto **1** a temperatura ambiente se comportó como un ligante *N,N*-bidentado en el complejo $[Pd(\mathbf{1})Cl_2]$.

Las bases de Schiff aniónicas derivadas de **1 – 3** mostraron una diferencia significativa en reactividad hacia metales del grupo 10, que se atribuye a la naturaleza del sustituyente R contenido en el átomo de carbono C6. Lo anterior se propone de la observación de que la base $[L^1]^-$ formada *in situ* en presencia de Ni(II) y Pd(II) a temperatura ambiente, da lugar a la obtención de mezcla de complejos (bi- y tricoordinados), mientras que a temperaturas elevadas forma solamente complejos tricoordinados del tipo $[M(L^1)Cl]$, M = Ni, Pd y Pt. Asimismo, las bases $[L^n]^-$ ($n = 2$ y 3) solamente se formaron *in situ* formando complejos tricoordinados y a temperatura elevada.

En términos generales bajo las condiciones experimentales utilizadas, las bases $[L^n]^-$ ($n = 1 – 3$), fueron más reactivas hacia Pd(II) con respecto a Pt(II). Lo anterior se atribuye a la mayor dureza de estas bases, que permite que la interacción Pd-N sea más favorecida que la de Pt-N, originando que los complejos de Pd(II) se obtengan en mayor rendimiento comparados con los de Pt(II).

De los perfiles de energía obtenidos para explicar la apertura del anillo hidrobenzotiazólico en los compuestos **1 – 3** en presencia de Pd(II), se establece la influencia significativa del grupo variable R en el átomo de carbono C6. Cuando R = piridina, se propone que éstas reacciones proceden a través de un complejo *N,N*-bidentado que es de menor energía, mientras que cuando R = fenilo o H, la apertura del anillo puede ser explicada primero a través de la formación de complejos monocordinados que son de mayor energía; la diferencia energética de estos complejos intermedios puede ser relacionada con la mayor reactividad de **1** hacia Pd(II) comparada con la de **2** y **3** hacia el ion paladio.

2.9. Parte experimental

Los reactivos y materiales sensibles a la humedad fueron secados y utilizados por técnicas Schlenk. Los disolventes como acetonitrilo, dimetilsulfóxido y cloroformo fueron secados por métodos estándar y se destilaron antes de ser utilizados. Las sales de PdCl₂ y PtCl₂ utilizadas son marca comercial Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional. Los complejos [M(MeCN)₂Cl₂] (M = Pd, Pt) fueron preparados de acuerdo a reportes previos.⁶² Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Perkin-Elmer Temp II y se reportan sin corrección. El análisis elemental fue determinado en un equipo Perkin-Elmer Series II CHNS/O 2400. Los espectros de infrarrojo de los compuestos sintetizados fueron determinados en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin-Elmer en el intervalo de 4000–400 cm⁻¹, usando pastillas de KBr y de CsCl. Los espectros de una y dos dimensiones de RMN fueron determinados en un espectrómetro Varian VNMRS 400 utilizando DMSO-d₆ como disolvente. Los espectros de ¹H a 399.78 MHz y sus desplazamientos químicos son reportados con respecto a la frecuencia interna de tetrametilsilano (TMS). Las estructuras cristalinas de los compuestos [Pd(L¹)Cl] (Mo-K α radiation, λ = 0.71073 Å) y de los compuestos **1**, **2**, [Ni(L²)Cl], [Pd(L²)Cl], [Pd(L³)Cl] y [Pt(L¹)Cl] (Cu-K α radiation, λ = 1.54184 Å) fueron determinadas en un difractor Oxford CCD X Calibur modelo Gemini.⁶³ Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. Las estructuras de los compuestos mencionados fueron resueltas utilizando la paquetería de software SHELXTL NT. Las coordenadas atómicas de los complejos [Pd(Lⁿ)Cl] (n = 1–3) fueron obtenidas de sus datos de rayos X, mientras que las coordenadas de acetonitrilo y de PdCl₂ se obtuvieron de las bases de datos NIS⁶⁴ y COD.⁶⁵ Se propusieron diferentes rutas de reacción a partir de los modos de coordinación conocidos para el átomo de Pd(II). Las estructuras moleculares de los complejos [Pd(Lⁿ)Cl] (n = 1–3), los mínimos encontrados en la superficie de energía potencial fueron optimizados y usados como puntos de partida para localizar los correspondientes estados de transición por el método de interpolación de final doble o por escaneo de coordenadas de reacción. Las coordenadas intrínsecas de reacción se calcularon para asegurar que los mínimos estuvieran relacionados por un estado de transición.

