



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

“Ensamblamiento supramolecular de elementos del grupo 10 mediante el empleo de ligantes perazufrados con grupos tioéter y mercaptopiridinas.”

T E S I S

Para obtener el grado de

MAESTRO EN QUÍMICA

P r e s e n t a:

L. Q. Saray Baca Téllez

Asesor:

Dr. Simplicio González Montiel



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

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

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Candidato a Maestro en Química, **Q. Saray Baca Téllez**, quien presenta el trabajo **“Ensamblamiento supramolecular de elementos del grupo 10 mediante el empleo de ligantes perazufrados con grupos tioéter y mercaptopiridinas”**, 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: Dra. Noemí Andrade López (AAQ)

SECRETARIO: Dr. Heraclio López Ruiz (AAQ)

VOCAL: Dr. Simplicio González Montiel (AAQ)

SUPLENTE: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz (AAQ)

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

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo, 01 de Junio de 2015


Dr. Gerardo Ávila Pozos
Director del ICBI



PROMOTORse

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





QUÍMICA

UAEH

Dedicatorias

A **Dios** por darme la fortaleza necesaria y sabiduría
para llegar hasta este punto de mi vida

Al ser más importante en mi vida,

Mi Madre

su apoyo incondicional, ejemplo, amor y guía
me permiten hoy lograr este éxito académico.

A los que cada día me ayudan a cruzar con firmeza el camino de la superación,

Mi familia,

que con su apoyo y aliento hoy he logrado culminar una etapa más en mi vida.

Agradecimientos

Deseo expresar mi gratitud a todas aquellas personas quienes con su apoyo han colaborado en la realización del presente trabajo.

En principio, a mi director de tesis y amigo el **Dr. Simplicio González Montiel**, por permitirme formar parte de su grupo de investigación. Agradezco su paciencia ante mi inconsistencia y su apoyo incondicional, pero sobre todo por su amistad y experiencia profesional, las cuales han sido fuente de motivación a lo largo de estos años.

Agradezco a la mujer, amiga y compañera de vida, **Leticia Téllez López**, mi madre, a quien atribuyo todos mis éxitos y quien es mi fortaleza en todo momento. Su ejemplo, entrega y amor han hecho de mí la persona que soy.

A mis abuelos **José Luis Téllez López** y **Martina López Ruiz**, por ver en mí siempre un orgullo dentro de la familia y ser ejemplo mi mayor modelo de vida.

A mis tías: **Guillermina**, **Cristina**, **Rosario** y **Ana María**, por fomentar en mí el deseo de superación y jamás desertar de mis ideales. Mi reconocimiento y gratitud a ustedes por estar en los momentos más importantes de mi vida.

A mis primos y hermanos: **Alma**, **Gaby**, **Omar** y **Beto**, por siempre contar con su apoyo.

A las pequeñas luces de mi vida, **Fernanda** y **Ximena**, quienes con sus sonrisas siempre iluminan mi vida.

Agradezco a los miembros de mi comité, a la **Dra. Noemí Andrade López**, al **Dr. Heraclio López Ruiz** y al **Dr. Francisco Javier Zuno Cruz**, por las sugerencias recibidas y disponibilidad para enriquecer este trabajo de investigación.

A **Fernando, Jesús, Jovana, Uvaldo y Armando**, por el apoyo y disponibilidad para resolver algunas de mis inquietudes científicas y de este modo compartir conmigo su conocimiento y ocurrencias dentro del laboratorio. De igual forma, agradezco a **Oscar y Ángel**, por la motivación y confianza al trabajar dentro del laboratorio

A mis compañeros y amigos de laboratorio 5 de productos naturales, **Adriana, Alejandro, Martha y René**, por permitirme compartir momentos de agradables y brindarme su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A las personas con las que he compartido momentos gratos de mi vida **Aldo, Angélica, Cristian, Deya, Erick, Gaby, José Roberto, Jovan, Mika, Paola y Yari** amigos incondicionales, quienes con su amistad, consejos, apoyo, ánimo y compañía en los momentos más difíciles d han hecho de mi vida algo estupendo.

A todos ustedes mi reconocimiento y gratitud.

“La esencia de la química no es sólo descubrir, sino crear nuevas expresiones de complejidad”.

Jean Marie Lehn

La presente tesis fue dirigida por el Dr. Simplicio González Montiel y se realizó en el laboratorio 8 de Química Inorgánica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

La presente tesis se realizó con el financiamiento del proyecto de investigación **“CONACYT, CB-2011-01-167873”** **Ensamblamiento supramolecular de elementos del grupo 10 mediante el empleo de ligantes perazufrados con grupos tioéter, tiolato, mercaptopiridinas y tiolatos perfluorados.**

Y con la beca de Maestría de CONACYT, número de becario **286277**, número de apoyo **352507**

Parte de esta tesis se presento en los siguientes congresos nacionales:

1. **6° Encuentro de Química Inorgánica.** En la modalidad de cartel con el trabajo titulado “Diseño, síntesis y caracterización de metalomacrociclos del grupo 10 a partir de ligantes polidentados con mercaptopiridinas”. Puebla, Puebla. México del 25 al 28 de junio de 2013.
2. **9ª Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica.** En la modalidad de cartel con el trabajo titulado “Diseño, síntesis y caracterización de ligantes polidentados derivados de la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina y la 2-mercaptopiridina”. Boca del Río, Veracruz. México del 22 al 26 de abril de 2013.

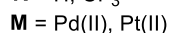
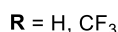
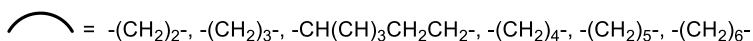
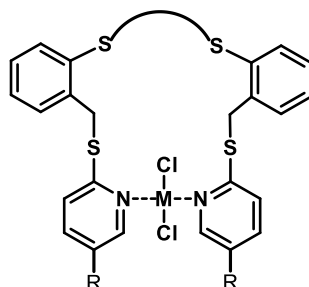
Parte de esta tesis ha sido publicado en:

- ❖ **“Construction of 18-membered monometallic macrocycles by a *trans*-spanning ligand”** Simplicio González-Montiel, Saray Baca-Téllez, Diego Martínez-Otero. *Polyhedron*, 92 (2015) 22–29. [doi:10.1016/j.poly.2015.02.013](https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.02.013)

Introducción.

La construcción de moléculas con arquitecturas predefinidas y de alto orden tales como: triángulos, cuadrados, rectángulos, capsulas moleculares, metalomacrociclos y contenedores moleculares entre otras, se ha logrado a través de reacciones de autoensamblamiento entre ligantes multidentados y diferentes centros metálicos.

Los compuestos que son objeto de estudio del presente trabajo son los monometalomacrociclos de Pd(II) y Pt(II) de 17 a 21 miembros que se muestran en la siguiente figura.



Monometalomacrociclos de Pd(II) y Pt(II) de 17 a 21 miembros.

La presente tesis se divide en cuatro capítulos:

En el primer capítulo se describen los aspectos estructurales de diferentes metalomacrociclos obtenidos mediante reacciones de autoensamblamiento.

En el segundo capítulo se describe la síntesis y análisis estructural de los ligantes potencialmente polidentados que en su estructura presentan la 2-mercaptopiridina (**16** – **20**) o la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina (**16'** – **20'**), así como su análisis y discusión de resultados.

En el tercer capítulo, se presenta la síntesis, análisis estructural y resultados de los monometalomacrociclos de Pd(II) (**21** – **32**) y Pt(II) (**21'** – **32'**) de 17 a 21 miembros derivados de los ligantes potencialmente polidentados que en su estructura presentan la 2-mercaptopiridina y la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina.

Por último, en el cuarto capítulo se mencionan las conclusiones generales del presente trabajo.

Abreviaturas y acrónimos.

Å	Angstrom, (1×10^{-8} cm)
A.E.	Análisis elemental
c	Cuádruple
COSY	COrelated SpectroscopY, por sus siglas en inglés
δ	Desplazamiento químico en RMN
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
ddd	Señal doble de doble de dobles
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d6</i>	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
dt	Señal doble de triple
HSQC	Heteronuclear Simple Quantum Correlation, por sus siglas en inglés.
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal múltiple
M ⁺	Ion molecular en espectrometría de masas
m/z	Relación masa/carga espectrometría de masas
mmol	Milimol
p. f.	Punto de fusión
PM	Peso molecular
ppm	Partes por millón
q	Señal quintuple
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono desacoplado de protón
s	Señal simple
t	Señal triple
THF	Tetrahidrofurano
Δ	Calentamiento

ÍNDICE

Introducción.....	i
Abreviaturas y acrónimos.....	ii

Capítulo 1**Antecedentes Generales**

1.1. Autoensamblamiento.....	1
1.2. Metalomacrociclos derivados de metales de transición y ligantes polidentados con átomos donadores N, O, S y P,.....	1
1.3. Formación de metalomacrociclos a partir de ligantes polidentados derivados de piridina.....	3
1.4. Ligantes <i>trans</i> -sppannig.....	5
1.5. Bibliografía.....	10

Objetivos	12
General.....	12
Específicos.....	12

Capítulo 2**Ligantes bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)alcano y bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)alcano.**

2.1. Antecedentes.....	13
2.2. Resultados y discusión.....	14
2.2.1. Síntesis de ligantes polidentados derivados de bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)alcano (16 – 20) y bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)alcano (16' – 20') con los grupos espaciadores alquilo 1,2-etano-, 1,3-propano-, 1,4-butano-, 1,3-butano, 1,5-pentano- y 1,6-hexano-.....	14
2.2.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.....	15
2.2.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los ácidos dicarboxílicos 2b , 4 y 5	15
2.2.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ácidos dicarboxílicos 2b , 4 y 5	18
2.2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los dioles 7b , 9 y 10	21
2.2.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los dioles 7b , 9 y 10	24
2.2.2.5. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los compuestos dibromados 11 – 15	27
2.2.2.6. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos dibromados 11 – 15	30
2.2.2.7. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los ligantes 16 – 20	33
2.2.2.8. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes 16 – 20	37
2.2.2.9. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los ligantes 16' – 20'	41

2.4.4.8. Síntesis del 1,3-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-feniltio)propano (17a')	70
2.4.4.9. Síntesis del 1,3-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-feniltio)butano (17b')	71
2.4.4.10. Síntesis del 1,4-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-feniltio)butano (18')	71
2.4.4.11. Síntesis del 1,5-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-feniltio)pentano (19')	71
2.4.4.12. Síntesis del 1,6-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-feniltio)hexano (20')	72
2.5. Bibliografía.....	73

Capítulo 3

Monometalomacrociclos

3.1. Metalomacrociclos.....	74
3.2. Resultados y discusión.....	76
3.2.1. Síntesis de los metalomacrociclos de Pd(II) y Pt(II), (21 – 32 y 21' – 32').....	76
3.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de los metalomacrociclos 21 – 32 y 21' – 32'	77
3.2.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H de los metalomacrociclos 21 – 32	77
3.2.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H de los complejos 23 y 29	82
3.2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H de los compuestos 21' – 32'	86
3.2.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H de los complejos 23' y 29'	91
3.2.3. Estudios de difracción de rayos de monocristal.....	95
3.2.3.1. Estructura molecular y cristalina de los metalomacrociclos 22 y 28	95
3.2.3.2. Estructura molecular de los metalomacrociclos 22 y 28	98
3.2.3.3. Estructura cristalina de los metalomacrociclos 22 y 28	99
3.2.4. Estudio de espectrometría de masas de alta resolución para los metalomacrociclos 22 , 23 , 28 y 29	101
3.3. Conclusiones.....	104
3.4. Parte Experimental.....	105
3.4.1. Síntesis general de los metalomacrociclos 21 – 32 y 21' – 32'	105
3.4.1.1. Síntesis del metalomacrociclo 21	105
3.4.1.2. Síntesis del metalomacrociclo 22	106
3.4.1.3. Síntesis del metalomacrociclo 23	106
3.4.1.4. Síntesis del metalomacrociclo 24	106
3.4.1.5. Síntesis del metalomacrociclo 25	106
3.4.1.6. Síntesis del metalomacrociclo 26	107
3.4.1.7. Síntesis del metalomacrociclo 27	107

3.4.1.8. Síntesis del metalomacrocielo 28	107
3.4.1.9. Síntesis del metalomacrocielo 29	107
3.4.1.10. Síntesis del metalomacrocielo 30	108
3.4.1.11. Síntesis del metalomacrocielo 31	108
3.4.1.12. Síntesis del metalomacrocielo 32	108
3.4.1.13. Síntesis del metalomacrocielo 21'	108
3.4.1.14. Síntesis del metalomacrocielo 22'	109
3.4.1.15. Síntesis del metalomacrocielo 23'	109
3.4.1.16. Síntesis del metalomacrocielo 24'	109
3.4.1.17. Síntesis del metalomacrocielo 25'	109
3.4.1.18. Síntesis del metalomacrocielo 26'	109
3.4.1.19. Síntesis del metalomacrocielo 27'	110
3.4.1.20. Síntesis del metalomacrocielo 28'	110
3.4.1.21. Síntesis del metalomacrocielo 29'	110
3.4.1.22. Síntesis del metalomacrocielo 30'	110
3.4.1.23. Síntesis del metalomacrocielo 31'	111
3.4.1.24. Síntesis del metalomacrocielo 32'	111
3.6. Bibliografía	112

Capítulo 4

Conclusiones Generales

4. Conclusiones Generales	114
---------------------------------	-----

Capítulo 1

Antecedentes Generales

El químico, como arquitecto de la materia, es capaz de diseñar y crear moléculas cada vez más complejas, moléculas que presentan propiedades físicas, químicas o biológicas de interés, a través de reacciones de autoensamblamiento.

1.1. Autoensamblamiento

El concepto de autoensamblamiento (self-assembly), es un término utilizado para designar la evolución de un ordenamiento espacial a través de las interacciones entre sus componentes para generar la formación de entidades discretas o extensas.¹ En química de coordinación, se encuentra establecido que un proceso de autoensamblamiento puede generar arquitecturas moleculares bien definidas de manera espontánea y directa, este proceso depende de numerosos factores, tales como la naturaleza de los átomos donadores y aceptores, la flexibilidad o rigidez de los ligandos, las preferencias geométricas del centro metálico así como la fuerza de las interacciones covalentes o no covalentes presentes en la estructura molecular y el empaquetamiento cristalino, que proporciona la formación de arreglos moleculares con arquitectura inusual con formas y tamaños bien definidos.² Este proceso constituye un método de síntesis con pocos pasos de reacción, con elevados rendimientos y un equilibrio termodinámico entre los componentes y el producto de reacción.

1.2. Metalomacrociclos derivados de metales de transición y ligandos polidentados con átomos donadores N, O, S y P,

En la literatura, se ha reportado la formación de metalomacrociclos de 7 y 8 miembros a partir de ligandos polidentados que en su estructura presentan átomos donadores P, O y N y, como centro metálico Pd(II), como se muestra en la figura 1.1.³

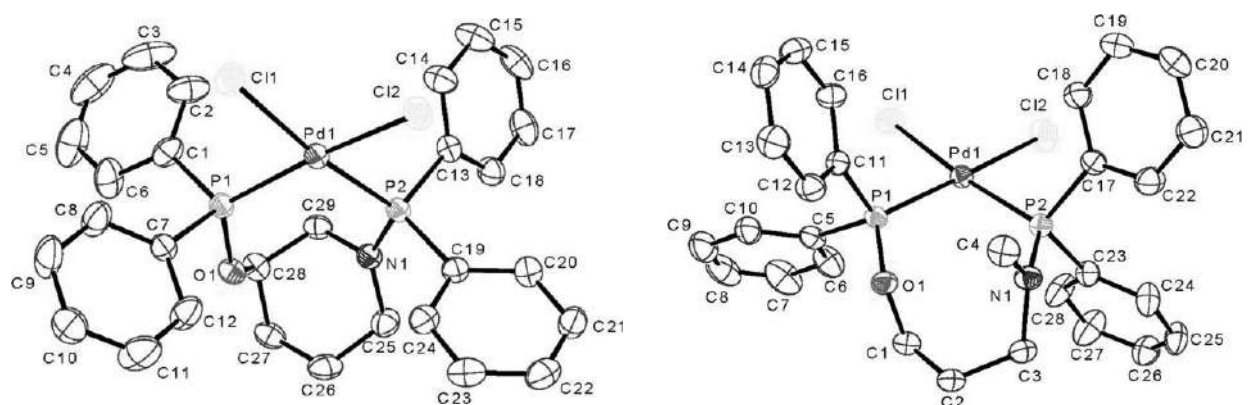


Figura 1.1. Estructura molecular de metalomacrociclos de 7 y 8 miembros de Pd(II).

Por otra parte, los ligantes de tipo pinza que contienen a fósforo como átomo donador y que actúa como puente en un sistema olefínico hacia diferentes metales de transición, muestran dos tipos de coordinación:⁴

- 1) El ligante actúa con un modo bidentado debido a la coordinación hacia el centro metálico por los dos átomos de fósforo, dando lugar a la formación de metalomacrociclos de nueve miembros, como se muestra en la figura 1.2.

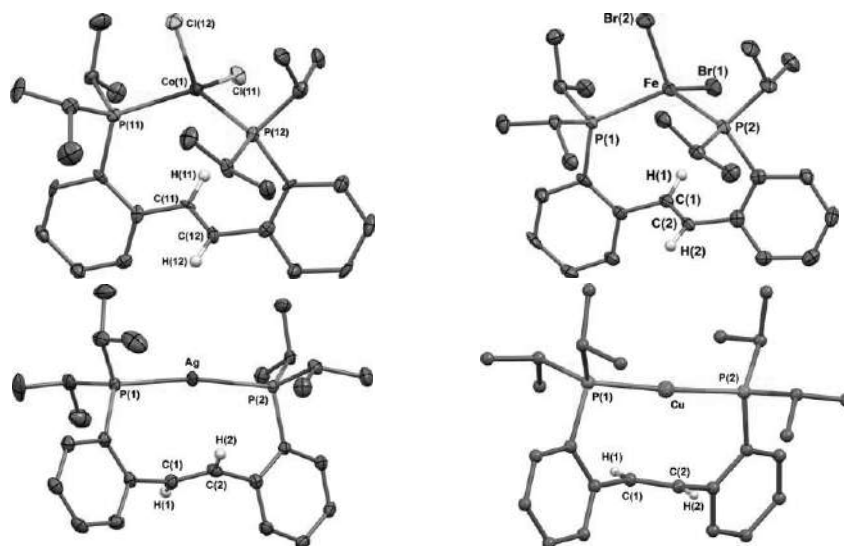


Figura 1.2. Estructuras moleculares de los metalomacrociclos de 9 miembros.

- 2) El ligante presenta un comportamiento tetradentado a través de la coordinación hacia el centro metálico por los dos átomos de fósforo y con un modo de coordinación η^2 del fragmento olefínico, (Figura 1.3).

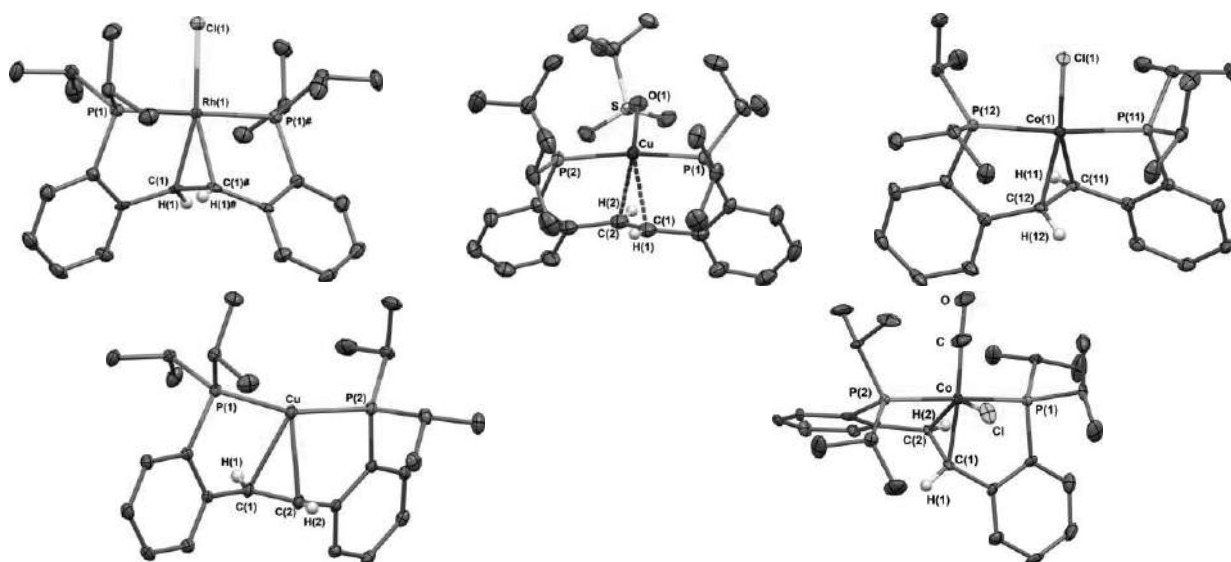
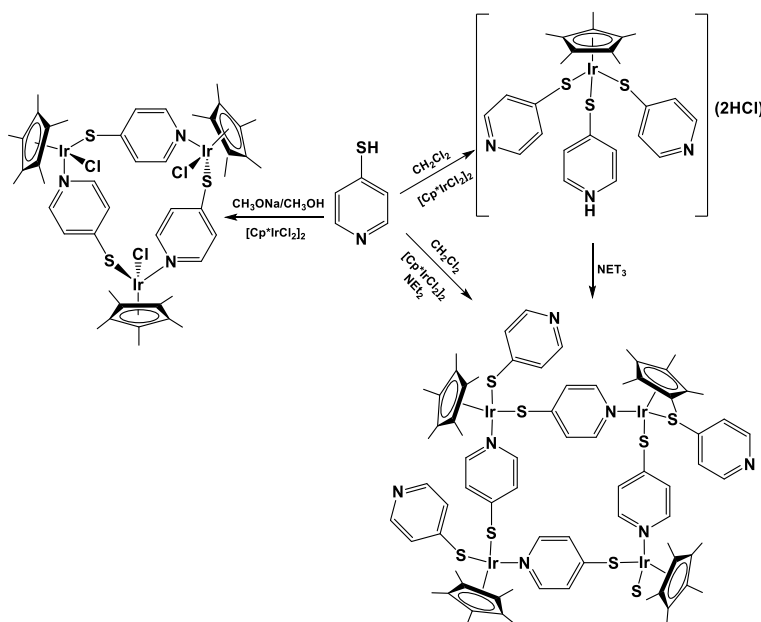


Figura 1.3. Estructuras moleculares de los compuestos tetradentados.

Con el diseño de ligantes polidentados se han obtenido nuevas moléculas con arquitecturas espectaculares a través de estructuras bidimensionales o tridimensionales, mediante la coordinación directa de un ligante y uno o varios centros metálicos. Los ligantes polidentados que en su estructura presentan anillos piridínicos sustituidos en las posiciones *orto*-, *meta*- o *para*- han sido ampliamente utilizados para la obtención de estructuras bidimensionales tales como: triángulos,⁵ cuadrados,⁶ rectángulos⁷ y otros polígonos⁸ y, tridimensionalmente como catenanos,⁹ helicatos,¹⁰ cápsulas¹¹ y contenedores moleculares¹² entre otros, que son empleados como catalizadores¹³, sensores,¹⁴ en procesos farmacéuticos¹⁵ y reconocimiento molecular.¹⁶

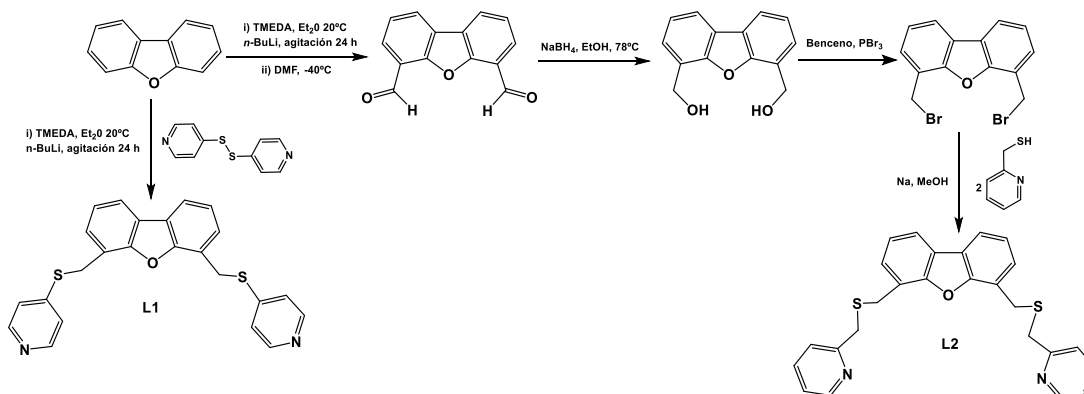
1.3. Formación de metalomacrociclos a partir de ligantes polidentados derivados de piridina.

Metalomacrociclos de 18 y 24 miembros de Ir(III) se han obtenido a partir de la *p*-mercaptopiridina que actúa como puente entre los centros metálicos, dando como resultado metalomacrociclos, trinucleares y tetranucleares con estructuras triangulares y cuadradas, respectivamente (Esquema 1.1).¹⁷



Esquema 1.1. Síntesis de sistemas triangulares y cuadrados obtenidos de la *p*-mercaptopiridina.

Por otro lado, han sido sintetizados metalomacrociclos dinucleares de Ag(I) y Cu(II) derivados de ligantes polidentados conteniendo dibenzofurano que actúa como grupo espaciador y, como enlazante la *p*-mercaptopiridina o la 2-(mercaptometil)piridina (Esquema 1.2).¹⁸



Esquema 1.2. Síntesis de derivados del dibenzofurano acoplados con mercaptopiridinas L1 y L2.

Los metalomacrociclos de 32 miembros obtenidos de la reacción de L1 y AgClO₄ o CuCl₂ forman estructuras rectangulares, obtenidos por dos unidades de L1 y dos centros metálicos, donde el centro metálico se encuentra coordinado a través del átomo de nitrógeno de la mercaptopiridina. Para el caso del metalomacrociclo de Ag(I), el centro metálico adopta una geometría lineal mientras que el Cu(II) adopta una geometría cuadrada (Figura 1.4).

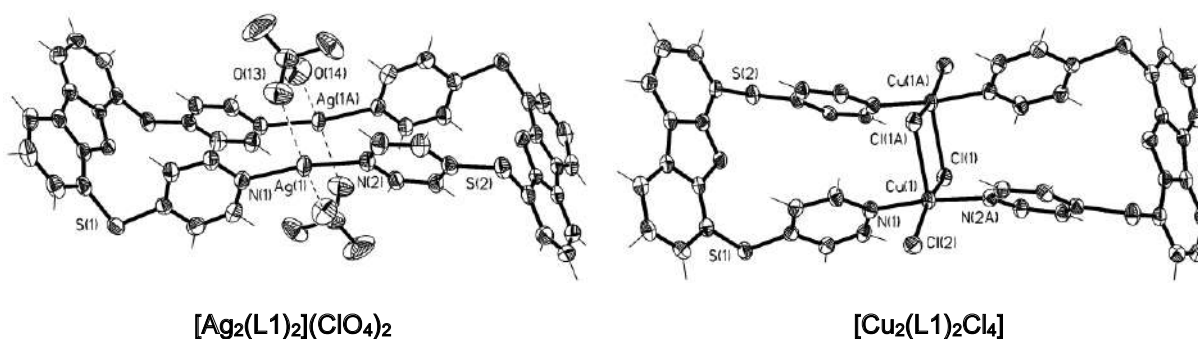


Figura 1.4. Estructura molecular de los metalomacrociclos rectangulares de [Ag₂(L1)₂](ClO₄)₂ y Cu₂(L1)₂Cl₄

El metalomacrociclo de 24 miembros obtenido por la reacción de L2 con CuI, forma una especie tetranuclear, donde cada centro metálico adopta una geometría tetraédrica y se encuentra coordinado por el átomo de azufre y el átomo de nitrógeno de la mercaptopiridina y por dos átomos de yodo. La estructura cristalina muestra la presencia de canales interdigitalizados en los cuales se encuentran atrapadas moléculas de acetonitrilo (Figura 1.5).

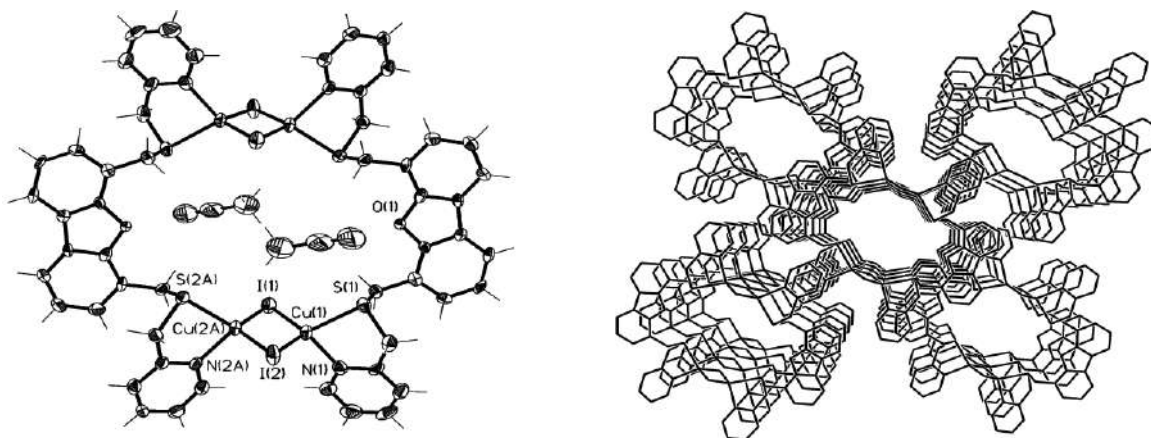
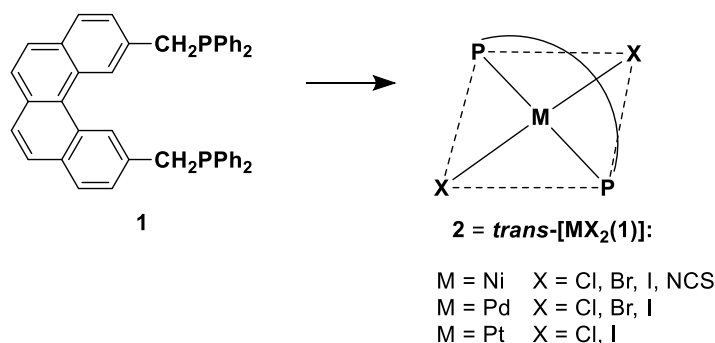


Figura 1.5. Estructura molecular y cristalina del complejo $\text{Cu}_4(\text{L}_2)_2\text{I}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

1.4. Ligantes *trans*-sppannig

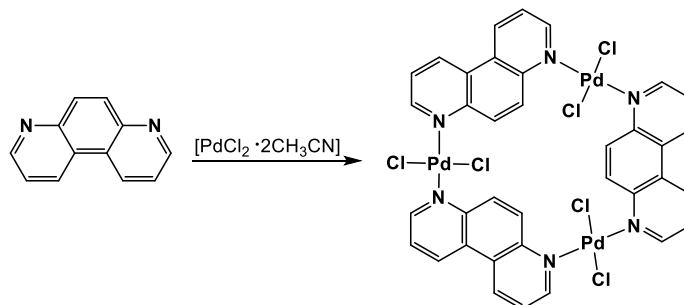
Las reacciones de autoensamblamiento para la formación de estructuras moleculares no convencionales dependen directamente de las propiedades del ligante tales como su rigidez o flexibilidad, así como de la naturaleza de los átomos donadores presentes y de las propiedades del centro metálico como la geometría que pueda adoptar y su capacidad aceptora. Hoy en día, un gran número de rutas basadas en reacciones de autoensamblamiento son empleadas para sintetizar metalomacrociclos, en donde a través de ligantes bidentados del tipo *cis*-quelato y *trans*-sppannig han sido empleados para la construcción de metalomacrociclos con donde el centro metálico adopta una geometría cuadrada.

Trabajos reportados por Venanzi *et al.*¹⁹ relacionados con la síntesis de compuestos *trans*-sppannig muestran al átomo donador de fósforo *trans*-coordinado a un elemento del grupo 10 el cual adopta una geometría cuadrada plana (Esquema 1.3).



Esquema 1.3. Síntesis de complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) de tipo *trans*-sppannig.

Por otra parte, Santoni *et al.*²⁰ han sintetizado metalomacrociclos trinucleares basados en una reacción de autoensamblamiento de la 4,7-fenantrolina y $[\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$, dando como resultado metalomacrociclos de 21 miembros, donde el ligante presenta un comportamiento *trans*-sppannig y el átomo de Pd(II) adopta una geometría cuadrada, como se muestra en el siguiente esquema de reacción.



Esquema 1.4. Síntesis de metalomacrociclos derivados de la fenantrolina.

Reacciones de autoensamblamiento de ligantes derivados de *orto*-piridina con Pd(II) y Pt(II), reportan la obtención de metalomacrociclos de 9 miembros,²¹ donde el átomo metálico se encuentra tetracoordinado a dos átomos de nitrógeno y dos átomos de cloro ambos en posición *trans*, adoptando una geometría cuadrada ligeramente distorsionada (Figura 1.6).

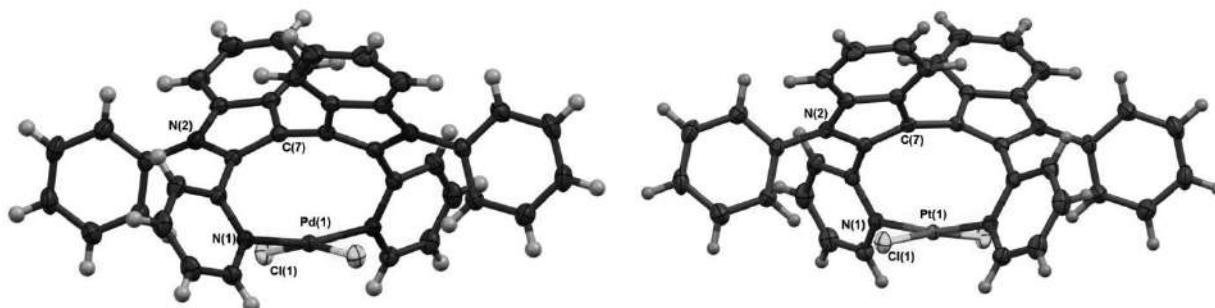


Figura 1.6. Estructura molecular de los complejos de Pd(II) y Pt(II) derivados de la *orto*-piridina.

Por otro lado, Jung *et al.*²² llevaron a cabo reacciones de derivados del 1,2-bis(2-piridiletioenil)benceno con Pd(II) que dieron como resultado metalomacrociclos de 11 miembros, en donde el átomo de paladio se encuentra tetracoordinado adoptando una geometría cuadrada a través de los átomos nitrógeno piridínicos y los átomos de cloro ambos en posición *trans*.

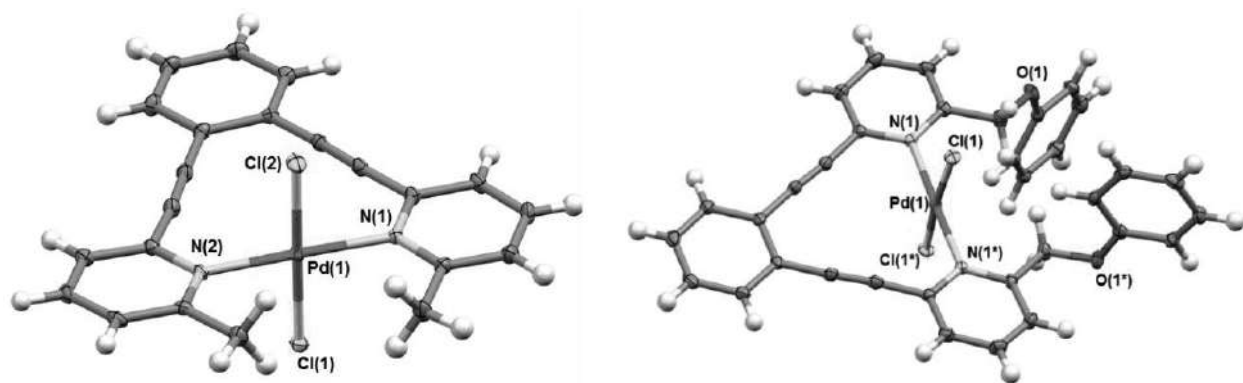
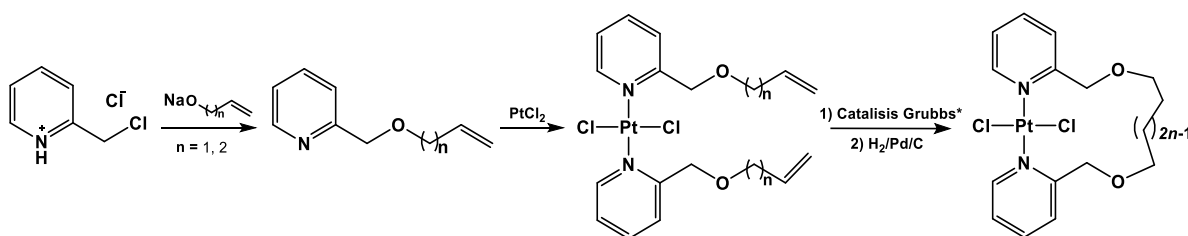
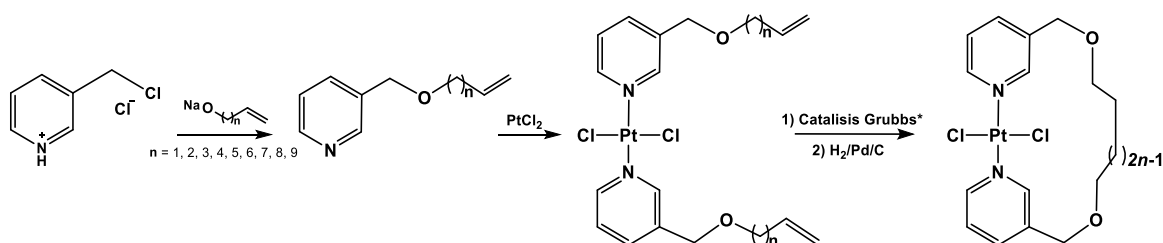


Figura 1.7. Estructura molecular de metalomacrociclos de 11 miembros de Pd(II), derivados del 1,2-bis(2-piridiletioenil)benceno

Rachiero *et. al.*²³ han sintetizado metalomacrociclos de 15 a 28 miembros de Pt(II), mediante ligantes derivados de *orto*- y *meta*-piridina, en el que los sustituyentes en las posiciones 2 y 3 contienen grupos vinilo terminales, los cuales, después de una reacción intramolecular, producen el cierre del anillo, originando una variedad de sistemas de tipo *trans*-sppannig, donde el ligante adquiere una conformación en forma de U, como se muestran en los esquemas 1.5 y 1.6.



Esquema 1.5. Síntesis de complejos *trans*-sppannig con ligantes derivados de 2-bis(piridina).



Esquema 1.6. Síntesis de complejos *trans*-sppannig con ligantes derivados de 3-bis(piridina).

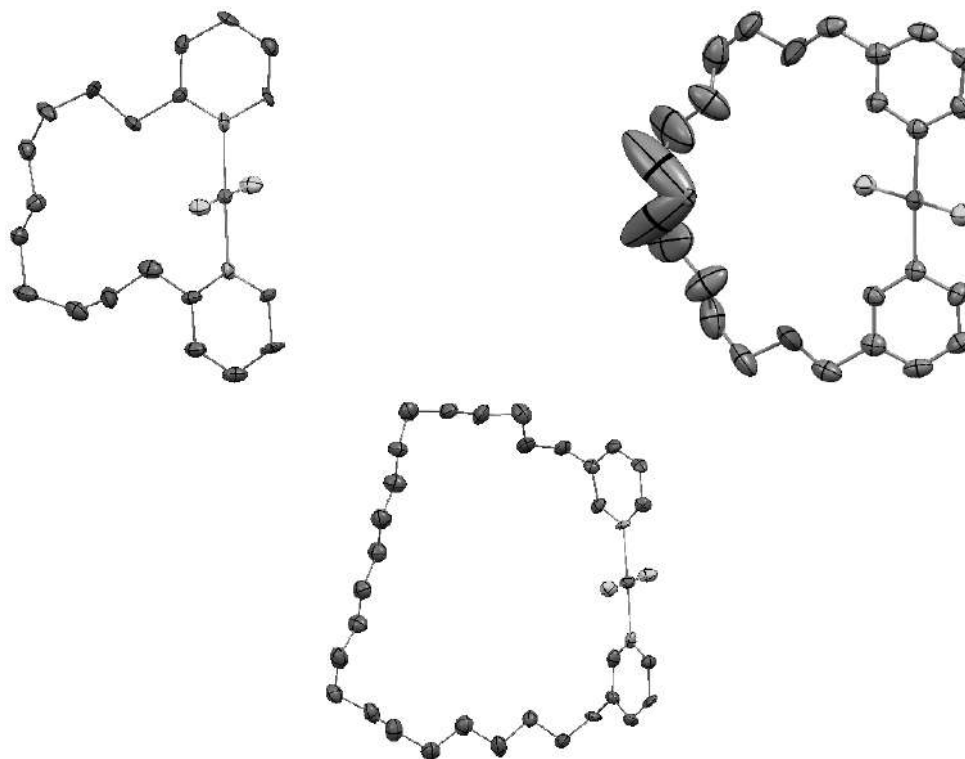


Figura 1.8. Estructura molecular del complejos de *trans*-sppannig de Pt(II), derivados de 2-bis(piridina) y 3-bis(piridina)

La obtención de metalomacrociclos mononucleares de 20 miembros de Cu(II) y Ag(I) se logró a partir de la reacción de autoensamblamiento del ligante derivado de la quinolina con el centro metálico.²⁴ El centro metálico en el metalomacrociclo se encuentra tetracoordinado con una geometría cuadrada ligeramente distorsionada para el caso de Cu(II) y lineal o en forma de T para Ag(I), el ligante en el metalomacrociclo adopta una conformación de U y presenta un modo de coordinación *trans*-sppannig (Figura 1.9).

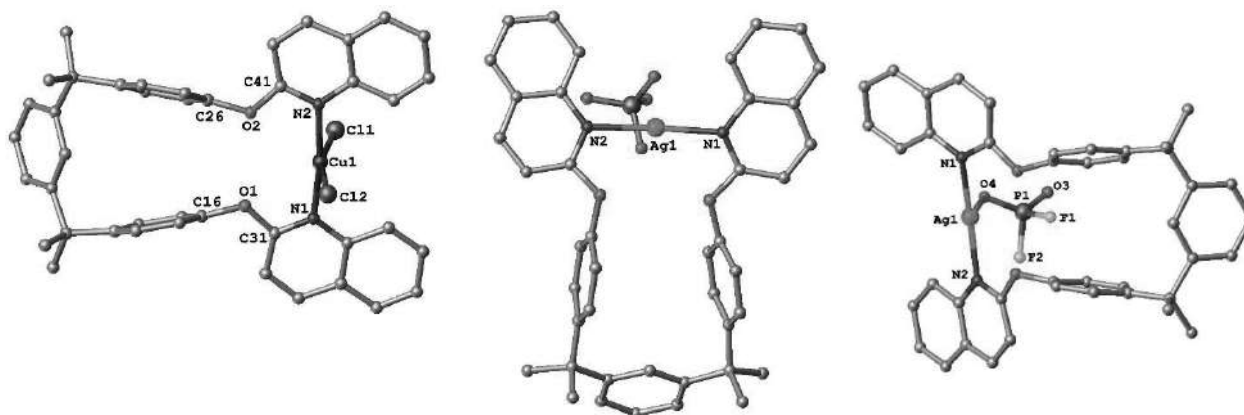


Figura 1.9. Estructura molecular de metalomacrociclos de 20 miembros de Cu(II) y Ag(I), derivados de quinolina.

Chong *et. al.*²⁵ diseñaron y sintetizaron complejos de Pd(II), a partir de ligantes derivados de *m*-piridina, donde se forma un metalomacro ciclo de 22 miembros, conteniendo al átomo de Pd(II) tetracoordinado a través de los dos átomos de nitrógeno y dos átomos de cloro, ambos en posición *trans* y adoptando una geometría cuadrada alrededor del centro metálico, (Figura 1.10).

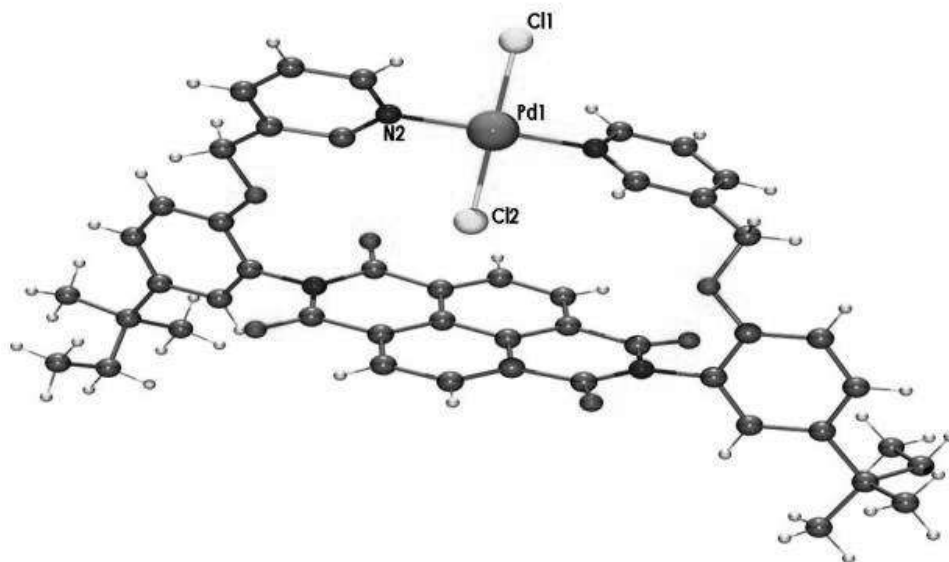


Figura 10. Estructura molecular de un metalomacro ciclo de 22 miembros de Pd(II) derivado de la *meta*-piridina.