⁶² C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, *J. Mol. Catal. A. Chem.* (2003), **206**, 77-82.

⁶³ Oxford Diffraction, CrysAlis software system, version 1.171.33.31. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, UK.

⁶⁴ NIST Webbook at <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=acetonitrile>

⁶⁵ Open Crystallographic database: <http://www.crystallography.net/cod/cod/1010447.html>

Todas las determinaciones y escaneos de coordenadas se realizaron con el software Gaussian 09⁶⁶ al nivel de teoría SVWN/SVP,SDD en fase gas, mientras que las interpolaciones se realizaron con el software de deMon2k⁶⁷ al nivel de teoría SVWN/DZVP. Para el cálculo de los perfiles de energía libre de Gibbs, todos los intermediarios se recalcularon al nivel de teoría PBEPBE/(Def2-TZVP,SDD) en fase gas a 273 K, realizando análisis de modos normales y verificando que todos los mínimos y estados de transición presentaran cero y una frecuencia imaginaria, respectivamente. Las barreras de activación (ΔG^\ddagger) para cada mecanismo se calcularon como la diferencia de energía entre la primera etapa en la ruta de reacción y el punto más alto, mientras que los cambios de energía ΔG fueron calculados entre la primera y última etapa en la ruta de reacción.

2.9.1. Síntesis de complejos $[\text{Ni}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ ($n = 2$ y 3)

Método general: Una mezcla equimolar de **2** o **3** con $[\text{NiCl}_2]6\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de metanol, a temperatura ambiente y agitación constante durante 24 horas, dio una suspensión de color vino que fue filtrada y secada con vacío. El sólido vino obtenido fue estable a temperatura ambiente y parcialmente soluble en cloroformo. Posteriormente este sólido fue identificado por análisis elemental, infrarrojo y RMN de ^1H como los complejos $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Cl}]$ y $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{Cl}]$, respectivamente.

2.9.1.1. Síntesis de $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Cl}]$

$[\text{NiCl}_2]6\text{H}_2\text{O}$ (0.081g, 0.345 mmol), **2** (0.100 g, 0.345 mmol), metanol (25 mL). Sólido vino. Rendimiento: 69% (0.091 g, 0.238 mmol). p. desc. mayor de 250°C. Anal. Calc. para $[\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S})\text{Cl}]$ (%): C, 56.73; H, 3.42; N, 7.30. Experimental (%): C, 57.73; H, 3.07; N, 7.40. Datos de IR (KBr, ν en cm^{-1}): 1594, 1577 (C=N); 1588,1471 (C=C). RMN de ^1H (DMSO- d_6), $\delta = 8.86$ (ancha, 1H, H5), 7.76 (d, 1H, H3, $^3J = 8.00$, $^3J = 8.00$ Hz), 7.63 (m, 2H, H14, H18), 7.43 (ancha, 1H, H4), 7.34 (ancha, 1H, H16), 7.25 (ancha, 2H, H15, H17), 6.99 (ancha, 1H, H12), 6.92 (ancha, 1H, H2), 6.78 (ddd, 1H, H11, $^3J = 8.00$, $^3J = 8.00$ Hz), 6.18 (ancha, 1H, H10), 5.89 (d, 1H, H9, $^3J = 8.00$ Hz). Cristales de color vino de una mezcla acetonitrilo-tolueno (1:1) fueron identificados por difracción de rayos X de monocristal como el complejo $[\text{Ni}(\text{L}^2)\text{Cl}]$.