El diseño de ligantes polidentados que en su estructura presentan grupos piridínicos ha generado la construcción de metalomacro ciclos con arquitecturas inusuales mediante reacciones de autoensamblamiento, con esto en mente y en base a los antecedentes mostrados, a continuación se presentan los objetivos del presente trabajo:

1.5. Bibliografía.

1. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *29*, 89-112.
2. a) Peter J. Stang, *Chem. Eur. J.*, **1998**, *4*, 19-27. b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 502-518. c) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 853-908. d) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 972-983. e) B. H. Northrop, Y-R. Zheng, K-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1554-1563. f) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 6810-6918.
3. S. Irisili, M. Karaman, N. Arda, B. Dindar, O. Büyükgüngör, *Polyhedron*, **2014**, *81*, 203-209.
4. B. J. Barrett, V. M. Iluc, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 7248-7259.
5. a) S-W. Lai, M. C-W. Chan, S-M. Peng, C-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 669-671. b) Dong, Q. Chun-qi, D. Chun-ying, P. Ke-liang, M. Qing-Jin, *Inorg. Chem.*, c) T. Weilandt, R. W. Troff, H. Saxell, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7588-7598.
6. J. Malberg, M. Bodensteiner, D. Paul, T. Wiegand, H. Eckert, R. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 2771-2775.
7. a) C. Addicott, N. Das, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5335-5338. b) R. Nagarajaprakash, D. Divya, B. Ramakrishna, B. Manimaran, *Organometallics*, **2014**, *33*, 1367-1373.
8. S. Perera, X. Li, M. Soler, A. Schultz, C. Wesdemiotis, C. N. Moorefield, G. R. Newkome, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6539-6544.
9. a) M. Chas, E. Pia, R. Toba, C. Peinador, J. M. Quintela, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6117-6119. b) Chas, E. Pia, R. Toba, C. Peinador, J. M. Quintela, *Organic Letters*, **2007**, *9*, 675-678.
10. P. Halder, P. R. Banerjee, E. Zangrando, T. K. Paine, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5659-5665.
11. a) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1660-1668. b) D. J. Bray, L. Liao, B. Antonioli, K. Gloe, L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, G. Wei, X. Zhang, *Dalton Trans*, **2005**, 2082-2083.
12. L-Y. Yao, L. Qin, T-Z. Xie, Y-Z. Li, S-Y. Yu, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6055-6062.
13. S. J. Lee, S-H. Cho, K. L. Mulfort, D. M. Tiede, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16828-16829.
14. S. J. Lee, J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, *250*, 1710-1723.
15. Y-R. Zheng, K. Suntharalingam, T. C. Johnstone, S. J. Lippard, *Chem. Sci.*, **2015**, *6*, 1189.
16. F. Würthner, C-C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 133-146.
17. Y. Feng Han, Y. Jian Lin, W. GuoJia, G. XinJin, *Dalton Trans*, **2009**, 2077-2080.
18. P. L. Caradoc-Davis, L. R. Hanton., *Dalton Trans*, **2003**, 1754-1758.

19. a) N. J. DeStefano, D. K. Johnson, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1974**, *13*, 133–134. b) G. Brachrr, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1975**, *14*, 563–564.
20. M. P. Santoni, A. K. Pal, D. Chartrand, G. S. Hanan, P. Ménard-Tremblay, M-C. Tang, K. Venne, A. Furtos, B. Hasenknopf, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 10039 – 10041.
21. N. Wang, T. M. McCormick, S. Ko, S. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 4463 – 4469.
22. M. Jung, Y. Suzaki, T. Saito, K. Shimada, K. Osakada, *Polyhedron*, **2012**, *40*, 168–174.
23. P. D. Zeits, G. P. Rachiero, F. Hampel, J. H. Reibenspies, J. A. Gladysz, *Organometallics*, **2012**, *31*, 2854–2877.
24. J. R. A. Cottam, P.J. Steel, *Polyhedron*, **2014**, *73*, 77–80.
25. Y. S. Chong, M. D. Smith, K. D. Shimizu., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7463-7464.

Objetivos

Objetivos

General

Analizar la estructura molecular de monometalomacrociclicos de Pd(II) y Pt(II) derivados de los sistemas bis(2-mercaptometil-feniltio)alquil y bis((5-triflurometil)-2-mercaptometil-feniltio)alquil donde los grupos alquilo son 1,2-etano-, 1,3-propano-, 1,4-butano-, 1,3-butano, 1,5-pentano- y 1,6-hexano- actúan como un grupo espaciador.

Específicos

- ❖ Sintetizar ligantes polidentados derivados de bis(2-mercaptometil-feniltio)alquil y bis((5-triflurometil)-2-mercaptometil-feniltio)alquil donde los grupos alquilo son 1,2-etano-, 1,3-propano-, 1,4-butano-, 1,3-butano, 1,5-pentano- y 1,6-hexano.
- ❖ Evaluar la capacidad de coordinación de los ligantes polidentados sintetizados hacia Pd(II) y Pt(II).
- ❖ Estudiar los sistemas monometalomacrociclicos por difracción de rayos X de monocristal.
- ❖ Estudiar en solución a los sistemas monometalomacrociclos por Resonancia Magnética Multinuclear a temperatura ambiente.

Capítulo 2

Ligantes

**bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-
2-tio)alcano**

y

**bis((5-triflurometil)
(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-
2-tio)alcano.**

Ligantes polidentados, que en su estructura contienen por lo menos 2 átomos donadores tales como azufre,¹ oxígeno,² nitrógeno,³ y fósforo,⁴ han sido ampliamente utilizados en reacciones de autoensamblamiento con metales de transición para la construcción de una gran variedad de arquitecturas sofisticadas e inusuales.

2.1. Antecedentes

En los últimos años, el interés por la síntesis y diseño de ligantes que en su estructura presentan anillos piridínicos *orto*-, *meta*- ó *para*-sustituídos que actúan como grupos enlazantes hacia diferentes centros metálicos y, los cuales forman parte de sistemas basados en anillos aromáticos puenteados por cadenas alquílicas u otros anillos aromáticos, dan como producto ligantes altamente flexibles o rígidos con una gran cantidad de átomos donadores como azufre, oxígeno, nitrógeno y fósforo. Estos ligantes son denominados multibrazos o sistemas polidonadores, donde la manera cómo pueden coordinarse a un centro metálico está determinada por la naturaleza o el número de los átomos donadores presentes, el número de unidades enlazantes y, por los requerimientos electrónicos y estructurales del centro metálico a utilizar.⁵

La síntesis de ligantes polidentados que en su estructura muestran sistemas *orto*-, *meta*- ó *para*-mercaptopiridínicos o piridínicos se ha llevado a cabo principalmente a partir de los derivados mono- o polihalogenados con la correspondiente mercaptopiridina, en presencia de un exceso de base como K₂CO₃, NaOH, NaH, NaOEt, entre otras.^{6,7,8}

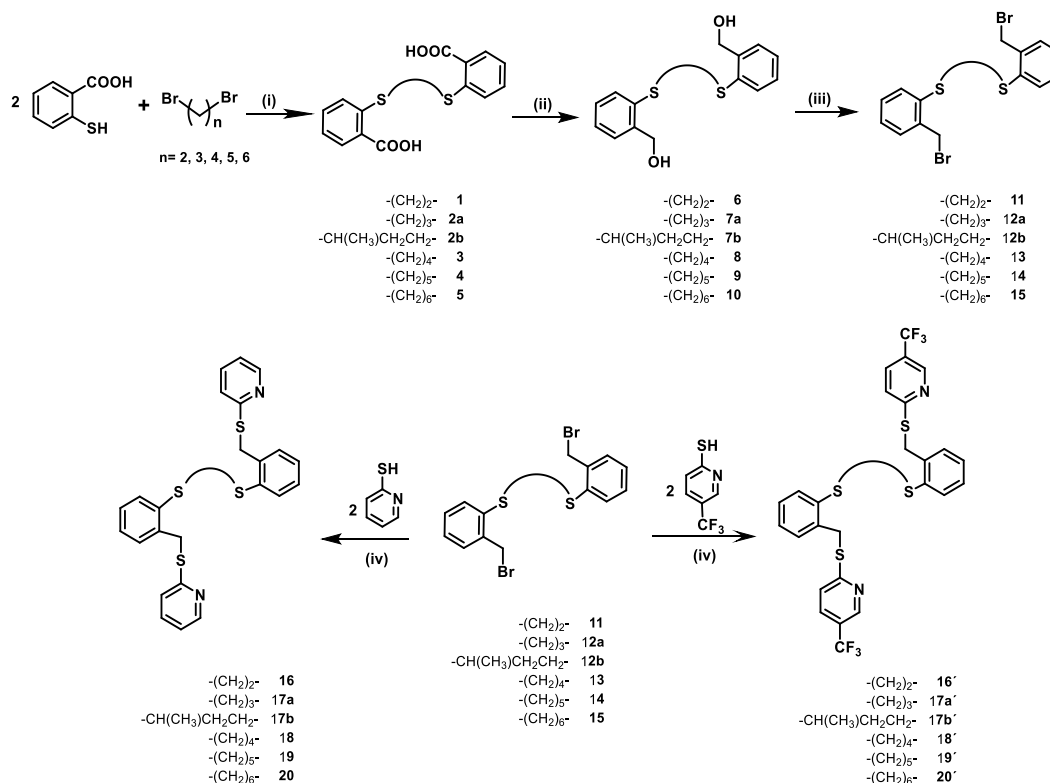
A continuación se analizan y discuten los resultados obtenidos con respecto a la síntesis y caracterización de ligantes acoplados con *orto*-mercaptopiridinas.

2.2. Resultados y discusión

2.2.1. Síntesis de ligantes polidentados derivados de bis(2-mercaptometil-feniltio)alquil (**16** – **20**) y bis((5-trifluorometil)-2-mercaptometil-feniltio)alquil (**16'** – **20'**) con los grupos espaciadores alquilo 1,2-etano-, 1,3-propano-, 1,4-butano-, 1,3-butano, 1,5-pentano- y 1,6-hexano-.

La síntesis de los ácidos dicarboxílicos **1**, **2a** y **3** y los dioles **6**, **7a** y **8**, se realizó de acuerdo al método reportado por Taylor *et al*,⁹ para preparar los ácidos dicarboxílicos **2b**, **4** y **5** y los dioles **7b**, **9** y **10** se empleó el mismo método descrito por Taylor *et al*,⁹ empleando 1,3-dibromobutano, 1,5-dibromopentilo y 1,6-dibromohexano, respectivamente.

Los ligantes **16** – **20** y **16'** – **20'**, fueron preparados empleando la ruta de síntesis mostrada en el esquema 2.1. Partiendo de los dioles **6** – **10**,⁹ los cuales se hacen reaccionar con un exceso de ácido bromhídrico produciendo los derivados dibromados **11** – **15**, correspondientes. Finalmente los ligantes **16** – **20** y **16'** – **20'** fueron obtenidos de la reacción del correspondiente derivado dibromado **11** – **15** con la 2-mercaptopiridina y la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina respectivamente, en presencia de Cs₂CO₃. Los compuestos **16** – **20** y **16'** – **20'** son solubles en cloroformo, diclorometano, tolueno, benceno, acetonitrilo y dimetilsulfóxido, e insolubles en metanol, etanol, pentano y *n*-hexanos.



Esquema 2.1. Ruta de síntesis establecida para la preparación de los ligantes **16** – **20** y **16'** – **20'**; (i) KOH/MeOH (ii) LiAlH₄/THF (iii) HBr, tolueno, reflujo, 5 días; (iv) Cs₂CO₃, tolueno, reflujo, 16 h.

2.2.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Los compuestos fueron caracterizados en solución de DMSO- d_6 o CDCl $_3$ a temperatura ambiente mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. La asignación inequívoca de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se realizó con ayuda de experimentos bidimensionales homonucleares ^1H - ^1H (COSY) y heteronucleares como ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (HSQC).

2.2.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los ácidos dicarboxílicos **2b**, **4** y **5**.

Los espectros de ^1H , de los compuestos **2b**, **4** y **5**. Se obtuvieron en una solución de DMSO- d_6 a temperatura ambiente. La tabla 2.1 muestra los datos de desplazamiento químico y constante de acoplamiento para las señales de protón para los ácidos dicarboxílicos **2b**, **4** y **5**. La figura 2.1 muestra los espectros de ^1H de los compuestos **2b**, **4** y **5**.

El espectro de ^1H del compuesto **2b** muestra a frecuencia alta una serie de señales que corresponden a dos grupo aromáticos *orto* sustituidos, esto es debido a la presencia del grupo metilo en la posición 1 del grupo propilo que sirve de puente entre los dos anillos aromáticos y permiten que el sistema sea asimétrico, en un $\delta = 7.86$ y 7.80 ppm se observan dos señales doble de dobles que son asignadas a los protones H1 y H14, respectivamente. En un intervalo de 7.48 y 7.36 ppm se encuentra una señal múltiple correspondiente a los protones H3, H4, H11 y H12, la señal múltiple con un desplazamiento químico entre $7.23 - 7.16$ ppm es asignada a los H2 y H13. A frecuencias bajas se observan la señales del grupo *n*-propilo, una señal séxtuple con un δ de 3.63 ppm asignado al protón H7; una señal múltiple en $3.15 - 2.99$ ppm asignada al H9, los protones H8 se observan como dos señales múltiples en intervalos de $1.98 - 1.87$ ppm y $1.85 - 1.74$ ppm esto debido a que los protones son químicamente iguales pero magnéticamente diferentes.

Los espectros de ^1H de los compuestos **4** y **5** muestran cuatro señales a frecuencia alta que corresponden a los protones de los anillos aromáticos describiendo un patrón ABCD. En estos compuestos la señal desplazada a frecuencias mayores es asignada a H1 observándose como una señal doble de dobles con un desplazamiento químico de 7.82 ppm para **4** y de 7.84 ppm para **5**, la señal doble de doble de dobles con $\delta = 7.47$ y 7.49 ppm para **4** y **5** respectivamente, es atribuida al H3, la señal doble con un $\delta = 7.37$ y 7.39 ppm en **4** y **5** se asigna al H4 y por último se encuentra una señal doble de doble de dobles con un $\delta = 7.19$ y 7.17 ppm para **4** y **5** se asigna al H2. A frecuencias bajas se observan las señales características para los grupos metilenos de las cadenas *n*-pentil y *n*-hexil que sirven como puente de unión de los dos anillos aromáticos. La señal triple observada en 2.91 y 2.89 ppm es asignada a H8; una señal múltiple en un intervalo de $1.71 - 1.61$ ppm y $1.64 - 1.55$ ppm en **4** y **5**, respectivamente se asigna a H9,

la señal múltiple asignada a H10 se encuentra entre 1.63 – 1.53 ppm y 1.46 – 1.41 ppm en **4** y **5**. En solución, las dos mitades CH₂-CH₂-CH₂-S-C₆H₄COOH para **4** y **5** son equivalentes. El protón del ácido carboxílico de los compuestos **2b**, **4** y **5** se encuentra en un intervalo de 4.15 a 3.00 ppm como una señal ancha.

Tabla 2.1. Desplazamiento químico (δ) en ppm y constantes de acoplamiento ${}^nJ_{H-H}$ en Hertz en RMN de 1H de los ácidos dicarboxílicos **2b**, **4** y **5**

	Compuesto		
	2b	4	5
H1	7.86 (dd) ${}^3J = 7.8, {}^4J = 1.4$	7.82 (dd) ${}^3J = 7.7, {}^4J = 1.5$	7.84 (dd) ${}^3J = 7.8, {}^4J = 1.5$
H2	7.19 (m)	7.19 (td) ${}^3J = 7.6, {}^4J = 1.1$	7.18 (td) ${}^3J = 7.8, {}^4J = 0.9$
H3	7.42 (m)	7.47 (ddd) ${}^3J = 8.1, {}^4J = 7.3, {}^5J = 1.6$	7.49 (ddd) ${}^3J = 8.2, {}^4J = 7.4, {}^5J = 1.6$
H4	7.42 (m)	7.39 (d) ${}^3J = 7.4$	7.37 (d) ${}^3J = 7.8$
H7	3.63 (sx) ${}^3J = 6.6$	2.91 (t) ${}^3J = 7.0$	2.89 (t) ${}^3J = 7.3$
H8	1.92 (m) 1.80 (m)	1.65 (m)	1.60 (m)
H9	3.06 (m)	1.58 (m)	1.45 (m)
H11	7.42 (m)	-	-
H12	7.42 (m)	-	-
H13	7.19 (m)	-	-
H14	7.80 (dd) ${}^3J = 7.8 \text{ Hz}, {}^4J = 0.9$	-	-
H16	1.32 (d) ${}^3J = 6.7$	-	-
COOH	3.44 (ancha)	4.15 (ancha)	3.48 (ancha)

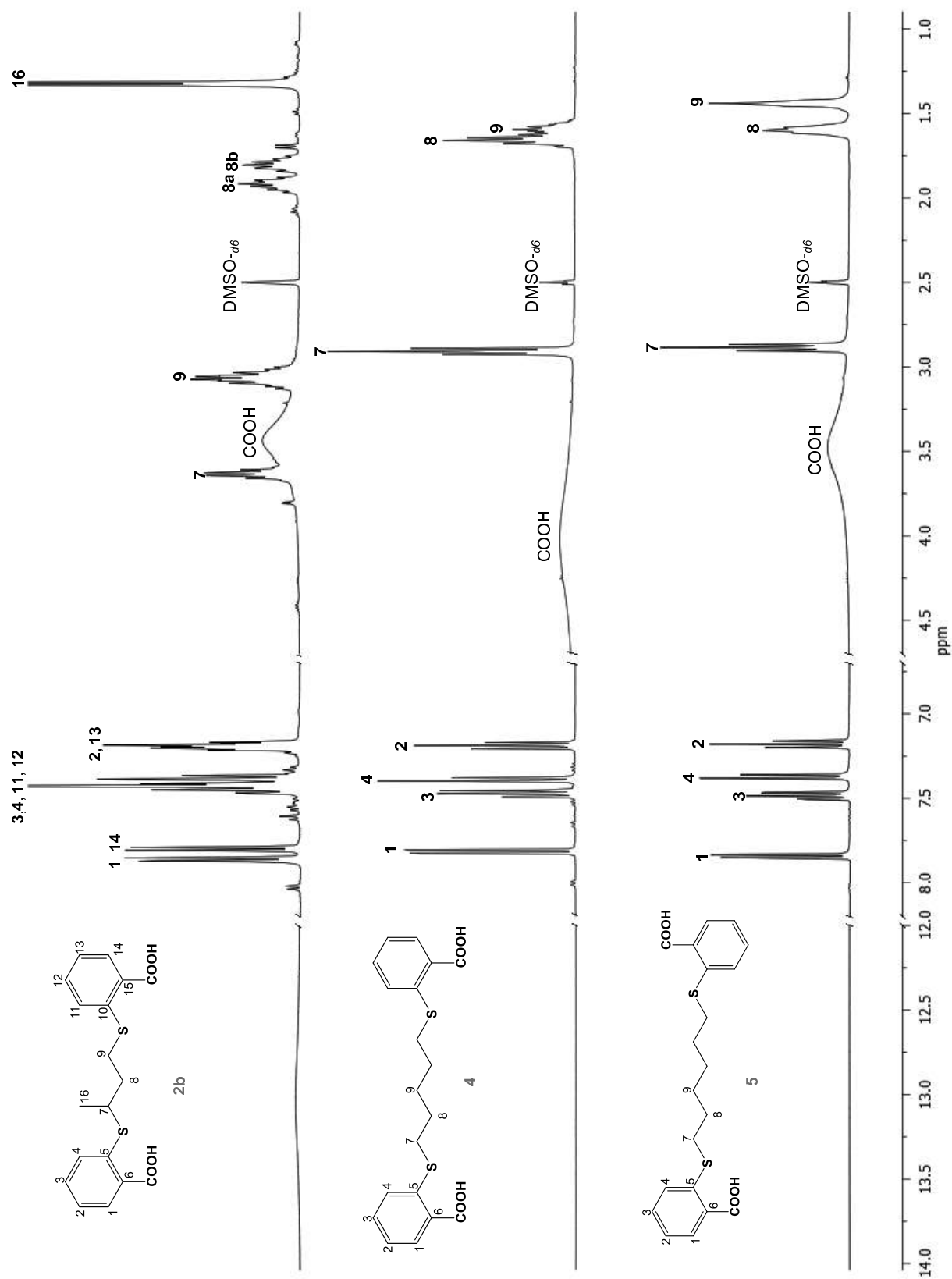


Figura 2.1. Espectros de ¹H a 400 MHz de los compuestos **2b**, **4** y **5** en DMSO-*d*₆.

2.2.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ácidos dicarboxílicos **2b**, **4** y **5**.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2b** se observan 14 señales a frecuencias mayores, de las cuales las dos señales mostradas en un $\delta = 168.1$ y 167.9 ppm, respectivamente, son asignadas los dos átomos de carbono de los grupos carboxílicos C17 y C18, en un intervalo entre $141.0 - 123.0$ ppm se observan doce señales correspondientes a los carbonos de los dos anillos aromáticos, que son asignados de la siguiente manera, las señales en 140.6 y 138.9 ppm corresponden a los C5 y C10, las señales en 132.7 y 132.3 ppm corresponden a los C3 y C12, las señales en 131.4 y 131.0 ppm corresponden a los C1 y C14, las señales en 130.6 y 128.9 a los C6 y C4, las señales en 127.7 y 125.9 ppm a los C1 y C15, las señales en 124.9 y 124.4 ppm a los carbonos C2 y C13. A frecuencias bajas se observan cuatro señales que corresponden al grupo *n*-propilo que en la posición 1 muestra un grupo metilo y son asignadas de la siguiente manera, la señal en 39.0 ppm corresponde a los carbonos C7, C8 en 34.8 ppm, en 28.5 ppm se observa a C9 y la señal en 20.3 ppm se asigno al grupo metilo C16. La asimetría del sistema se debe a la presencia del grupo metilo en la posición 1 del grupo *n*-propilo que sirve de puente entre los dos anillos aromáticos.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **4** y **5** muestran 7 señales a frecuencias altas. la señal con $\delta = 167.4$ y 167.6 ppm es asignado al carbono del ácido carboxílico (C7), las seis señales observadas entre $141.0 - 123.0$ ppm corresponde a los átomos de carbono del anillo aromático, de los cuales la señal en aproximadamente 140.0 ppm corresponde al carbono unido al átomo de azufre (C5), la señal observada en 131.8 ppm para **4** y en 132.3 ppm para **5** corresponde al C3, la señal en 130.4 para **4** y 130.9 ppm para **5** es asignada al C1, la señal en 129.2 para **4** y 128.4 ppm para **5** es asignada para el C6, la señal en 125.9 ppm para **4** y 125.6 ppm para **5** son asignadas al C4, la señal en 123.7 ppm para **4** y 123.8 ppm para **5** son asignadas al C2. A frecuencias bajas se observan tres señales que corresponden a los átomos de carbono de la cadena alifática *n*-pentil- para **4** y *n*-hexil- para **5**, las cuales son asignadas de la siguiente manera; en 31.1 y 30.9 ppm la señal correspondiente al C8, en 27.7 y 28.1 ppm para el C10 y para el C9 la señales en 27.4 y 27.8 ppm, para **4** y **5**. En solución, las dos mitades $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ para **4** y **5** son equivalentes.

La tabla 2.2 muestra los datos de desplazamiento químico de los ácidos dicarboxílicos **2b**, **4** y **5**, y la figura 2.2 muestra los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2b**, **4** y **5**.

Tabla 2.2. Desplazamiento químico (δ) en ppm en RMN de ^{13}C para los ácidos dicarboxílicos **2b**, **4** y **5**.

	Compuesto		
	2b	4	5
C1	131.4	130.4	130.9
C2	124.9	123.8	123.8
C3	132.7	131.8	132.3
C4	128.9	126.0	125.6
C5	140.6	140.1	141.0
C6	130.6	129.2	128.4
C7	39.0	31.1	30.9
C8	34.8	27.4	27.8
C9	28.5	27.7	28.1
C10	139.0	167.4	167.6
C11	127.7	-	-
C12	132.3	-	-
C13	124.4	-	-
C14	131.0	-	-
C15	125.9	-	-
C16	20.3	-	-
C17	168.1		
C18	167.9		

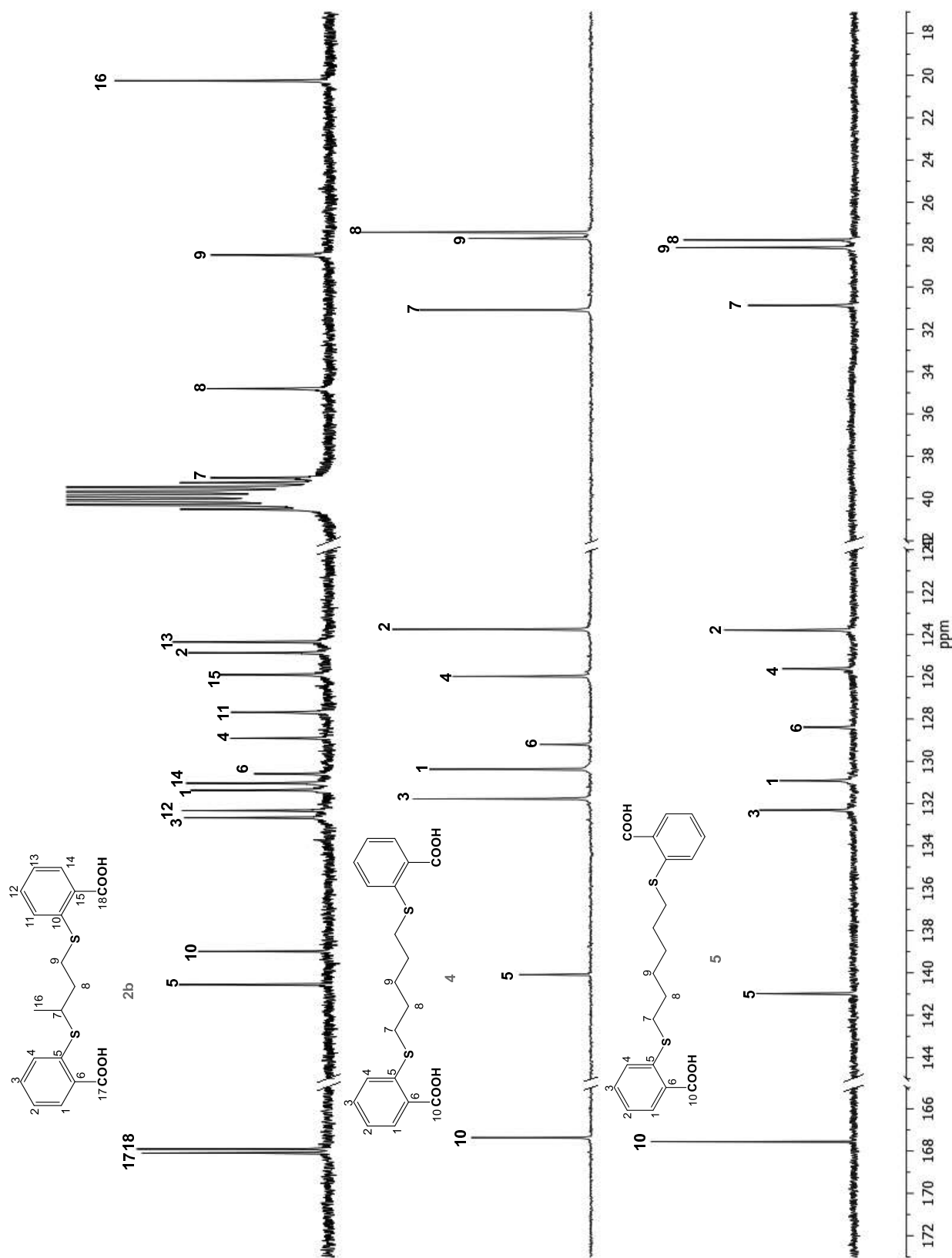


Figura 2.2. Espectros de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ a 100 MHz de los compuestos **2b**, **4** y **5** en $\text{DMSO-}d_6$.

2.2.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los dioles **7b**, **9** y **10**.

La tabla 2.3 muestra los datos de desplazamiento químico y constante de acoplamiento para las señales de protón de los compuestos **7b**, **9** y **10**. La numeración empleada y los espectros de ^1H de los compuestos **7b**, **9** y **10** se muestran en la figura 2.3

El espectro de ^1H del compuesto **7b**, muestra tres señales múltiples en un desplazamiento químico entre 7.50 y 7.10 ppm, mientras que los espectros de los compuestos **9** y **10** muestran cuatro señales en un patrón ABCD bien definido que corresponden a los protones de los anillos aromáticos *o*-sustituidos en un rango de 7.50 a 7.10 ppm. En la frecuencia de aproximadamente 4.70 ppm se observan dos señales dobles para el compuesto **7b** (4.73 y 4.68 ppm) y una señal simple para **9** (4.73 ppm) y **10** (4.73 ppm), las cuales son asignables al grupo metileno unido al OH lo que indica que la reducción del ácido carboxílico se llevó a cabo. En un rango de 4.00 a 3.00 ppm se observa una señal ancha que es asignada al protón del grupo OH, en un $\delta = 3.89$ ppm para **7b**, 3.00 ppm para **9** y 3.24 ppm para **10**, respectivamente.

A frecuencias bajas se observan las señales para los metilenos de los grupos puente *n*-propil, *n*-pentil y *n*-hexil; para los compuestos **9** y **10** se observan tres señales de las cuales una señal triple en 2.87 ppm asignada a H8, 1.62 ppm se observa una señal múltiple que es asignada a H9 y el H10 se observa en un $\delta = 1.41$ ppm como una señal múltiple. Mientras que para el compuesto **7b**, que es asimétrico, se observan todas las señales de la cadena alifática, debido a la presencia del grupo metilo en la posición 1 del *n*-propilo que sirve de puente entre los dos anillos aromáticos, asignadas de la siguiente manera: en 3.32 ppm se observa una señal séxtuple correspondiente al protón H7, el H9 se observa una señal múltiple en 2.94 ppm, en 1.83 ppm se observa una señal múltiple correspondiente al H9 y la señal doble en 1.23 ppm es asignada al grupo metilo.

Tabla 2.3. Desplazamiento químico (δ) en ppm y constantes de acoplamiento ${}^nJ_{\text{H-H}}$ en Hertz en RMN de ${}^1\text{H}$ de **7b**, **9** y **10**.

	Compuesto		
	7b	9	10
H1	7.86 (dd) ${}^3J = 7.8, {}^4J = 1.4$	7.82 (dd) ${}^3J = 7.7, {}^4J = 1.5$	7.84 (dd) ${}^3J = 7.8, {}^4J = 1.5$
H2	7.19 (m)	7.19 (td) ${}^3J = 7.6, {}^4J = 1.1$	7.18 (td) ${}^3J = 7.8, {}^4J = 0.9$
H3	7.42 (m)	7.47 (ddd) ${}^3J = 8.1, {}^4J = 7.3, {}^5J = 1.6$	7.49 (ddd) ${}^3J = 8.2, {}^4J = 7.4, {}^5J = 1.6$
H4	7.42 (m)	7.39 (d) ${}^3J = 7.4$	7.37 (d) ${}^3J = 7.8$
H7	3.63 (sx) ${}^3J = 6.6$	2.91 (t) ${}^3J = 7.0$	2.89 (t) ${}^3J = 7.3$
H8	1.92 (m) 1.80 (m)	1.65 (q) ${}^3J = 7.0$	1.60 (m)
H9	3.06 (m)	1.58 (m)	1.45 (ancha)
H11	7.42 (m)	-	-
H12	7.42 (m)	-	-
H13	7.19 (m)	-	-
H14	7.80 (dd) ${}^3J = 7.8 \text{ Hz}, {}^4J = 0.9$	-	-
H16	1.32 (d) ${}^3J = 6.7$	-	-
OH	3.44 (ancha)	4.15 (ancha)	3.48 (ancha)

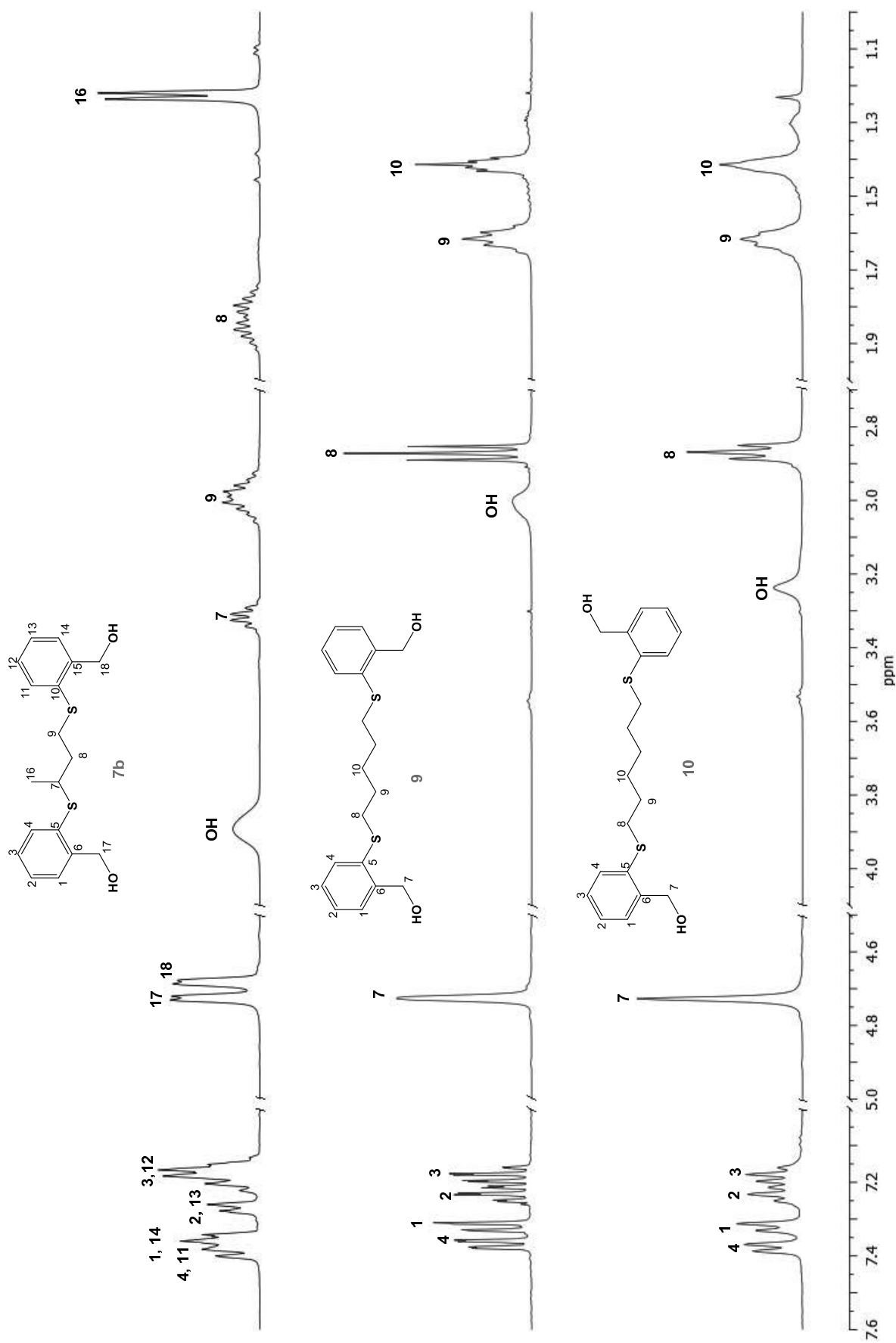


Figura 2.3. Espectros de ¹H a 400 MHz de los compuestos **7b**, **9** y **10** en CDCl₃.

2.2.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los dioles **7b**, **9** y **10**.

La tabla 2.4 muestra los datos de desplazamiento químico de los dioles **7b**, **9** y **10**, y la figura 2.4 muestra los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **7b**, **9** y **10** en solución de CDCl_3

En los tres espectros se observa que ha desaparecido la señal del intervalo de 169.0 y 167.0 ppm que correspondía al carbono del grupo carbonilo, lo cual indica que se llevó a cabo la reducción del ácido carboxílico al alcohol.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7b** a frecuencias altas muestra 11 señales que son asignadas a los átomos de carbono de los anillos aromáticos *orto*-sustituídos. Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **9** y **10**, muestran seis señales para ambos anillos aromáticos en un intervalo 145.0 – 125.0 ppm. En un $\delta \approx 63.0$ ppm se muestran las señales que corresponden al carbono de grupo metileno unido al grupo OH, dos señales simples en 62.9 y 62.6 en **7b**, una señal simple en 63.3 ppm para **9**, y en 63.1 ppm para **10**.

A frecuencias menores se observa una serie de señales que corresponden a las cadenas alifáticas (*n*-propil-, *n*-pentil y *n*-hexil) que sirven como puente de unión entre los dos anillos aromáticos en donde las señales con desplazamiento químico en 33.8 y 33.6 ppm se asigna a C8. Para C9 se asigna la señal 28.9 y 28.8 ppm, mientras que C10 se observa en 28.3 y 28.2 ppm para los compuestos **9** y **10**, respectivamente.

Con respecto al compuesto **7b**, las señales de los carbonos de la cadena alifática son asignadas de la siguiente manera: 42.4 ppm para C7, en 35.6 ppm para C8, la señal en 31.0 ppm a C9 y la señal en 20.8 ppm para el carbono del grupo metilo en la posición 1 del *n*-propilo.

Tabla 2.4. Desplazamiento químico (δ) en ppm en RMN de ^{13}C para los dioles **7b**, **9** y **10** en CDCl_3 .

	Compuesto		
	7b	9	10
C1	127.8	128.0	127.9
C2	127.4	126.2	126.1
C3	127.1	128.0	127.8
C4	132.8	129.3	129.1
C5	142.3	140.5	140.4
C6	133.7	134.8	134.7
C7	42.4	63.3	63.1
C8	35.6	33.8	33.6
C9	31.0	28.9	28.8
C10	140.5	28.3	28.2
C11	129.9	-	-
C12	127.6	-	-
C13	126.3	-	-
C14	127.8	-	-
C15	132.3	-	-
C16	20.8	-	-
C17	62.9	-	-
C18	62.6	-	-

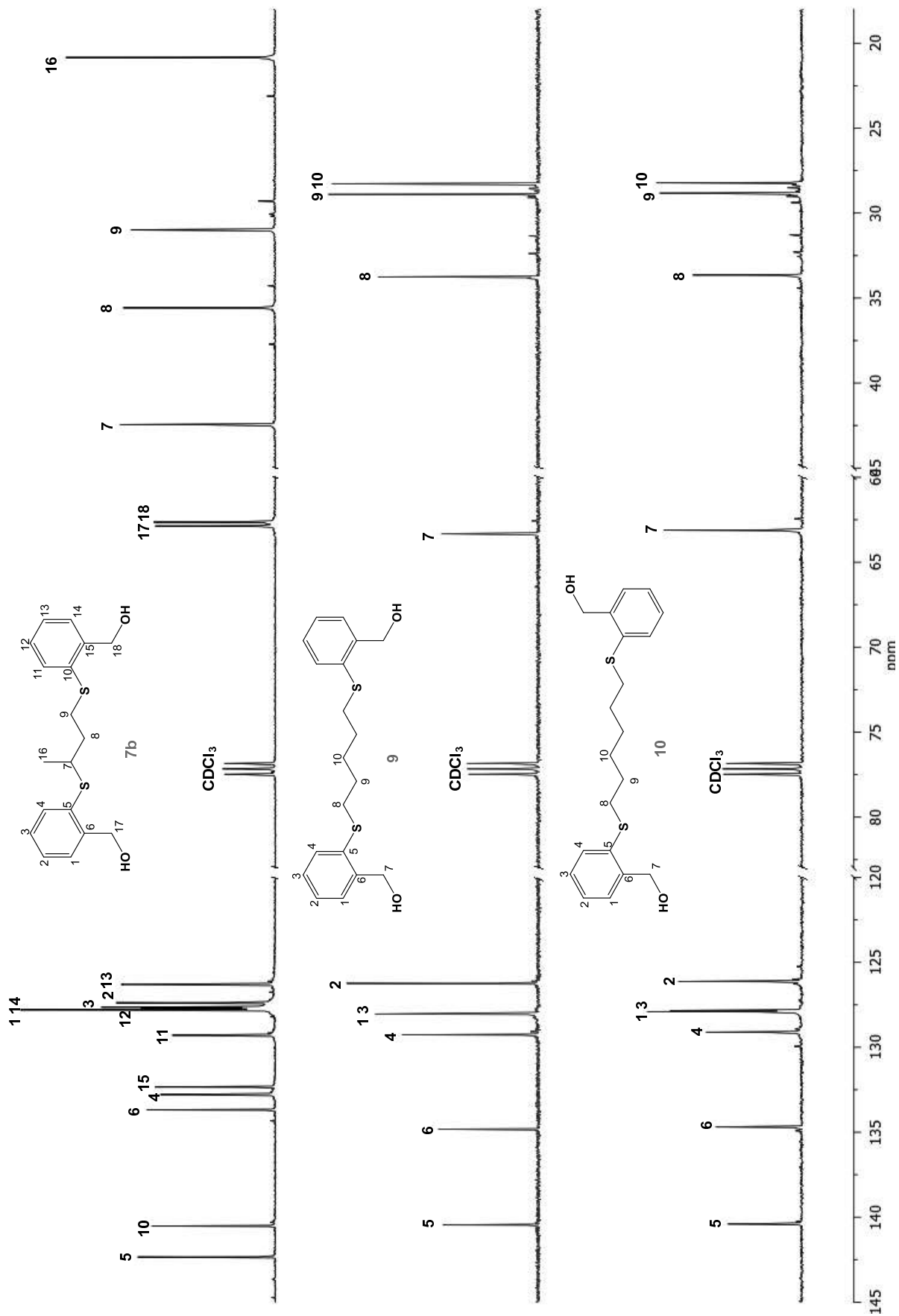


Figura 2.4. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 100 MHz de los compuestos **7b**, **9** y **10** en CDCl_3 .

2.2.2.5. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los compuestos dibromados **11** – **15**.

Los espectros de ^1H de los compuestos **11** – **15** se obtuvieron a temperatura ambiente en CDCl_3 y muestran cuatro señales hacia frecuencias altas que corresponden a los protones de los anillos aromáticos en un patrón ABCD en el intervalo de 7.45 a 7.00 ppm. De manera general no se observa cambio significativo con respecto a las señales observadas en los dioles **6** – **10**. La señal que se observada en los dioles **6** – **10** en un $\delta \approx 4.70$ ppm que correspondía a los protones del grupo metileno unido al grupo OH, no presenta cambio en desplazamiento químico significativo.

A frecuencias bajas se observan las señales características para los metilenos de los grupos *n*-etil-, *n*-propil-, *n*-butil-, *n*-pentil y *n*-hexil en los compuestos **11**, **12a**, **13**, **14** y **15**, respectivamente que sirven como puente de unión de los dos anillos aromáticos. En solución las dos mitades $-(\text{CH}_2)_n\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{S-CH}_2\text{-Br}$ son equivalentes.

En el caso del compuesto **12b** se observan todas las señales debido a la presencia del grupo metilo en la posición 1 del *n*-propilo que sirve de puente entre los dos anillo aromáticos, donde, se observa como una señal doble en $\delta = 1.33$ ppm. La tabla 2.5 reporta los datos de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento para las señales de protón en solución de CDCl_3 para los compuestos dibromados y la figura 2.5, ilustra de los espectros de ^1H , para los compuestos **11** – **15**, respectivamente.

Tabla 2.5. Desplazamientos químicos (δ) en ppm y constantes de acoplamiento $^nJ_{H-H}$ en Hertz obtenidos de los espectros de 1H de los compuestos dibromados **11** – **15** en $CDCl_3$.