⁶⁶ Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

⁶⁷ G. Geudtner, P. Calaminici, J. Carmona-Espíndola, J. del Campo, V. D. Domínguez-Soria, R. Flores-Moreno, G. U. Gamboa, A. Goursot, A. M. Köster, J. U. Reveles, T. Mineva, J. M. Vásquez-Pérez, A. Vela, B. Zuñiga-Gutierrez, D. R. Salahub, *WIREs: Comput. Mol. Sci.*, (2012), **2**, 548-555.

2.9.1.2. Síntesis de $[\text{Ni}(\text{L}^3)\text{Cl}]$

$[\text{NiCl}_2]6\text{H}_2\text{O}$ (0.080g, 0.337 mmol), **3** (0.072 g, 0.337 mmol), metanol (25 mL). Sólido vino. Rendimiento: 56% (0.059 g, 0.191 mmol). p.desc. mayor a 250°C. Anal. Calc. para $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{S})\text{Cl}]$ (%): C, 46.88; H, 2.95; N, 9.11. Experimental (%): C, 46.60; H, 2.87; N, 8.38. Datos de IR (KBr, ν en cm^{-1}): 1609, 1595 (C=N); 1582, 1473 (C=C). RMN de ^1H (DMSO- d_6), δ = 8.76 a 6.73 señales anchas.

2.9.1.3. Síntesis de $[\text{Pd}(\text{1})\text{Cl}_2]$

Una mezcla equimolar de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (0.080g, 0.37 mmol) con **1** en 25 mL de acetonitrilo (0.107 g, 0.37 mmol) fue agitada a 0°C durante 24 h. Posteriormente, la mezcla obtenida fue filtrada y secada con vacío. Por último, el sólido amarillo obtenido fue lavado con 10 mL de acetonitrilo, filtrado y secado. Rendimiento: 89% (0.090 g, 0.329 mmol). p. de desc.: 212°C. Anal. Calc. para $[\text{Pd}(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S})\text{Cl}_2]$ (%): C, 43.66; H, 2.59; N, 8.98. Experimental: C, 43.94; H, 2.75; N, 8.42. IR (KBr, ν en cm^{-1}): 3231 (NH), 1600 (C=N), 1580, 1471 (C=C). RMN de ^1H (DMSO- d_6), δ = 9.00 (d, 1H, H5, $^3\text{J} = 5.69$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz), 8.82 (s, 1H, NH), 8.19 (ddd, 2H, H3, $^3\text{J} = 8.20$, $\text{J} = 7.40$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz), 7.94 (d, 2H, H2, $^3\text{J} = 7.60$ Hz), 7.58 (ddd, 2H, H4, $^3\text{J} = 6.80$, $\text{J} = 6.60$, $^4\text{J} = 1.20$ Hz), 7.17 (d, 1H, H12, $^3\text{J} = 7.60$ Hz), 7.06 (ddd, 1H, H10, $^3\text{J} = 8.00$, $^3\text{J} = 7.20$ Hz), 7.02 (d, 1H, H9, $^3\text{J} = 8.00$ Hz), 6.72 (ddd, 1H, H11, $^3\text{J} = 7.60$, $^3\text{J} = 7.20$, Hz, $\text{J} = 1.20$ Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6), δ = 156.3 (C5), 154.5 (C1), 144.9 (C8), 141.4 (C3), 126.7 (C10), 125.5 (C4), 122.5 (C2), 122.2 (C7), 121.8 (C12), 119.9 (C11), 109.5 (C9), 83.8 (C6).

2.9.2. Síntesis de complejos $[\text{M}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ (M = Pd, Pt)

Procedimiento general: La reacción equimolar de **1** con el complejo correspondiente $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ y reflujo de acetonitrilo (25 mL) (M= Pd, 2 h; M = Pt, 18 h) dio un sólido verde que fue filtrado y secado a vacío y, que por RMN fue identificado como una mezcla de los complejos $[\text{Pd}(\text{L}^n)\text{Cl}_2]$ y $[\text{Pd}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ en una relación 80:20 (M = Pd), mientras que para los complejos $[\text{Pt}(\text{L}^n)\text{Cl}_2]$ y $[\text{Pt}(\text{L}^n)\text{Cl}]$ en una relación 50:50. Posteriormente, la mezcla obtenida fue suspendida en DMSO y calentada a 60°C (M=Pd) y a 80°C (M=Pt) hasta la formación de una solución durante 10 min. Por último, la mezcla de reacción fue enfriada a temperatura ambiente y el sólido café formado fue secado a vacío.

2.9.2.1. Síntesis de [Pd(L¹)Cl]

[Pd(L¹)Cl₂] (0.122 g, 0.26 mmol), dimetilsulfóxido (5 mL). Sólido verde. Rendimiento: 98% (0.11 g, 0.255 mmol). p. desc. 300°C Anal. Calc. para [Pd(C₁₇H₁₂N₃S)Cl]•(CH₃)₂SO (%): C, 44.71; H, 3.55; N, 8.23. Experimental (%): C, 44.64; H, 3.58; N, 7.95. Datos de IR (KBr, ν en cm⁻¹): 1594, 1534 (C=N); 1580, 1461 (C=C). RMN de ¹H (DMSO-d₆), δ = 8.89 (d, 1H, H5, ³J = 4.80 Hz), 8.70 (d, 1H, H17, ³J = 5.20 Hz), 8.14 (ddd, 1H, H3, ³J = 8.00, ³J = 7.60, ⁴J = 1.60 Hz), 8.06 (ddd, 1H, H15, ³J = 7.80, ³J = 7.60, ⁴J = 1.60 Hz), 7.89 (d, 1H, H2 ³J = 8.00 Hz), 7.76 (m, 2H, H4, H16), 7.07 (d, 1H, H14, ³J = 7.60 Hz), 7.02 (d, 1H, H12, ³J = 7.60 Hz), 6.89 (ddd, 1H, H11, ³J = 7.60, ³J = 7.20 Hz), 6.38 (ddd, 1H, H10, ³J = 8.00, ³J = 7.60 Hz), 5.63 (d, 1H, H9, ³J = 8.80 Hz). RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-d₆), δ = 165.9(C6), 159.6 (C13), 155.4 (C7), 151.3 (C5), 150.5 (C1), 148.5 (C17), 143.5(C8), 140.9 (C15), 138.7 (C3), 130.9 (C11), 130.0 (C12), 129.5 (C14), 128.8 (C16), 126.1 (C4), 124.2 (C2), 123.3 (C9), 121.8 (C10).

2.9.2.2. Síntesis de [Pt(L¹)Cl]

[PtCl₂(CH₃CN)₂] (0.080 g, 0.230 mmol), **1** (0.067 g, 0.230 mmol). Sólido verde. Rendimiento: 42% (0.05 g, 0.096 mmol). p. desc. 245 – 250°C. Anal. Calc. para [Pt(C₁₇H₁₂N₃S)Cl] (%): C, 39.20; H, 2.32; N, 8.07. Experimental (%): C, 38.93; H, 2.28; N, 7.14. Datos de IR (KBr, ν en cm⁻¹): 1595, 1520 (C=N); 1582, 1459 (C=C). RMN de ¹H (DMSO-d₆) δ = 8.91 (m, 2H, H5, H17), 8.17 (ddd, 1H, H3, ³J = 7.60, ³J = 5.20, ⁴J = 1.60 Hz), 8.07 (ddd, 1H, H15, ³J = 8.00, ³J = 7.80, ⁴J = 1.60 Hz), 7.93 (d, 1H, H2, ³J = 7.60, ⁴J = 1.20 Hz), 7.82 (ddd, 1H, H16, ³J = 7.80, ³J = 5.20, ⁴J = 1.20 Hz), 7.75 (ddd, 1H, H4, ³J = 6.60, ³J = 5.20, ⁴J = 1.20 Hz), 7.07 (dd, 1H, H12, ³J = 8.00, ³J = 1.20 Hz), 6.93 (d, 1H, H14, ³J = 8.00 Hz), 6.82 (ddd, 1H, H11, ³J = 8.00, ³J = 7.20, ⁴J = 1.20 Hz), 6.30 (ddd, 1H, H10, ³J = 8.80, ³J = 7.20, ³J = 1.20 Hz), 5.54 (d, 1H, H9, ³J = 8.80 Hz). RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-d₆), δ = 171.0 (C6), 160.9 (C13), 156.5 (C7), 151.6 (C5), 150.2 (C1), 146.8 (C17) 145.1 (C8), 140.8 (C15), 138.9 (C3), 132.2 (C11), 131.2 (C14), 130.9 (C16), 130.6 (C12), 126.4 (C4), 124.7 (C2), 124.3 (C9), 121.4 (C10).