	Compuesto					
	11	12a	12b	13	14	15
H1	7.37– 7.34 (m)	7.36 (dd) $^3J = 7.5, ^4J = 1.7$	7.37 (ddd) $^3J = 7.6, ^4J = 1.4$	7.37 (dd) $^3J = 6.9, ^4J = 1.3$	7.38 (td) $^3J = 8.0, ^4J = 1.4$	7.37 (dd) $^3J = 6.2, ^4J = 1.1$
H2	7.30 – 7.24 (m)	7.25 (ddd) $^3J = 7.5, ^4J = 1.7$	7.18 (td) $^3J = 7.4, ^4J = 1.4$	7.27 (td) $^3J = 7.5, ^4J = 1.5$	7.27 (td) $^3J = 7.6, ^4J = 1.6$	7.27 (td) $^3J = 7.4, ^4J = 1.2$
H3	7.30 – 7.24 (m)	7.19 (ddd) $^3J = 7.5, ^4J = 1.7$	7.27 – 7.21 (m)	7.19 (td) $^3J = 7.4, ^4J = 1.2$	7.18 (td) $^3J = 7.4, ^4J = 1.4$	7.18 (td) $^3J = 7.4, ^4J = 1.0$
H4	7.45 – 7.42 (m)	7.38 (dd) $^3J = 7.5, ^4J = 1.7$	7.45 – 7.40 (m)	7.39 (dd) $^3J = 7.5, ^4J = 1.5$	7.38 (td) $^3J = 8.0, ^4J = 1.4$	7.39 (dd) $^3J = 7.3, ^4J = 1.6$
H7	4.73 (s)	4.68 (s)	3.52 (sx) $^3J = 6.7$	4.68 (s)	4.70 (s)	4.70 (s)
H8	3.18 (s)	3.12 (t) $^3J = 7.0$	2.07 – 1.85 (m)	2.99 (m)	2.97 (t) $^3J = 7.14$	2.97 (t) $^3J = 7.3$
H9	-	2.00 (q) $^3J = 7.0$	3.22 – 3.08 (m)	1.83 (m)	1.70 (m)	1.68 (q) $^3J = 7.0$
H10	-	-	-	-	1.61(m)	1.48 (q) $^3J = 3.62$
H11	-	-	7.45 – 7.40 (m)	-	-	-
H12	-	-	7.27 – 7.21 (m)	-	-	-
H13	-	-	7.18 (td) $^3J = 7.4, ^4J = 1.4$	-	-	-
H14	-	-	7.37 (ddd) $^3J = 7.6, ^4J = 1.4$	-	-	-
H16	-	-	1.33 (d) $^3J = 6.8$	-	-	-
H17	-	-	4.73 (d) $^3J = 2.9$	-	-	-
H18	-	-	4.68 (d) $^3J = 2.9$	-	-	-

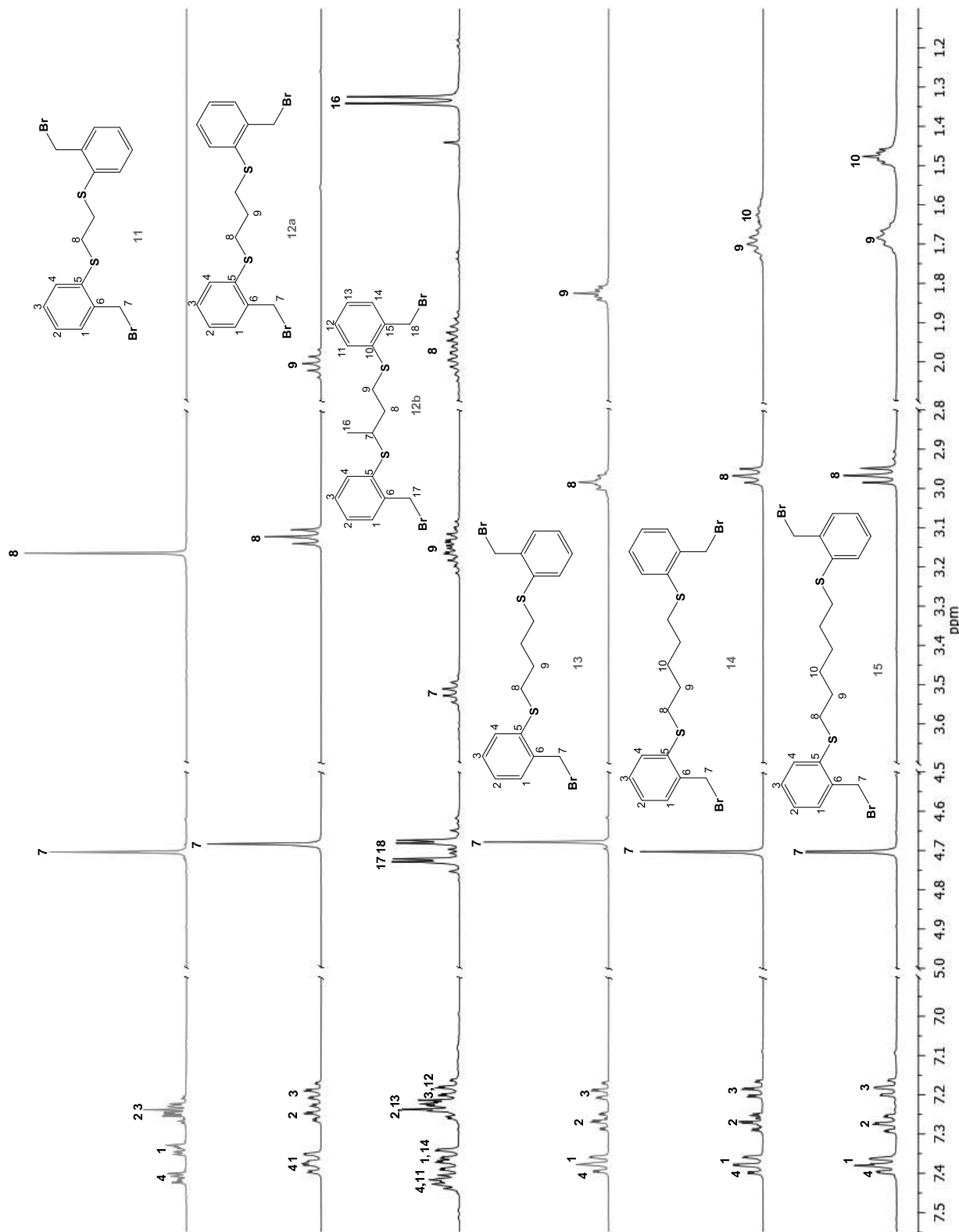


Figura 2.5. Espectros de ^1H a 400 MHz de los compuestos 11 – 15 en CDCl_3 .

2.2.2.6. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos dibromados **11** – **15**.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **11**, **12a**, **13**, **14** y **15** se observan seis señales simples correspondientes a los átomos de carbono de los anillos aromáticos *orto*-sustituídos, de manera general se observa un cambio significativo en el desplazamiento químico de las señales que corresponden a los átomos de carbono C5 y C6, que muestra una $\Delta\delta_{\text{C5-C6}}$ de 3.68 a 0.30 ppm que disminuye al aumentar el número de átomos de carbono presentes en la cadena alifática que sirve de puente entre los dos anillos aromáticos.

A frecuencias bajas se observan las señales que corresponden a los átomos de carbono de la cadena alifática que sirve de unión entre los anillos aromáticos. La señal que se observa en los dioles **6** – **10** en un $\delta \approx 63$ ppm que correspondía al carbono de grupo metileno unido al grupo OH, se ha desplazado a frecuencia menores y en los compuestos **11**–**15** se observa en un $\delta \approx 47$ ppm esto es debido al intercambio del grupo OH por el átomo de bromo, lo que causa una desprotección debido al efecto inductivo del átomo de bromo.

Con respecto al compuesto **12b**, se observan 12 señales correspondientes a los dos anillos aromáticos y 4 señales para los átomos de carbono de cadena alifática, así como dos señales para el carbono de los dos grupos metileno y una señal que es atribuida al grupo metilo en la posición 1 del *n*-propilo que sirve de puente entre los dos anillos aromáticos. Los datos de desplazamiento químico para los átomos de carbono se muestran en la tabla 2.6 en solución de CDCl_3 . La figura 2.6, muestra los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **11** – **15**.

Tabla 2.6. Desplazamiento químico (δ) en ppm en RMN de ^{13}C para los compuestos dibromados **11** – **15** obtenidos en CDCl_3 .

	Compuesto					
	11	12a	12b	13	14	15
C1	131.3	130.4	130.9	130.2	129.9	129.7
C2	129.4	129.4	129.4	129.3	129.3	129.2
C3	127.5	126.9	127.7	126.7	126.5	126.4
C4	131.0	130.9	133.1	130.8	130.7	130.7
C5	138.7	137.9	139.3	137.7	136.9	137.3
C6	135.0	136.2	136.3	136.6	137.5	137.0
C7	32.1	32.2	42.9	32.3	32.3	32.3
C8	33.8	32.9	36.0	33.6	33.9	33.9
C9	-	28.2	31.4	28.2	28.7	28.9
C10	-	-	137.7	-	28.0	28.4
C11	-	-	130.2	-	-	-
C12	-	-	126.7	-	-	-
C13	-	-	129.2	-	-	-
C14	-	-	130.8	-	-	-
C15	-	-	135.1	-	-	-
C16	-	-	21.2	-	-	-
C17	-	-	32.4	-	-	-
C18	-	-	32.2	-	-	-

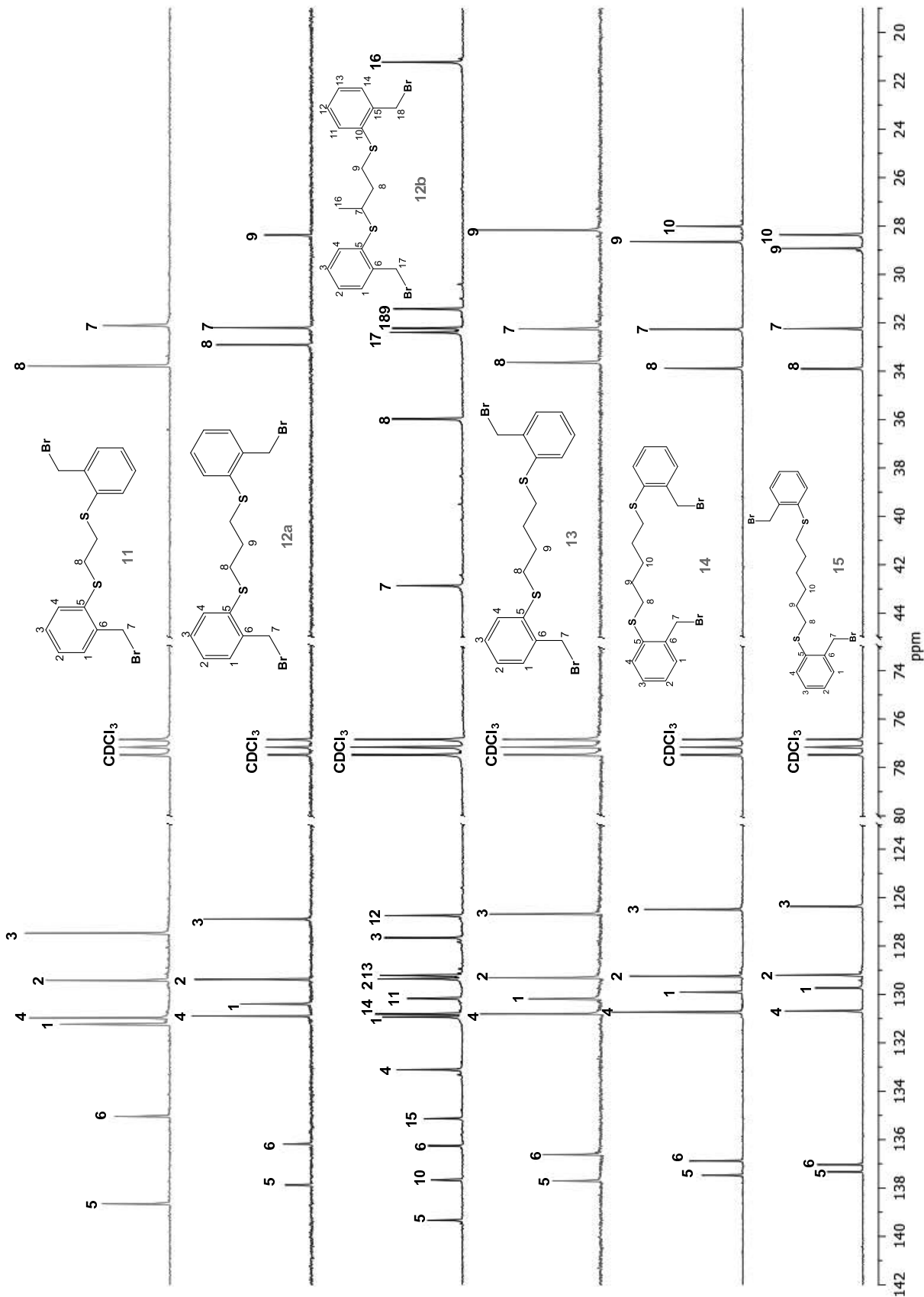


Figura 2.6. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 100 MHz de los compuestos **11** – **15** en CDCl_3 .

2.2.2.7. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los ligantes **16** – **20**.

Los espectros de ^1H de los compuestos **16**, **18**, **19** y **20** fueron obtenidos en solución de CDCl_3 , mientras que para los compuestos **17a** y **17b** fueron obtenidos en $\text{DMSO-}d_6$. Los datos de desplazamiento químico y las constantes de acoplamiento para las señales de protón se encuentran reportados en la tabla 2.7 para los ligantes **16** - **20**. La figura 2.7 ilustra los espectros

Los espectros de ^1H de los compuestos **16**, **17a**, **18**, **19** y **20** (Figura 2.7), muestran ocho señales a frecuencias mayores que son atribuidas a dos patrones ABCD, de los cuales uno corresponde a los protones de los anillos aromáticos *orto*-sustituidos (H1 – H4) y el otro corresponde a los protones de los anillos piridínicos *orto*-sustituidos (H9 –H12); la señal observada a frecuencias mayores en un $\delta \approx 8.47$ ppm es asignada al protón *orto* al átomo de nitrógeno del anillo piridínico etiquetado como H12, la asignación de los demás protones se realizó de la siguiente manera, en un $\delta \approx 7.46$ ppm se observa una señal doble de dobles la cual es asignada al protón H4, el H1 se observa como una señal doble de dobles en un δ entre 7.35 y 7.31 ppm, para el protón H2 se observa como una señal doble de doble de dobles en un $\delta \approx 7.20$ ppm, la señal doble de doble de dobles en $\delta \approx 7.14$ ppm se asignó al H3, la señal doble de doble de dobles en un $\delta \approx 7.44$ ppm corresponde al H10, el H9 se observa una señal doble de doble en un $\delta \approx 7.10$ ppm y la señal múltiple en un $\delta \approx 6.97$ ppm se asignó al protón H11. A frecuencias bajas se observa una señal simple que corresponde al grupo metileno que enlaza al anillos aromáticos con los anillos piridínicos, también se observan las señales de los grupos metilenos de la cadena alifática (*n*-etil-, *n*-propil-, *n*-butil-, *n*-pentil- y *n*-hexil) que puentea a los anillos aromáticos. En solución, las dos mitades $-(\text{CH}_2)_n\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{S-C}_5\text{H}_4\text{N}$ son equivalentes. La figura 2.7, ilustra la comparación de los espectros de ^1H de los compuestos **16**, **17a**, **18**, **19** y **20**.

El espectro de ^1H de **17b** presenta a frecuencias altas un mayor número de señales en el intervalo de δ entre 8.50 y 7.00 ppm, que corresponden a los protones de los anillos aromáticos *orto*-sustituidos (H1 – H4 y H11 – H14) y a los protones de los anillos piridínicos *orto*-sustituidos (H20 –H23 y H25 – H28). La señal en un $\delta = 8.46$ ppm es asignada al protón *orto*- al átomo de nitrógeno del anillo piridínico y corresponde a H23 y H28. A frecuencias menores se observan las señales que corresponden a los grupos metileno, metilo y metino en un $\delta \approx 4.50$ ppm se observan dos señales simples que corresponden al grupo metileno que une a los anillos aromáticos con los anillo piridínicos, el grupo metino se observa como una señal séxtuple, el grupo metilo como una señal doble y como señales múltiples los restantes grupos metilenos. La figura 2.8, ilustra una comparación de los espectros de ^1H de los compuestos **17a** y **17b**.

Tabla 2.7. Desplazamientos químicos (δ) en ppm y constantes de acoplamiento ${}^nJ_{H-H}$ en Hertz obtenidos de los espectros de 1H de los compuestos de los ligantes **16 – 20**.

	Compuesto					
	16	17a	17b	18	19	20
H1	7.31 (dd) ${}^3J=6.5, {}^4J=2.7$	7.36 (dd) ${}^3J=7.8, {}^4J=1.1$	7.43 – 7.38 (m)	7.34 (dd) ${}^3J=7.8, {}^4J=1.3$	7.35 (dd) ${}^3J=7.8, {}^4J=1.0$	7.35 (dd) ${}^3J=7.8, {}^4J=1.2$
H2	7.18 – 7.15 (m)	7.20 (ddd) ${}^3J=7.6, {}^4J=1.6$	7.25 (dt) ${}^3J=3.16, {}^4J=1.0$	7.20 (td) ${}^3J=7.6, {}^4J=1.6$	7.20 (td) ${}^3J=7.6, {}^4J=1.5$	7.20 (td) ${}^3J=7.6, {}^4J=1.5$
H3	7.18 – 7.15 (m)	7.12 (ddd) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.3$	7.15 – 7.20 (m)	7.14 (dt) ${}^3J=8.1, {}^4J=1.0$	7.14 (dd) ${}^3J=7.5, {}^4J=1.2$	7.14 (dt) ${}^3J=8.1, {}^4J=1.0$
H4	7.49 (dd) ${}^3J=6.2, {}^4J=2.9$	7.43 (dd) ${}^3J=7.6, {}^4J=1.5$	7.47 – 7.43 (m)	7.46 (td) ${}^3J=7.5, {}^4J=1.7$	7.48 (dd) ${}^3J=7.5, {}^4J=1.2$	7.46 (ddd) ${}^3J=9.2, {}^4J=7.5$ ${}^5J=1.7$
H7	4.62 (s)	4.50 (s)	3.54 (sx) ${}^3J=6.6$	4.61 (s)	4.63 (s)	4.62 (s)
H8	-	-	1.91 – 1.72 (m)	-	-	-
H9	7.13 (dd) ${}^3J=7.1, {}^4J=1.0$	7.25 (ddd) ${}^3J=8.1, {}^4J=1.7$ ${}^5J=0.9$	3.19 – 3.04 (m)	7.10 (dd) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.4$	7.10 (dd) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.3$	7.11 (td) ${}^3J=7.5, {}^4J=1.3$
H10	7.45 (ddd) ${}^3J=8.1, {}^4J=7.4$ ${}^5J=1.9$	7.61 (ddd) ${}^3J=8.0, {}^4J=7.4$ ${}^5J=1.9$	-	7.43 (dd) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.9$	7.44 (ddd) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.9$ ${}^5J=0.9$	7.43 (dd) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.9$
H11	6.98 (ddd) ${}^3J=7.3, {}^4J=5.0$ ${}^5J=1.0$	7.10 (ddd) ${}^3J=3.7, {}^4J=1.0$	7.47 – 7.43 (m)	6.97 (ddd) ${}^3J=7.3, {}^4J=4.9$ ${}^5J=1.0$	6.97 (ddd) ${}^3J=7.3, {}^4J=4.9$ ${}^5J=1.0$	6.97 (ddd) ${}^3J=7.3, {}^4J=4.9$ ${}^5J=1.0$
H12	8.46 (ddd) ${}^3J=5.0, {}^4J=1.8$ ${}^5J=0.9$	8.46 (ddd) ${}^3J=4.9, {}^4J=1.9$ ${}^5J=0.9$	7.15 – 7.20 (m)	8.47 (ddd) ${}^3J=4.9, {}^4J=1.9$ ${}^5J=1.0$	8.47 (ddd) ${}^3J=5.0, {}^4J=1.9$ ${}^5J=0.9$	8.47 (ddd) ${}^3J=5.0, {}^4J=1.8$ ${}^5J=0.9$
H13	3.14 (s)	3.11 (t) ${}^3J=7.1$	7.25 (dt) ${}^3J=3.16, {}^4J=1.0$	2.95 (m)	2.93 (t) ${}^3J=7.2$	2.93 (t) ${}^3J=7.2$
H14	-	1.84 (q) ${}^3J=7.1$	7.43 – 7.38 (m)	1.81 (m)	1.69 (m)	1.66 (m)
H15	-	-	-	-	1.59 (m)	1.46 (m)
H16	-	-	1.24 (d) ${}^3J=6.7$	-	-	-
H17	-	-	4.53 (s)	-	-	-
H18	-	-	4.49 (s)	-	-	-
H20	-	-	7.34 (dd) ${}^3J=7.8, {}^4J=1.1$	-	-	-
H21	-	-	7.61 (ddd) ${}^3J=3.6, {}^4J=3.7$ ${}^5J=1.9$	-	-	-
H22	-	-	7.09 – 7.14 (m)	-	-	-
H23	-	-	8.46 (ddd) ${}^3J=6.5, {}^4J=1.9$ ${}^5J=1.0$	-	-	-
H25	-	-	7.34 (dd) ${}^3J=7.8, {}^4J=1.1$	-	-	-
H26	-	-	7.61 (ddd) ${}^3J=3.6, {}^4J=3.7$ ${}^5J=1.9$	-	-	-
H27	-	-	7.09 – 7.14 (m)	-	-	-
H28	-	-	8.46 (ddd) ${}^3J=6.5, {}^4J=1.9$ ${}^5J=1.0$	-	-	-

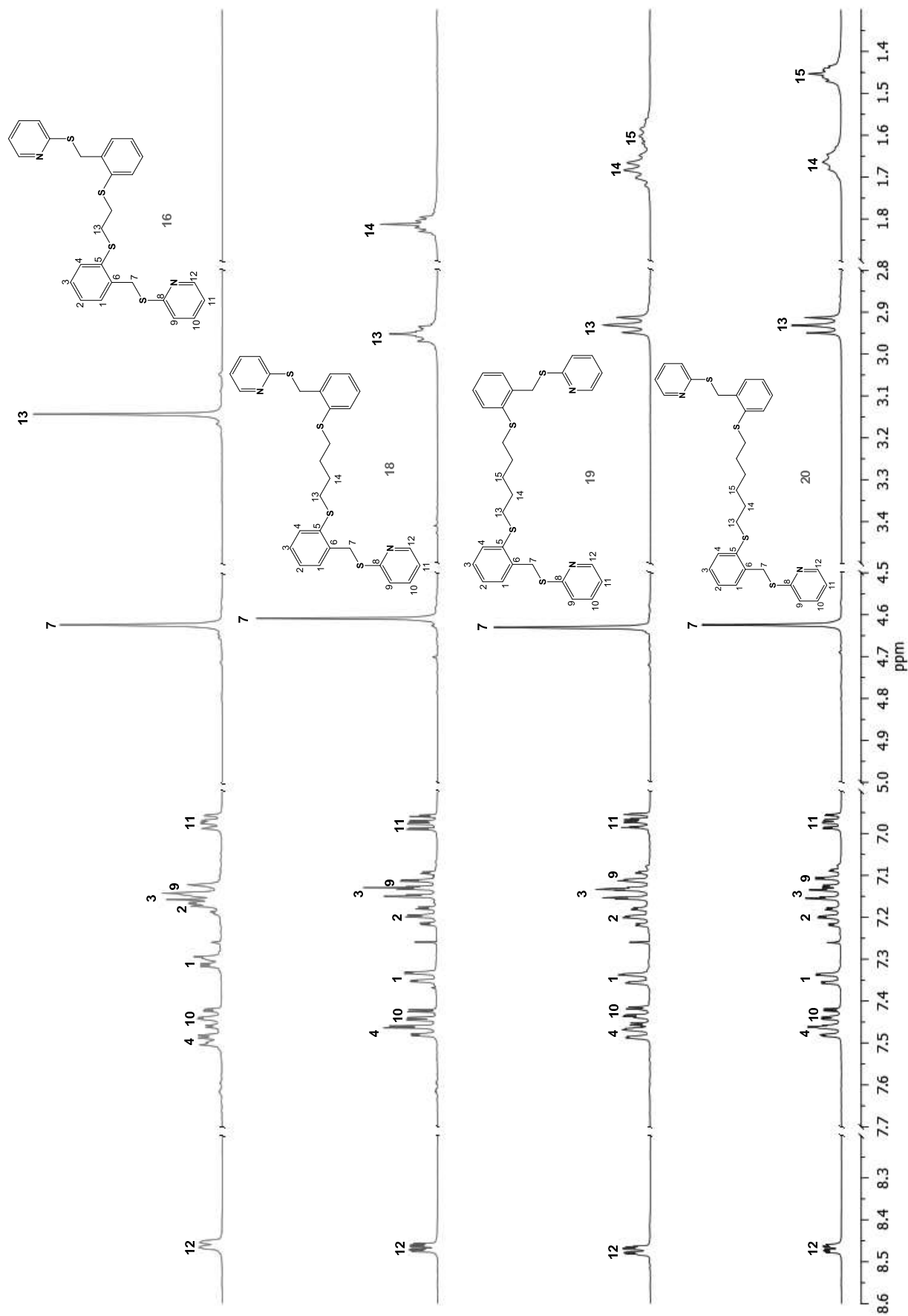


Figura 2.7. Espectros de ¹H a 400 MHz del de los ligantes **16**, **18**, **19** y **20** en CDCl₃

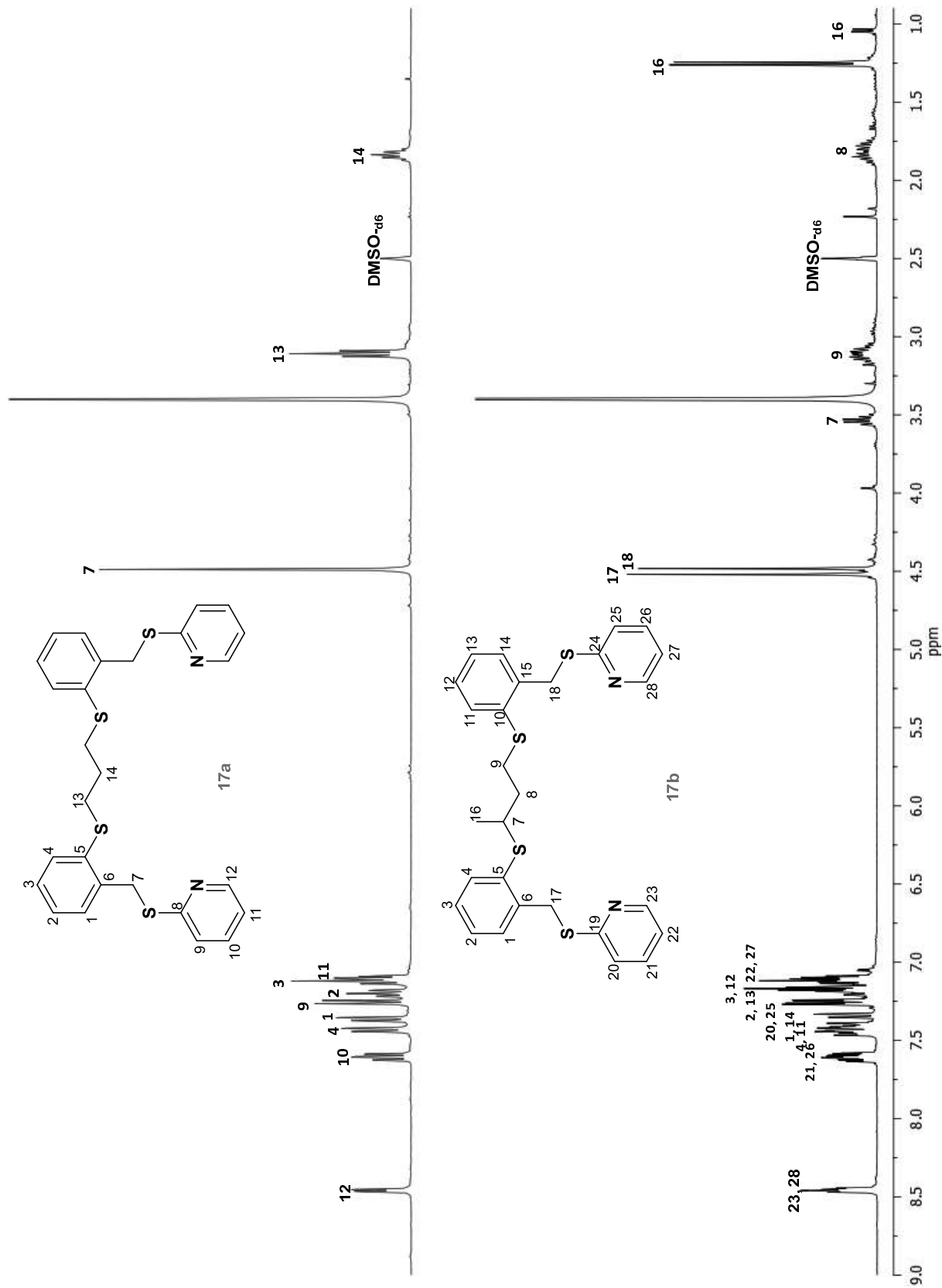


Figura 2.8. Espectros de ¹H a 400 MHz del de los ligandos 17a y 17b en DMSO-d₆.

2.2.2.8 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes **16** – **20**.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **16**, **17a**, **18**, **19** y **20** muestran a frecuencias altas muestran once señales que corresponde a los anillos aromáticos y a los anillos piridínicos, en un $\delta \approx 159.0$ ppm se observa el carbono *ipso* al átomo de nitrógeno del anillo piridínico, de manera no general se observa un cambio significativo en el desplazamiento químico de las señales que corresponden a los átomos de carbono del anillo aromático *orto*-sustituido con respecto a las observadas a los compuestos **11** – **15**. A frecuencias menores, en un intervalo de desplazamiento químico entre 35.0 y 20.0 ppm se observan las señales que corresponden a los grupos metilenos de la cadena alifática (*n*-etil-, *n*-propil-, *n*-butil-, *n*-pentil- y *n*-hexil-) que sirven de puente entre los dos anillos aromáticos, en un $\delta \approx 33.0$ ppm se observa la señal que corresponde al carbono de grupo metileno que une al anillo aromático y al anillo piridínico. La tabla 2.8 muestra los datos de desplazamiento químico de los ligantes **16** – **20** y la figura 2.9, ilustra los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **16** – **20**.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **17b** presenta a frecuencias altas un mayor número de señales en el intervalo de 160.0 y 120.0 ppm. Esas señales se asignaron a los átomos de carbono de los anillos aromáticos *orto*-sustituidos y a los átomos de carbono de los anillos piridínicos *orto*-sustituidos. La señal en un $\delta \approx 159.0$ ppm es asignada al carbono *ipso* al átomo de nitrógeno del anillo piridínico. A frecuencias bajas se observan las señales que corresponden a los dos grupos metileno que sirven de unión entre el anillo aromático y el anillo piridínico, las señales de grupos metileno, metilo y metino de la cadena alifática une a los dos anillos aromáticos. La figura 2.10, ilustra una comparación de los espectros de ^1H de los compuestos **17a** y **17b**.

Tabla 2.8. Desplazamiento químico (δ) en ppm en RMN de ^{13}C de los ligantes **16 – 20**.

	Compuesto					
	16	17a	17b	18	19	20
C1	130.8	128.7	131.7	129.7	129.5	129.4
C2	128.1	128.1	121.8	127.9	127.9	127.8
C3	122.4	125.9	128.2	122.3	122.2	122.3
C4	130.6	130.2	130.4	130.4	130.3	130.3
C5	139.0	136.8	136.9	137.9	137.8	137.8
C6	134.8	135.5	135.6	136.2	136.4	136.6
C7	32.9	31.4	41.9	32.8	32.8	32.8
C8	158.8	157.9	30.1	158.9	158.9	158.9
C9	127.1	121.7	35.5	126.3	126.1	126.1
C10	136.1	136.7	138.5	136.1	136.1	136.0
C11	119.7	120.0	130.3	119.6	119.6	119.6
C12	149.4	149.4	128.1	149.3	149.3	149.3
C13	34.0	31.9	121.8	33.8	34.1	34.2
C14	-	27.9	126.9	28.7	28.7	29.0
C15	-	-	134.7	-	28.1	28.5
C16	-	-	20.5	-	-	-
C17	-	-	32.3	-	-	-
C18	-	-	32.1	-	-	-
C19	-	-	158.0	-	-	-
C20	-	-	128.8	-	-	-
C21	-	-	136.8	-	-	-
C22	-	-	120.1	-	-	-
C23	-	-	149.5	-	-	-
C24	-	-	158.0	-	-	-
C25	-	-	126.0	-	-	-
C26	-	-	136.8	-	-	-
C27	-	-	120.1	-	-	-
C28	-	-	149.5	-	-	-

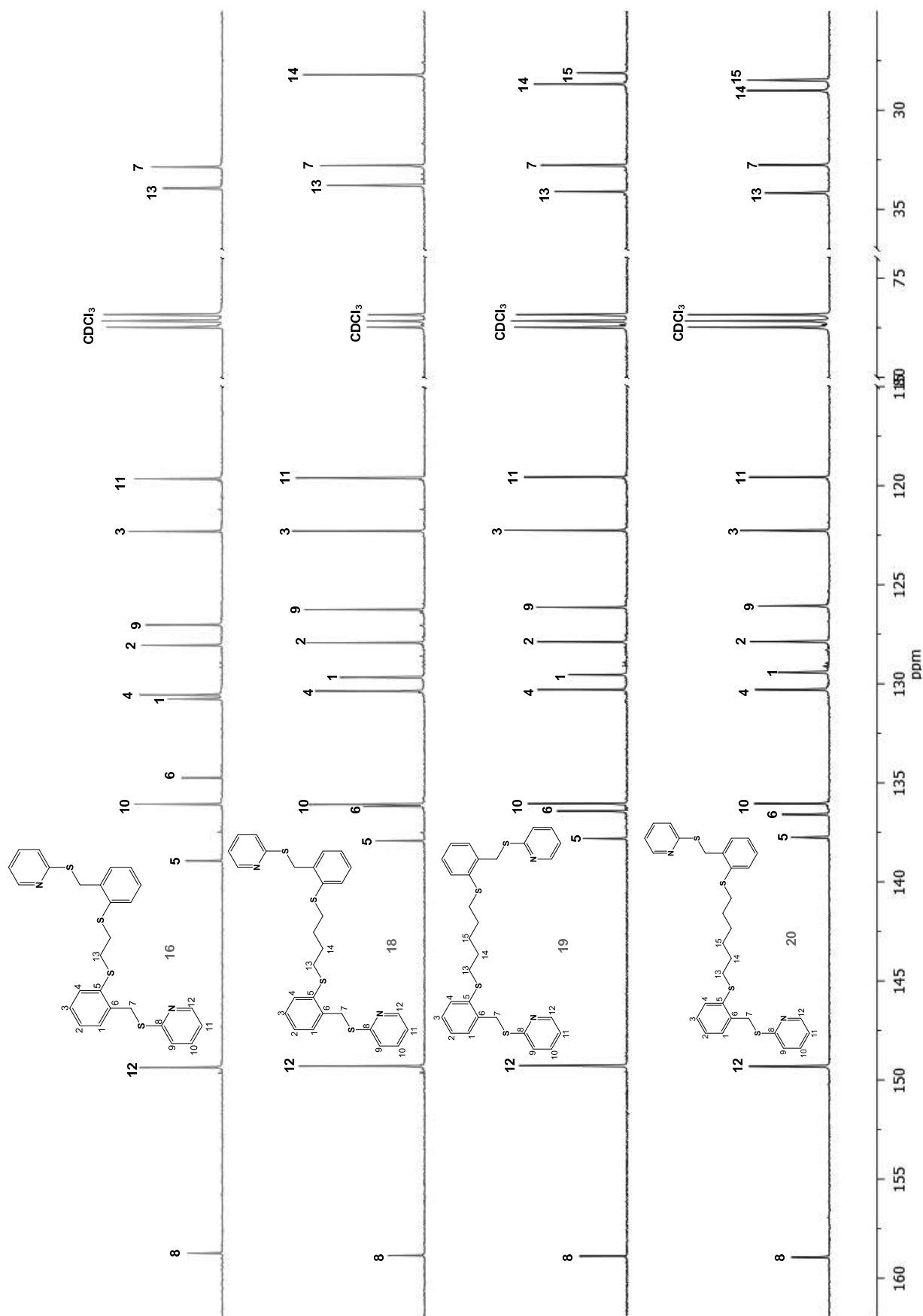


Figura 2.9. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 100 MHz del de los ligantes 16, 18, 19 y 20 en CDCl_3

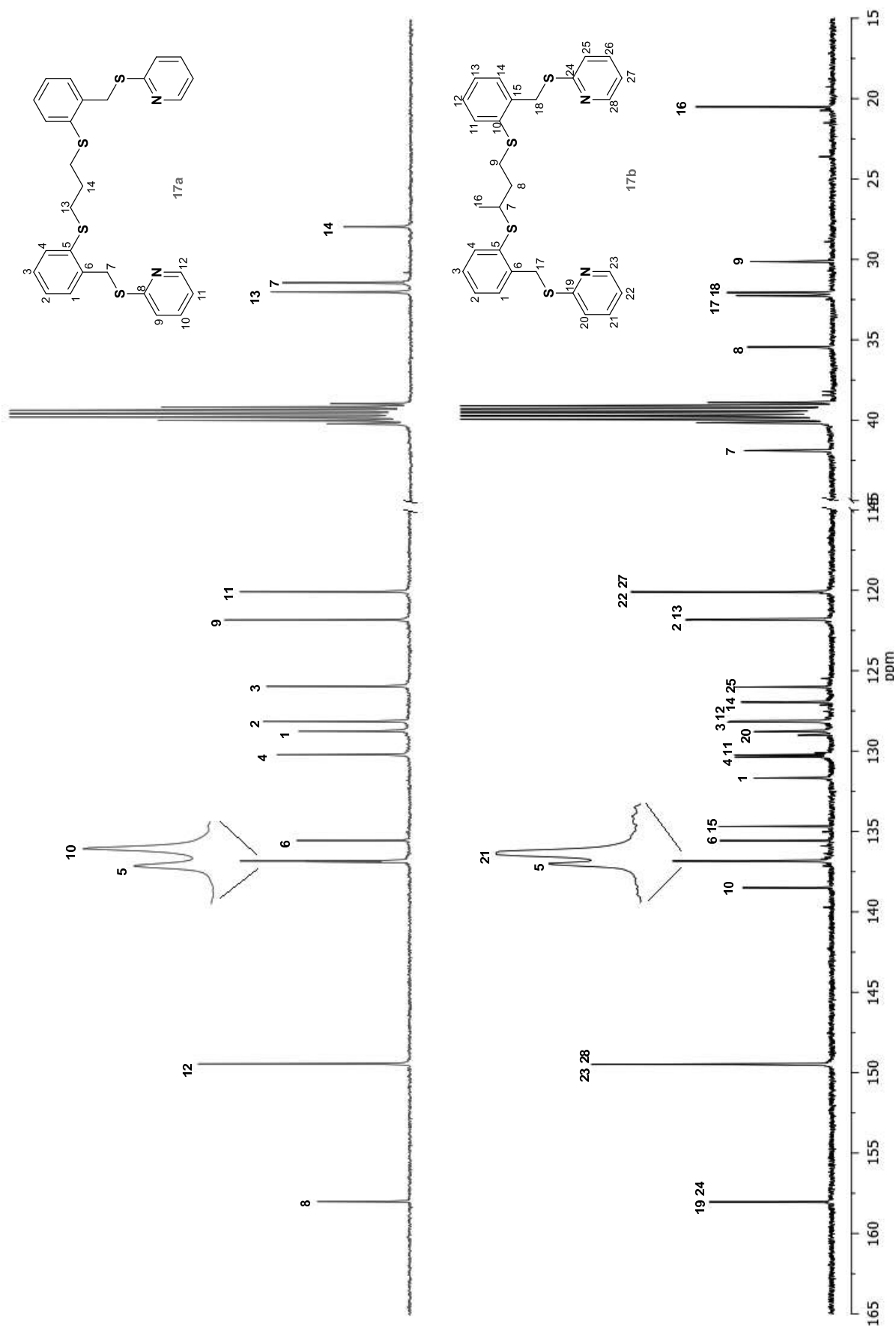


Figura 2.10. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 100 MHz de los ligandos **17a** y **17b** en $\text{DMSO-}d_6$.

2.2.2.9. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los ligantes **16'** – **20'**.

Los espectros de ^1H de los compuestos **16'**, **17a'**, **18'**, **19'** y **20'**, muestran siete señales, de las cuales cuatro muestran un patrón ABCD en un δ entre 7.50 y 7.00 ppm que corresponde al anillo aromático *orto*-sustituido y tres señales para el anillo piridínico 2,5-disustituido. La señal simple observada a frecuencias mayores con un $\delta \approx 8.80$ ppm es asignada al protón *orto*- al átomo de nitrógeno del anillo piridínico y dos señales dobles que corresponden a los protones de las posiciones 3 y 4 del anillo piridínico, etiquetados como H9 e H10. A frecuencia baja se observan las señales de los grupos metileno de la cadena alifática que une a los dos anillos aromáticos (*n*-etil-, *n*-propil-, *n*-butil-, *n*-pentil- y *n*-hexil-), una señal simple que corresponde al grupo metileno que une al anillo aromático con el anillo piridínico en un $\delta \approx 4.6$ ppm. En solución las dos mitades $-(\text{CH}_2)_n\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-S-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{NCF}_3$ son equivalentes.

El espectro del compuesto **17b'** que es asimétrico, muestra a frecuencias altas una gran número de señales en el intervalo de δ entre 8.8 y 7.0 ppm, que corresponden a los protones de los anillos aromáticos *orto*-sustituidos y a los protones de los anillos piridínicos 2,5 disustituidos, de las cuales la señal simple en un $\delta = 8.8$ ppm es asignada al protón *orto*- al átomo de nitrógeno del anillo piridínico. A frecuencias bajas se observan las señales que corresponden a los grupos metileno, metilo y metino. En un $\delta \approx 4.7$ ppm se observan dos señales simples que corresponden al grupo metileno que une a los anillos aromáticos con los anillo piridínicos, el grupo metino se observa como una señal séxtuple, el grupo metilo como una señal doble y como señales múltiples los restantes grupos metilenos. La tabla 2.9 muestra los datos de desplazamiento químico y las constantes de acoplamiento para las señales de protón en solución de CDCl_3 para los compuestos **16'** – **20'** y la figuras 2.11 y 2.12, ilustran una comparación de los espectros de ^1H .

Tabla 2.9. Desplazamientos químicos (δ) en ppm y constantes de acoplamiento ${}^nJ_{H-H}$ en Hertz obtenidos de los espectros de RMN de 1H de los ligantes **16'** – **20'**, en solución de $CDCl_3$ y $DMSO-d_6$.

	Compuesto					
	16'	17a'	17b'	18'	19'	20'
H1	7.36 (dt) ${}^3J=7.0, {}^4J=3.5$	7.36 (dd) ${}^3J=7.6, {}^4J=0.9$	7.44 – 7.41 (m)	7.36 (d) ${}^3J=7.8$	7.36 (dd) ${}^3J=7.8, {}^4J=1.1$	7.35 (dd) ${}^3J=7.8, {}^4J=0.8$
H2	7.22 (td) ${}^3J=5.7, {}^4J=1.7$	7.18 (dd) ${}^3J=6.9, {}^4J=1.5$	7.25 – 7.08 (m)	7.23 (m)	7.24 (td) ${}^3J=7.5, {}^4J=1.6$	7.23 (td) ${}^3J=6.4, {}^4J=1.6$
H3	7.17 (dd) ${}^3J=6.9, {}^4J=1.5$	7.15 (td) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.2$	7.25 – 7.08 (m)	7.14 (td) ${}^3J=7.5, {}^4J=1.1$	7.14 (td) ${}^3J=7.5, {}^4J=1.3$	7.13 (td) ${}^3J=7.5, {}^4J=1.1$
H4	7.49 (dd) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.7$	7.52 (dd) ${}^3J=7.4, {}^4J=1.3$	7.54 – 7.47(m)	7.50 (dd) ${}^3J=7.5, {}^4J=0.9$	7.49 (dd) ${}^3J=7.6, {}^4J=1.3$	7.49 (dd) ${}^3J=7.6, {}^4J=1.3$
H7	4.58 (s)	4.67 (s)	3.51 (sx) ${}^3J=6.5$	4.64 (s)	4.66 (s)	4.65 (s),
H8	-	-	2.08 – 1.88 (m)	-	-	-
H9	7.48 (dd) ${}^3J=8.6$	7.21 (dd) ${}^3J=7.7, {}^4J=1.8$	3.23 – 3.07 (m)	7.22 (d) ${}^3J=8.1$	7.22 (td) ${}^3J=7.7, {}^4J=1.6$	7.22 (td) ${}^3J=7.7, {}^4J=1.5$
H10	7.93 (ddd) ${}^3J=8.6, {}^4J=2.5, {}^5J=0.5$	7.62 (dd) ${}^3J=8.4, {}^4J=2.1$	-	7.63 (ddd) ${}^3J=6.4, {}^4J=2.0, {}^5J=0.7$	7.63 (dd) ${}^3J=8.5, {}^4J=2.5$	7.63 (dd) ${}^3J=8.5, {}^4J=2.3$
H11	-	-	7.54 – 7.47 (m)	-	-	-
H12	8.80 (m)	8.73 (s)	7.25 – 7.08 (m)	8.72 (dd) ${}^3J=2.3, {}^4J=0.9$	8.72 (m)	8.72 (m)
H13	3.19 (s)	3.14 (t) ${}^3J=7.0$	7.25 – 7.08 (m)	2.98 (t) ${}^3J=6.4$	2.95 (t) ${}^3J=7.1$	2.95 (t) ${}^3J=7.3$
H14	-	2.04 (t) ${}^3J=7.0$	7.44 – 7.41 (m)	1.84 (q) ${}^3J=3.2$	1.71 (t) ${}^3J=6.9$	1.69 (t) ${}^3J=6.8$ Hz
H15	-	-	-	-	1.47 (m)	1.47 (q) ${}^3J=3.8$
H16	-	-	1.35 (d) ${}^3J=6.7$	-	-	-
H17	-	-	4.69 (s)	-	-	-
H18	-	-	4.65 (s)	-	-	-
H20	-	-	7.34 (dd) ${}^3J=7.7, {}^4J=1.0$	-	-	-
H21	-	-	7.61(ddd) ${}^3J=3.6, {}^4J=3.7, {}^5J=1.9$	-	-	-
H22	-	-	7.25 – 7.08 (m)	-	-	-
H23	-	-	8.73 (ddd) ${}^3J=6.5, {}^4J=1.8, {}^5J=0.9$	-	-	-
H25	-	-	7.34 (dd) ${}^3J=7.7, {}^4J=1.0$	-	-	-
H26	-	-	7.61(ddd) ${}^3J=3.6, {}^4J=3.7, {}^5J=1.9,$	-	-	-
H27	-	-	7.25 – 7.08 (m)	-	-	-
H28	-	-	8.73 (ddd) ${}^3J=6.5, {}^4J=1.8, {}^5J=0.9$	-	-	-

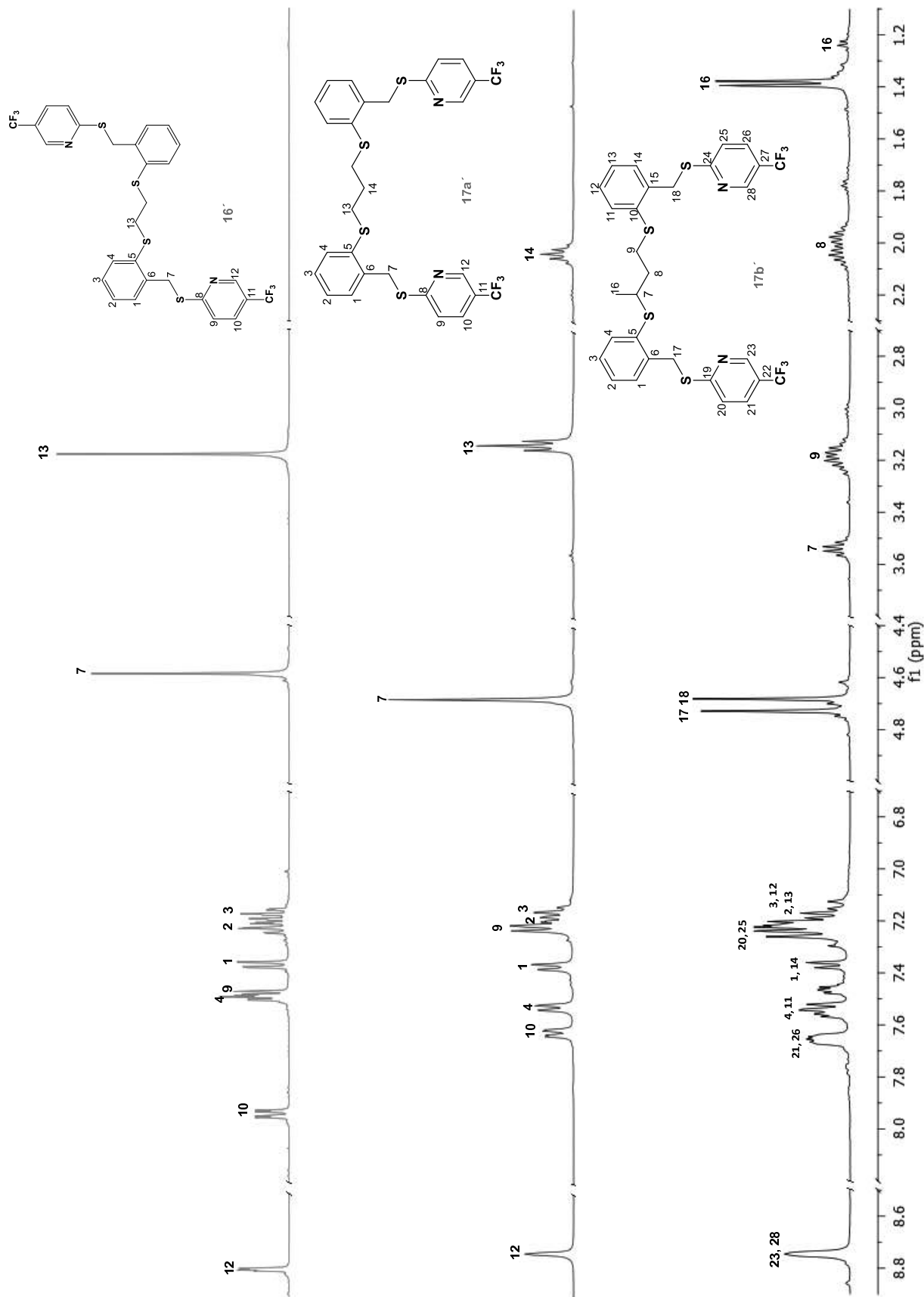


Figura 2.11. Espectros de ¹H a 400 MHz de los ligantes 16', 17a' y 17b' en DMSO-d₆ y CDCl₃.

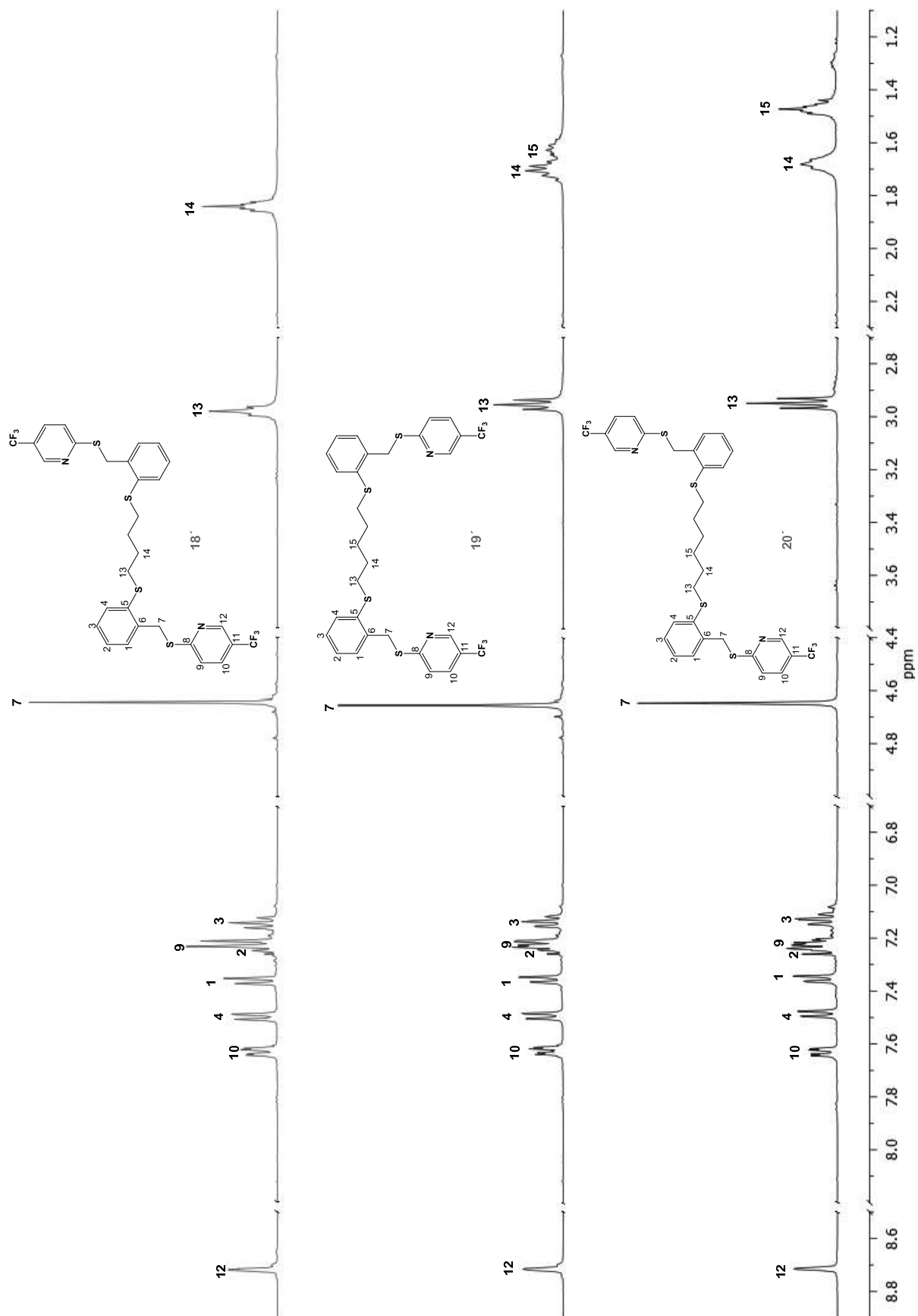


Figura 2.12. Espectros de ¹H a 400 MHz de los ligantes 18', 19' y 20' en CDCl₃.

2.2.2.10. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes **16'** – **20'**.

La tabla 2.10 muestra los datos de desplazamiento químico para las señales de los compuestos **16'** – **20'** en solución de CDCl_3 y $\text{DMSO-}d_6$ para los compuestos **16'** – **20'** y en las figuras 2.13 y 2.14, ilustran los espectros de ^{13}C de los compuestos **16'** – **20'**.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **16'**, **17a'**, **18'**, **19'** y **20'** presentan doce señales a frecuencia altas, de las cuales seis corresponden a los anillos aromáticos *orto*-sustituidos, cinco señales que corresponden a los anillos piridínicos 2,5-disustituidos y una señal que corresponde al grupo trifluorometil. La señal cuádruple que se observa en un $\delta = 164.0$ ppm corresponde al carbono *ipso*- a nitrógeno del anillo piridínico, el cual presenta un acoplamiento a cinco enlaces con los tres átomos de flúor presentes en el grupo trifluorometil con una constante de acoplamiento a cinco enlaces $^5J_{\text{C-F}} \approx 1.40$ Hz, los demás átomos de carbono del anillo piridínico presenta la existencia de acoplamientos con los tres átomos de flúor a dos, tres enlaces con constantes de acoplamiento de $^3J_{\text{C-F}} = 4.3$ Hz, y $^4J_{\text{C-F}} = 3.3$ Hz, respectivamente. El carbono de grupo CF_3 se observa como una señal cuádruple en un δ entre 123.80 y 123.90 ppm y presenta una constante de acoplamiento a un enlace $^1J_{\text{C-F}} \approx 272$ Hz. De manera no general se observa un cambio significativo en el desplazamiento químico de las señales que corresponden a los átomos de carbono del anillo aromático *orto*-sustituido con respecto a las observadas en los compuestos **16** – **20**. A frecuencias bajas se observa una serie de señales en un intervalo de δ de 35 a 20 ppm que corresponde a las cadenas alifáticas (*n*-etil-, *n*-propil-, *n*-butil-, *n*-pentil- y *n*-hexil) que sirven como puente en la unión de los dos anillos aromáticos, en un δ entre 32.9 y 32.7 ppm se observa la señal que corresponde al carbono de grupo metileno que une al anillo aromático y al anillo piridínico.

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **17b'** presenta a frecuencias altas un gran número de señales en el intervalo de δ entre 160 y 120 ppm, que corresponde a los átomos de carbono de los anillos aromáticos *orto*-sustituidos y a los átomos de carbono de los anillos piridínicos *orto*-sustituidos. A frecuencias bajas se observan las señales que corresponden a los dos grupos metileno que sirven de unión entre el anillo aromático y el anillo piridínico, las señales de grupos metileno, metilo y metino de la cadena alifática que une a los dos anillos aromáticos.

Tabla 2.10. Desplazamientos químicos (δ) en ppm y constantes de acoplamiento ${}^nJ_{C-F}$ en Hertz obtenidos de los espectros de RMN de ${}^{13}C\{^1H\}$ de los ligantes **16'**– **20'**, en solución de $CDCl_3$ y $DMSO-d_6$.

	Compuesto					
	16'(*)	17a'	17b'	18'	19'	20'
C1	129.9	129.8	129.6	129.7	129.5	129.4
C2	126.6	128.2	128.2,	128.2	128.2	128.2
C3	128.4	126.4	127.8	126.3	126.2	126.1
C4	130.3	130.5	130.4	130.5	130.5	130.4
C5	137.0	137.4	139.0	137.4	137.2	137.1
C6	134.9	135.9	135.9	136.4	136.6	136.8
C7	32.2	32.7	43.1	32.7	32.7	32.7
C8	163.7 (c) ${}^5J_{C-F} = 1.4$	163.9 (c) ${}^5J_{C-F} = 1.4$	35.9	164.0 (c) ${}^5J_{C-F} = 1.4$	164.0 (c) ${}^5J_{C-F} = 1.4$	164.1 (c) ${}^5J_{C-F} = 1.4$
C9	121.7	121.5	31.6	121.6	121.6	121.6
C10	133.4 (c) ${}^4J_{C-F} = 3.3$	132.6 (c) ${}^4J_{C-F} = 3.3$	137.3	132.6 (c) ${}^4J_{C-F} = 3.4$	132.6 (c) ${}^4J_{C-F} = 3.3$	132.7 (c) ${}^4J_{C-F} = 3.3$
C11	121.2 (c) ${}^2J_{C-F} = 33.3$	122.3 (c) ${}^2J_{C-F} = 33.1$	130.5	122.4 (c) ${}^2J = 33.1$	122.3 (c) ${}^2J_{C-F} = 33.3$	122.4 (c) ${}^2J_{C-F} = 33.1$
C12	146.0 (c) ${}^3J_{C-F} = 4.3$	146.1 (c) ${}^3J_{C-F} = 4.3$	126.3	146.2 (c) ${}^3J_{C-F} = 4.3$	146.2 (c) ${}^3J_{C-F} = 4.3$	146.2 (c) ${}^3J_{C-F} = 4.3$
C13	32.9	33.0	128.1	33.8	34.1	34.2
C14	-	28.2	132.8	28.2	28.7	29.0
C15	-	-	134.9	-	28.2	28.5
C16	-	-	21.2	-	-	-
C17	-	-	32.9	-	-	-
C18	-	-	32.7	-	-	-
C19	-	-	163.9 (c) ${}^5J = 1.4$	-	-	-
C20	-	-	121.5	-	-	-
C21	-	-	132.5 (c) ${}^4J_{C-F} = 3.3$	-	-	-
C22	-	-	122.3 (c) ${}^2J_{C-F} = 33.1$	-	-	-
C23	-	-	146.1 (c) ${}^3J = 4.3$	-	-	-
C24	-	-	163.9 (c) ${}^5J = 1.4$	-	-	-
C25	-	-	121.4	-	-	-
C26	-	-	132.5 (c) ${}^4J_{C-F} = 3.3$	-	-	-
C27	-	-	122.3 (c) ${}^2J_{C-F} = 33.1$	-	-	-
C28	-	-	146.1 (c) ${}^3J = 4.3$	-	-	-
CF₃	123.9 (c) ${}^1J_{C-F} = 271.7$	123.9 (c) ${}^1J_{C-F} = 271.7$	123.8 (c) ${}^1J_{C-F} = 271.7$	123.9 (c) ${}^1J_{C-F} = 271.7$	123.9 (c) ${}^1J_{C-F} = 271.7$	124.0 (c) ${}^1J_{C-F} = 271.6$

(*)En $DMSO-d_6$

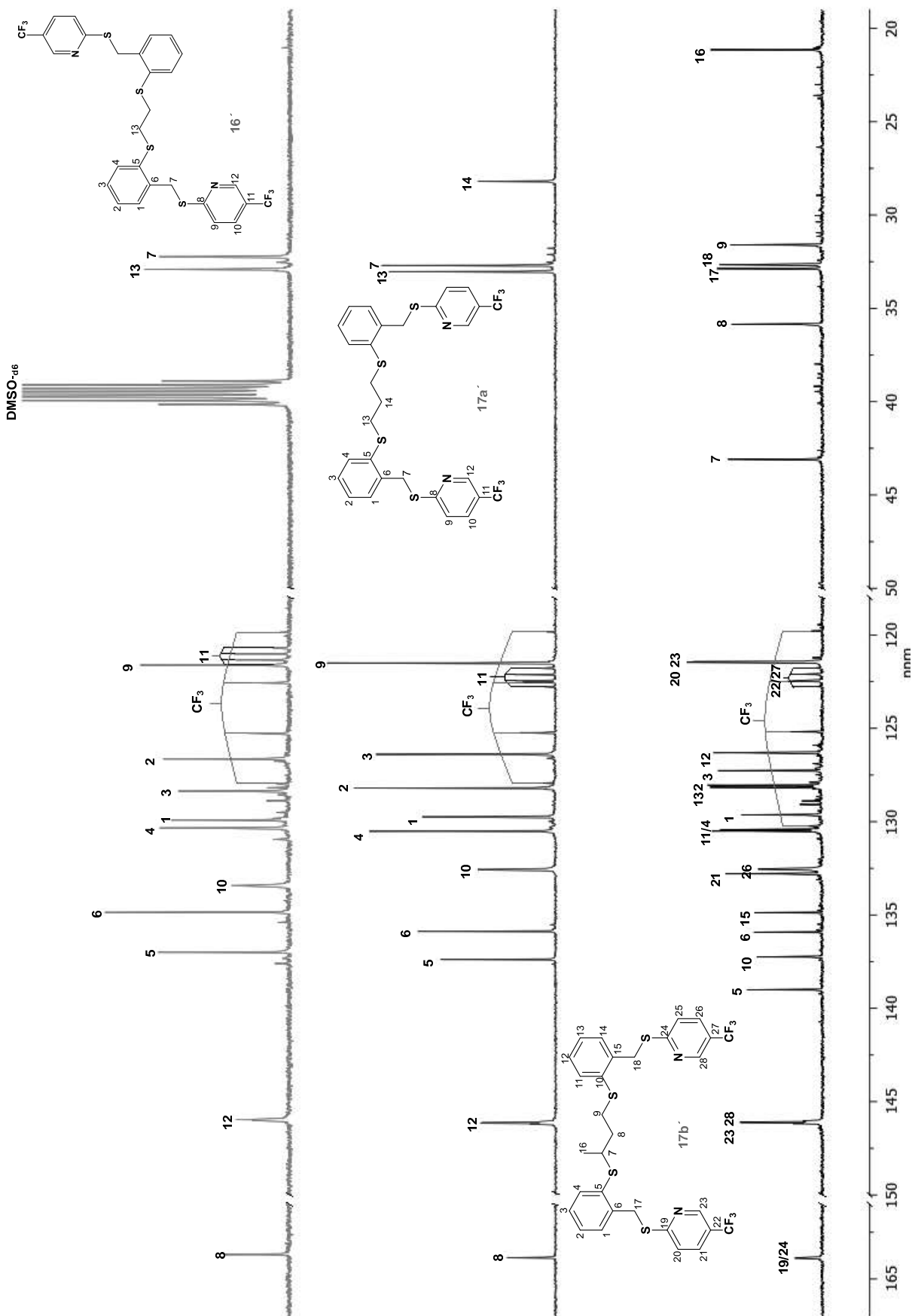


Figura 2.13. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 100 MHz de los ligandos **16**, **17a'** y **17b'** en CDCl_3 o $\text{DMSO-}d_6$

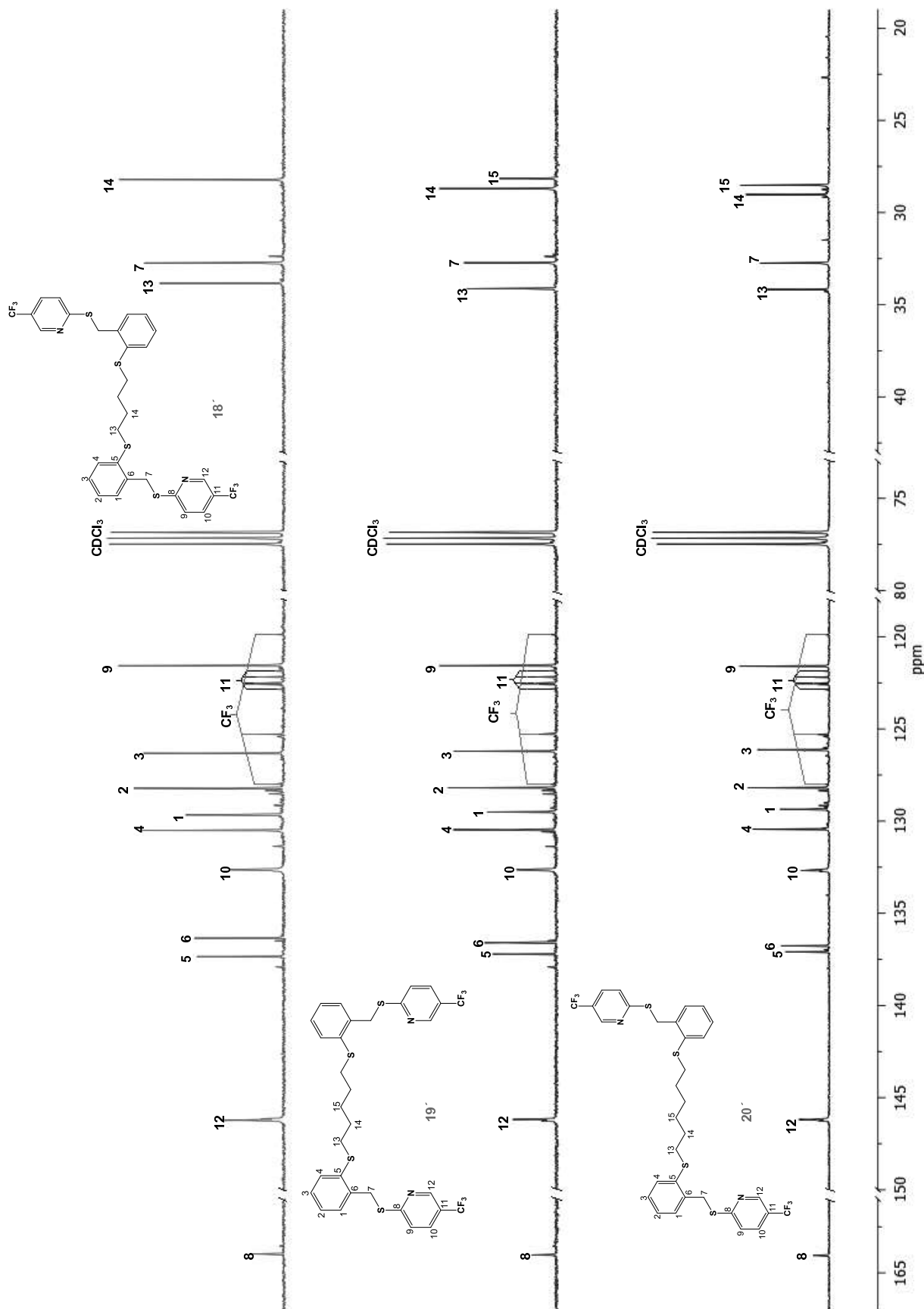


Figura 2.14. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 100 MHz de los ligantes 18', 19' y 20' en CDCl_3 .

2.2.3. Estudios de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 11, 14, 16a, 16b y 18.

2.2.3.1. Estructura molecular y cristalina de los compuestos dibromados 11 y 14.

Los cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 11 y 14 se obtuvieron por evaporación lenta de una solución de tolueno. Los datos cristalográficos correspondientes a la estructura de los compuestos 11 y 14 se muestran en la tabla 2.11.

Tabla 2.11. Datos cristalográficos de los compuestos 11 y 14.

Compuesto	11	14
Formula empírica	C ₁₆ H ₁₆ S ₂ Br ₂	C ₁₉ H ₂₂ Br ₂ S ₂
PM [g/mol]	432.23	474.33
Temperatura [K]	301.3(8)	301.3(8)
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P-1
a [Å]	8.3970(3)	4.7439(2)
b [Å]	12.4566(2)	14.3623(9)
c [Å]	8.9251(3)	15.9755(10)
α [°]	90	111.702(6)
β [°]	117.911(3)	90.902(5)
γ [°]	90	97.084(5)
Volumen [Å ³]	824.96(5)	1001.36(11)
Z	2	2
ρ _{calcd} [mg/mm ⁻³]	1.740	1.5730
μ [mm ⁻¹]	8.483	4.253
F(000)	428.0	475.6
Tamaño de cristal [mm ³]	0.48 × 0.33 × 0.33	0.27 × 0.21 × 0.19
Longitud de onda [Å]	CuKα (λ = 1.54184)	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo 2θ para la colección de datos [°]	11.952 a 134.152	6.16 a 59.98
Corrección por absorción	Analítica	Analítica
Rangos de índices	-10 ≤ h ≤ 9 -14 ≤ k ≤ 14 -10 ≤ l ≤ 10	-6 ≤ h ≤ 6 -19 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	3971	16569
Reflexiones únicas, R _{int}	1374, 0.0384	5015, 0.0376
Datos/restricciones/parámetros	1374/0/92	5015/0/207
Bondad de ajuste (GOF) en F ²	1.068	1.055
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ (I)]	0.0416, 0.1108	0.0545, 0.1254
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.0441, 0.1135	0.1119, 0.1553
Densidad residual [e·Å ⁻³]	0.56/-0.60	1.18/-0.79

En la estructura molecular del compuesto **11**, los anillos aromáticos adoptan una conformación *anti* con respecto al grupo etileno, mostrando un ángulo de torsión entre C1-S1---C1ⁱ-S1ⁱ de 180° [(i) 2 -x, 1 -y, 1 -z], los anillos aromáticos están colocados de manera *anti*-paralela en relación de uno con el otro con una distancia entre los centroides Cg_A•••Cg_{A'} de 8.38 Å y los átomos de bromo se encuentran en una posición *anti* uno con respecto al otro. En la estructura molecular del compuesto **14**, los anillos aromáticos adoptan una conformación *anti* con respecto a la cadena alifática, mostrando un ángulo de torsión entre C1-S1---S2-C7 de 156.79°, los anillos aromáticos tienden a ser perpendiculares y forman un ángulo de 78.86° mostrando una distancia entre los centroides Cg_A•••Cg_B de 10.95 Å y los átomos de bromo se encuentran en una posición *syn*. El incremento en la distancia de los centroides es acorde con el aumento del número de grupos metileno presentes en la cadena alifática.

En la figura 2.15 se ilustra la estructura molecular de los compuestos **11** y **14**, señalando la numeración empleada. La tabla 2.12 presenta los valores de las distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos de torsión (°).

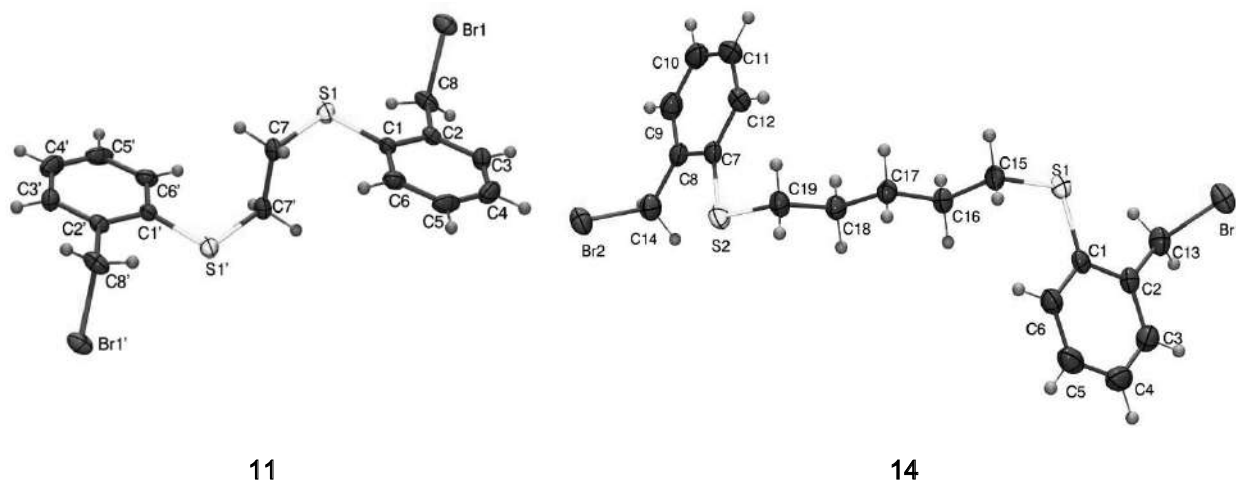


Figura 2.15. Estructura molecular de los compuestos **11** y **14**, mostrando la numeración empleada en los átomos. Código de simetría para el compuesto **11**, ') 2 -x, 1 -y, 1 -z.

Tabla 2.12. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos de torsión (°) para **11** y **14**.

Compuesto	11	14
<i>Distancias de enlace</i>		
S1-C1	1.772(3)	1.7721(6)
S1-C7	1.806(4)	-
S2-C7	-	1.7708(7)
C7-C7 ⁱ	1.512(8)	-
C7-C8	-	1.4060(6)
C8-Br1	1.963(4)	-
C13-Br1	-	1.9708(5)
C14-Br2	-	1.9778(4)
S1-C15	-	1.8102(5)
S2-C19	-	1.8135(6)
<i>Ángulos de enlace</i>		
C1-S1-C7	104.92(19)	-
C1-S1-C15	-	104.91(3)
C7-S2-C19	-	104.76(3)
C2-C1-S1	117.6(3)	116.61(3)
C6-C1-S1	123.3(3)	123.90(3)
C8-C7-S2	-	117.70(3)
C7-C7-S1	113.8(4)	-
C2-C8-Br1	110.0(3)	-
C2-C13-Br1	-	112.18(3)
C8-C14-Br2	-	111.487(14)
C2-C1-S1	-	121.84(4)
C12-C7-S2	-	123.40(4)
<i>Ángulos de Torsión</i>		
S1-C1-C2-C3	176.2(3)	179.35(3)
S2-C7-C8-C9	-	179.96(3)
S1-C1-C2-C8	-2.7(5)	-
S1-C1-C2-C13	-	-3.09(5)
S2-C7-C8-C14	-	-3.62(5)
C3-C2-C8-Br1	-86.6(4)	-
C3-C2-C13-Br1	-	-90.19(4)
C9-C8-C14-Br2	-	-98.69(3)
C1-C2-C8-Br1	92.4(4)	-
C1-C2-C13-Br1	-	92.28(4)
C7-C8-C14-Br2	-	81.89(4)
C7-S1-C1-C2	164.3(3)	-
C15-S1-C1-C2	-	177.11(3)
C19-S2-C7-C8	-	167.64(3)
C1-S1-C7-C7 ⁱ	-71.7(5)	-
C1-S1-C15-C16	-	-81.08(3)
C7-S2-C19-C18	-	-74.96(3)
C7-S1-C1-C6	-19.0(4)	-
C15-S1-C1-C6	-	-3.15(4)
C19-S2-C7-C12	-	-15.44(4)
S1-C1-C6-C5	-	-178.99(3)
S2-C7-C12-C11	-	-176.85(3)

Código de simetría para **11**, i) 2 -x, 1 -y, 1 -z.

La estructura cristalina de los compuestos **11** y **14** exhiben diferentes arreglos supramoleculares a través de diferentes tipos de interacciones intermoleculares tales como C-H \cdots π , $\pi\cdots\pi$ y Br $\cdots\pi$. La estructura cristalina del compuesto **11** muestra la presencia de interacciones C-H \cdots π promovidas por un átomo de hidrógeno del grupo metileno enlazado al átomo de bromo con un anillo aromático $d_{(H8a\cdots Cg)} = 2.947 \text{ \AA}$ y $\angle_{(C8-H8a\cdots Cg2)} = 111.78^\circ$; también se observan interacciones $\pi\cdots\pi$ del tipo offset-stacked con $d_{(H6\cdots Cg)} = 3.465 \text{ \AA}$, $d_{(Cg\cdots Cg)} = 4.655 \text{ \AA}$ y $\angle_{(Cg-H6\cdots Cg)} = 105.81^\circ$; finalmente también son encontradas interacciones Br $\cdots\pi$ con $d_{(Br1\cdots Cg)} = 3.465 \text{ \AA}$, $d_{(Br1\cdots C6)} = 3.600 \text{ \AA}$ y $\angle_{(Br1-C6\cdots Cg)} = 92.96^\circ$ (Figura 2.16).

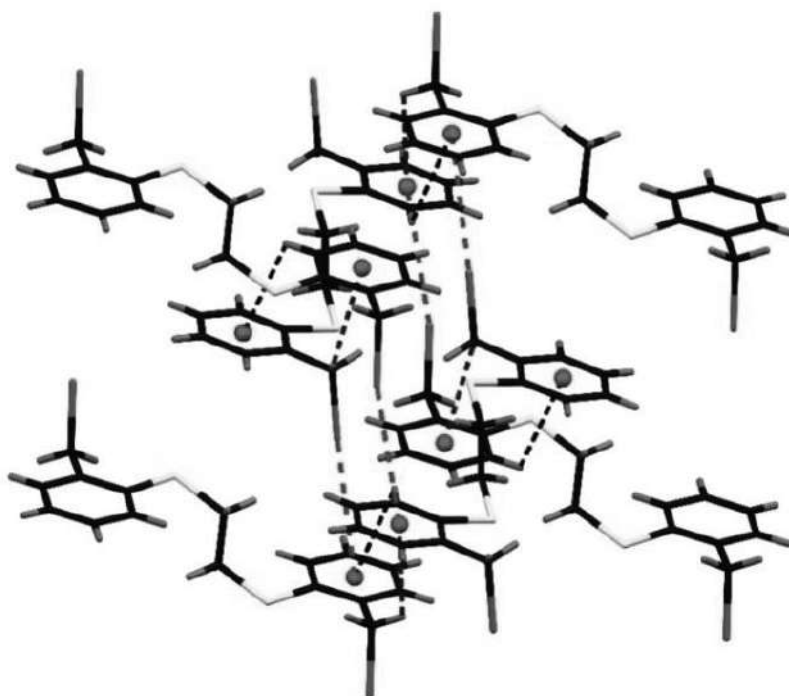


Figura 2.16. Una perspectiva de las interacciones $\pi\cdots\pi$, C-H $\cdots\pi$ y Br $\cdots\pi$ presentes en el empaquetamiento cristalino de **11**. (C, negro; Br, café; H, gris; S, amarillo; $\pi\cdots\pi$ offset-stacked, negro; C-H $\cdots\pi$, azul; Br $\cdots\pi$, rojo).

La estructura cristalina del compuesto **14** muestra la presencia de interacciones C-H $\cdots\pi$ promovidas por un átomo de hidrógeno del grupo metileno enlazado al átomo de bromo con un anillo aromático $d_{(H14a\cdots Cg)} = 3.194 \text{ \AA}$ y $\angle_{(C14-H14a\cdots Cg)} = 114.53^\circ$, y también se observan interacciones $\pi\cdots\pi$ del tipo offset-stacked con $d_{(H3\cdots Cg)} = 3.682 \text{ \AA}$, $d_{(Cg\cdots Cg)} = 4.744 \text{ \AA}$ and $\angle_{(Cg-H3\cdots Cg)} = 102.40^\circ$, $d_{(interplanar)} = 3.497 \text{ \AA}$ (Figura 2.17).

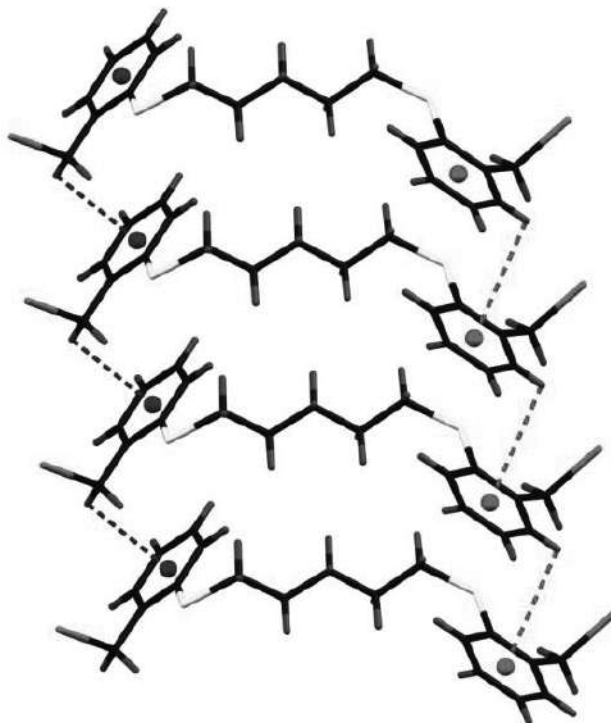


Figura 2.17. Una perspectiva de las interacciones C-H... π y π ... π presentes en el empaquetamiento cristalino de **14**. (C, negro; Br, café; H, gris; S, amarillo; π ... π offset-stacked, rojo; C-H... π , azul).

2.2.3.2. Estructura molecular y cristalina de los compuestos **16** y **18**.

Los cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal del compuesto **16** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de dimetilsulfóxido dando como resultados dos poliformos **16a** y **16b** los cuales fueron separados por cristalización fraccionada de los cuales el polimorfo **16a** cristaliza primero y después el polimorfo **16b**. Los cristales del compuesto **18** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de tolueno. Los datos cristalográficos correspondientes a la estructura para los compuestos **16a**, **16b** y **18** se muestran en la tabla 2.13. En las figuras 2.18 y 2.19, se ilustran la estructura molecular de los compuestos **16a**, **16b** y **18**, señalando la numeración empleada. La tabla 2.14 presenta los valores de las distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos de torsión (°).

Tabla 2.13. Datos cristalográficos de los compuestos **16a**, **16b** y **18**.

Compuesto	16a	16b	18
Formula empírica	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ S ₄	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ S ₄	C ₁₄ H ₁₄ NS ₄
PM [g/mol]	492.71	492.71	520.81
Temperatura [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a [Å]	5.3702(2)	7.8312(3)	12.4886(5)
b [Å]	14.4235(6)	9.6670(4)	8.4362(2)
c [Å]	15.4664(7)	16.2962(5)	14.1192(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	90.215(4)	101.219(3)	116.114(5)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	1197.97(9)	1210.12(7)	1335.71(10)
Z	2	2	2
ρ _{calcd} [mg/mm ⁻³]	1.366	1.352	1.2948
μ [mm ⁻¹]	0.414	0.410	3.409
F(000)	516.0	516.0	551.8
Tamaño de cristal [mm ³]	0.24 × 0.09 × 0.05	0.27 × 0.21 × 0.19	0.27 × 0.21 × 0.19
Longitud de onda [Å]	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	Cu Kα (λ = 1.54184)
Intervalo 2θ para la colección de datos [°]	5.978 a 52.78	6.604 a 52.742	7.88 a 147.08
Corrección por absorción	Analítica	Analítica	Analítica
Rangos de índices	-6 ≤ h ≤ 6 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	-9 ≤ h ≤ 9 -12 ≤ k ≤ 12 -20 ≤ l ≤ 20	-14 ≤ h ≤ 15 -10 ≤ k ≤ 10 -17 ≤ l ≤ 14
Reflexiones colectadas	10460	17858	9500
Reflexiones únicas, R _{int}	4690, 0.0302	2467, 0.0261	2598, 0.0626
Datos/restricciones/parámetros	4690/238/289	2467/0/145	2598/0/153
Bondad de ajuste (GOF) on F ²	1.015	1.048	1.053
R ₁ , wR ₂ [I ≥ 2σ (I)]	0.0376, 0.0649	0.0327, 0.0773	0.0759, 0.1948
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.0554, 0.0707	0.0414, 0.0819	0.0870, 0.2179
Densidad residual [e·Å ⁻³]	0.22/-0.18	0.19/-0.25	0.75/-0.44

La estructura molecular de los polimorfos **16a** y **16b** y del compuesto **18** muestra que los anillos aromáticos adoptan una conformación *anti* con respecto al grupo etileno es decir, los fragmentos -Ph-CH₂-S-C₅H₄N están posicionados en lados opuestos en el grupo etilo (**16a**, **16b**) o butilo (**18**) que puentea a los dos anillos aromáticos con un ángulo de torsión S1-C1---C1'-S1' y S1-C1---C9-S2 igual a 180 y 175.04°, para **16b**, **18** y **16a**, respectivamente.

En el polimorfo **16a** los anillos aromáticos está cercanos a la coplanaridad debido al ángulo formado por los dos anillos aromáticos el cual es de 9.76° y presenta una distancia de centroide a centroide $Cg_A \cdots Cg_B$ de 9.407 \AA . Mientras que en el polimorfo **16b** y el compuesto **18**, los anillos aromáticos están posicionados en un manera antiparalela y presentan una distancia de centroide a centroide $Cg_A \cdots Cg_{A'}$ de 8.149 \AA para **16b** y 9.565 \AA para **18**, respectivamente.

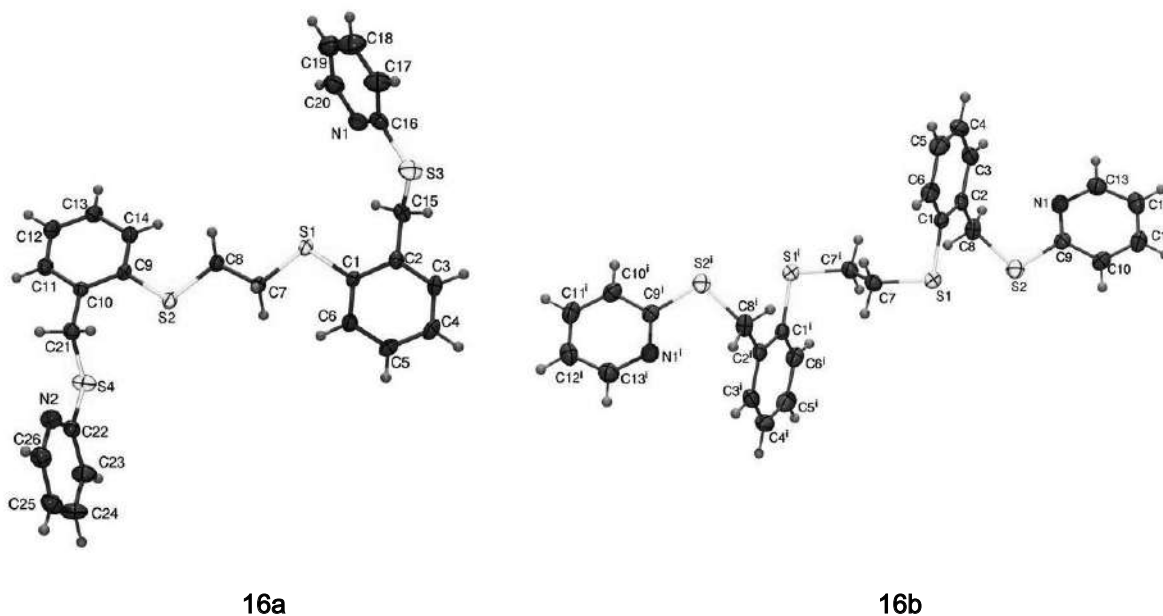


Figura 2.18. Estructura molecular de los polimorfos **16a** y **16b**, mostrando la numeración empleada en los átomos. Código de simetría para compuesto **16b**, i) $2 -x, 1 -y, 1 -z$.

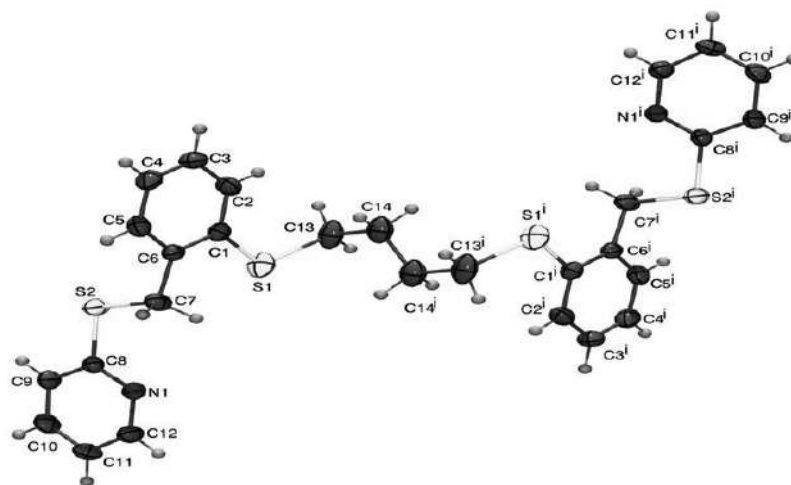


Figura 2.19. Estructura molecular del compuesto **18**, mostrando la numeración empleada en los átomos. Código de simetría i) $-x, -y, 1 -z$.

Tabla 2.14. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos de torsión (°) para 16a, 16b y 18.