2.9.3. Síntesis de los complejos [M(Lⁿ)Cl] (n = 2, 3; M = Pd, Pt)

Método general: Una mezcla equimolar de [M(CH₃CN)₂Cl₂] (M = Pd, Pt) con el correspondiente ligante Lⁿ (n = 2, 3) en 25 mL de acetonitrilo fue refluida (M= Pd, 2 h; M = Pt, 5 h) . Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue filtrada y secada con vacío obteniéndose

sólidos estables a temperatura ambiente. La fase orgánica al secarse con vacío dio lugar a la formación de un sólido que fue identificado con el correspondiente complejo de fórmula $[M(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$).

2.9.3.1. Síntesis de $[\text{Pd}(\text{L}^2)\text{Cl}]$

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (0.080 g, 0.310 mmol), **2** (0.090 g, 0.310 mmol). Sólido café. Rendimiento: 88% (0.118 g, 0.273 mmol). p. desc. 300°C. Anal. Calc. para $[\text{Pd}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (%): C, 49.11; H, 3.21; N, 6.36. Experimental (%): C, 49.37; H, 3.04; N, 5.52. Datos de IR(KBr, ν en cm^{-1}): 1592, 1575 (C=N); 1592, 1469 (C=C). RMN de ^1H (DMSO- d_6), $\delta = 8.69$ (d, 1H, H5, $^3J = 5.17$ Hz), 8.07 (t, 1H, H3, $^3J = 7.89$ Hz), 7.76 (ddd, 1H, H4, $J = 5.99, 6.80$ Hz), 7.71 (m 3H, H15, H16, H17), 7.65 (m, 2H, H14, H18), 7.03 (d, 1H, H2, $^3J = 7.97$ Hz), 7.00 (d, 1H, H12, $^3J = 7.59$ Hz), 6.88 (t, 1H, H11, $^3J = 7.39$ Hz), 6.36 (t, 1H, H10, $^3J = 7.78$ Hz), 5.95 (d, 1H, H9, $^3J = 8.68$ Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6), $\delta = 169.0$ (C6), 160.9 (C1), 155.0 (C7), 148.1 (C5), 144.4 (C8), 141.0 (C3), 133.2 (C13), 131.3 (C16), 130.8 (C11), 130.5 (C15, 17), 130.2 (C12), 129.8 (C2), 128.8 (C4), 127.6 (C14, 18), 124.1 (C9), 121.7 (C10).

2.9.3.2. Síntesis de $[\text{Pt}(\text{L}^2)\text{Cl}]$

$[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, (0.080 g, 0.230 mmol), **2** (0.066 g, 0.230 mmol). Sólido café. Rendimiento: 56% (0.068 g, 0.131 mmol). p. desc. 305 – 310°C. Anal. Calc. para $[\text{Pt}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S})\text{Cl}]$: C, 41.58; H, 2.52; N, 5.39. Experimental (%): C, 40.96; H, 2.47; N, 4.35. Datos de IR (KBr, ν en cm^{-1}): 1596, 1577 (C=N); 1596, 1471 (C=C). RMN de ^1H (DMSO- d_6), $\delta = 8.90$ (d, 1H, H5, $^3J = 5.40$ Hz), 8.06 (ddd, 1H, H3, $^3J = 7.60$, $^3J = 7.20$, $^4J = 1.60$ Hz), 7.77 (ddd, 1H, H4, $^3J = 7.20$, $^3J = 5.40$, $^4J = 1.20$ Hz), 7.71 (m, 3H, H15, H16, H17), 7.64 (m, 2H, H14, H18), 7.04 (d, 1H, H12, $^3J = 9.20$ Hz), 6.87 (d, 1H, H2, $^3J = 7.60$ Hz), 6.80 (ddd, 1H, H11, $^3J = 9.20$, $^3J = 7.60$, $^4J = 1.20$ Hz), 6.26 (ddd, 1H, H10, $^3J = 8.80$, $^3J = 7.60$, $^4J = 1.60$ Hz), 5.94 (d, 1H, H9, $^3J = 8.80$ Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6), $\delta = 173.9$ (C6), 161.7 (C1), 156.2 (C7), 146.4 (C5), 145.6 (C8), 140.6 (C3), 132.6 (C13), 131.7 (C11), 131.3 (C2), 131.2 (C12), 130.5 (C4, C16), 130.4 (C15, C17), 127.8 (C14, C18), 124.7 (C9), 121.2 (C10).