Compuesto	16a	16b	18
<i>Distancias de enlace</i>			
S1-C1	1.770(3)	1.7870(16)	1.7733(10)
S1-C13	-	-	1.8081(7)
S1-C7	1.805(4)	1.8165(17)	-
S2-C7	-	-	1.8218(7)
S2-C8	1.808(4)	1.8130(18)	1.7622(8)
S2-C9	1.768(3)	1.7704(17)	-
S3-C15	1.823(3)	-	-
S3-C16	1.760(4)	-	-
S4-C21	1.818(3)	-	-
S4-C22	1.766(4)	-	-
N1-C8	-	-	1.3236(10)
N1-C9	-	1.324(2)	-
N1-C12	-	-	1.3272(9)
N1-C13	-	1.347(2)	-
N1-C16	1.318(5)	-	-
N1-C20	1.345(6)	-	-
N2-C22	1.321(4)	-	-
N2-C26	1.344(5)	-	-
C7-C7 ¹	-	1.505(3)	-
C7-C8	1.510(4)	-	-
C14-C14 ¹	-	-	1.5256(15)
<i>Ángulos de enlace</i>			
C1-S1-C7	102.72(16)	101.32(7)	-
C2-C1-S1	117.9(3)	120.30(12)	-
C6-C1-S1	122.8(3)	119.74(13)	-
C7-C6-C1	-	-	122.20(7)
C7 ¹ -C7-S1	-	112.82(15)	-
C7-S2-C8	-	-	101.92(4)
C8-N1-C12	-	-	117.29(5)
C8-C7-S1	108.3(2)	-	-
C9-S2-C8	103.14(16)	103.62(8)	-
C11-C12-N1	-	-	123.78(6)
C13-S1-C1	-	-	104.82(4)
C14-C13-S1	-	-	115.99(4)
C22-S4-C21	101.76(18)	-	-
S2-C9-N1	-	120.96(13)	-
N1-C8-S2	-	-	119.13(4)
N1-C16-S3	120.6(3)	-	-
N2-C22-S4	118.9(3)	-	-
<i>Ángulos de Torsión</i>			
C1-S1-C13-C14	-	-	68.56(5)
C1-S1-C7-C7 ¹	-	71.55(18)	-
C1-S1-C7-C8	-175.9(2)	-	-
C1-C6-C7-S2	-	-	-88.54
C3-C2-C8-S2	-	113.55(16)	-
C5-C6-C1-S1	-	-	178.77(5)
C5-C6-C7-S2	-	-	90.31(6)
C7-S1-C1-C2	178.1(2)	-	-
C7-S1-C1-C6	-0.7(3)	62.25(15)	-
C7-S2-C8-N1	-	-	-3.95(6)
C7-S2-C8-C9	-	-	176.69(5)
C7-C6-C1-S1	-	-	-2.37(8)
C8-N1-C12-C11	-	-	0.76(9)
C8-S2-C7-C6	-	-	171.11(4)
C9-C10-C21-S4	-79.4(3)	-	-
C10-C9-C8-S2	-	-	179.08(5)

Continuación de la tabla 2.14.

C10-C9-C8-N1	-	-	-0.25(9)
C12-N1-C8-S2	-	-	-179.69(5)
C13-S1-C1-C6	-	-	-158.71(5)
C13-S1-C1-C2	-	-	22.06(6)
C13-N1-C9-S2	-	177.97(13)	-
C13-C14-C14-C13	-	-	-180.00(5)
C14-C14-C13-S1	-	-	67.67(6)
C15-S3-C16-N1	-1.5(4)	-	-
S1-C1-C2-C3	176.6(3)	-176.02(12)	-179.60(5)
S1-C1-C2-C8	-	4.3(2)	-
S1-C1-C2-C15	5.9(4)	-	-
S1-C1-C6-C5	177.4(3)	-	-
S1-C7-C8-S2	-178.20(18)	-	-
S2-C9-C10-C21	-1.6(4)	-	-

Código de simetría para compuesto **16a**, i) 2 -x, 1 -y, 1 -z. y para **18**, i) -x, -y, 1 -z.

El análisis del empaquetamiento cristalino de los polimorfos **16a** y **16b** sugiere la presencia de diferentes interacciones intermoleculares del tipo π - π y C-H $\cdots\pi$. La celda cristalina del polimorfo **16a** muestra la formación de un arreglo supramolecular polimérico vía interacciones C-H $\cdots\pi$ promovidas entre un átomo de hidrógeno del grupo metileno que enlaza a un anillo aromático con un anillo piridínico y otras interacciones entre un átomo de hidrogeno del grupo metileno que puentea a los dos anillos aromáticos [interacciones C-H $\cdots\pi$ con $d_{(H7b\cdots Cg1)} = 2.708$ Å y $\angle_{(C7-H7b\cdots Cg1)} = 142.92^\circ$; $d_{(H8a\cdots Cg2)} = 2.868$ Å y $\angle_{(C8-H78a\cdots Cg2)} = 143.02^\circ$; $d_{(H15b\cdots Cg3)} = 3.116$ Å y $\angle_{(C15-H15b\cdots Cg3)} = 145.68^\circ$; donde C1/C2/C3/C4/C5/C6 = Cg1, C9/C10/C11/C12/C13/C14 = Cg2 y N1/C16/C17/C18/C19/C20 = Cg3, respectivamente] (Figura 2.20). La celda cristalina del polimorfo **16b** presenta un ensamble tetramérico vía interacciones π $\cdots\pi$ del offset-stacked y C-H $\cdots\pi$ del tipo T-shaped [interacciones entre dos anillos piridínicos π $\cdots\pi$ offset-con $d_{(H10\cdots Cg2)} = 3.434$ Å, $d_{(Cg2\cdots Cg2)} = 4.446$ Å y $d_{(\text{interplanar})} = 3.380$ Å. Interacciones C-H $\cdots\pi$ T-shaped son debidas al contacto entre un átomo de hidrógeno de un anillo aromático y otro anillo con $d_{(H3\cdots Cg1)} = 3.302$ Å, $d_{(Cg1\cdots Cg1)} = 5.397$ Å y $\angle_{(C3-H3\cdots Cg)} = 148.16^\circ$, donde C1/C2/C3/C4/C5/C6 = Cg1 y N1/C9/C10/C11/C12/C13 = Cg2, respectivamente] (Figuras 2.21).

La celda cristalina del compuesto **18** presenta un ensamble polimérico vía interacciones C-H $\cdots\pi$ del tipo T-shaped debidas al contacto entre un átomo de hidrógeno de un anillo aromático y con un anillo piridínico con $d_{(H5\cdots Cg1)} = 3.145$ Å, $d_{(Cg1\cdots Cg2)} = 4.979$ Å y $\angle_{(C5-H5\cdots Cg1)} = 132.15^\circ$, donde N1/C8/C9/C10/C11/C12 = Cg1 y C1/C2/C3/C4/C5/C6 = Cg1] (Figura 2.22).

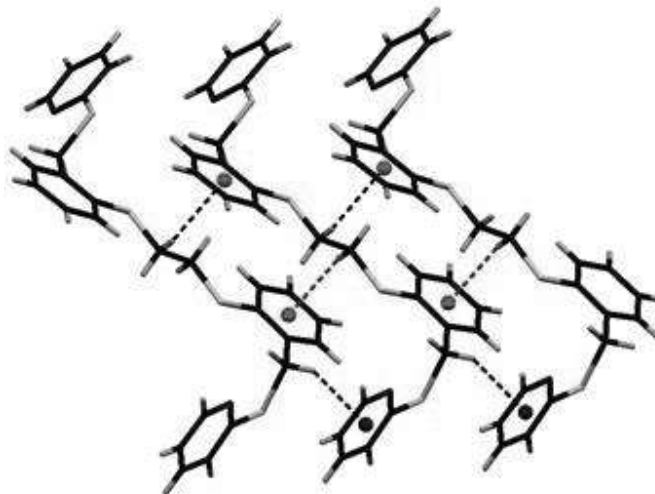


Figura 2.20. Empaquetamiento cristalino del polimorfo **16a** (C, negro; N, nitrógeno; H, gris; S, amarillo; C-H... π , azul, rojo, gris).

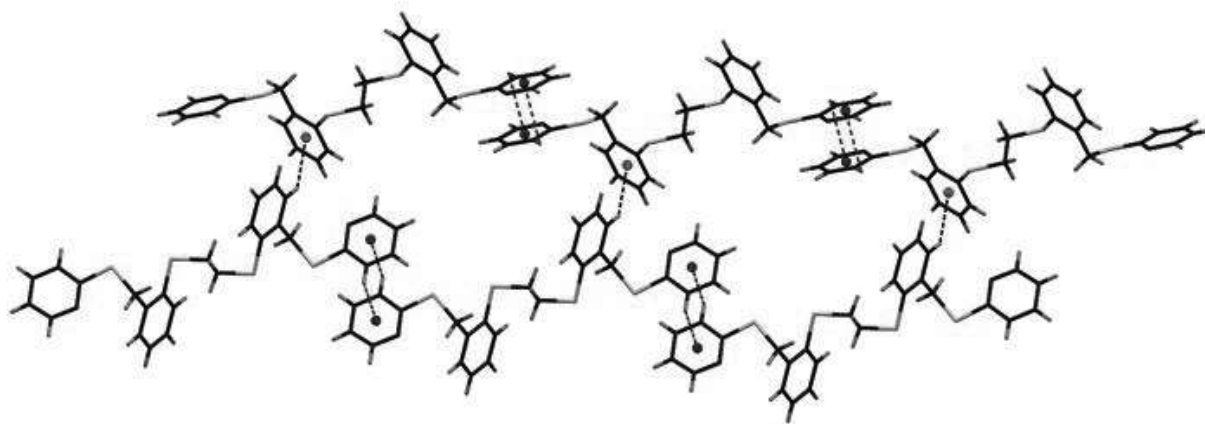


Figura 2.21. Empaquetamiento cristalino del polimorfo **16b** (C, negro N, azul; H, gris; S, amarillo; π ... π offset-stacked, rojo; C-H... π , azul).

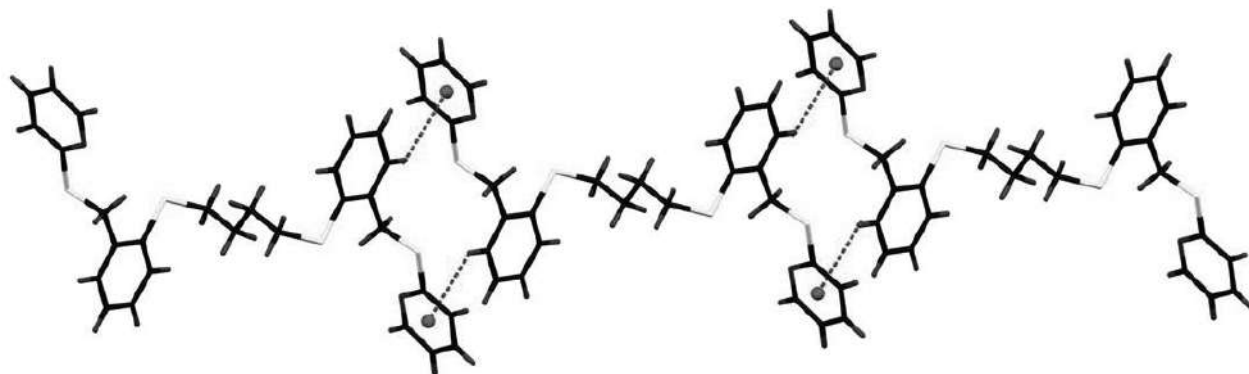


Figura 2.22. Empaquetamiento cristalino del compuesto **18** (C, negro N, azul; H, gris; S, amarillo; C-H... π , rojo).

2.2.3.3. Estructura molecular y cristalina de los compuestos **17a'** y **18'**.

Los cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **17a'** y **18'** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de tolueno. Los datos cristalográficos correspondientes a la estructura para los compuestos **17a'** y **18'** se muestran en la tabla 2.15. En las figuras 2.23 y 2.24, se ilustran la estructura molecular de los compuestos **17a'** y **18'**, señalando la numeración empleada. La tabla 2.16 presenta los valores de las distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos de torsión (°).

Tabla 2.15. Datos cristalográficos de los compuestos **17a'** y **18'**.

Compuesto	17a'	18'
Formula empírica	C _{16.5} H ₂₄ S ₂ F _{0.13} N _{0.13}	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ F ₆ S ₄
PM [g/mol]	321.39	656.81
Temperatura [K]	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁ /c
a [Å]	34.4189(7)	18.3070(4)
b [Å]	9.6775(2)	9.5341(3)
c [Å]	8.8107(2)	8.86499(19)
α [°]	90	90
β [°]	95.207(2)	101.011(2)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	2922.65(11)	1518.82(6)
Z	8	2
ρ _{calcd} [mg/mm ³]	1.4607	1.4361
μ [mm ⁻¹]	3.537	3.415
F(000)	1329.6	680.8
Tamaño de cristal [mm ³]	0.27 × 0.21 × 0.19	0.35 × 0.25 × 0.20
Longitud de onda [Å]	Cu Kα (λ = 1.54184)	Cu Kα (λ = 1.54184)
Intervalo 2θ para la colección de datos [°]	9.5 a 147.22	9.84 a 144.22
Corrección por absorción	Analítica	Analítica
Rangos de índices	-41 ≤ h ≤ 42 -12 ≤ k ≤ 11 -10 ≤ l ≤ 10	-22 ≤ h ≤ 22 -11 ≤ k ≤ 11 -10 ≤ l ≤ 10
Reflexiones colectadas	14198	20390
Reflexiones únicas, R _{int}	2908, 0.0188, 0.0118	2979, 0.0311, 0.0132
Datos/restricciones/parámetros	2908/0/213	2979/0/217
Bondad de ajuste (GOF) en F ²	1.058	1.063
R ₁ , wR ₂ [I ≥ 2σ (I)]	0.0387, 0.1117	0.0450, 0.1348
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.0428, 0.1174	0.0526, 0.1460
Densidad residual [e·Å ⁻³]	0.34/-0.34	0.26/-0.29

En la estructura molecular de los compuestos **17a'** y **18'** los anillos aromáticos adoptan una conformación *anti* con respecto a la cadena alifática, mostrando un ángulo de torsión entre C1-S1---C1ⁱ-S1ⁱ de 149.58° y 180°, para **17a'** y **18'**. En el compuesto **17a'** los anillos aromáticos tienen un ángulo de 139.10° con una distancia entre los centroides Cg_A...Cg_A de 9.133 Å, mientras que en el compuesto **18'** están antiparalelos en relación de uno con el otro, con una distancia entre los centroides Cg_A...Cg_A de 10.130 Å. Los fragmentos -CH₂-S-CF₃C₅H₃N presenta un arreglo *trans*.

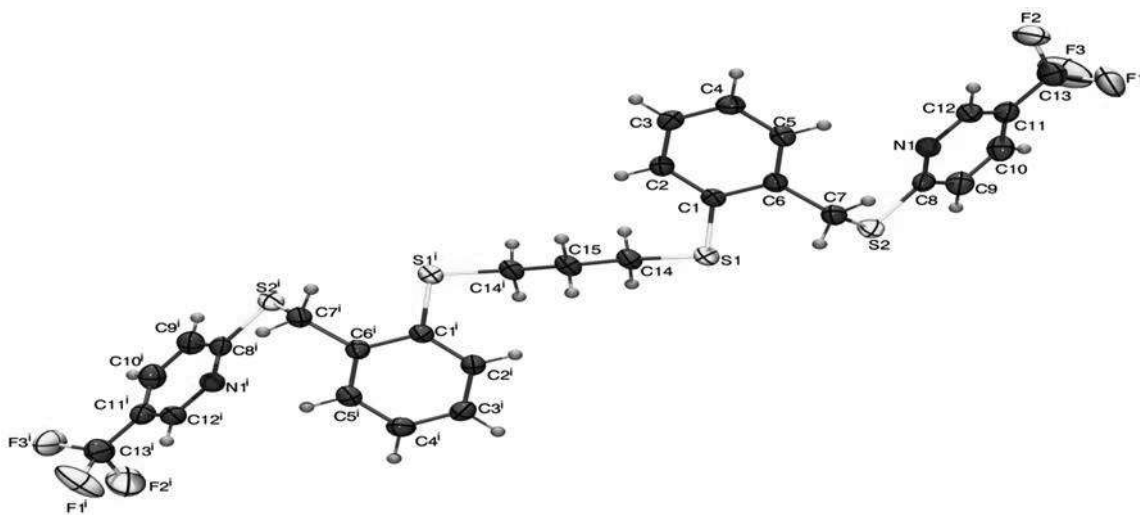


Figura 2.23. Estructura molecular del compuesto **17a'**, mostrando la numeración empleada en los átomos. Código de simetría i) 1 -x, +y, 1/2 -z.

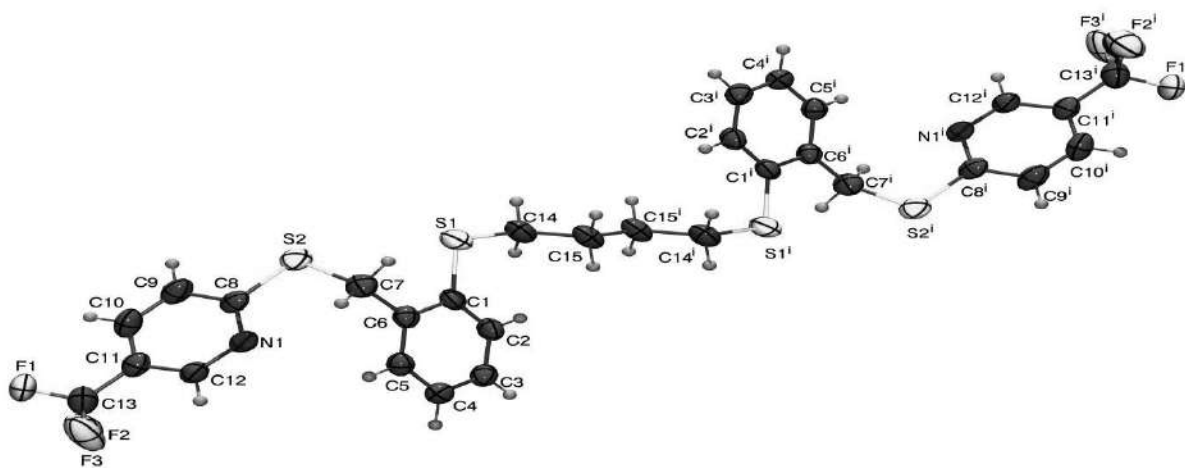


Figura 2.24. Estructura molecular del compuesto **18'**, mostrando la numeración empleada en los átomos. Código de simetría i) 1 -x, 1 -y, 2 -z.

Tabla 2.16. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos de torsión (°) seleccionados para **17a'** y **18'**.

Compuesto	17a'	18'
<i>Distancias de enlace</i>		
S1-C1	1.7692(19)	1.772(2)
S1-C14	1.799(2)	1.806(3)
S2-C7	1.819(2)	1.827(3)
S2-C8	1.7546(19)	1.750(2)
N1-C8	1.331(2)	1.334(3)
N1-C12	1.339(3)	1.330(3)
C14-C15	1.511(3)	1.510(4)
C15-C15 ⁱ	-	1.523(5)
F1-C13	1.331(4)	1.268(6)
F2-C13	1.260(4)	1.388(7)
F2-C13	1.313(4)	1.355(7)
<i>Ángulos de enlace</i>		
C14-S1-C1	104.50(9)	104.55(12)
C8-S2-C7	103.54(9)	103.05(11)
C12-N1-C8	117.17(16)	117.30(19)
C2-C1-S1	123.58(14)	123.68(17)
C6-C1-S1	117.29(14)	117.14(16)
N1-C8-S2	120.05(14)	120.23(17)
C9-C8-S2	117.07(14)	117.39(18)
C9-C8-N1	122.87(18)	122.4(2)
C11-C12-N1	123.80(18)	124.2(2)
C15-C14-S1	116.94(16)	115.5(2)
C14 ⁱ -C15-C14	108.0(2)	-
C15 ⁱ -C15-C14	-	111.2(3)
F2-C13-F1	108.9(4)	100.3(6)
F3-C13-F1	104.6(4)	104.2(6)
F3-C13-F2	109.3(4)	97.9(6)
<i>Ángulos de Torsión</i>		
C14-S1-C1-C2	9.4(2)	-4.5(2)
C14-S1-C1-C6	-169.4(1)	178.0(2)
C1-S1-C14-C15	-83.6	-75.2(2)
C8-S2-C7-C6	83.6(1)	84.5(2)
C7-S2-C8-C9	177.8(1)	178.7(2)
C7-S2-C8-N1	-1.9(2)	-0.882)
C12-N1-C8-S2	-180.0(1)	179.2(2)
C8-N1-C12-C11	0.1(3)	0.1(3)
C12-N1-C8-C9	0.3(3)	-0.3(3)
S1-C1-C6-C5	179.7819	177.6(2)
S1-C1-C6-C7	0.6(2)	-1.2(3)
C1-C6-C7-S2	75.1(2)	73.9(3)
C5-C6-C7-S2	-104.082)	-104.9(2)
S2-C8-C9-C10	179.6(2)	-179.4(2)
N1-C8-C9-C10	-0.7(3)	0.1(4)
C10-C11-C13-F1	-92.6(4)	-32.9(6)
C10-C11-C13-F2	145.6(3)	86.0(6)
C10-C11-C13-F3	22.1(4)	-159.6(5)
C12-C11-C13-F1	85.3(4)	145.4(5)
C12-C11-C13-F2	-36.5(4)	-95.7(5)
C12-C11-C13-F3	-160.0(4)	18.7(6)
S1-C14-C15-C14	-176.4	
S1-C14-C15-C15	-	178.9(2)
C14-C15-C15-C14	-	180.0(2)

Código de simetría para compuesto el **17a'**, i) 1 -x, +y, 1/2 -z y para **18**, i) 1 -x, 1 -y, 2 -z.

La celda cristalina de los compuestos **17a'** y **18'** presenta un ensamble polimérico vía interacciones C–H... π del tipo T-shaped debidas al contacto entre un átomo de hidrógeno de un anillo aromático y con un anillo piridínico con valores de $d_{(H3...Cg1)} = 2.728 \text{ \AA}$ y 2.674 \AA , $d_{(Cg1...Cg2)} = 4.760 \text{ \AA}$ y 4.761 \AA y $\angle_{(C3-H3...Cg1)} = 142.07^\circ$ y 146.0° para **17a'** y **18'**, respetivamente donde N1/C8/C9/C10/C11/C12 = Cg1 y C1/C2/C3/C4/C5/C6] (Figuras 2.25 y 2.26).

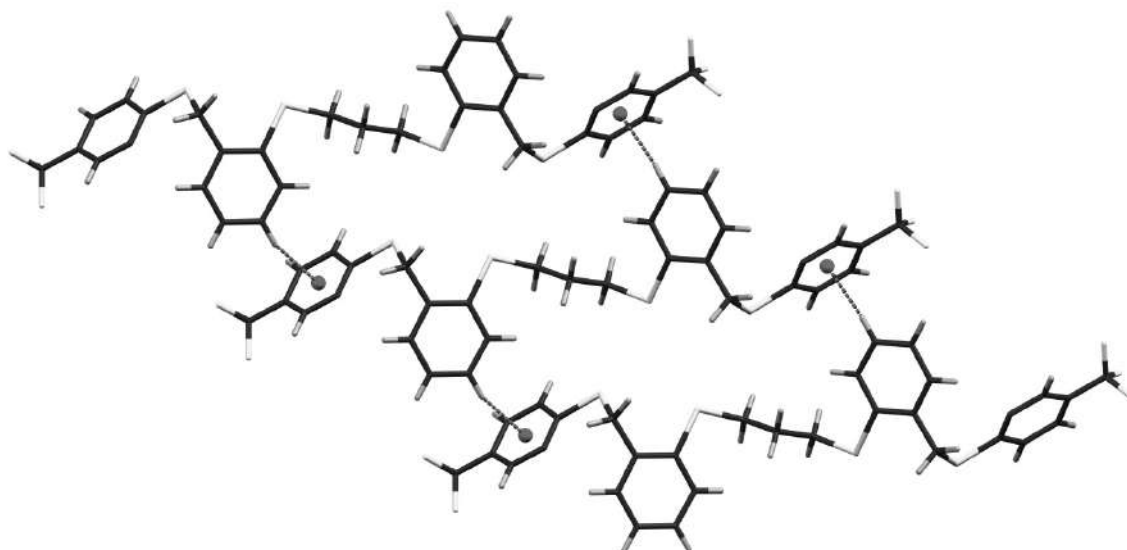


Figura 2.25. Empaquetamiento cristalino del compuesto **17a'** (C, negro N, azul; H, gris; S, amarillo; F, verde; C–H... π , rojo).

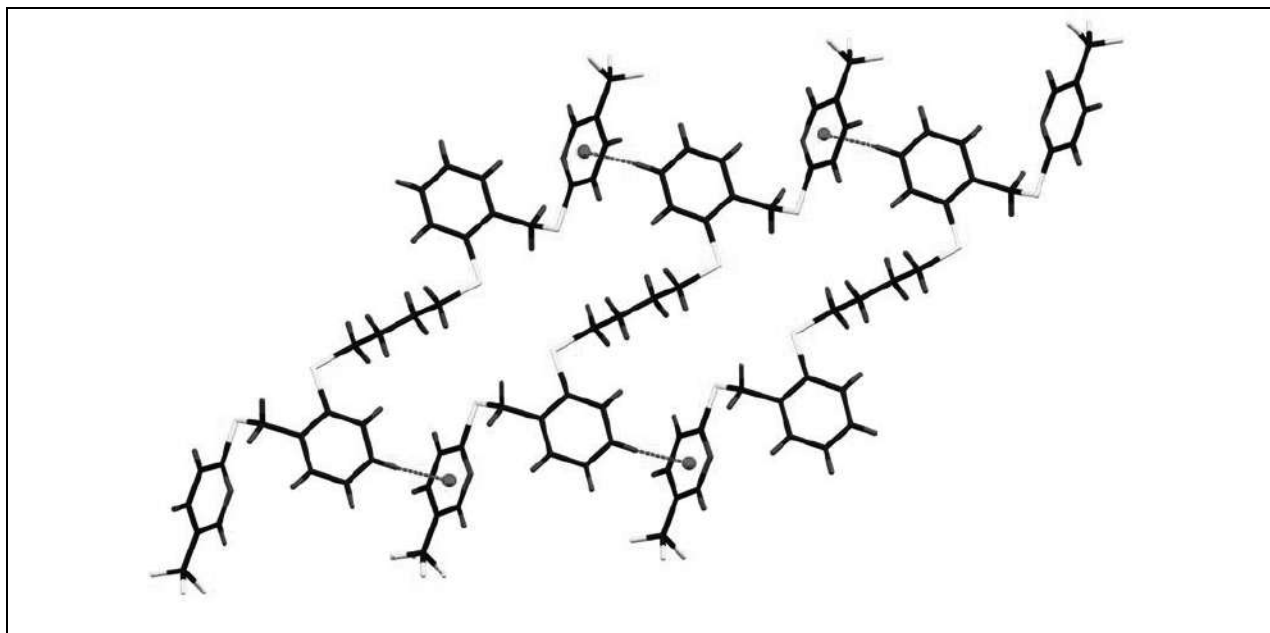


Figura 2.26. Empaquetamiento cristalino del compuesto **18** (C, negro N, azul; H, gris; S, amarillo; F, verde; C–H... π , rojo).

2.3. Conclusiones.

- ❖ Los estudios espectroscópicos de las dos series de los ligantes bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)alcano **16** – **20** y bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)alcano **16'** – **20'**, respectivamente, donde el grupo alcano es 1,2-etano, 1,3-propano, 1,3-butano, 1,4-butano, 1,5-pentano y 1,6-hexano actúan como espaciadores, muestran que fueron exitosamente preparados a partir de la reacción entre el derivado dibromado correspondiente y la 2-mercaptopiridina o la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en presencia de CsCO₃.
- ❖ La estructura molecular de los compuestos **11**, **14**, **16**, **18**, **17a'** y **18'** muestra que los anillos aromáticos adoptan una conformación *anti* con respecto a la cadena alifática, la distancia entre los centroides de los anillos aromáticos incrementa con el aumento del número de átomos de carbono que puenteada a los anillos, los anillos aromáticos se encuentran en un arreglo antiparalelo en relación de uno con el otro, mientras que los fragmentos –CH₂-Br, –CH₂-S-C₅H₄N y –CH₂-S-CF₃C₅H₃N presenta un arreglo *trans*.
- ❖ En empaquetamiento cristalino de los compuestos **16**, **18**, **17a'** y **18'** presenta un ensamble polimérico vía interacciones C_{alifático}-H_{alifático}•••π, C-H•••π del tipo T, π•••π entre un anillo aromático y un anillo piridínico o dos anillos aromáticos.

2.4 Parte Experimental

Los puntos de fusión se midieron en un instrumento de Mel-Temp II (sin corregir). El análisis elemental se determinó en un equipo Perkin-Elmer Series II CHNS/O. Los espectros IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2000 FTIR en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} , en película de CHCl_3 o en pastilla de KBr.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron con un espectrómetro de Varian Inova 400, a 22 °C, en CDCl_3 o, en caso necesario en $\text{DMSO-}d_6$. Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron adquiridos a 399.78 y 100.53 MHz, respectivamente. Las asignaciones inequívocas se realizaron con base en experimentos bidimensionales homo y heteronucleares ^1H - ^1H (COSY) y ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC. Los desplazamientos químicos se expresan en la escala δ respecto al tetrametilsilano (^1H).

La estructura molecular de los compuestos **11**, **14**, **16a**, **16b**, **18**, **17a'**, y **18'**, fueron determinadas a temperatura ambiente en un difractor Oxford CCD modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlis¹⁰. Utilizando el programa Olex2.¹¹ Las estructuras de los compuestos **11**, **16a** y **16b**, se resolvieron con el programa XT,¹² empleando métodos directos y refinadas con el paquete de refinamiento XL¹² usando mínimos cuadrados. Mientras que las estructuras de los compuestos **14**, **18**, **17a'** y **18'**, se resolvieron y refinaron con el programa Olex2.solve,¹³ empleando el método Charge Flipping y Gauss-Newton,¹³ respectivamente.

2.4.1. Síntesis general para la obtención de los compuestos **2b**, **4** y **5**.

Los compuestos **1-3**, se prepararon de acuerdo el método descrito por Taylor *et al*,⁹ a partir de la reacción entre el ácido tiosalicílico y el dibromoalcano correspondiente, en relación 2:1, en 600 ml de metanol en presencia de 16.0 g (285.0 mmol) de hidróxido de sodio.

2.4.1.1. Síntesis del 1,3-bis(2-carboxifenilmercapto)butano (**2b**).

20.0 g (130 mmol) de ácido tiosalicílico, 7.9 mL de 1,3-dibromobutano. Sólido blanco. Rendimiento: 42.30 g (90%). p.f. = 302.2 °C. desc. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 7.86 (1H, dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.4 Hz, H1), 7.80 (1H, dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 0.9 Hz, H14), 7.42 (4H, m, H3, H4, H11, H12), 7.19 (2H, m, H2, H13), 3.63 (2H, sx, 3J = 6.6 Hz, H7), 3.44 (2H, s ancha, COOH), 3.06 (2H, m, H9), 1.92 (1H, m, H8), 1.80 (1H, m, H8), 1.32 (3H, d, 3J = 6.67 Hz, H16) ppm. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 168.1 (C17), 167.9 (C18), 140.6 (C5), 139.0 (C10), 132.7 (C3), 132.3 (C12), 131.4 (C1), 131.0 (C14), 130.6 (C6), 128.9 (C4), 127.7 (C11), 125.9 (C15), 124.9 (C2), 124.4 (C13), 39.0 (C7), 34.8 (C8), 28.5 (C9), 20.3 (C16) ppm. IR (KBr): 3446, 2956, 2920, 2851, 2646, 1674, 1464, 1412, 1253, 912, 754, 740.

2.4.1.2. Síntesis del 1,5-bis(2-carboxifenilmercapto)pentano (**4**).

20.0 g (130 mmol) de ácido tiosalicílico, 8.70 mL de 1,5-dibromopentano. Sólido blanco. Rendimiento: 46.80 g (92 %). p.f. = 163.7 – 164.3 °C desc. RMN de ^1H (DMSO- d_6): δ = 7.82 (2H, dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, H1), 7.47 (2H, ddd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 7.3 Hz, 5J = 1.6 Hz, H3), 7.39 (2H, d, 3J = 7.4 Hz, H4), 7.19 (2H, td, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.1 Hz, H2), 4.15 (2H, s ancha, COOH), 2.91 (4H, t, 3J = 7.0 Hz, H8), 1.65 (4H, m, H9), 1.58 (2H, m, H10) ppm. RMN de ^{13}C { ^1H } (DMSO- d_6): δ = 167.4 (C10), 140.1 (C5), 131.8 (C3), 130.4 (C1), 129.2 (C6), 126.0 (C4), 123.8 (C2), 31.1 (C7), 27.7 (C9), 27.4 (C8) ppm.

2.4.1.3. Síntesis del 1,6-bis(2-carboxifenilmercapto)hexano (**5**).

20.0 g (130 mmol) de ácido tiosalicílico, 9.90 mL de 1,6-dibromohexano. Sólido blanco. Rendimiento: 49.00 g (95 %). p.f. = 211.1 °C desc. RMN de ^1H (DMSO- d_6): δ = 7.84 (2H, dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.5 Hz, H1), 7.49 (2H, ddd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 7.4 Hz, 5J = 1.6 Hz, H3), 7.37 (2H, d, 3J = 7.8 Hz, H4), 7.18 (2H, td, 3J = 7.8 Hz, 4J = 0.9 Hz, H2), 3.48 (2H, s ancha, COOH), 2.89 (4H, t, 3J = 7.3 Hz, H8), 1.60 (4H, m, H9), 1.45 (4H, m, H10) ppm. RMN de ^{13}C { ^1H } (DMSO- d_6): δ = 167.6 (C10), 141.0 (C5), 132.3 (C3), 131.0 (C1), 128.4 (C6), 125.6 (C4), 123.8 (C2), 30.9 (C7), 28.1 (C9), 27.8 (C8) ppm.

2.4.2. Síntesis general para la obtención de los dioles, **7b**, **9** y **10**.

Los compuestos **7b**, **9** y **10**, se prepararon de acuerdo a la ruta de síntesis descrita en la literatura,⁹ haciendo reaccionar el correspondiente diácido-carboxílico en 350 mL de THF y 5.0 g (130.0 mmol) de LiAlH_4 a reflujo durante 5 días.

2.4.2.1. Síntesis del 1,3-bis(2-hidroxifenilmercapto)butano (**7b**)

18.0 g (50.0 mmol) de *1,3-bis(2-carboxifenilmercapto)butano* (**2b**). Aceite amarillo. Rendimiento: 13.3 g (80 %). RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.42 (2H, m, H4, H11), 7.33 (2H, m, H1, H14), 7.25 (2H, m, H3, H12), 7.16 (2H, m, H2, H13), 4.73 (2H, d, 3J = 3.9 Hz, H17), 4.68 (2H, d, 3J = 3.9 Hz, H18), 3.89 (2H, s, OH), 3.32 (2H, sx, 3J = 6.4 Hz, H7), 2.94 (2H, m, H9), 1.83 (2H, m, H8), 1.23 (3H, d, 3J = 6.6 Hz, H16) ppm. RMN de ^{13}C { ^1H } (CDCl_3): δ = 142.3 (C5), 140.5 (C10), 133.7 (C6), 132.8 (C4), 132.3 (C15), 129.9 (C11), 127.8 (C1, C14), 127.1 (C3), 127.6 (C12), 127.4 (C2), 126.3 (C13), 62.9 (C17), 62.6 (C18), 42.4 (C7), 35.6 (C8), 31.0 (C9), 20.8 (C16) ppm.

2.4.2.2. Síntesis del 1,5-bis(2-hidroxifenilmercapto)pentano (9)

18.0 g (47.8 mmol) de *1,5-bis(2-carboxifenilmercapto)pentano* (**4**). Sólido Blanco. Rendimiento: 19.55 g (85 %). p.f. = 50.2 – 53.3 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.37 (2H, dd, 3J = 7.4, 4J = 1.6 Hz, H4), 7.32 (2H, dd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.3 Hz, H1), 7.23 (2H, td, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, H3), 7.18 (2H, td, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.4 Hz, H2), 4.73 (4H, s, H7), 3.00 (2H, s, OH), 2.87 (4H, t, 3J = 7.3 Hz, H8), 1.62 (4H, q, 3J = 6.9 Hz, H9), 1.41 (4H, q, 3J = 3.6 Hz, H10) ppm. RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ = 140.5 (C5), 134.8 (C6), 129.3 (C4), 128.0 (C1), 128.0 (C3), 126.2 (C2), 63.3 (C7), 33.8 (C8), 28.9 (C9), 28.3 (C10) ppm.

2.4.2.3. Síntesis del 1,6-bis(2-hidroxifenilmercapto)hexano (10)

18.0 g (46.10 mmol) de *1,6-bis(2-carboxifenilmercapto)hexano* (**5**). Sólido Blanco. Rendimiento: 18.40 g (80 %). p.f. = 34.8 – 38.4 0.0 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.38 (2H, d, 3J = 7.2 Hz, H4), 7.32 (2H, d, 3J = 7.4 Hz, H1), 7.23 (2H, t, 3J = 7.2 Hz, H3), 7.18 (2H, t, 3J = 7.3 Hz, H2), 4.73 (4H, s, H7), 3.24 (2H, s, OH), 2.87 (4H, t, 3J = 7.3 Hz, H8), 1.62 (4H, m, H9), 1.41 (4H, m, H10) ppm. RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ = 140.4 (C5), 134.7 (C6), 129.1 (C4), 127.9 (C1), 127.8 (C3), 126.1 (C2), 63.1 (C7), 33.6 (C8), 28.8 (C9), 28.2 (C10) ppm.

2.4.3. Síntesis general para la obtención de los derivados dibromados 11 – 15.

Los compuestos **11** - **15** fueron obtenidos haciendo reaccionar di-alcohol correspondiente, en 50 ml de tolueno y añadiendo ácido bromhídrico al 48%. La mezcla se sometió a reflujo durante 5 días. Posteriormente las dos fases se separaron y la fase orgánica se secó con NaSO_4 y se filtró a través de una cama de Celita. El disolvente se eliminó bajo presión reducida para dar un sólido blanco.

2.4.3.1. Síntesis del 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)etano (11)

5g (13.9 mmol) de *1,2-bis((2-(hidroximetil)fenil)tio)etano*, 50 mL de ácido bromhídrico. Rendimiento: 6.30 g (90 %). p.f. = 110.6 – 115.8 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.45 – 7.42 (2H, m, H4), 7.37 – 7.34 (2H, m, H1), 7.30 – 7.24 (4H, m, H2, H3), 4.73 (4H, s, H7), 3.18 (4H, s, H8) ppm. RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ = 138.7 (C5), 135.1 (C6), 131.3 (C1), 131.0 (C4), 129.4 (C2), 127.5 (C3), 33.8 (C8), 32.1 (C7) ppm. IR (KBr): 3058, 2966, 2920, 2852, 1588, 1567, 1466, 1443, 1431, 1218, 1203, 1063, 1038, 818, 754, 727, 672, 602, 567, 497, 445 cm^{-1} .

2.4.3.2. Síntesis del 1,3-bis((2-(bromometil)fenil)tio)propano (12a)

5g (15.6 mmol) de *1,3-bis((2-(hidroximetil)fenil)tio)propano*, 50 mL de ácido bromhídrico. Rendimiento: 6.50 g (93 %). p.f. = 70 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.38 (2H, dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, H4), 7.36 (2H, dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, H1), 7.25 (2H, ddd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, H2), 7.19 (2H, ddd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.7 Hz, H3), 4.68 (4H, s, H7), 3.12 (4H, t, 3J = 7.0 Hz, H8), 2.00 (2H, q, 3J = 7.0 Hz, H9) ppm. RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ = 137.9 (C5), 136.2 (C6), 130.9

(C4), 130.4 (C1), 129.4 (C2), 126.9 (C3), 32.9 (C8), 32.2 (C7), 28.2 (C9) ppm. IR (KBr): 3058, 2960, 2922, 2851, 1588, 1567, 1467, 1442, 1218, 1199, 1064, 1040, 819, 756, 730, 682, 605, 596, 495, 446 cm^{-1} .

2.4.3.3. Síntesis del 1,3-bis((2-(bromometil)fenil)tio)butano (**12b**).

5g (14.9 mmol) de *1,3-bis((2-(hidroximetil)fenil)tio)butano*, 50 mL de ácido bromhídrico. Rendimiento: 6.12 g (90 %). p.f. = 60.3 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.45 – 7.40 (2H, m, H4, H11), 7.37 (2H, ddd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.4 Hz, H1, H14), 7.27 – 7.21 (2H, m, H3, H12), 7.18 (2H, td, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.4 Hz, H2, H13), 4.73 (2H, d, 3J = 2.9 Hz, H17), 4.68 (2H, d, 3J = 2.9 Hz, H18), 3.52 (2H, sx, 3J = 6.7 Hz, H7), 3.22 – 3.08 (2H, m, H9), 2.07 – 1.85 (2H, m, H9), 1.33 (3H, d, 3J = 6.8 Hz, H16) ppm. RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ = 139.3 (C5), 137.7 (C10), 136.3 (C6), 135.1 (C15), 133.1 (C4), 130.9 (C1), 130.8 (C14), 130.2 (C11), 129.4 (C2), 129.2 (C13), 127.7 (C3), 126.7 (C12), 42.9 (C7), 36.0 (C8), 32.4 (C17), 32.2 (C18), 31.4 (C9), 21.2 (C16) ppm.

2.4.3.4. Síntesis del 1,4-bis((2-(bromometil)fenil)tio)butano (**13**).

5g (14.95 mmol) de *1,4-bis((2-(hidroximetil)fenil)tio)butano*, 50 mL de ácido bromhídrico. Rendimiento: 6.40 g (92 %). p.f. = 106.0 – 111.0 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.39 (2H, dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, H4), 7.37 (2H, dd, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.3 Hz, H1), 7.27 (2H, td, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, H2), 7.19 (2H, td, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.2 Hz, H3), 4.68 (4H, s, H7), 2.99 (4H, m, H8), 1.83 (2H, m, 3J = Hz, H9) ppm. RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ = 137.7 (C5), 136.6 (C6), 130.8 (C4), 130.2 (C1), 129.3 (C2), 126.7 (C3), 33.6 (C8), 32.3 (C7), 28.2 (C9) ppm.

2.4.3.5. Síntesis del 1,5-bis((2-(bromometil)fenil)tio)pentano (**14**).

5g (14.35 mmol) de *1,5-bis((2-(hidroximetil)fenil)tio)pentano*, 50 mL de ácido bromhídrico. Rendimiento: 6.35g (90 %). p.f. = 93.0 – 95.0 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.38 (4H, td, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.4 Hz, H4, H1), 7.27 (2H, td, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.6 Hz, H2), 7.18 (td, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.4 Hz, H3), 4.70 (4H, s, H7), 2.97 (2H, t, 3J = 7.14 Hz, H8), 1.70 (2H, m, H9), 1.61 (2H, m, H10) ppm. RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ = 137.5 (C6), 136.9 (C5), 130.7 (C4), 129.9 (C1), 129.3 (C2), 126.5 (C3), 34.9 (C8), 32.3 (C7), 28.7 (C9), 28.0 (C10) ppm.

2.4.3.6. Síntesis del 1,6-bis((2-(bromometil)fenil)tio)hexano (**15**)

5g (13.80 mmol) de *1,6-bis((2-(hidroximetil)fenil)tio)hexano*, 50 mL de ácido bromhídrico. Rendimiento: 6.70 g (90 %). p.f. = 87.0 – 91.0 °C. RMN de ^1H (CDCl_3): δ = 7.39 (2H, dd, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.6 Hz, H4), 7.37 (2H, dd, 3J = 6.2 Hz, 4J = 1.1 Hz, H1), 7.27 (2H, td, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.2 Hz, H2), 7.18 (2H, td, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.0 Hz, H3), 4.70 (4H, s, H7), 2.97 (4H, t, 3J = 7.3 Hz, H8), 1.68 (4H, q, 3J = 7.0 Hz, H9), 1.48 (4H, q, 3J = 3.62 Hz, H10) ppm. RMN de ^{13}C (CDCl_3): δ = 137.3 (C5), 137.0 (C6), 130.7 (C4), 129.7 (C1), 129.2 (C2), 126.4 (C3), 33.9 (C8), 32.3 (C7), 29.0 (C9), 28.4 (10) ppm.

2.4.4. Síntesis general para la obtención de los ligantes polidentados **16 – 20** y **16' – 20'**.

Los ligantes polidentados que en su estructura contienen a la 2-mercaptopiridina o la 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina, fueron sintetizados a partir de la reacción del correspondiente derivado dibromado y la mercaptopiridina correspondiente con un exceso de CsCO₃ en tolueno a reflujo durante 24 hrs., pasando el tiempo de reacción la mezcla filtrada a través de una columna de sulfato de sodio y carbón activado.

2.4.4.1. Síntesis del 1,2-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)etano (**16**)

5.0 g (11.57 mmol) del 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)etano (**11**), 2.50 g (22.50 mmol) 2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 3.65 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 6.50 g (87 %). p.f. = 81.7 – 88.1 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.46 (2H, ddd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H12), 7.49 (2H, dd, ³J = 6.2 Hz, ⁴J = 2.9 Hz, H4), 7.45 (2H, ddd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 7.4 Hz, ⁵J = 1.9 Hz, H10), 7.31 (2H, dd, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 2.7 Hz, H1), 7.18 – 7.15 (4H, m, H2, H3), 7.13 (2H, dd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H9), 6.98 (2H, ddd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 5.0 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, H11), 4.62 (4H, s, H7), 3.14 (2H, s, H8) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 158.8 (C8), 149.4 (C12), 139.0 (C5), 136.1 (C10), 134.8 (C6), 130.8 (C1), 130.6 (C4), 128.1 (C2), 127.1 (C9), 122.4 (C3), 119.7 (11), 34.9 (C13), 32.9 (C7) ppm. IR (KBr): 3056, 2992, 2924, 2847, 1578, 1556, 1453, 1414, 1281, 1242, 1147, 1122, 1062, 1043, 985, 956, 820, 757, 619, 580, 479 cm⁻¹.

2.4.4.2. Síntesis del 1,3-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)propano (**17a**)

5.0 g (11.20 mmol) del 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)propano (**12a**), 2.50 g (22.50 mmol) 2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 3.65 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Aceite amarillo. Rendimiento: 5.10 g (90 %). Análisis elemental calculado para (C₂₇H₂₆N₂S₂): C 63.99, H 5.17. Encontrado: C 63.20, H 5.05. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.46 (2H, ddd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H12), 7.61 (2H, ddd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 7.4 Hz, ⁵J = 1.9 Hz, H10), 7.43 (2H, dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H4), 7.36 (2H, dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H1), 7.25 (2H, ddd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H9), 7.20 (2H, ddd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H2), 7.12 (2H, ddd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H3), 7.10 (2H, ddd, ³J = 3.7 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H11), 4.50 (4H, s, H7), 3.11 (4H, t, ³J = 7.1 Hz, H13), 1.84 (2H, q, ³J = 7.1 Hz, H14) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (DMSO-*d*₆): δ = 157.9 (C8), 149.4 (C12), 136.8 (C5), 136.7 (C10), 135.5 (C6), 130.2 (C4), 128.7 (C1), 128.1 (C2), 125.9 (C3), 121.7 (C9), 120.0 (C11), 31.9 (C7), 31.4 (C8), 27.9 (C9). IR (KBr): 3055, 2993, 2953, 2924, 2848, 1578, 1467, 1450, 1411, 1279, 1246, 1144, 1125, 1062, 1046, 980, 756, 736, 720, 615, 575, 476 cm⁻¹.

2.4.4.3. Síntesis del 1,3-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (17b).

5.0 g (10.87 mmol) del 1,3-bis((2-(bromometil)fenil)tio)butano (**12b**), 2.50 g (22.50 mmol) 2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 4.08 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 5.2 g (92 %). RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.46 (2H, ddd, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, H23, H28), 7.61 (2H, ddd, ³J = 3.6 Hz, ⁴J = 3.7 Hz, ⁵J = 1.9, H21, H26), 7.47 – 7.43 (2H, m, H4, H11), 7.43 – 7.38 (2H, m, H1, H14), 7.34 (2H, dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H20, H25), 7.25 (2H, dt, ³J = 3.16 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H2, H13), 7.15 – 7.20 (2H, m, H2, H12), 7.09 – 7.14 (2H, m, H22, H27), 4.53 (2H, s, H17), 4.49 (2H, s, H18), 3.54 (2H, sx, ³J = 6.6 Hz, H7), 3.19 – 3.04 (2H, m, H9), 1.91 – 1.72 (2H, m, H8), 1.24 (3H, d, ³J = 6.7 Hz, H16). RMN de ¹³C {¹H} (DMSO-*d*₆): δ = 158.0 (C19, C24), 149.5 (C23, C28), 138.5 (C10), 136.9 (C5), 136.8 (C21), 135.6 (C6), 134.7 (C15), 131.7 (C1), 130.4 (C4), 130.3 (C11), 128.8 (C20), 128.2 (C3), 128.1 (C2), 127.0 (C14), 126.0 (C25), 121.8 (C2), 121.8 (C13), 120.1 (C22, C27), 41.9 (C7), 35.5 (C9), 32.3 (C17), 32.1 (C18), 30.1 (C8), 20.5 (C16) ppm.

2.4.4.4. Síntesis del 1,4-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (18).

5.0 g (10.87 mmol) del 1,4-bis((2-(bromometil)fenil)tio)butano (**13**), 2.50 g (22.50 mmol) 2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 4.08 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 5.50 g (95%). p.f. = 79.0 – 84.0 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.47 (2H, ddd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, H12), 7.46 (2H, td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, H4), 7.43 (2H, dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, H10), 7.34 (2H, dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H1), 7.20 (2H, td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H2), 7.14 (2H, dt, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H3), 7.10 (2H, dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H9), 6.97 (2H, ddd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 4.9 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, H11), 4.61 (2H, s, H7), 2.95 (2H, m, H13), 1.81 (2H, m, H14) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 158.9 (C8), 149.3 (C12), 137.9 (C5), 136.2 (C6), 136.1 (C10), 130.4 (C4), 129.7 (C1), 127.9 (C2), 126.3 (C9), 122.3 (C3), 119.6 (C11), 33.8 (C13), 32.8 (C7), 28.7 (C14) ppm.

2.4.4.5. Síntesis del 1,5-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)pentano (19)

5.0 g (10.54 mmol) del 1,5-bis((2-(bromometil)fenil)tio)pentano (**14**), 2.50 g (22.50 mmol) 2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 4.08 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 5.40 g (89%). p.f. = 62.3 - 67.1 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.47 (2H, ddd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H12), 7.48 (2H, dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, H4), 7.44 (2H, ddd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H10), 7.35 (2H, dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H1), 7.20 (2H, td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H2), 7.14 (2H, dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, H3), 7.10 (2H, dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H9), 6.97 (2H, ddd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 4.9 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, H11), 4.63 (4H, s, H7), 2.93 (2H, t, ³J = 7.2 Hz, H13), 1.69 (2H, m, H14), 1.59 (2H, m, H15) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 158.9 (C8), 149.3 (C12), 137.8 (C5), 136.4 (C6), 136.1 (C10), 130.3 (C4), 129.5 (C1), 127.9 (C2), 126.1 (C9), 122.2 (C3), 119.6 (C11), 34.1 (C13), 32.8 (C7), 28.7 (C14), 28.1 (C15) ppm.

2.4.4.6. Síntesis del 1,6-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)hexano (20)

5.0 g (10.24 mmol) del 1,6-bis((2-(bromometil)fenil)tio)hexano (**15**), 2.50 g (22.50 mmol) 2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 4.08 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 5.30 g (95%). p.f. = 86.0 – 90.5 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.47 (2H, ddd, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H12), 7.46 (2H, ddd, ³J = 9.2 Hz, ⁴J = 7.5 Hz, ⁵J = 1.7 Hz, H4), 7.43 (2H, dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, H10), 7.35 (2H, dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, H1), 7.20 (2H, td, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H2), 7.14 (2H, dt, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H3), 7.11 (2H, td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H9), 6.97 (2H, ddd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 4.9 Hz, ⁵J = 1.0 Hz, H11), 4.62 (4H, s, H7), 2.93 (4H, t, ³J = 7.2 Hz, H13), 1.66 (4H, m, H14), 1.46 (4H, m, H15) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 158.9 (C8), 149.3 (C12), 137.8 (C5), 136.6 (C6), 136.0 (C10), 130.3 (C4), 129.4 (C1), 127.8 (C2), 126.1 (C9), 122.3 (C3), 119.6 (C11), 34.2 (C13), 32.8 (C7), 29.0 (C14), 28.5 (C15) ppm.

2.4.4.7. Síntesis del 1,2-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)etano (16')

5.0 g (7.95 mmol) del 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)etano (**11**), 2.50 g (13.95 mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 3.65 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 5.80 g (85 %). p.f. = 70.3 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.80 (2H, m, H12), 7.93 (2H, ddd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, ⁵J = 0.5 Hz, H10), 7.49 (2H, dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, H4), 7.48 (2H, dd, ³J = 8.6 Hz, H9), 7.36 (2H, dt, ³J = 7.0, ⁴J = 3.5 Hz, H1), 7.22 (2H, td, ³J = 5.7, ⁴J = 1.7 Hz, H2), 7.17 (2H, dd, ³J = 6.9 Hz, 1.5 Hz, H3), 4.58 (4H, s, H7), 3.19 (4H, s, H13) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (DMSO-*d*₆): δ = 163.7 (c, ⁵J_{C-F} = 1.4 Hz, C8), 146.0 (c, ³J_{C-F} = 4.3 Hz, C12), 137.0 (C5), 134.9 (C6), 133.4 (c, ⁴J_{C-F} = 3.3 Hz, C10), 130.3 (C4), 129.9 (C1), 128.4 (C3), 126.6 (C2), 123.9 (c, ¹J_{C-F} = 271.7 Hz, CF₃), 121.2 (c, ²J_{C-F} = 33.3 Hz, C11), 121.7 (C9), 32.9 (C13), 32.2 (C7) ppm.

2.4.4.8. Síntesis del 1,3-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)propano (17a')

5.0 g (7.78 mmol) del 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)propano (**12a**), 2.50 g (13.95 mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 3.65 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 6.30 g (90 %). p.f. = 72.8 – 73 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.73 (2H, s, H12), 7.62 (2H, dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, H10), 7.52 (2H, dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H4), 7.36 (2H, dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, H1), 7.21 (2H, dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, H9), 7.18 (2H, dd, ³J = 6.9 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H2), 7.15 (2H, td, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, H3), 4.67 (4H, s, H7); 3.14 (4H, t, ³J = 7.0 Hz, H13), 2.04 (4H, ³J = 7.0 Hz, H14) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 163.9 (c, ⁵J_{C-F} = 1.4 Hz, C8), 146.1 (c, ³J_{C-F} = 4.3 Hz, C12), 137.4 (C5), 135.9 (C6), 132.6 (c, ⁴J_{C-F} = 3.3 Hz, C10), 130.5 (C4), 129.8 (C1), 128.2 (C2), 126.4 (C3), 123.9 (c, ¹J_{C-F} = 271.7 Hz, CF₃), 122.3 (c, ²J_{C-F} = 33.1 Hz, C11), 121.5 (C9), 33.0 (C13), 32.7 (C7), 28.2 (C14) ppm.

2.4.4.9. Síntesis del 1,3-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (17b'**)**

5.0 g (7.60 mmol) del 1,3-bis((2-(bromometil)fenil)tio)butano (**12b**), 2.50 g (13.95 mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 3.65 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 5.70 g (80 %). p.f. = 80.5 – 83.3 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.73 (2H, ddd, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H23, H28), 7.61 (2H, ddd, ³J = 3.6 Hz, ⁴J = 3.7 Hz, ⁵J = 1.9, H21, H26), 7.54 – 7.47 (2H, m, H4, H11), 7.44 – 7.41 (2H, m, H1, H14), 7.34 (2H, dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H20, H25), 7.25 – 7.08 (6H, m, H2, H13, H2, H12, H22, H27), 4.69 (2H, s, H17), 4.65 (2H, s, H18), 3.51 (2H, sx, ³J = 6.5 Hz, H7), 3.23 – 3.07 (2H, m, H9), 2.08 – 1.88 (2H, m, H8), 1.35 (3H, d, ³J = 6.7 Hz, H16). RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 163.9 (c, ⁵J = 1.4 Hz C19, C24), 146.1 (c, ³J = 4.3 Hz, C23, C8), 139.0 (C5), 137.3 (C10), 135.9 (C6), 134.9 (C15), 132.8 (C21), 132.5 (c, ⁴J_{C-F} = 3.3 Hz, C26, C22), 130.5 (C11), 130.4 (C4), 129.6 (C1), 128.2 (C2), 128.1 (C13), 127.8 (C3), 126.3 (C12), 123.8 (c, ¹J_{C-F} = 271.7 Hz, CF₃), 122.3 (c, ²J_{C-F} = 33.1 Hz, C22, C27), 121.5 (C20), 121.4 (C23), 43.1 (C7), 35.9 (C8), 32.9 (C17), 32.7 (C18), 31.6 (C9), 21.2 (C16) ppm.

2.4.4.10. Síntesis del 1,4-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (18'**)**

5.0 g (7.60 mmol) del 1,4-bis((2-(bromometil)fenil)tio)butano (**13**), 2.50 g (13.95 mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 3.65 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 6.64 g (92 %). p.f. = 90.0 – 92.4 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.72 (2H, dd, ³J = 2.3 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, H12), 7.63 (2H, ddd, ³J = 6.4 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, H10), 7.50 (2H, dd, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, H4), 7.36 (2H, d, ³J = 7.8 Hz, H1), 7.23 (2H, m, H2), 7.22 (2H, d, ³J = 8.1 Hz, H9), 7.14 (2H, td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H3), 4.64 (4H, s, H7), 2.98 (4H, t, ³J = 6.4 Hz, H13), 1.84 (4H, q, ³J = 3.2 Hz, H14) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 164.0 (c, ⁵J_{C-F} = 1.4 Hz, C8), 146.2 (c, ³J_{C-F} = 4.3 Hz C12), 137.4 (C5), 136.4 (C6), 132.6 (c, ⁴J_{C-F} = 3.4 Hz, C10), 130.5 (C4), 129.7 (C1), 128.2 (C2), 126.3 (C3), 123.9 (c, ¹J_{C-F} = 271.7 Hz, CF₃), 122.4 (c, ²J_{C-F} = 33.1 Hz, C11), 121.6 (C9), 33.8 (C13), 32.7 (C7), 28.2 (C14) ppm.

2.4.4.11. Síntesis del 1,5-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)pentano (19'**)**

5.0 g (7.45 mmol) del 1,5-bis((2-(bromometil)fenil)tio)pentano (**14**), 2.50 g (13.95 mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 3.65 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 6.1 g (87 %). p.f. = 75.5 – 77.7 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.72 (2H, m, H12), 7.63 (2H, dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, H10), 7.49 (2H, dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H4), 7.36 (2H, dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H1), 7.24 (2H, td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H2), 7.22 (2H, td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H9), 7.14 (2H, td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H3), 4.66 (4H, s, H7), 2.95 (4H, t, ³J = 7.1 Hz, H13), 1.71 (4H, t, ³J = 6.9 Hz, H14), 1.47 (4H, m, H15) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 164.0 (c, ⁵J_{C-F} = 1.4 Hz, C8), 146.2 (c, ³J_{C-F} = 4.3 Hz, C12), 137.2 (C5), 136.6 (C6), 132.6 (c, ⁴J_{C-F} = 3.3 Hz, C10), 130.5 (C4), 129.5 (C1), 128.2 (C2), 126.2 (C3), 123.9 (c, ¹J_{C-F} = 271.7 Hz, CF₃), 122.3 (c, ²J_{C-F} = 33.3 Hz, C11), 121.6 (C9), 34.1 (C13), 32.7 (C7), 28.7 (C14), 28.2 (C15) ppm.

2.4.4.12. Síntesis del 1,6-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)hexano (**20'**)
5.0 g (7.30 mmol) del 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)hexano, 2.50 g (13.95 mmol) 5-trifluorometil-2-mercaptopiridina en 50 mL de tolueno, 3.65 g (11.57 mmol) de Cs₂CO₃. Rendimiento: 6.70 g (95 %). p.f. = 100.1 – 104.7 °C. RMN de ¹H (CDCl₃): δ = 8.72 (2H, m, H12), 7.63 (2H, dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, H10), 7.49 (2H, dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, H4), 7.35 (2H, dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 0.8 Hz, H1), 7.23 (2H, td, ³J = 6.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, H2), 7.22 (2H, td, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H9), 7.13 (2H, td, ³J = 7.5 Hz, ⁴J = 1.1 Hz, H3), 4.65 (4H, s, H7), 2.95 (4H, t, ³J = 7.3 Hz, H13), 1.69 (4H, t, ³J = 6.8 Hz, H14), 1.47 (4H, q, ³J = 3.8 Hz H15) ppm. RMN de ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 164.1 (c, ⁵J_{C-F} = 1.4 Hz, C8), 146.2 (c, ³J_{C-F} = 4.3 Hz, C12), 137.1 (C5), 136.8 (C6), 132.7 (c, ⁴J_{C-F} = 3.3 Hz, C10), 130.4 (C4), 129.4 (C1), 128.2 (C2), 126.1 (C3), 124.0 (c, ¹J_{C-F} = 271.6 Hz, CF₃), 122.4 (c, ²J_{C-F} = 33.1 Hz, C11), 121.6 (C9), 34.2 (C13), 32.7 (C7), 29.0 (C14), 28.5 (C15) ppm.

2.5. Bibliografía.

1. E-J. Kang, S. Y. Lee, H. Lee, S. S. Lee, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 7510–7520.
2. Y. Jiang, B. Li, Y. Wang, D. Liu, X. Song, X. Chang, *J. Organomet. Chem.*, **2014**, *759*, 37–45.
3. K. J. Kilpin, M. L. Gower, S. G. Telfer, G. B. Jameson, J. D. Crowley, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 1123–1134.
4. B. R. Groves, D. I. Arbuckle, E. Essoun, T. L. Lundrigan, R. Wang, M. A. S. Aquino, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 11563–11572.
5. D. A. McMorran, P. J. Steel, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 3701–3707.
6. P. L. Caradoc-Davies, L. R. Hanton, *Dalton Trans*, **2003**, 1754–1758.
7. K-M Park, Y. H. Lee, Y. Jin, J. Seo, I. Yoon, S. C. Lee, S. B. Park, M.-S. Gong, M. L. Seo, S. S. Lee, *Supramol. Chem.*, **2004**, *16*, 51–58.
8. H.-Z. Dong, J. Zhao, S.-H. Gou, H.-B. Zhu, *Polyhedron*, **2009**, *28*, 1040–1048.
9. M. K. Taylor, K. D. Trotter, J. Reglinski, L. E.A. Berlouis, A. R. Kennedy, C. M. Spickett, R. J. Sowden, *Inorg. Chim. Acta.*, **2008**, *361*, 2851-2862.
10. Oxford Diffraction, CRYCALIS software system, version 1.171.33.31, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK, **2009**.
11. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, **2009**, *42*, 339-341.
12. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112-122.
13. L.J. Bourhis, O.V. Dolomanov, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *Acta Cryst.*, **2015**, *A71*, 59-75.

Capítulo 3

Monometalomacrociclos

3.1. Metalomacrociclos.

En los últimos años, el diseño racional, síntesis y construcción de moléculas con arquitecturas inusuales como triángulos, cuadrados y rectángulos, helicatos, nudos, catenanos y capsulas moleculares han recibido significativamente atención debido a su gran variedad de arquitectura estructural, así como de sus potenciales aplicaciones en diferentes campos tales como en separación, catálisis, sensores, sistemas eléctrico moleculares, transporte de iones, reconocimiento molecular y como dosificadores o liberadores de medicamentos.¹⁻⁵

La construcción de homo- y heterometalomacrociclos (o metalopolímeros) se ha logrado mediante el autoensamblamiento entre un ligante, que puede contener uno o varios átomos donadores como oxígeno, azufre, fósforo y nitrógeno y que pueden ser rígidos o flexibles y un metal de transición, que actúa como átomo aceptor de acuerdo a la figura 3.1.^{6,7} Existe una gran variedad de estrategias basadas en reacciones de autoensamblamiento para la síntesis de metalomacrociclos, en todas éstas se toman en consideración los factores estéricos y electrónicos del ligante y la reactividad del centro metálico que puede controlar diferentes propiedades en el proceso de autoensamblamiento tales como el tamaño y cavidad del macrociclo.⁸

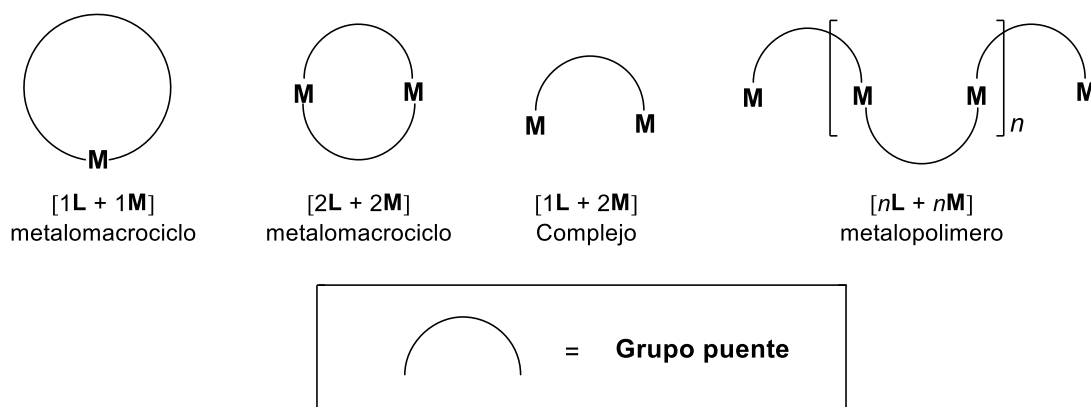
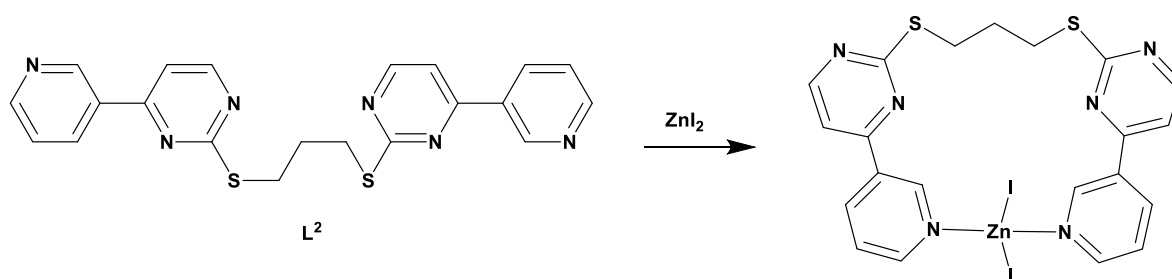


Figura 3.1. Formación de metalomacrociclos, complejos o metalopolímeros vía un autoensamblamiento.

Ligantes polifuncionales que en su estructura contienen anillos piridínicos *orto*-, *meta*- ó *para*-sustituidos son ampliamente empleados para construir una gran variedad de metalomacrociclos basados en reacciones de autoensamblamiento por ejemplo, la reacción de L^2 con $[ZnI_2]$ (Esquema 3.1), lleva a la formación de un metalomacrociclo de 18 miembros donde el átomo metálico se encuentra tetracoordinado por dos átomos de nitrógeno y dos átomos de yodo, adoptando una geometría tetraédrica distorsionada (Figura 3.2.).⁹



Esquema 3.1. Síntesis de un metalomacrociclos de 18 miembros de Zn(II).

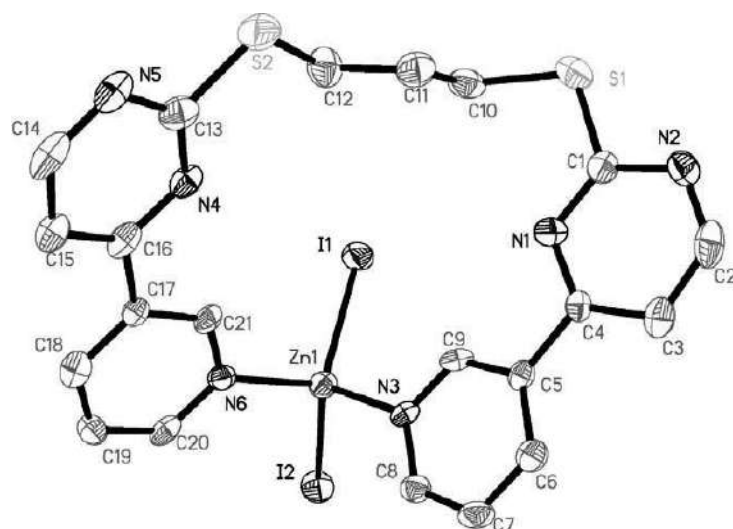
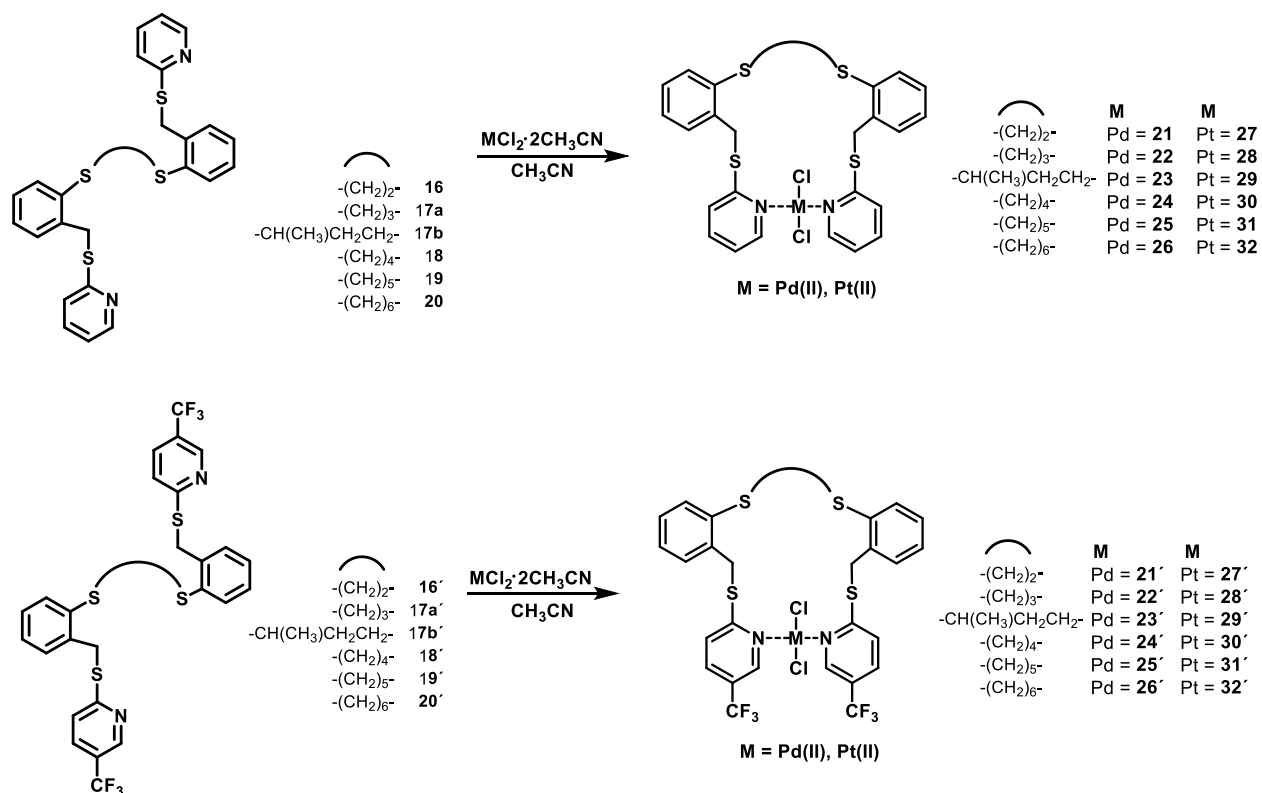


Figura 3.2. Estructura molecular de un metalomacrociclos de 18 miembros de Zn(II).

3.2. Resultados y discusión

3.2.1. Síntesis de los metalomacrociclos de Pd(II) y Pt(II), (**21** – **32** y **21'** – **32'**).

Los metalomacrociclos **21** – **32'** se obtuvieron en buenos rendimientos mediante la reacción de autoensamblamiento de los ligantes **16** – **20** y **16'** – **20'** con $[\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ o $[\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ (generados *in situ* de la reacción de PdCl_2 y PtCl_2 con acetonitrilo) (Esquema 3.2). Los metalomacrociclos de Pd(II) **21** – **26** y de Pt(II) **27** – **32** son parcialmente solubles en DMSO y acetonitrilo caliente, mientras que los metalomacrociclos de Pd(II) **21'** – **26'** y de Pt(II) **27'** – **32'** son muy solubles en cloroformo, diclorometano, acetonitrilo, tolueno y DMSO, el incremento en la solubilidad en disolventes orgánicos se debe que la presencia del grupo trifluorometil.



Esquema 3.2. Síntesis establecida para la preparación de los metalomacrociclos de Pd(II) y Pt(II).

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H es una técnica ampliamente empleada para determinar la existencia de la coordinación de los átomos de nitrógeno de un anillo piridínico hacia un centro metálico en solución, debido al desplazamiento a frecuencias más de la señal del átomo de hidrógeno en posición *orto*-al átomo de nitrógeno en comparación con el ligante libre, esto es debido a la coordinación del par de electrones libres del átomo de nitrógeno al centro metálico, promoviendo un efecto de desprotección sobre el átomo de hidrógeno.¹⁰ Considerando lo anterior y para confirmar que se llevó a cabo la reacción de autoensamblamiento entre el ligante y el centro metálico se realizaron estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ a una concentración de 0.05 M.

A continuación se discuten los resultados observados en solución para los metalomacrociclos:

3.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de los metalomacrociclos **21 – 32** y **21' - 32'**.

3.2.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los metalomacrociclos **21 – 32**.

Los espectros de ^1H de los metalomacrociclos **21 – 32** muestran un gran número de señales. En el intervalo de 8.4 a 9.1 ppm se observan cuatro señales que se asignan al protón *orto*- al átomo de nitrógeno del anillo piridínico (H12), tres de esas señales están desplazadas hacia frecuencias mayores por $\sim 0.2 - 0.6$ ppm con respecto al ligante libre ($\delta \sim 8.46$ ppm), mientras que la cuarta señal es similar a la que presentan los ligantes libres ($\delta \sim 8.46$ ppm). Basándonos en esta observación se propone la existencia de los metalomacrociclos **21 – 32** en solución. También, se observa la presencia de dos compuestos como resultado del proceso de desensamble de los metalomacrociclos, el cual es inducido por la presencia de un disolvente coordinante como el $\text{DMSO-}d_6$. Basándonos en lo anterior se propone que en solución existen tres especies. Tomando en consideración el desplazamiento químico, la señal hacia frecuencias mayores, es atribuida a los metalomacrociclos de 17 a 21 miembros (**21 – 32**) respectivamente, ($\delta \sim 9.01$ para los metalomacrociclos de Pd^{II} y un $\delta \sim 8.87$ para los metalomacrociclos de Pt^{II} , respectivamente), las señales en un $\delta \sim 8.90$ y 8.57 ppm en los metalomacrociclos de Pd^{II} , y en un $\delta \sim 8.80$ y 8.50 ppm en los metalomacrociclos de Pt^{II} son atribuidas a un sistema abierto donde el ligante actúa de modo monodentado hacia el centro metálico. En base en lo anterior se propone que los compuestos **21a – 32a** y **21b – 32b** se encuentran en solución de $\text{DMSO-}d_6$, estos compuestos son asimétricos y por lo tanto sus espectros muestran dos señales para los protones *orto*- al nitrógeno de la piridina (H12) y su integración presenta valores iguales, de las cuales la señal observada a la frecuencia más alta es debida a la mono-coordinación del centro metálico por un átomo de nitrógeno. La señal en un $\delta \sim 8.46$ ppm que se observa en todos los espectros es completamente idéntica al valor del desplazamiento químico observada en los ligantes libres, lo cual indica que el proceso de desensamble ha sido completado. La integración de las señales observadas indica una relación aproximada $\sim 1:2:5$ en los metalomacrociclos con

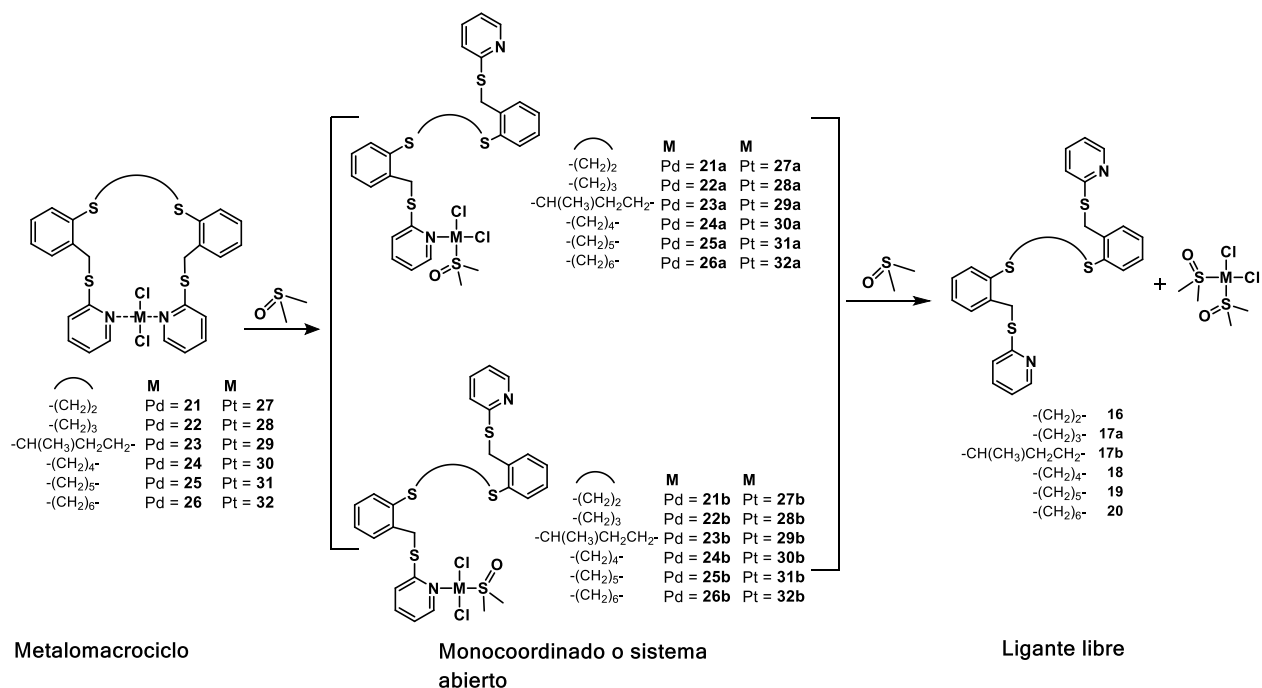
Pd^{II} y una relación aproximada ~ 1:1:2.5 para los metalomacrociclos con Pt^{II}, en solución. Las señales de los protones de los anillos aromáticos (H1–H4) y de los anillos piridínicos (H11–H13) se encuentran ensanchadas y son observadas como señales múltiples ligeramente desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto a las señales del ligante libre. Este comportamiento indica la presencia de una mezcla de compuestos debido a que, en los espectros de los ligantes libres se observan claramente los patrones ABCD que corresponden a protones (H1–H4) de los anillos aromáticos y a los protones (H11–H13) de los anillos de piridina *orto*-sustituídos. Para el caso de protones (H7) del grupo metileno que une a los anillos aromáticos con los anillos de piridina, son observadas algunas señales simples, mientras que los protones de los grupos metilenos de la cadena alifática (*n*-etil-, *n*-propil-, *n*-butil-, *n*-pentil y *n*-hexil) que puentea a los dos anillos aromáticos son observadas como señales ensanchadas lo cual indica también una mezcla de compuestos. La tabla 3.1 muestra el desplazamiento químico de los protones *orto* al átomo de nitrógeno de los anillos piridínicos (H12) de los metalomacrociclos **21 – 32**

Tabla 3.1. Desplazamiento químico (δ) en ppm de los H12 de los metalomacrociclos 21 – 32 y $\Delta\delta$ entre ellos.

δ en ppm M = Pd					
Compuesto donde M = Pd	H12 Metalomacrociclo	H12 Monocoordinado o sistema abierto		H12 Ligante	$\Delta\delta_{H12}$ M - L
21	8.99	8.88	8.57	8.46	0.53
22	9.01	8.90	8.57	8.46	0.55
23	8.98	8.88	8.56	8.46	0.52
24	8.96	8.85	8.52	8.45	0.51
25	8.86	8.74	8.54	8.46	0.46
26	8.88	8.82	8.75	8.46	0.42

Compuesto donde M = Pt	H12 Metalomacrociclo	H12 Monocoordinado o sistema abierto		H12 Ligante	$\Delta\delta_{H12}$ M - L
27	8.87	8.83	8.55	8.46	0.41
28	8.87	8.84	8.53	8.46	0.41
29	8.87	8.85	8.51	8.46	0.41
30	8.89	8.85	8.58	8.46	0.43
31	8.89	8.74	8.61	8.47	0.42
32	8.85	8.78	8.71	8.46	0.39

El esquema 3.3, muestra una posible ruta para el proceso de desensamblado de los metalomacrociclos **21** – **32**. A manera de ilustración las figuras 3.3 y 3.4 muestran una comparación de los espectros ¹H de los metalomacrociclos **22** y **28** y el ligante libre **17a**.



Esquema 3.3. Ruta propuesta para el proceso de desensamblado de los metalomacrociclos **21** – **32**.

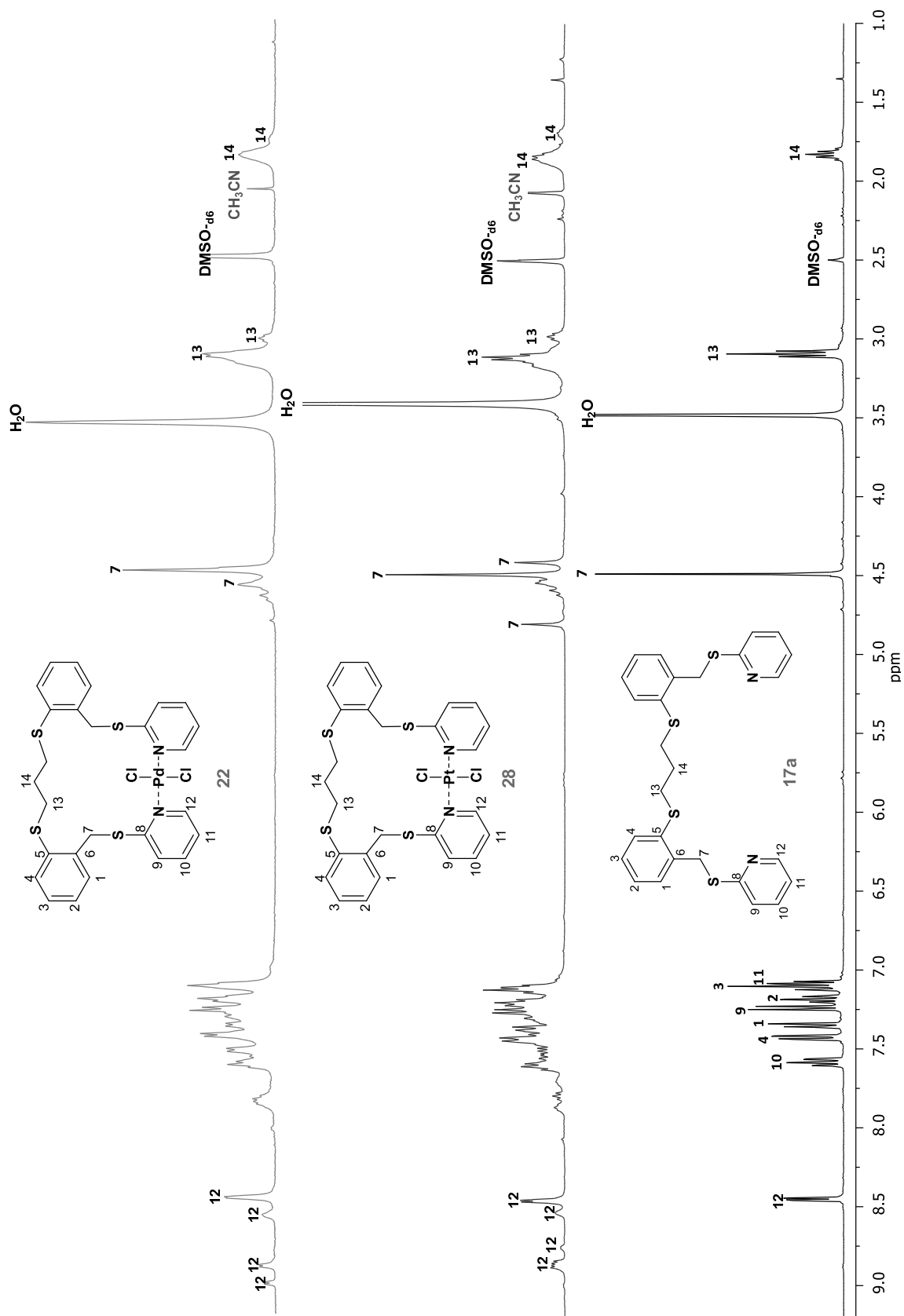


Figura 3.3. Comparación de los espectros de ¹H a 400 MHz de los metalomacrociclos **22** y **28** y el ligante libre **17a**, a una conc. 0.05 M a 25 °C,

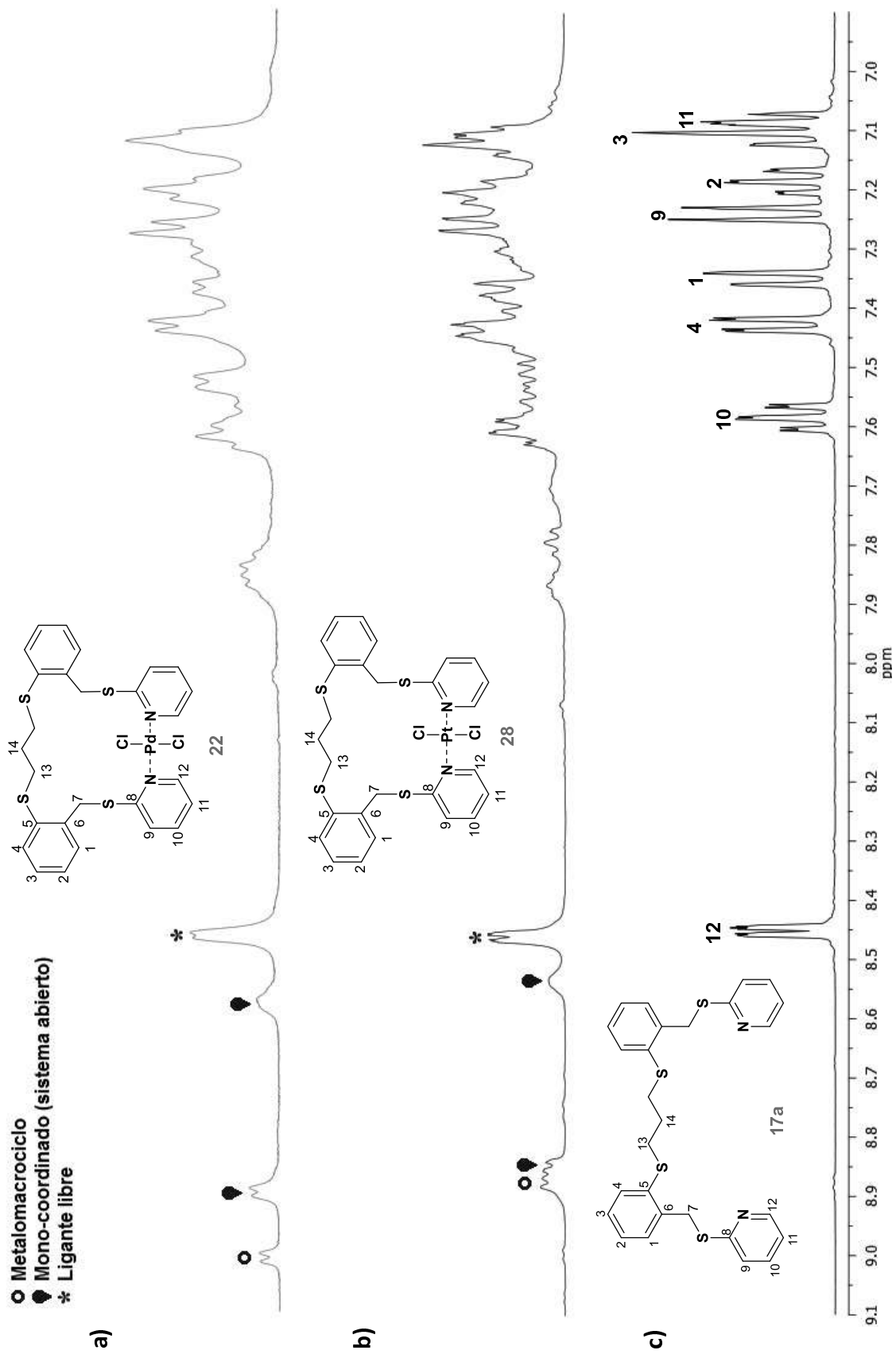
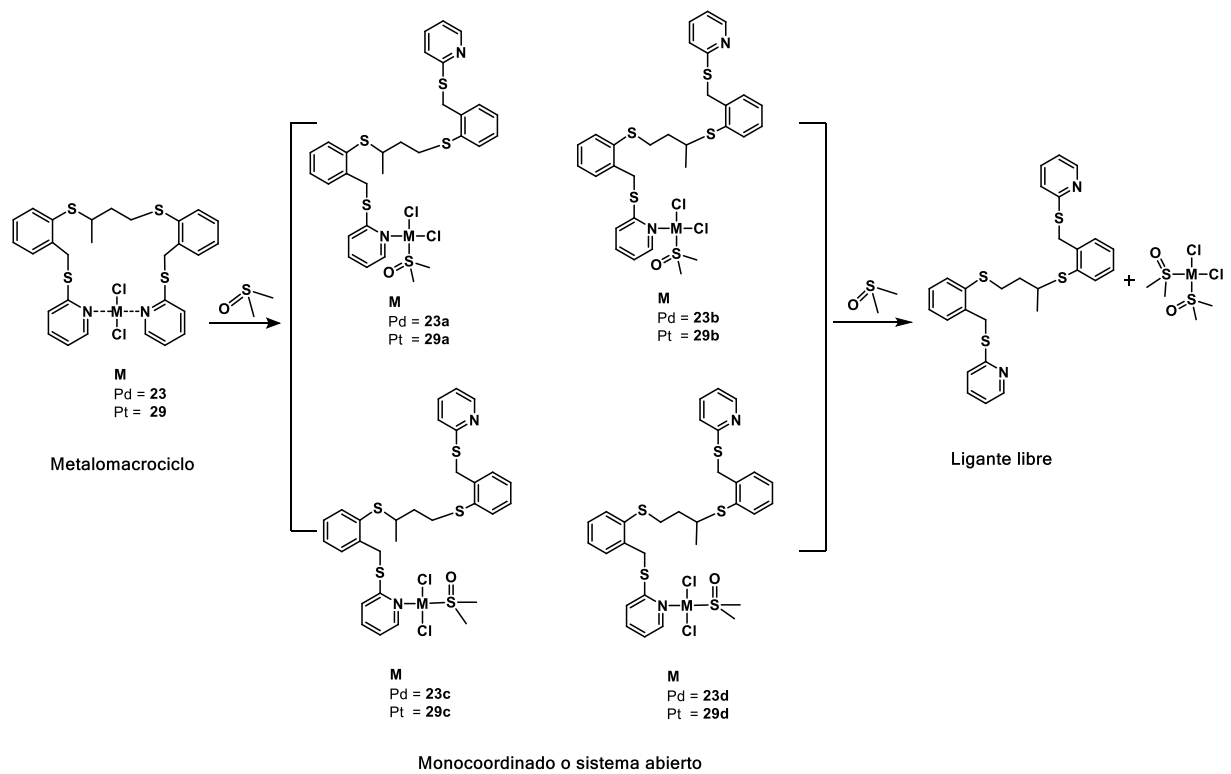


Figura 3.4. Espectro parcial de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, conc. 0.05 M , $25\text{ }^\circ\text{C}$), espectros; (a) metalomacrocielo **28**, (b) metalomacrocielo **28**, (c) ligante libre **17a**.