2.9.3.3. Síntesis de $[\text{Pd}(\text{L}^3)\text{Cl}]$

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ (0.080 g, 0.310 mmol), **3** (0.066 g, 0.310 mmol). Sólido anaranjado. Rendimiento: 82% (0.091 g, 0.256 mmol). p. desc. 318°C. Anal. Calc. para $[\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{S})\text{Cl}]$ (%): C, 32.48; H, 2.04; N, 6.31. Experimental (%): C, 32.32; H, 2.00; N, 5.55. Datos de IR (KBr, ν en cm^{-1}): 1601, 1570

(C=N); 1583, 1475 (C=C). RMN de ^1H (DMSO- d_6), δ = 9.00 (s, 1H, H6), 8.55 (dd, 1H, H5, ^3J = 5.40, 1.60 Hz), 8.22 (ddd, 1H H3, ^3J = 7.60, 7.80, 1.20, 1.60 Hz), 7.95 (d, 1H, H2, ^3J = 8.00 Hz), 7.78 (ddd, 1H H4, ^3J = 8.00, 5.20, 1.20 Hz), 7.55 (d, 1H, H9, ^3J = 8.40 Hz), 7.07 (m, 2H, H12, H11), 6.93 (ddd, 1H, H10, ^3J = 7.60, 7.40, 1.60 Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6), δ =158.9 (C6),158.3 (C1),152.2 (C7), 148.6 (C5), 143.8 (C8), 141.2 (C3), 131.7 (C11), 129.4 (C12), 129.0 (C2), 128.8 (C4), 122.8 (C10), 118.8 (C9).

2.9.3.4. Síntesis de $[\text{Pt}(\text{L}^3)\text{Cl}]$

$[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0.080 g, 0.230 mmol), **3** (0.049 g, 0.230 mmol). El sólido café fue obtenido por filtración, secado a vacío e identificado como $[\text{Pt}(\text{L}^3)\text{Cl}]$. Rendimiento: 60 % (0.061 g, 0.137 mmo). p. desc. superior a 330°C. Anal. Calc. para $[\text{Pt}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{S})\text{Cl}]$ (%):C, 32.48; H, 2.04; N, 6.31. Experimental (%): C, 32.32; H, 2.00; N,5.55. Datos de IR (KBr, ν en cm^{-1}): 1605, 1568 (C=N); 1580, 1473 (C=C). RMN de ^1H (DMSO- d_6), δ = 9.20 (s, 1H, H6, $^3\text{J}_{\text{H-}^{195}\text{Pt}}$ = 46.77 Hz), 8.75 (dd, 1H, H5, ^3J = 5.20, ^4J = 1.00 Hz), 8.21 (ddd, 1H, H3, ^3J = 8.00, ^3J = 7.60, ^4J = 1.60 Hz), 7.81 (m, 2H, H2, H4), 7.51 (d, 1H, H9, ^3J = 7.60 Hz), 7.12 (dd, 1H, H12, ^3J = 8.40, ^4J = 1.20 Hz), 7.02 (ddd, 1H, H11, ^3J = 8.40, ^3J = 7.60, ^4J = 1.20 Hz), 6.85 (ddd, 1H, H10, ^3J = 7.60, ^3J = 7.60, ^4J = 1.20 Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6), δ = 163.0 (C6),159.3 (C1),153.3 (C7),147.1 (C5),144.8 (C8),141.0 (C3),132.8 (C11), 130.4 (C4),130.1 (C2), 129.4 (C12), 122.3 (C10),119.5 (C9).