3.2.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los complejos **23** y **29**.

Los espectros de ^1H de los metalomacrociclos **23** y **29**, muestran una serie de señales a frecuencias mayores de entre 9.00 y 8.40 ppm que corresponden al protón *orto*- al átomo de nitrógeno del anillo piridínico y se atribuyen de acuerdo a la siguiente descripción, la señal a frecuencia mayor en un δ 8.98 ppm para **23** y un δ 8.87 ppm para **29**, la cual se encuentra desplazada a frecuencia más alta por ~ 0.4 y 0.5 ppm con respecto al ligante libre **17b** (8.46 ppm) se atribuye a los complejos **23** y **29**. Las señales entre 8.88 y 8.57 ppm para **23**, 8.83 y 8.52 ppm para **29** son atribuidas a la mono-coordinación del centro metálico vía un átomo de nitrógeno; estas señales son desplazadas a frecuencias más altas por ~ 0.30 y 0.05 ppm para **23** y **29** con respecto al ligante libre (8.46 ppm), que se explica por el desensamble del metalomacrociclo dando lugar a la formación de los compuestos **23a-d**, y **29a-d** en solución respectivamente. La señal en un $\delta \sim 8.46$ ppm que se observa en los espectros es completamente idéntica en valor al desplazamiento químico observada en el ligante libre, lo cual indica que el proceso de desensamble ha sido completado. Para el caso de protones (H17 y H18) del grupo metileno que une a los anillos aromáticos con los anillos de piridina son observadas un grupo de señales simples, mientras que los grupos metilo, metileno y metino de la cadena alifática que puentea a los dos anillos aromáticos son observadas como señales ensanchadas los cual indica también una mezcla de compuestos. El esquema 3.4, muestra una posible ruta para el proceso de desensamble de los metalomacrociclos **23** y **29**. A manera de ilustración las figuras 3.5 y 3.6 muestra una comparación de los espectros de ^1H de los metalomacrociclos **23** y **29** y el ligante libre **17b**.



Esquema 3.4. Ruta propuesta para el proceso de desensamblado de los metalomacrociclos **23** y **29**.

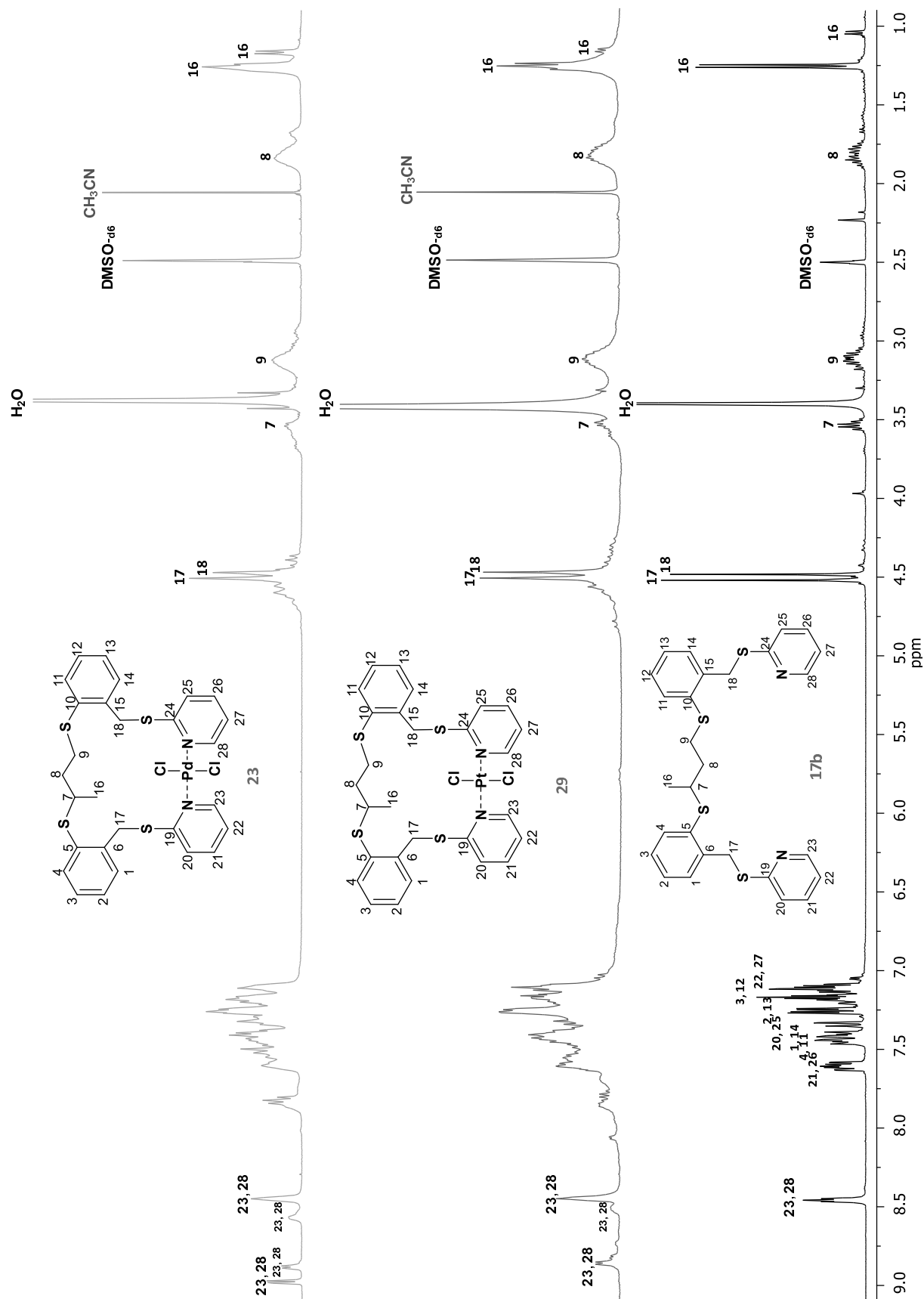


Figura 3.5. Espectros de ¹H a 400 MHz de los compuestos 23, 29 y 17b, en DMSO-*d*₆

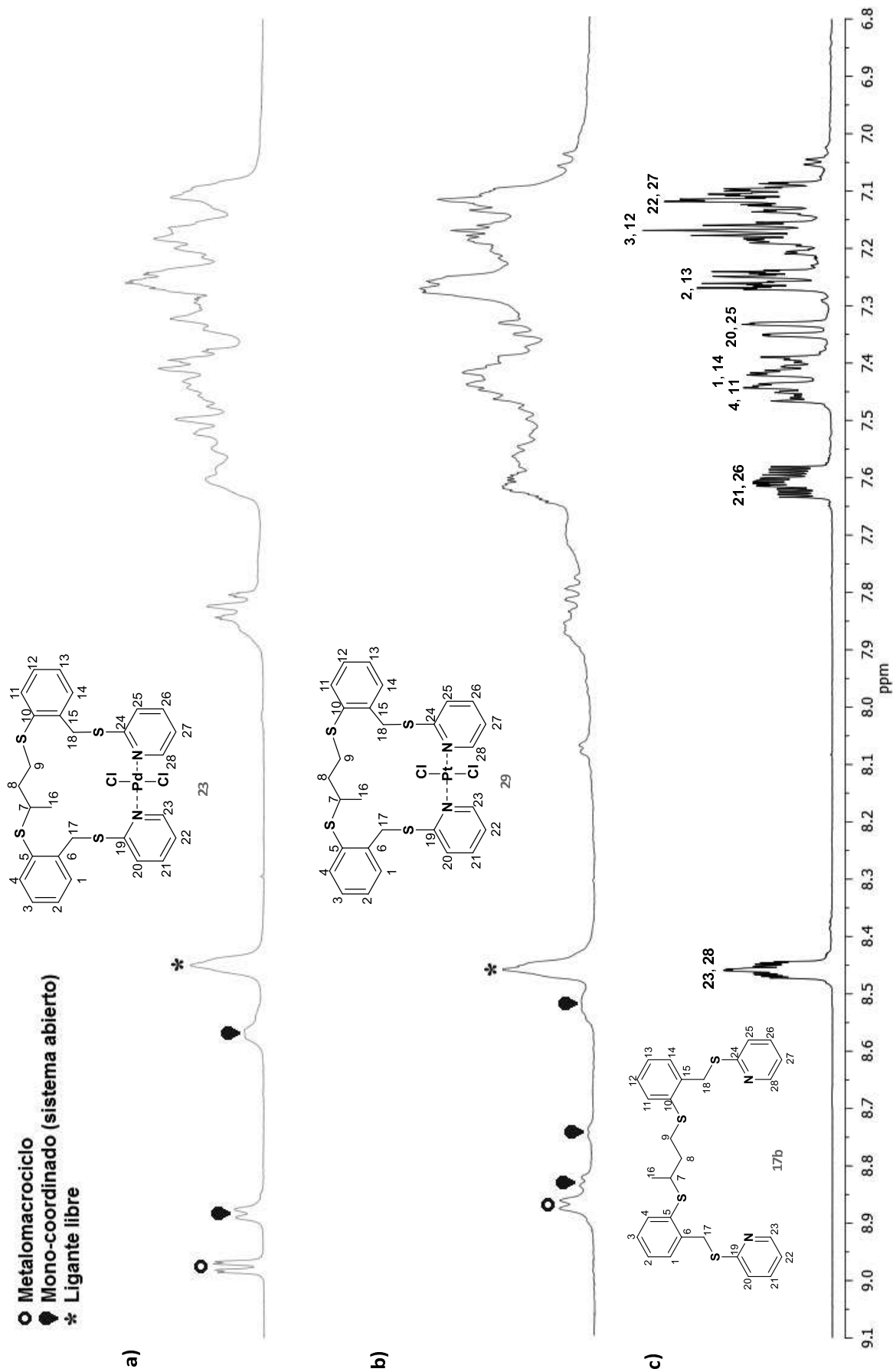


Figura 3.6. Espectro parcial de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, conc. 0.05 M, 25 °C), espectros; (a) metal macrociclo **23**, (b) metal macrociclo **29**, (c) ligante libre **17b**.

3.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los compuestos **21'** – **32'**.

Los espectros de ^1H de los metalomacrociclos **21'** – **32'** en $\text{DMSO-}d_6$, muestran cuatro señales en un intervalo de δ entre 8.7 y 9.6 ppm que son asignadas al protón *orto*- del anillo de piridina (H12), de las cuales, tres señales se encuentran desplazadas hacia frecuencias mayores por $\sim 0.1 - 0.8$ ppm con respecto al ligante libre ($\delta \sim 8.82$ ppm), la cuarta señal es similar a la observada en los ligantes libres ($\delta = 8.82$ ppm). Basándonos en esta observación se propone la existencia de los metalomacrociclos **21'** – **32'** en solución. Además, en los espectros se observa también la presencia de dos compuestos como resultado del proceso de desensamble de los metalomacrociclos, inducida por la adición de una $\text{DMSO-}d_6$. Con base a lo anterior, se propone la presencia de tres especies en solución, el cual son asignados de acuerdo a los valores de desplazamiento químico, la señal a la frecuencia más alta es atribuida a la formación de los metalomacrociclos de 17- a 21-miembros **21'**–**32'**, respectivamente ($\delta \sim 9.6$ ppm para los metalomacrociclos de Pd^{II} y de Pt^{II}), las señales en un $\delta \sim 9.4$ y 8.75 ppm en los metalomacrociclos de Pd^{II} y de Pt^{II} son atribuidas a un sistema abierto donde el ligante actúa de modo monodentado hacia el centro metálico. En base en lo anterior se propone que los compuestos **21a'** – **32b'** existen en solución de $\text{DMSO-}d_6$, estos compuestos son asimétricos y por lo tanto sus espectros muestran dos señales para los protones *orto*- al nitrógeno de la piridina (H12) y su integración presenta valores iguales, de las cuales la señal observada a la frecuencia más alta es debida a la mono-coordinación del centro metálico por un átomo de nitrógeno. La señal en un $\delta \sim 8.82$ ppm que se observa en todos los espectros es completamente idéntica al valor del desplazamiento químico observada en los ligantes libres (**16'** – **20'**), lo cual indica que el proceso de desensamble se ha completado. La integración de las señales observadas indica una relación aproximada de 1:1:19 en los metalomacrociclos con Pd^{II} y una relación aproximada de 1:1:20 para los metalomacrociclos con Pt^{II} , en solución. Las señales de los protones de los anillos aromáticos (H1–H4) y de los anillos piridínicos (H9, H10 y H12) se encuentran ensanchadas y son observadas como señales múltiples ligeramente desplazadas a campo bajo con respecto a las señales del ligante libre. Este comportamiento indica la presencia de una mezcla de compuestos debido a que, en los espectros de los ligantes libres se observa claramente el patrón ABCD que corresponden a protones (H1–H4) de los anillos aromáticos y las señales dobles que corresponden a los protones (H9 y H10) de los anillos de piridina 2,5-disustituido. Para el caso de protones (H7) del grupo metileno que une a los anillos aromáticos con los anillos de piridina, se observada como una señal simple, mientras que los protones de los grupos metilenos de la cadena alifática (*n*-etil-, *n*-propil-, *n*-butil, *n*-pentil y *n*-hexil) que puentea a los dos anillos aromáticos que son observadas como señales bien definidas en algunos metalomacrociclos y en otros se observan ensanchadas lo cual indica la existencia de una mezcla de compuestos. La señales que se observan bien definidas en los metalomacrociclos se atribuye que el proceso de desensamble se ha efectuado muy

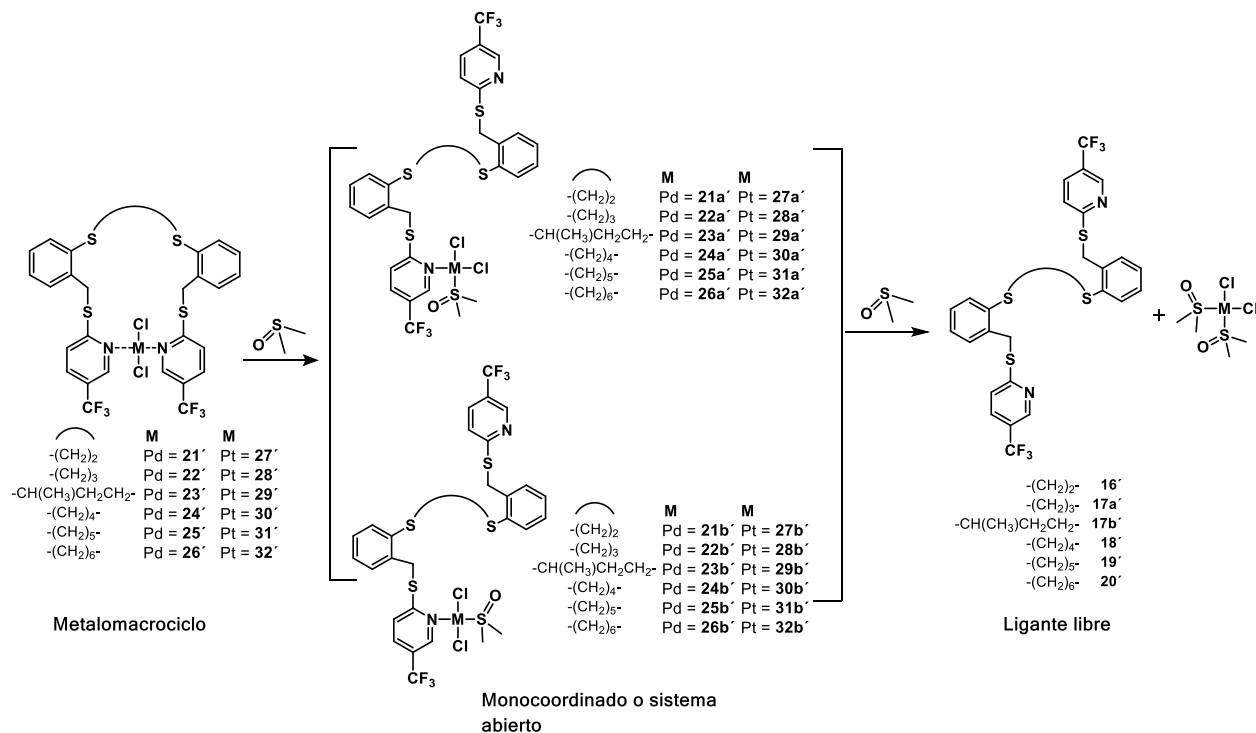
rápidamente, lo cual también se confirma debido a que la relación de ligante libre y con respecto metalomacrociclos es muy alta. La tabla 3.2 muestra el desplazamiento químico de los protones *orto* al átomo de nitrógeno de los anillos piridínicos (H12) de los metalomacrociclos **21'** – **32'**

Tabla 3.2. Desplazamiento químico (δ) en ppm de los H12 de los metalomacrociclos **21'** – **32'** y $\Delta\delta$ entre ellos.

δ en ppm M = Pd					
Compuesto donde M = Pd	H12 Metalomacrociclo	H12 Monocoordinado o Sistema abierto		H12 Ligante	$\Delta\delta_{H12}$ M - L
21'	9.56	8.88		8.81	0.75
22'	9.54	8.85		8.82	0.72
23'	9.79	9.59	9.26	8.81	0.98
24'	9.58	9.22		8.83	0.75
25'	9.58	9.25		8.82	0.76
26'	9.58	9.24		8.82	0.76

Compuesto donde M = Ptt	H12 Metalomacrociclo	H12 Monocoordinado o Sistema abierto		H12 Ligante	$\Delta\delta_{H12}$ M - L
27'	9.52	8.86		8.80	0.72
28'	9.58	9.22		8.82	0.76
29'	9.77	9.59	9.18	8.82	0.95
30'	9.58	9.25		8.82	0.76
31'	9.54	9.39		8.82	0.72
32'	9.59	9.24		8.82	0.77

El esquema 3.5, muestra una posible ruta para el proceso de desensamblado de los metalomacrociclos **21'** – **32'**. A manera de ilustración las figuras 3.7 y 3.8 muestran una comparación de los espectros de ¹H de los metalomacrociclos **22'** y **28'** y el ligante libre **17a'**.



Esquema 3.5. Ruta propuesta para el proceso de desensamblado de los metalomacrociclos **21'** – **32'**.

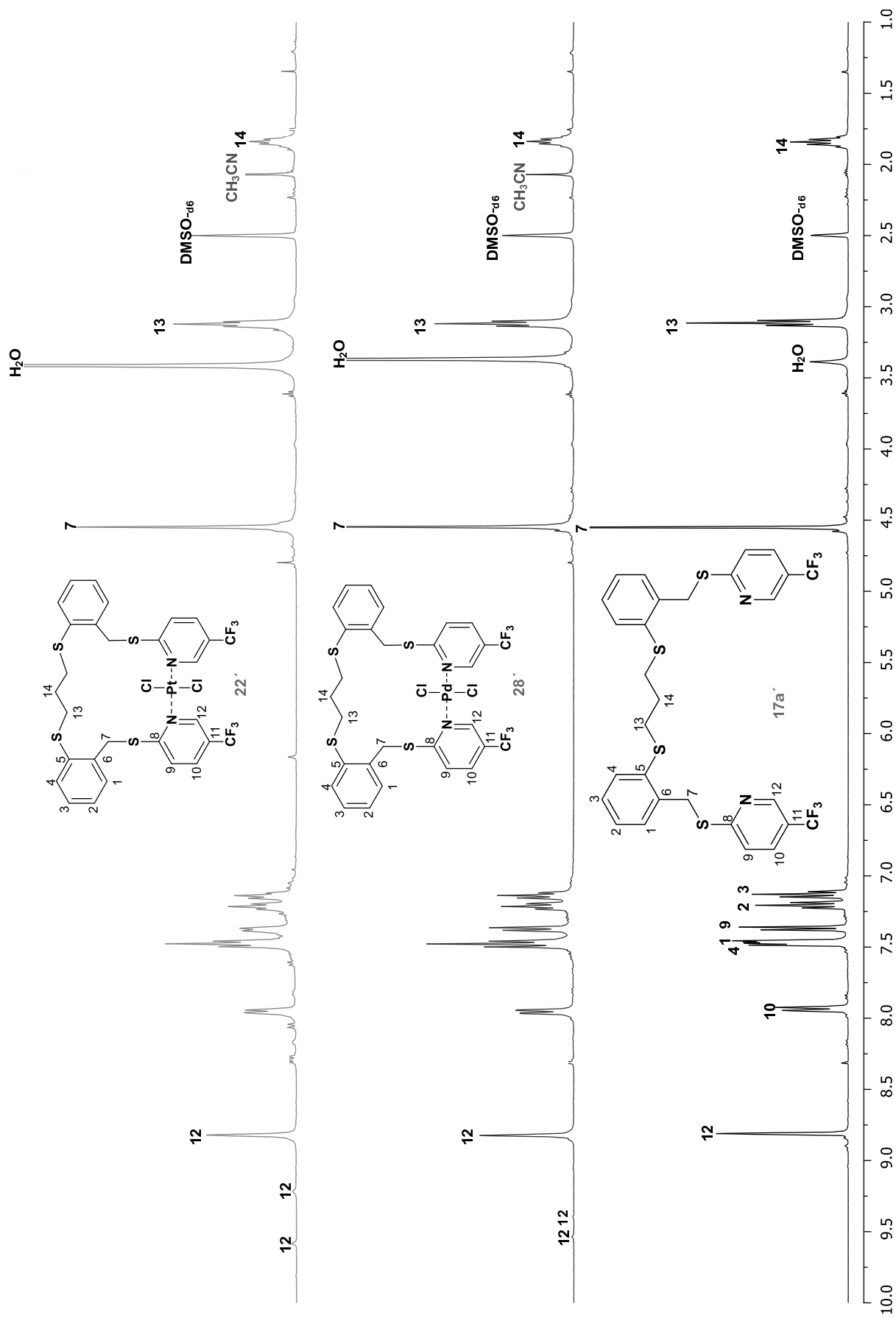


Figura 3.7. Comparación de los espectros de ¹H a 400 MHz de los metalomacrociclos **22'**, **28'** y el ligante libre **17a'**, a una conc. 0.05 M a 25 °C, en DMSO-*d*₆

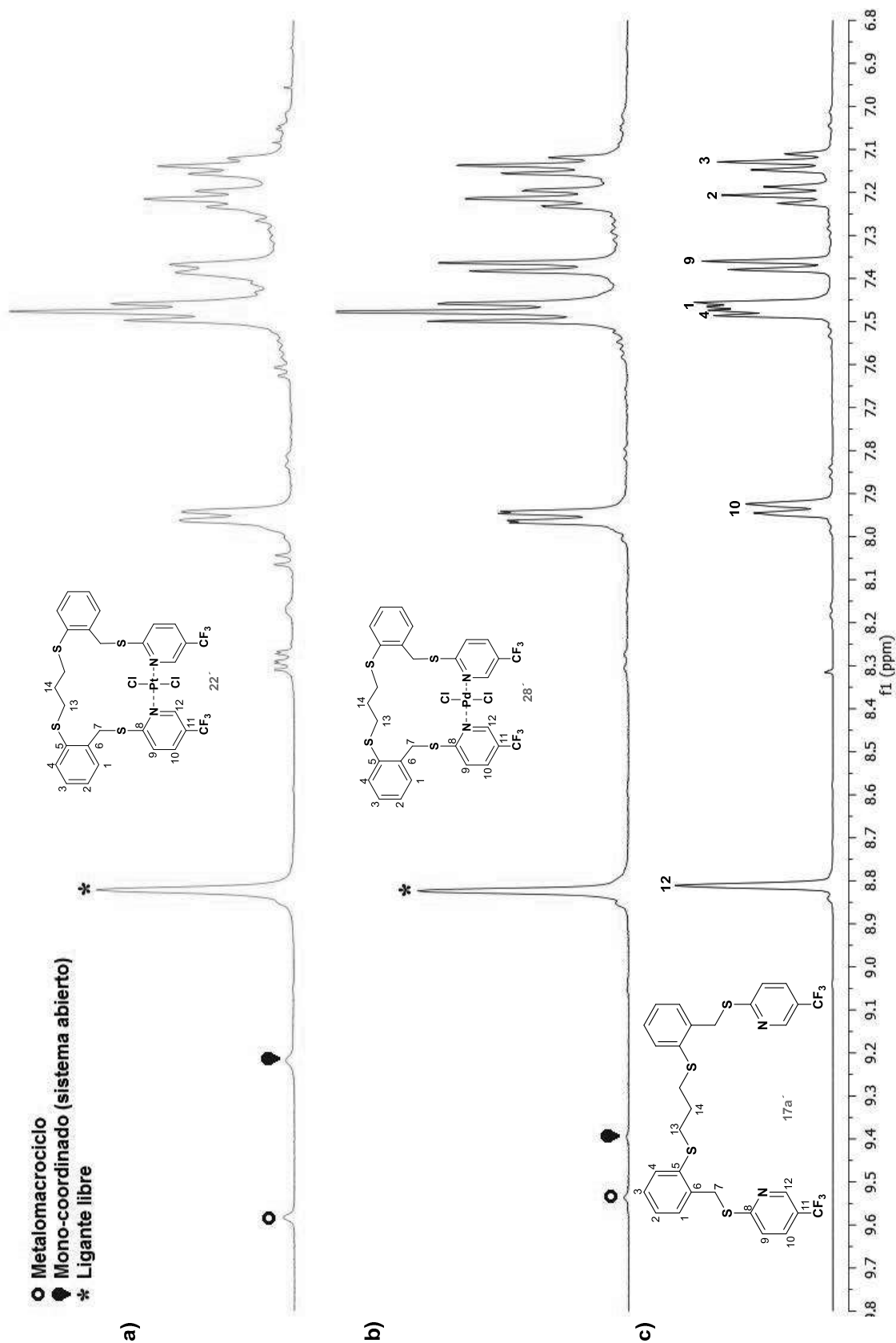
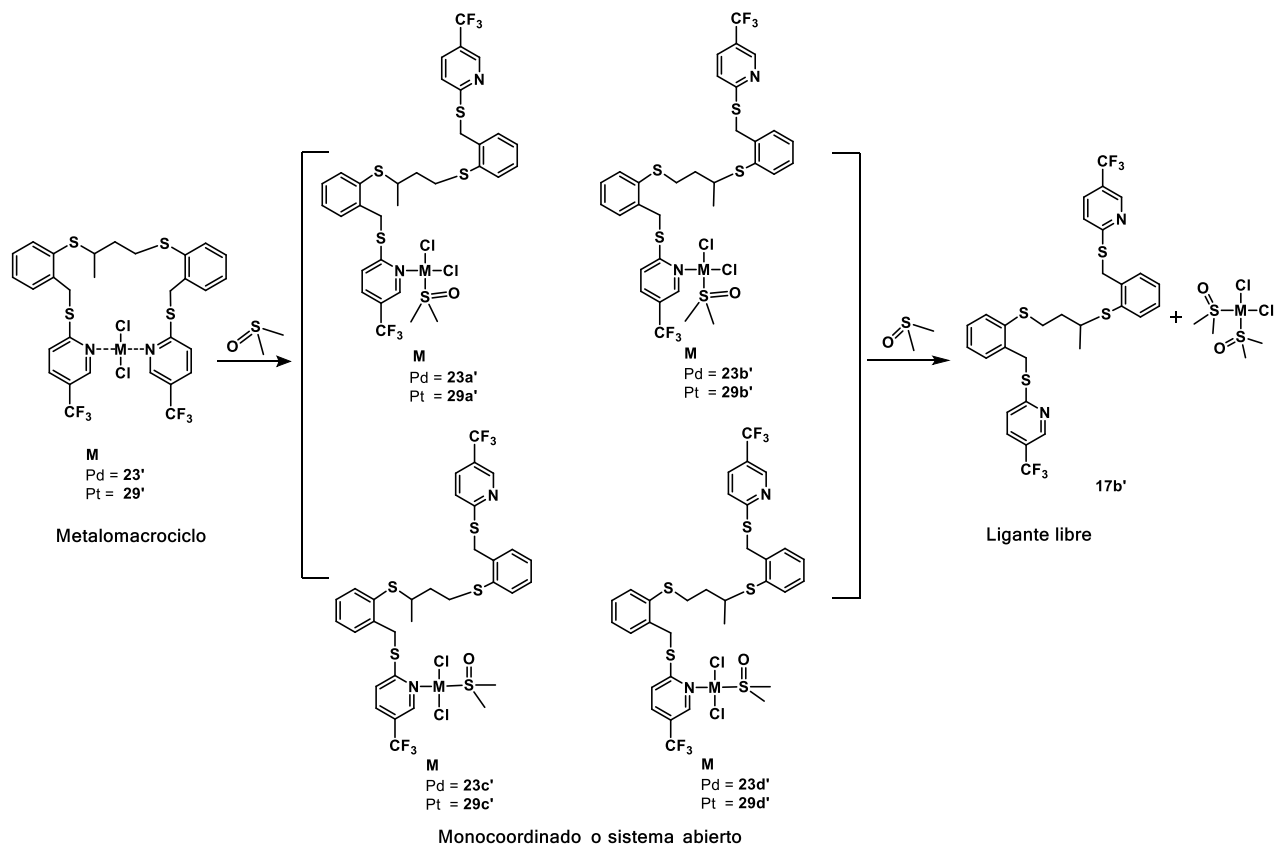


Figura 3.8. Espectro parcial de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, conc. 0.05 M, 25 °C), espectros: (a) metalomacrocíclico **22'**, (b) metalomacrocíclico **28'**, (c) ligante libre **17a'**.

3.2.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los complejos **23'** y **29'**.

Los espectros de RMN de ^1H de los metalomacrociclos **23'** y **29'**, muestran una serie de señales a frecuencias de entre 9.80 y 8.80 ppm que corresponden al protón *ortho* al átomo de nitrógeno del anillo piridínico y se atribuyen de acuerdo a la siguiente descripción, la señal a frecuencia más alta en un $\delta = 9.79$ ppm para **23'** y en un $\delta = 9.77$ ppm para **29'**, la cual se encuentra desplazada a frecuencia más alta por ~ 0.97 ppm con respecto al ligante libre **17b'** (8.82 ppm) esto indica que la reacción de Autoensamblamiento entre el ligante libre y el centro metálico se ha llevado a cabo. Las señales entre 9.59 y 9.26 ppm en **23'**, 9.58 y 9.18 ppm en **29'** son atribuidas a la mono-coordinación del centro metálico vía un átomo de nitrógeno; estas señales son desplazadas a frecuencias más altas por ~ 0.80 y 0.50 ppm para **23'** y **29'** con respecto al ligante libre (8.80 ppm), lo anterior es atribuido al desensamble del metalomacrociclo dando lugar a la formación de los compuestos **23a'-d'**, y **29a'-d'** en solución respectivamente. La señal en un $\delta \sim 8.82$ ppm que se observa en los espectros es similar en valor al desplazamiento químico observada en el ligante libre (**17b'**), lo cual indica que el proceso de desensamble ha sido completado. Para el caso de protones (H17 y H18) del grupo metileno que une a los anillos aromáticos con los anillos de piridina son observadas un grupo de señales simples, mientras que los grupos metilo, metileno y metino de la cadena alifática que puentea a los dos anillos aromáticos son observadas como señales ensanchadas lo cual indica también una mezcla de compuestos. El esquema 3.4, muestra una posible ruta para el proceso de desensamble de los metalomacrociclos **23'** y **29'**. A manera de ilustración las figuras 3.9 y 3.10 muestran una comparación de los espectros de RMN de ^1H de los metalomacrociclos **23'** y **29'** y el ligante libre **17b'**.



Esquema 3.6. Ruta propuesta para el proceso de desensamble de los metalomacrociclos **23'** y **29'**.

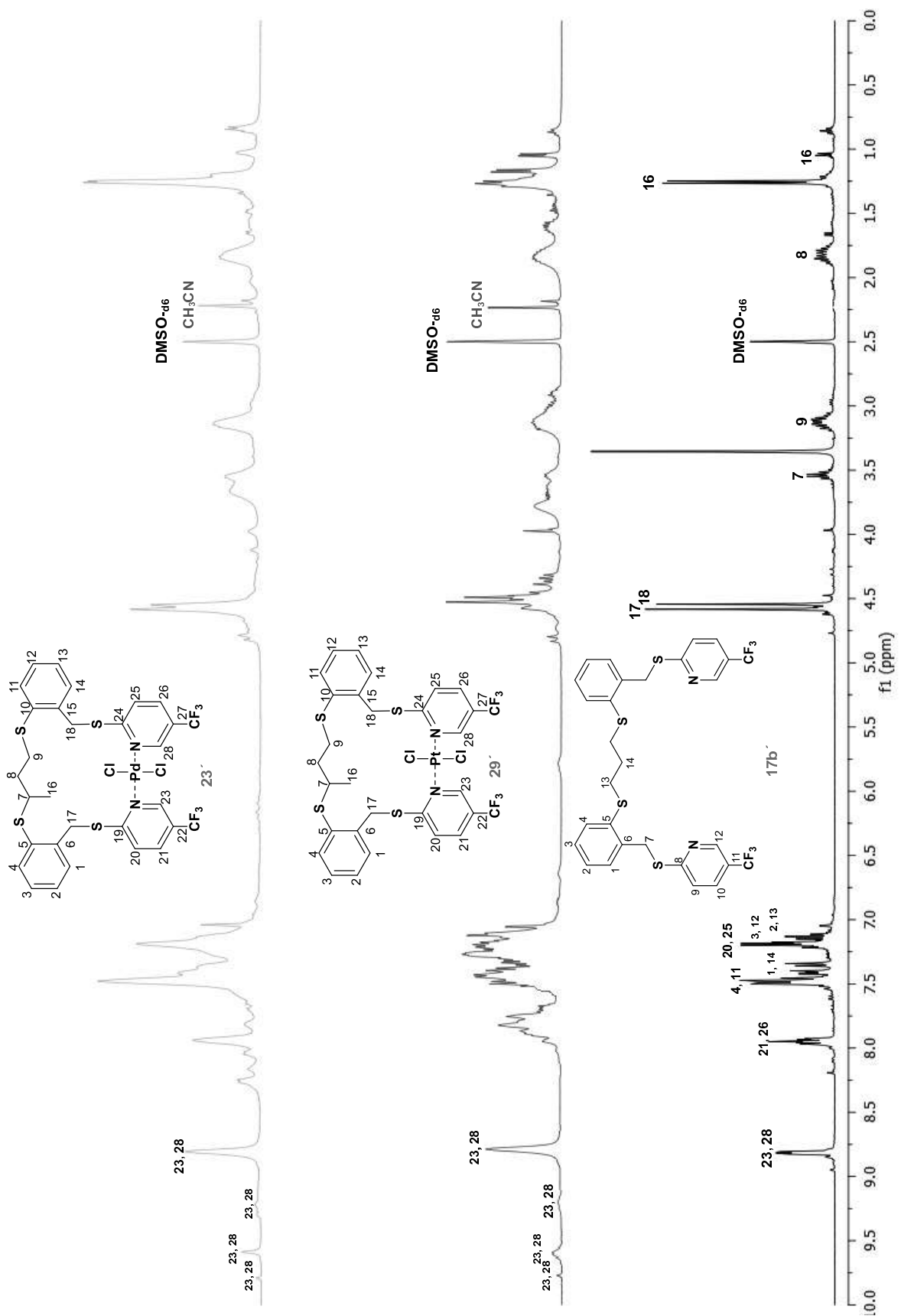


Figura 3.9. Espectros de ¹H a 400 MHz de los compuestos 23', 29' y 17b', en DMSO-d₆

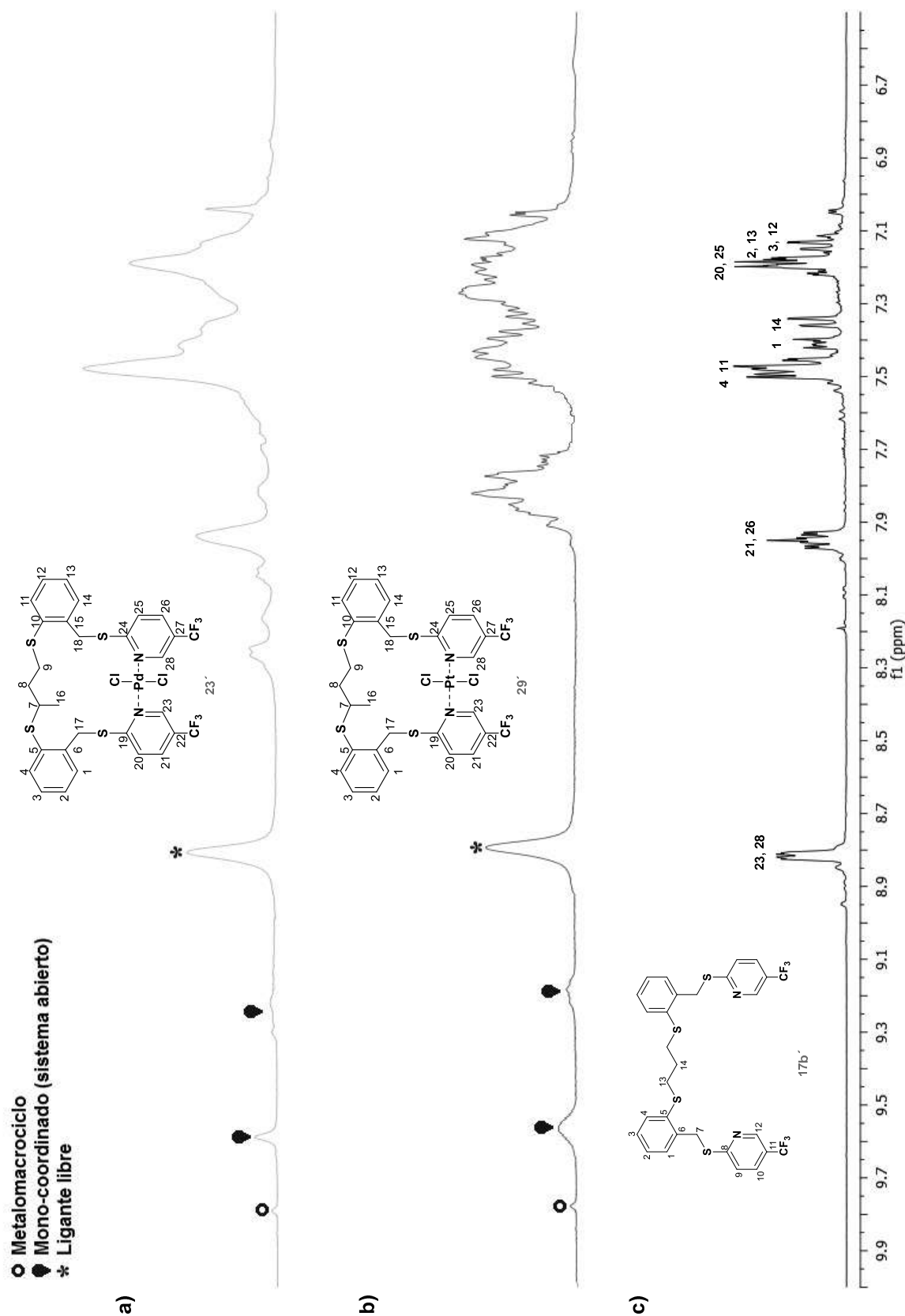


Figura 3.10. Espectro parcial de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, conc. 0.05 M, 25 °C), espectros; (a) metalomacrocielo **23'**, (b) metalomacrocielo **29'**, (c) ligante libre **17b'**.

3.2.3. Estudios de difracción de rayos de monocristal

3.2.3.1. Estructura molecular y cristalina de los metalomacrociclos **22** y **28**.

Los cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal de los metalomacrociclos **22** y **28** se obtuvieron por evaporación lenta de una solución de acetonitrilo a temperatura ambiente. La unidad asimétrica de cada uno de los compuestos contiene media molécula de **22** y **28** y una molécula de acetonitrilo. La otra mitad de **22** y **28** está relacionada por un plano de simetría. En los compuestos **22** y **28**, los átomos S1, S2, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13 y C14 fueron desordenados en dos posiciones, con ocupaciones relativas de 0.775(12):0.245(12) en **22** y 0.720(15):0.280(15) en **28**. La molécula de acetonitrilo se modeló con una equivalencia de 0.25 y 0.25, respectivamente. Los compuestos **22** y **28** presentan el grupo espacial C2/m con valores similares en las dimensiones de la celda unitaria. Los datos cristalográficos correspondientes a la estructura para los compuestos **22** y **28** se muestran en la tabla 3.3. En la figura 3.11, se ilustran la estructura molecular de los compuestos **22** y **28**, señalando la numeración empleada. La tabla 3.4 presenta los valores de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°).

Tabla 3.3. Datos cristalográficos de los metalomacroциclos **22** y **28**.

Compuesto	22	28
Formula empírica	C ₅₆ H ₅₅ N ₅ S ₈ C ₄ Pd ₂	C ₅₆ H ₅₅ N ₅ S ₈ Cl ₄ Pt ₂
M [g/mol]	1409.13	1586.51
Temperatura [K]	293(2)	293(2)
Longitud de onda [Å]	1.54184	1.54184
Tamaño de cristal [mm ³]	0.23 × 0.07 × 0.03	0.64 × 0.24 × 0.14
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>
a [Å]	15.5753(8)	16.0747(2)
b [Å]	16.8796(6)	17.1321(3)
c [Å]	11.7473(5)	11.63808(15)
α [°]	90	90
β [°]	105.382(5)	102.9518(14)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	2977.8(2)	3123.51(8)
Z	2	2
ρ _{calcd} [mg/mm ³]	1.572	1.687
μ [mm ⁻¹]	9.474	12.643
F(000)	1428.0	1556.0
Intervalo 2θ para la colección de datos [°]	7.806 to 134.03	7.646 to 148.956
	-18 ≤ h ≤ 18	-20 ≤ h ≤ 20
Rangos de índices	-20 ≤ k ≤ 19	-21 ≤ k ≤ 20
	-14 ≤ l ≤ 14	-14 ≤ l ≤ 14
Abs. de correlación	Analítica	Analítica
Reflexiones colectadas	9804	27772
Reflexiones únicas, R _{int}	2762, 0.0380	3309, 0.0635
Datos/restricciones/parámetros	2762/358/293	3309/362/293
Bondad de ajuste (GOF) on F ²	1.049	1.105
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ (I)]	0.0554, 0.1539	0.0366, 0.0999
R ₁ , wR ₂ [todos los datos]	0.0678, 0.1687	0.0387, 0.1026

Tabla 3.4. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para los metalomacrociclos **22** y **28**.

Compuesto	22	28
<i>Distancias de enlace</i>		
Pd1-C1	2.303(2)	2.3057(16)
Pd1-Cl2	2.311(2)	2.3181(16)
Pd1-N1	2.020(5)	2.018(5)
N1-C5	1.335(8)	1.347(7)
S1-C6	1.833(8)	1.839(7)
S2-C13	1.883(9)	1.824(11)
C5-S1	1.762(8)	1.747(6)
C13-C14	1.496(15)	1.458(12)
<i>Ángulos de enlace</i>		
Cl1-Pd1-Cl2	178.23(9)	179.07(6)
N1-Pd1-N1 ¹	176.3(3)	176.2(2)
N1-Pd1-Cl1	89.33(14)	90.31(10)
N1 ¹ -Pd1-Cl2	90.62(14)	89.66(10)
N1-C5-S1	114.8(5)	115.0(5)
C5-S1-C6	92.2(8)	98.7(9)
C13-C14-C13 ¹	106.7(15)	112.3(12)

Código de simetría para **22** y **28**, 1) 1 +x, 1 -y, +z.

3.2.3.2. Estructura molecular de los metalomacrociclos **22** y **28**.

La estructura molecular determinada por difracción de rayos X de **22** y **28** (Figura 3.11) confirma la formación de los metalomacrociclos, revelando como característica más importante que el ligante **17a** se encuentra coordinando al átomo de Pd^{II} y Pt^{II} de manera *trans*-spanning a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridinicos, formando un anillo de monometálico de 18-miembros.

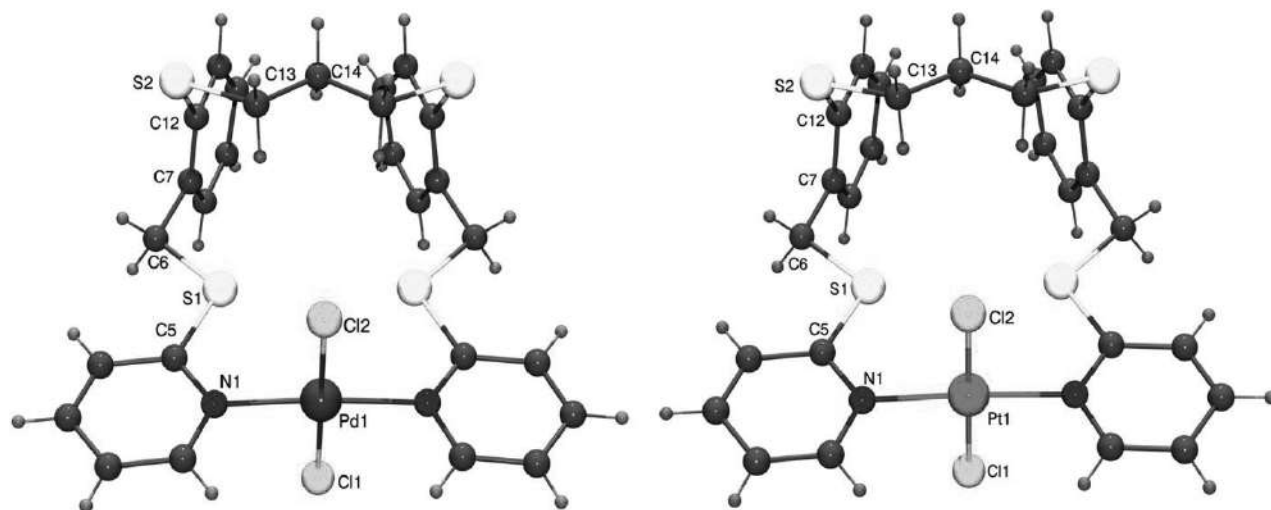


Figura 3.11. Representaciones de la estructura molecular de los metalomacrociclos **22** y **28** mostrando la numeración empleada en los átomos.

El metalomacrociclo de 18 miembros muestra un fragmento plano formado por 11-átomos (C7–C6–S1–C5–N1–M–N1'–C5'–S1'–C6'–C7'), donde M = Pd en **22**, y Pt en **28**, respectivamente, (Figura 3.12).

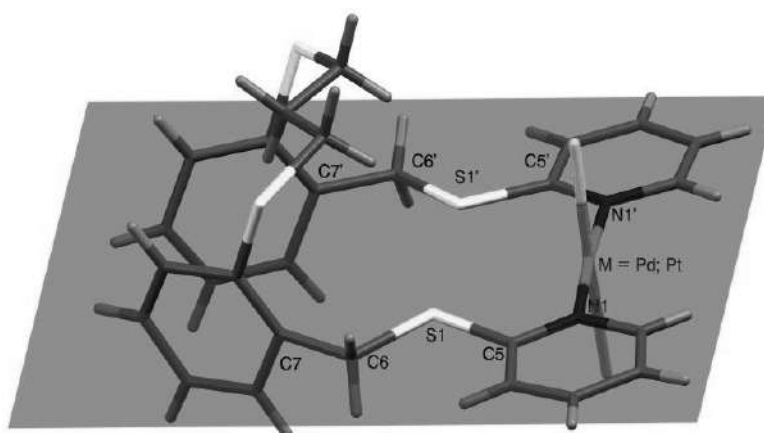


Figura 3.12. Perspectiva del segmento plano presente en el anillo de 18 miembros de los metalomacrociclos **22** y **28**.

En los metamacrociclos **22** y **28** el centro metálico presenta una geometría de coordinación cuadrada plana debido a la coordinación de los dos átomos de nitrógeno de los anillos de piridina y por los dos átomos de cloro donde ambos están en posición *trans*. En los metalomacrociclos formados, los anillos aromáticos presentan aun interacción intramolecular débil del tipo $\pi\cdots\pi$ con una distancia entre los centroides de 4.105(2) Å para **22** y 4.271(1) Å para **28** con un ángulo interplanar de 40.11(2) para **22** y 40.21(1) para **28**, respectivamente (Figura 3.13). La conformación que adopta el ligante **17a** en los metalomacrociclos **22** y **28** es de forma de U (como una tenaza o pinza) al coordinar al centro metálico, donde el grupo central *n*-propilo actúa como la base de la forma de U.

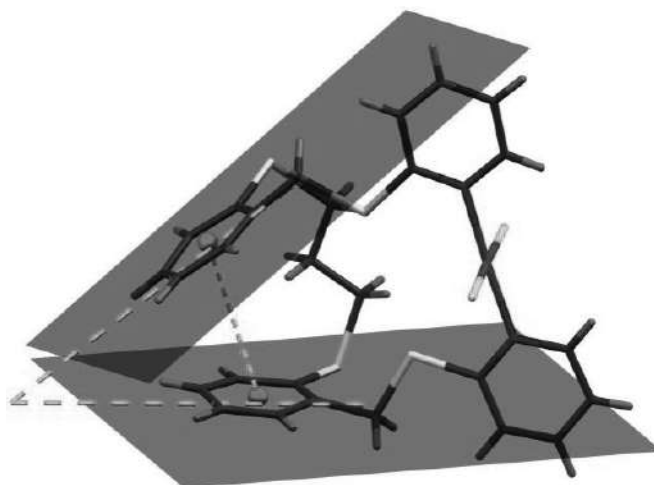


Figura 3.13. Perspectiva de los metalomacrociclos **22** y **28** ilustrando la existencia de una interacción intramolecular tipo $\pi\cdots\pi$.

3.2.3.3. Estructura cristalina de los metalomacrociclos **22** y **28**.

En el empaquetamiento cristalino para los compuestos **22** y **28** existen interacciones C-H \cdots Cl entre los átomos de cloro y los átomos de hidrógeno de los anillos de piridina y con los átomos de hidrógeno del grupo fenilo [C-H_{py} \cdots Cl: $d_{(H1\cdots Cl1)} = 2.973(1)$ Å para **22** y $2.942(1)$ Å para **28**; C-H_{ph} \cdots Cl: $d_{(H10\cdots Cl2)} = 3.081(2)$ Å para **22** y $3.154(4)$ Å en **28**, respectivamente. Las moléculas del disolvente (acetonitrilo) interactúan con los metalomacrociclos a través de dos puentes hidrógeno, uno entre el átomo de nitrógeno y un átomo de hidrógeno del grupo fenilo, y otro entre el átomo de nitrógeno y un átomo de hidrógeno de grupo metileno, [C-H_{ph} \cdots N: $d_{(H8\cdots N2)} = 1.751(1)$ Å para el compuesto **22** y $2.559(1)$ Å para **28**; C-H_{met} \cdots N: $d_{(H6a\cdots N2)} = 2.534(2)$ Å para el compuesto **22** y $2.659(2)$ Å para **28** respectivamente] (Figura 3.14).

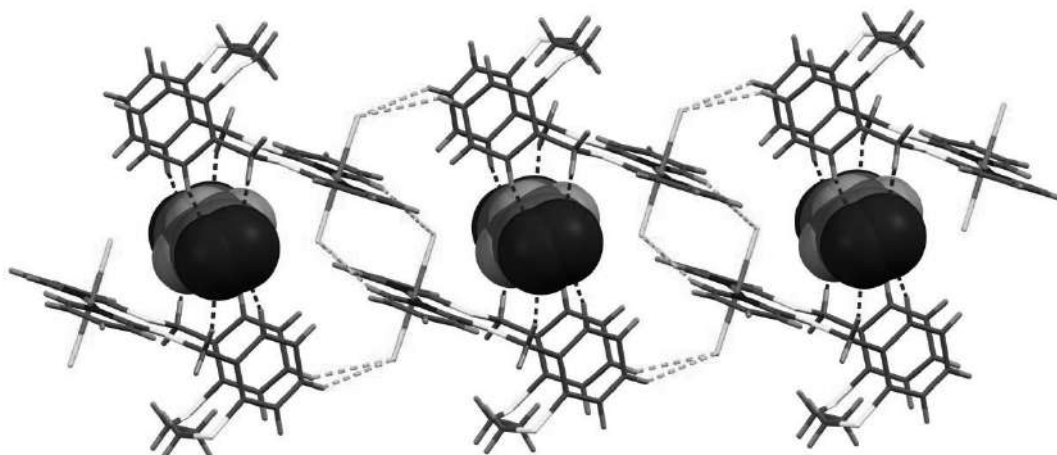


Figura 3.14. Perspectiva de las interacciones C-H_{ph}...Cl y C-H_{py}...Cl presentes en el empaquetamiento cristalino para los compuestos **22** y **28**. (Pd o Pt, magenta; Cl, verde; C, gris oscuro; S, amarillo; H, gris claro; N, azul fuerte, C-H_{ph}...Cl y C-H_{py}...Cl, verde; C-H_{ph}...N y C-H_{met}...N, azul).

En la estructura extendida existe una interacción del tipo $\pi\cdots\pi$ promovida por los dos anillos de piridina, y también interacciones C-H $\cdots\pi$ promovidas por un anillo aromático y un átomo de hidrógeno del grupo metileno [$\pi\cdots\pi$: $d_{(H3\cdots Cg1)} = 3.529(2)$ Å, $d_{(Cg1\cdots Cg1)} = 3.789(2)$ Å y $d_{(interplanar)} = 3.370(2)$ Å en **22** y $d_{(H3\cdots Cg1)} = 3.535(1)$ Å, $d_{(Cg1\cdots Cg1)} = 4.022(1)$ Å y $d_{(interplanar)} = 3.453(1)$ Å en **28**; C-H $\cdots\pi$: $d_{(H6a\cdots Cg2)} = 2.949(1)$ Å, $d_{(Cg2\cdots Cg2)} = 4.671(2)$ Å y $d_{(interplanar)} = 3.575(1)$ Å en **22**, C-H $\cdots\pi$: $d_{(H6a\cdots Cg2)} = 2.875(2)$ Å, $d_{(Cg2\cdots Cg2)} = 4.670(1)$ Å y $d_{(interplanar)} = 3.449(1)$ Å en **28**] (Figura 3.15).

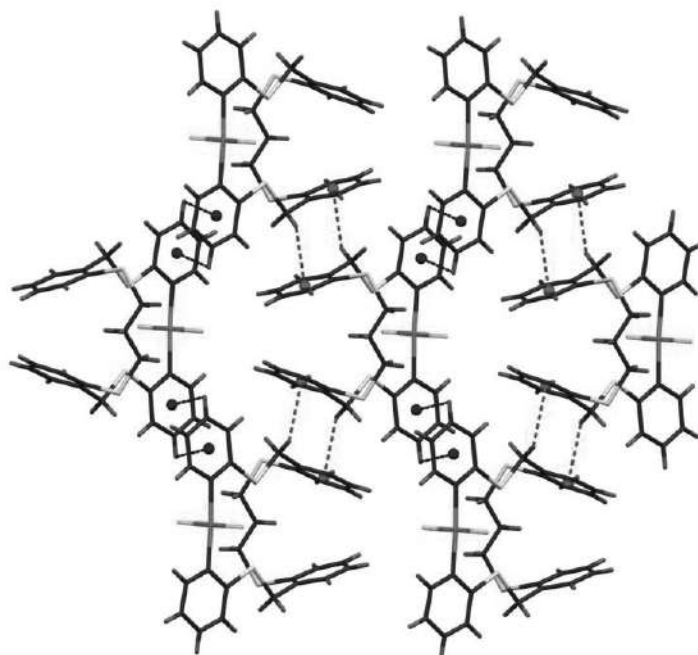
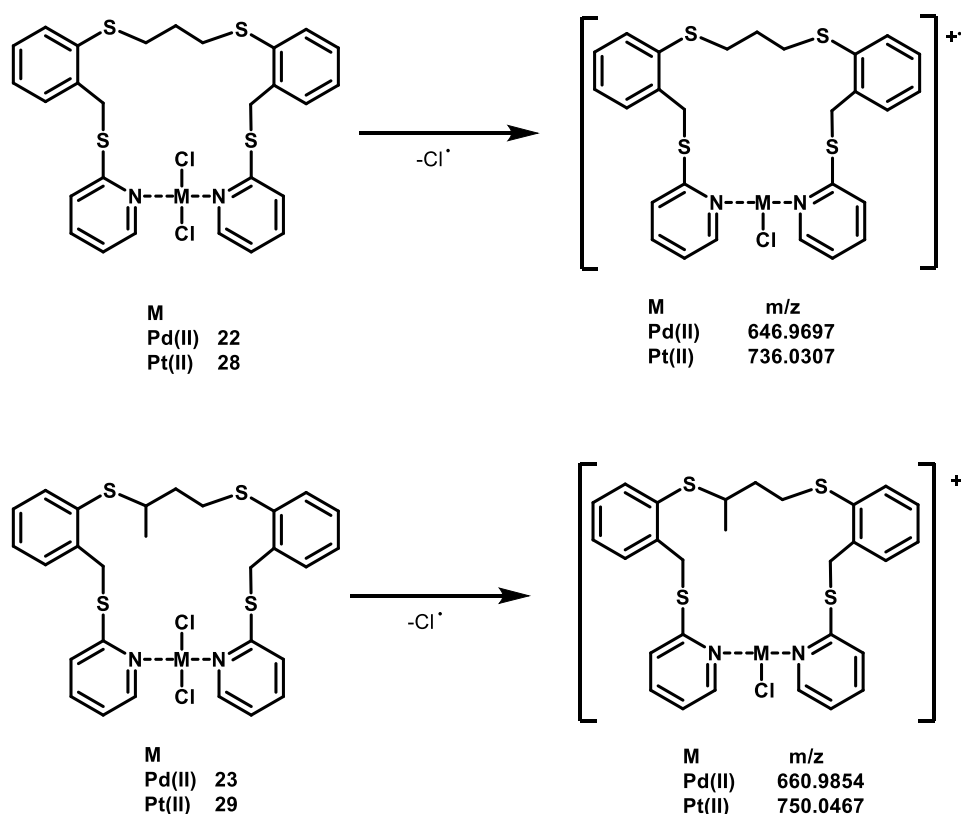


Figura 3.15. Perspectiva de las interacciones $\pi\cdots\pi$ y C-H $\cdots\pi$ presentes en el empaquetamiento cristalino de los metalomacrociclos **22** y **28**. (Pd o Pt, rosa; Cl, verde; C, gris; S, amarillo; H, gris claro; N, azul oscuro; $\pi\cdots\pi$, azul; C-H $\cdots\pi$, rojo).

3.2.4. Estudio de espectrometría de masas de alta resolución para los metalomacrociclos **22**, **23**, **28** y **29**.

La formación de los metalomacrociclos **22**, **23**, **28** y **29** fue también confirmada por un estudio de espectrometría de masas de alta resolución. Los espectros de masas de alta resolución mediante ionización electrospray muestran claramente una señal que resulta de la pérdida de un átomo de cloro mostrando un pico con una relación $m/z = 646.9697$ para **22**, 736.0307 para **28**, 660.9854 para **23** y 750.0467 para **29**, respectivamente, que corresponde al fragmento $[M-Cl]^+$. La distribución isotópica observada para este pico en los metalomacrociclos **22**, **23**, **28** y **29**, es similar a la calculada basándose en los metalomacrociclos mononucleares. Las figuras 3.16, 3.17, 3.18 y 3.19, ilustran los espectros de masas e alta resolución para los metalomacrociclos **22**, **23**, **28** y **29** y el esquema 3.6 ilustra la pérdida del átomo de cloro en **22**, **23**, **28** y **29**.



Esquema 3.6. Pérdida del átomo de cloro por espectrometría de masas de los metalomacrociclos **22**, **23**, **28** y **29**

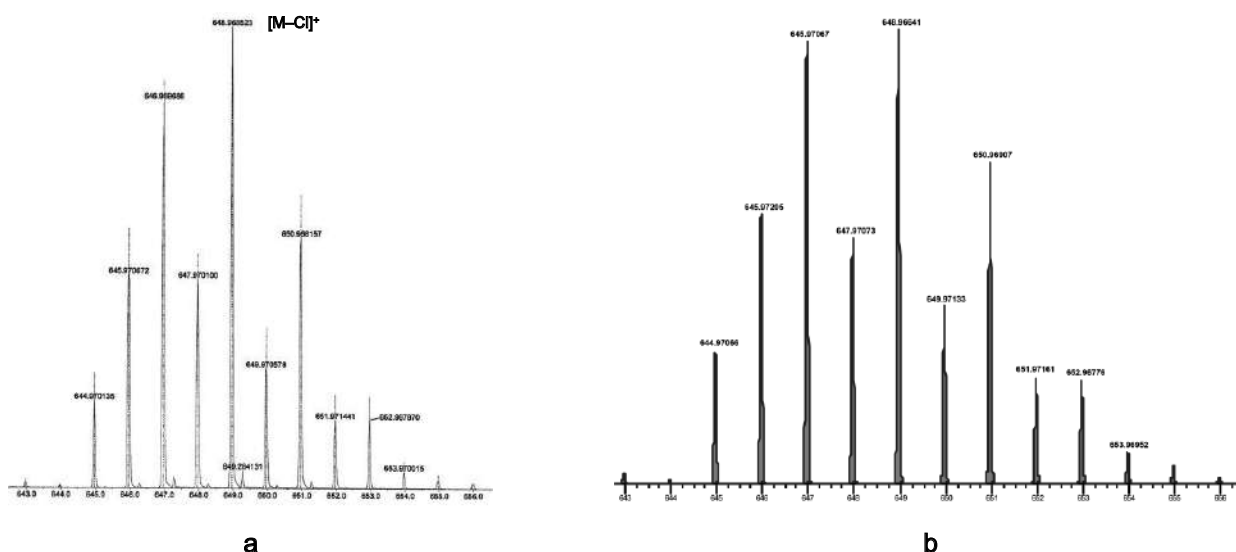


Figura 3.16. Comparación de los picos de masas observado (a) y calculado (b) para el fragmento $[M-C]^{+}$ para el metalomacrociclo 22.

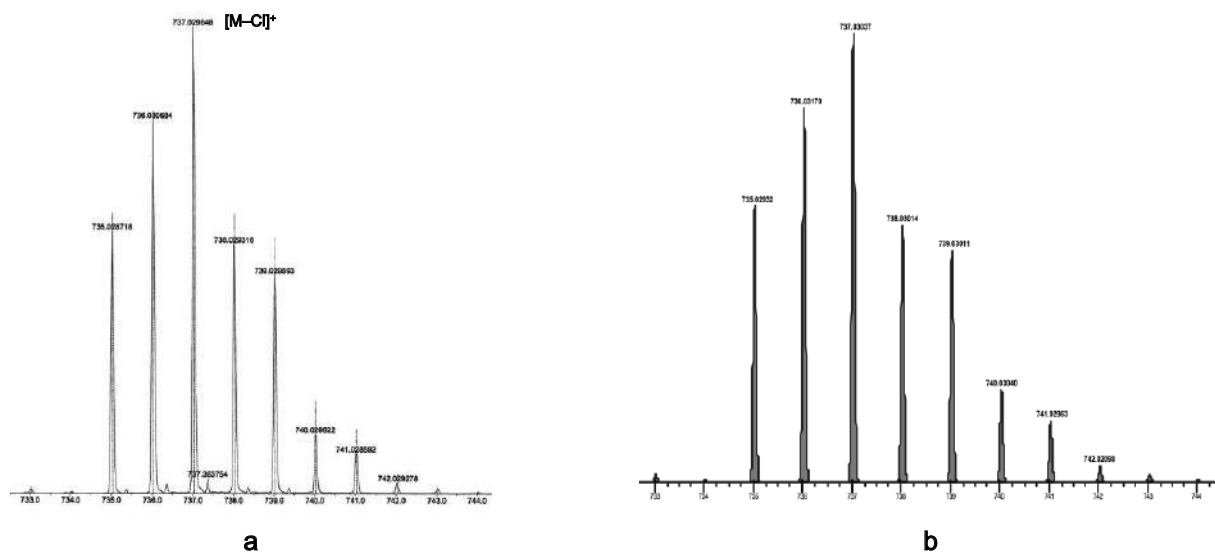


Figura 3.17. Comparación de los picos de masas observado (a) y calculado (b) para el fragmento $[M-C]^{+}$ para el metalomacrociclo 28.

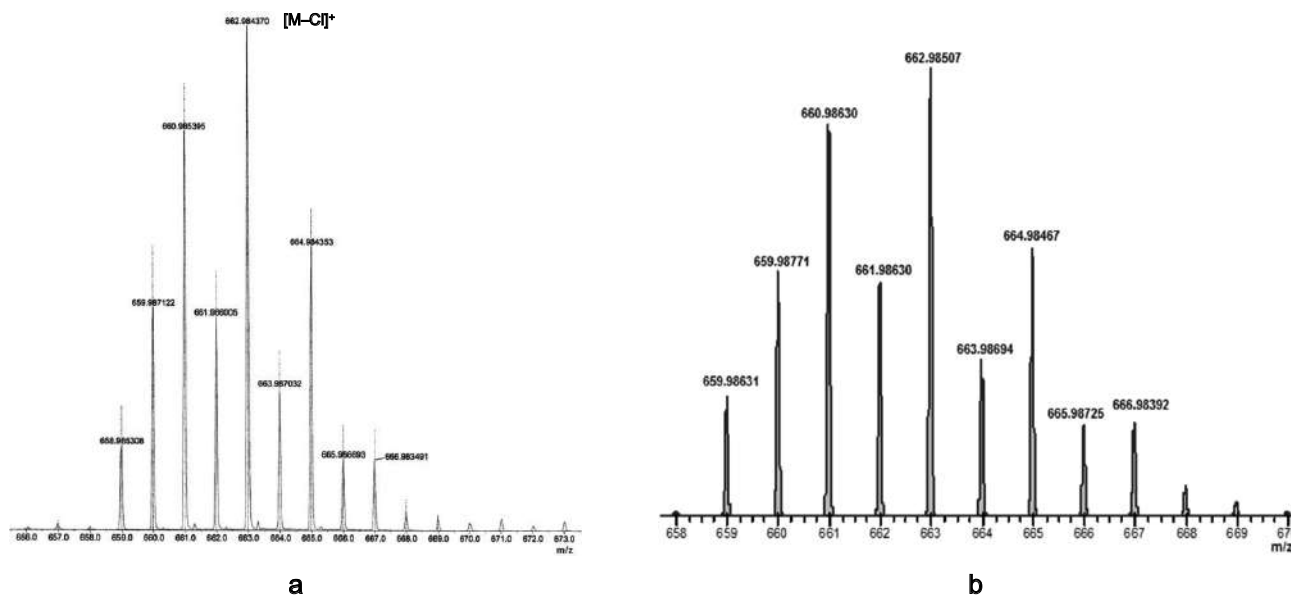


Figura 3.18. Comparación de los picos de masas observado (a) y calculado (b) para el fragmento $[M-CI]^+$ para el metalomacrociclo 23.

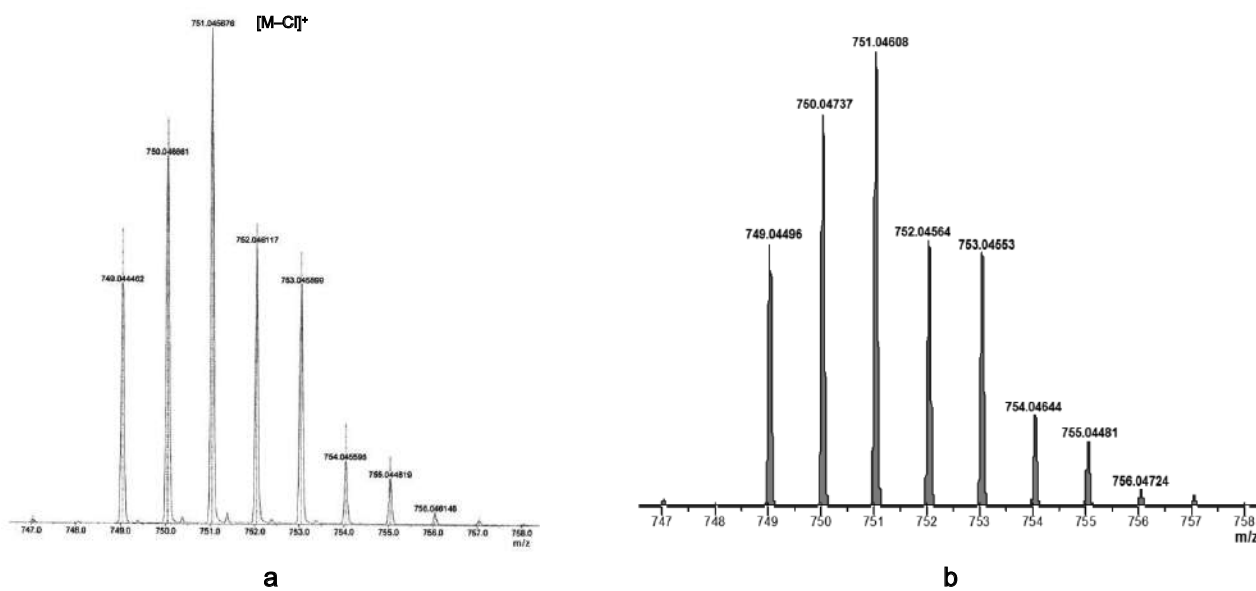


Figura 3.19. Comparación de los picos de masas observado (a) y calculado (b) para el fragmento $[M-CI]^+$ para el metalomacrociclo 29

3.3. Conclusiones

- ❖ Se sintetizó y caracterizó a los metalomacrociclos mononucleares de Pd^{II} y Pt^{II} conteniendo anillos de 17 a 21 miembros **21** – **32** y **21'** – **32'** derivados de los ligantes polidentados **16** – **20** y **16'** – **20'**, respectivamente.
- ❖ Los metalomacrociclos mononucleares **21** – **32** y **21'** – **32'** demostraron la existencia de un proceso de desensamble en solución promovido por la presencia de un disolvente coordinante como es el caso del (CH₃)₂SO.
- ❖ La estructura molecular de los metalomacrociclos mononucleares de 18 miembros **22** y **28** muestra que el ligante se encuentra coordinado al centro metálico en un modo *trans*-spanning a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos, donde el centro metálico se encuentra tetracoordinado describiendo una geometría cuadrada debido a la coordinación de los dos átomos de cloro y dos átomos de nitrógeno ambos en posición *trans*.
- ❖ El arreglo cristalino de los compuestos **22** y **28** presenta interacciones C-H_{py}⋯Cl y C-H_{ph}⋯Cl, también muestra la encapsulación de una molécula de acetonitrilo vía interacciones C-H_{ph}⋯N y C-H_{met}⋯N.
- ❖ La formación de los metalomacrociclos monometálicos de 18 miembros **22**, **28**, **23** y **29** fue confirmada por un estudio de espectrometría de masas de alta resolución.

3.4. Parte Experimental

Los puntos de fusión se midieron en un instrumento de Mel-Temp II (sin corregir). El análisis elemental se determinó en un equipo Perkin-Elmer Series II CHNS/O. Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2000 FTIR en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} , en pastilla de KBr.

Los espectros de RMN de ^1H a 20 °C se obtuvieron en un espectrómetro 400 Varian Inova en $\text{DMSO-}d_6$. Los espectros de ^1H fueron adquiridos a 399.78 MHz. Las asignaciones inequívocas se realizaron con base en experimentos bidimensionales homo nucleares ^1H - ^1H (COSY). Los desplazamientos químicos se expresan en la escala δ con respecto al tetrametilsilano (^1H).

La estructura molecular de los compuestos **22** y **28**, fueron determinadas a temperatura ambiente en un difractor Oxford CCD modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados en un software CrysAlis.¹¹ Utilizando Olex2,¹² las estructuras se resolvieron con el programa XT,¹³ empleando métodos directos y refinado con el paquete de refinamiento XL¹⁴ usando mínimos cuadrados.

Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron en un equipo HR-LC 1100 / MSD Agilent TOF Tecnología, por inserción directa empleando la ionización electrospray. Las simulaciones se realizaron con ayuda del software IsoPro 3.1.¹⁵

3.4.1. Síntesis general de los metalomacrociclos **21** – **32** y **21'** – **32'**.

Los metalomacrociclos **21** – **32** y **21'** – **32** de acuerdo al siguiente método general: Una solución caliente de 50 mL de acetonitrilo con la correspondiente sal metálica del tipo MCl_2 , se le adicionó el ligante correspondiente. La mezcla fue calentada durante 16 h. Al final, la suspensión resultante para **21** – **32** o la solución para **21'** – **32** fue filtrada aún caliente: Finalmente el sólido para **21** – **32** fue filtrado y lavado con una porción de 20 ml de acetonitrilo caliente, mientras que la solución de **21'** – **32** se dejó enfriar y por evaporación lenta se obtiene un sólido.

3.4.1.1. Síntesis del metalomacrociclo **21**.

200mg (1.13 mmol) de PdCl_2 , 400 mg (0.81 mmol) 1,2-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)etano (**16**). Sólido Naranja. Rendimiento: 540 mg (90%). P.f. = 170 - 175 °C. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 8.99 (2H, dd, 3J = 5.9 Hz, 4J = 1.4 Hz, H12 para **21**), 8.88 (4H, d, 3J = 5.6 Hz, H12 para **21a,b**), 8.57 (4H, s ancha, H12 para **21a,b**), 8.46 (8H, ddd, 3J = 4.9 Hz, 4J = 1.8 Hz, 5J = 0.9 Hz, H12 para **16**), 7.91 – 6.97 (150H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **16**, **21** y **21a,b**), 4.87 – 4.34 (36H, m, H7 para **16**, **21** y **21a,b**), 3.32 – 3.09 (30H, m, H13 para **16**, **21** y **21a,b**) ppm.

3.4.1.2. Síntesis del metalomacrocielo **22**.

200 mg (1.13 mmol) de PdCl₂, 570 mg (1.13 mmol) 1,3-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)propano (**17a**). Sólido Naranja. Rendimiento: 700 mg (90%). p.f. = 161 - 163 C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.01 (2H, d, ³J = 6.7 Hz, H12 para **22**), 8.90 (4H, d, ³J = 4.2 Hz, H12 para **22a,b**), 8.57 (4H, s ancha, H12 para **22a,b**), 8.46 (10H, d, ³J = 3.3 Hz, H12 para **17a**), 7.88 – 7.10 (140H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **17a**, **22** y **22a,b**), 4.65 – 4.45 (40H, m, H7 para **17a**, **22** y **22a,b**), 3.13 – 3.02 (40H, m, H13 para **17a**, **22** y **22a,b**), 1.96 – 1.70 (20H, m, H14 para **17a**, **22** y **22a,b**) ppm. IR (KBr): 3065, 2957, 2922, 2853, 1611, 1587, 1557, 1466, 1423, 1288, 1247, 1202, 1148, 1105, 1059, 1031, 1001, 827, 767 cm⁻¹. HR-MS (ESI-TOF-MS): m/z calculado para (C₂₇H₂₆N₂S₄ClPd): [M-Cl]⁺ = 646.9702, encontrado; 646.9697.

3.4.1.3. Síntesis del metalomacrocielo **23**.

200 mg (1.13 mmol) de PdCl₂, 350 mg (1.12 mmol) 1,3-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**17b**). Sólido Naranja. Rendimiento: 570 mg (88%). p.f. = 169 - 175 C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.98 (2H, dd, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, H12 para **23**), 8.88 (2H, d, ³J = 5.5 Hz, H12 para **23a,b,c,d**), 8.56 (2H, s ancha, H12 para **23a,b,c,d**), 8.46 (4H, s ancha, H12 para **17b**), 7.99 – 6.94 (105H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **17b**, **23** y **23a,b,c,d**), 4.69 – 4.34 (30H, m, H17 y H18 para **17b**, **23** y **23a,b,c,d**), 3.74 – 3.47 (12H, m, H7 para **17b**, **23** y **23a,b,c,d**), 3.23 – 2.90 (13H, m, H9 para **17b**, **23** y **23a,b,c,d**), 1.95 – 1.60 (21H, m, H8 para **17b**, **23** y **23a,b,c,d**), 1.36 – 1.08 (24H, m, H16 para **17b**, **23** y **23a,b,c,d**) ppm. IR (KBr): 3065, 2957, 2922, 2853, 1611, 1587, 1557, 1466, 1423, 1288, 1247, 1202, 1148, 1105, 1059, 1031, 1001, 827, 767 cm⁻¹. HR-MS (ESI-TOF-MS): m/z calculado para (C₂₈H₂₈N₂S₄ClPd) [M-Cl]⁺ = 660.9854, encontrado = 660.9854.

3.4.1.4. Síntesis del metalomacrocielo **24**.

200 mg (1.13 mmol) de PdCl₂, 400 mg (0.77 mmol) 1,4-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**18**). Sólido Naranja. Rendimiento: 550 mg (92%). p.f. = 141.6 - 144.5 C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.85 (4H, d, ³J = 5.0 Hz, H12 para **24**), 8.52 (2H, s ancha, H12 para **24a,b**), 8.45 (8H, d, ³J = 4.1 Hz, H12 para **18**), 7.91 – 7.02 (132H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **18**, **24** y **24a,b**), 4.61 – 4.36 (20H, m, H7 para **18**, **24** y **24a,b**), 3.18 – 2.88 (24H, m, H13 para **18**, **24** y **24a,b**), 1.90 – 1.50 (24H, m, H14 para **18**, **24** y **24a,b**) ppm.

3.4.1.5. Síntesis del metalomacrocielo **25**.

200 mg (1.13 mmol) de PdCl₂, 400 mg (0.75 mmol) 1,5-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)pentano (**19**). Sólido Naranja. Rendimiento: 540 mg (90%). p.f. = 130.4 - 134.1 C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.86 (4H, d, ³J = 5.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, H12 para **25**), 8.74 (2H, ³J = 5.5 Hz, H12 para **25a,b**), 8.54 (4H, ³J = 4.3 Hz, H12 para **25a,b**), 8.46 (8H, d, ³J = 3.9 Hz, H12 para **19**), 7.92 – 6.99 (150H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para

19, 25 y 25a,b), 4.63 – 4.36 (45H, m, H7 para **19, 25 y 25a,b**), 3.09 – 2.81 (50H, m, H13 para **19, 25 y 25a,b**), 1.74 – 1.15 (90H, m, H14 y H15 para **19, 25 y 25a,b**) ppm.

3.4.1.6. Síntesis del metalomacrocielo **26**.

200 mg (1.13 mmol) de la sal de PdCl₂, 400 mg (0.73 mmol) 1,6-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)hexano (**20**). Sólido Naranja. Rendimiento: 550 mg (94%). p.f. = 129.5-132.4 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.88 (2H, s ancha, H12 para **26**), 8.82 (2H, s ancha, H12 para **26a,b**), 8.75 (2H, s ancha, H12 para **26a,b**), 8.46 (8H, d, ³J = 4.0 Hz, H12 para **20**), 8.06– 6.96 (104H, m, H1–H4 y H9–H11 para **20, 26 y 26a,b**), 4.66 – 4.35 (24H, m, H7 para **20, 26 y 26a,b**), 3.00 – 2.85 (27H, m, H13 para **20, 26 y 26a,b**), 1.52 (18H, m, H14 para **20, 26 y 26a,b**), 1.43 – 1.18 (24H, m, H15 para **20, 26 y 26a,b**) ppm.

3.4.1.7. Síntesis del metalomacrocielo **27**.

300 mg (1.13 mmol) de PtCl₂, 400 mg (1.13 mmol) 1,2-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)etano (**16**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 650 mg (93 %). p.f. = 146.6 – 149.1 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.87 (2H, d, ³J = 5.6 Hz, H12 para **27**), 8.83 (2H, d, ³J = 4.4 Hz, H12 para **27a,b**); 8.75 (2H, d, ³J = 5.3 Hz, H12 para **27a,b**), 8.55 (4H, d, ³J = 5.8 Hz, H12 para **27a,b**), 8.46 (8H, ddd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H12 para **16**), 7.91 – 6.97 (80H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **16, 27 y 27a,b**), 4.62 – 4.44 (14H, m, H7 para **16, 27 y 27a,b**), 3.31 – 3.06 (20H, m, H13 para **16, 27 y 27a,b**) ppm.

3.4.1.8. Síntesis del metalomacrocielo **28**.

300 mg (1.13 mmol) de PtCl₂, 570 mg (1.13 mmol) 1,3-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)propano (**17a**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 783 mg (90 %). p.f. = 212 – 214 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.87 (2H, d, ³J = 5.6 Hz, H12 para **28**), 8.84 (2H, dd, ³J = 5.9 Hz, ⁴J = 1.31 Hz, H12 para **28a,b**), 8.53 (2H, s ancha, H12 para **28a,b**), 8.46 (5H, ddd, ³J = 4.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, H12 para **17a**), 7.88 – 7.10 (77H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **17a, 28 y 28a,b**), 4.80 – 4.40 (13H, m, H7 para **17a, 28 y 28a,b**), 3.17 – 2.90 (13H, m, H13 para **17a, 28 y 28a,b**), 1.90 – 1.65 (7H, m, H14 para **17a, 28 y 28a,b**) ppm. IR (KBr): 3054, 2957, 2920, 2852, 1619, 1587, 1561, 1445, 1418, 1280, 1241, 1199, 1145, 1120, 1086, 1059, 1042, 989, 819, 759 cm⁻¹. HR-MS (ESI–TOF–MS): m/z calculado para (C₂₇H₂₆N₂S₄ClPt): [M–Cl]⁺ = 736.0315, encontrado = 736.0307.

3.4.1.9. Síntesis del metalomacrocielo **29**.

300 mg (1.13 mmol) de PtCl₂, 500 mg (0.96 mmol) 1,3-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**17b**), Sólido Amarillo. Rendimiento: 720 mg (90 %). p.f. = 149.5 – 150.6 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 8.87 (4H, dd, ³J = 5.5 Hz, H12 para **29**), 8.87 (2H, d, ³J = 5.7 Hz, H12 para **29a,b,c,d**), 8.75 (2H, s ancha, H12 para **29a,b,c,d**), 8.51 (2H, s ancha, H12 para **29a,b,c,d**), 8.46 (8H, s, ancha, H12 para **17b**), 8.09 – 6.98 (105H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **17b, 29 y 29a,b,c,d**), 4.87 – 4.19 (36H, m, H17 y H18 para **17b, 29 y 29a,b,c,d**), 3.67 – 3.49 (9H, m, H7

para **17b**, **29** y **29a,b,c,d**), 3.33 – 2.80 (18H, m, H9 para **17b**, **29** y **29a,b,c,d**), 1.95 – 1.56 (18H, m, H8 para **17b**, **29** y **29a,b,c,d**), 1.37 – 1.09 (21H, m, H16 para **17b**, **29** y **29a,b,c,d**) ppm. IR (KBr): 3477, 3118, 2975, 2939, 2936, 1653, 1444, 1440, 1204, 1024, 832, 770, 605, 473 cm^{-1} . HR-MS (ESI-TOF-MS): m/z calculado para ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4\text{ClPt}$) $[\text{M} - \text{Cl}]^+ = 750.0472$; encontrado = 750.0467.

3.4.1.10. Síntesis del metalomacro ciclo **30**.

300 mg (1.13 mmol) de la sal de PtCl_2 , 500 mg (0.96 mmol) 1,4-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**18**), Sólido Amarillo. Rendimiento: 760 mg (95 %). p.f. = 147.5 – 149.4 °C. RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 8.89$ (4H, d, $^3J = 5.4$ Hz, H12 para **30**), 8.58 (2H, s ancha, H12 para **30a,b**), 8.46 (8H, s, ancha, H12 para **18**), 8.11 – 6.95 (90H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **18**, **30** y **30a,b**), 4.71 – 4.34 (24H, m, H7 para **18**, **30** y **30a,b**), 3.20 – 2.80 (24H, s ancha, H13 para **18**, **30** y **30a,b**), 1.80 – 1.49 (24H, s ancha, H14 para **18**, **30** y **30a,b**) ppm.

3.4.1.11. Síntesis del metalomacro ciclo **31**.

300 mg (1.13 mmol) de PtCl_2 , 500 mg (0.96 mmol) 1,5-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)pentano (**19**), Sólido Amarillo. Rendimiento: 720 mg (90 %). p.f. = 125.0 – 130.0 °C. RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 8.89$ (2H, d, $^3J = 4.7$ Hz, H12 para **31**), 8.74 (2H, s, ancha, H12 para **31a,b**), 8.47 (4H, d, $^3J = 3.3$ Hz, H12 para **19**), 8.05 – 6.93 (114H, m, H1–H4 y H9–H11 para **19**, **31** y **31a,b**), 4.73 – 4.34 (30H, m, H7 para **19**, **31** y **31a,b**), 3.32 – 2.85 (18H, m, H13 para **19**, **31** y **31a,b**), 1.80 – 1.35 (51H, m, H14 y H15 para **19**, **31** y **31a,b**) ppm.

3.4.1.12. Síntesis del metalomacro ciclo **32**.

300 mg (1.13 mmol) de la sal de PtCl_2 , 500 mg (0.91 mmol) 1,6-bis((2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)hexano (**20**), Sólido Amarillo. Rendimiento: 735 mg (92 %). p.f. = 132.7 – 135.8 °C. RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 8.85$ (2H, s ancha, H12 para **32**), 8.78 (2H, s ancha, H12 para **32a,b**), 8.71 (2H, s ancha, H12 para **32a,b**), 8.46 (8H, d, $^3J = 4.1$ Hz, H12 para **20**), 8.02– 6.94 (93H, m, H1–H4 y H9–H11 para **20**, **32** y **32a,b**), 4.63 – 4.32 (24H, m, H7 para **20**, **32** y **32a,b**), 3.08 – 2.91 (30H, m, H13 para **20**, **32** y **32a,b**), 1.54 – 1.45 (21H, m, H14 para **20**, **32** y **32a,b**), 1.43 – 1.35 (27H, m, H15 para **20**, **32** y **32a,b**) ppm.

3.4.1.13. Síntesis del metalomacro ciclo **21'**.

150 mg (0.85 mmol) de PdCl_2 , 500 mg (0.80 mmol) 1,2-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)etano (**16'**). Sólido Naranja. Rendimiento: 600 mg (93%). p.f. = 167 - 169 C. RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 9.56$ (2H, s ancha, H12 para **21'**), 8.88 (4H, s ancha, H12 para **21'a,b**), 8.81 (8H, s ancha, H12 para **16'**), 8.55 – 7.06 (120H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **16'**, **21'** y **21'a,b**), 4.96 – 4.39 (48H, m, H7 para **16'**, **21'** y **21'a,b**), 3.18 (75H, m, H13 para **16'**, **21'** y **21'a,b**) ppm.

3.4.1.14. Síntesis del metalomacro ciclo **22'**.

200 mg (1.13 mmol) de PdCl₂, 500 mg (0.78 mmol) 1,3-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)propano (**17a'**). Sólido Naranja. Rendimiento: 630 mg (90%). p.f. = 150.3 - 153.1 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.54 (4H, s ancha, H12 para **22'**), 9.39 (2H, s ancha, H12 para **22'a,b**), 8.85 (4H, s ancha, H12 para **22'a,b**), 8.82 (16H, s ancha, H12 para **17a'**), 8.02 - 6.97 (170H, m, H1 - H4 y H9 - H11 para **17a'**, **22'** y **22'a,b**), 4.79 - 4.36 (45H, m, H7 para **17a'**, **22'** y **22'a,b**), 3.12 (55H, t, ³J = 7.0 Hz, H13 para **17a'**, **22'** y **22'a,b**), 1.90 - 1.75 (25H, m, H14 para **17a'**, **22'** y **22'a,b**) ppm.

3.4.1.15. Síntesis del metalomacro ciclo **23'**.

200 mg (1.13 mmol) de PdCl₂, 500 mg (0.76 mmol) 1,3-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**17b'**). Sólido Naranja. Rendimiento: 600 mg (86%). p.f. = 139.0 - 142.0 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.79 (2H, s ancha, H12 para **23'**), 9.59 (2H, s ancha, H12 para **23'a,b,c,d**), 9.26 (4H, s ancha, H12 para **23'a,b,c,d**), 8.81 (20H, s ancha, H12 para **17b'**), 8.36 - 6.86 (209H, m, H1 - H4 y H9 - H11 para **17b'**, **23'** y **23'a,b,c,d**), 4.85 - 4.45 (56H, m, H17 y H18 para **17b'**, **23'** y **23'a,b,c,d**), 3.75 - 3.45 (38H, m, H7 para **17b'**, **23'** y **23'a,b,c,d**), 3.14 (35H, m, H9 para **17b'**, **23'** y **23'a,b,c,d**), 1.84 (26H, s ancha, H8 para **17b'**, **23'** y **23'a,b,c,d**), 1.31 - 1.14 (43H, m, H16 para **17b'**, **23'** y **23'a,b,c,d**) ppm.

3.4.1.16. Síntesis del metalomacro ciclo **24'**.

135 mg (0.76 mmol) de PdCl₂, 500 mg (0.76 mmol) 1,4-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**18'**). Sólido Naranja. Rendimiento: 570 mg (90%). p.f. = 144.8 - 147.5 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.58 (2H, s ancha, H12 para **24'**), 9.22 (4H, s ancha, H12 para **24'a,b**), 8.83 (16H, s ancha, H12 para **18**), 8.34 - 6.98 (130H, m, H1 - H4 y H9 - H11 para **18'**, **24'** y **24'a,b**), 4.92 - 4.36 (40H, m, H7 para **18'**, **24'** y **24'a,b**), 3.01 (50H, s, ancha, H13 para **18'**, **24'** y **24'a,b**), 1.90 - 1.58 (46H, m, H14 para **18'**, **24'** y **24'a,b**) ppm.

3.4.1.17. Síntesis del metalomacro ciclo **25'**.

135 mg (0.76 mmol) de PdCl₂, 500 mg (0.74 mmol) 1,5-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)pentano (**19'**). Sólido Naranja. Rendimiento: 600 mg (95%). p.f. = 120.5 - 124.0 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.58 (2H, s ancha, H12 para **25'**), 9.25 (2H, s ancha, H12 para **25'a,b**), 8.82 (16H, s ancha, H12 para **19**), 8.35 - 6.92 (114H, m, H1 - H4 y H9 - H11 para **19'**, **25'** y **25'a,b**), 4.90 - 4.36 (34H, m, H7 para **19'**, **25'** y **25'a,b**), 2.96 (33H, s ancha, H13 para **19'**, **25'** y **25'a,b**), 1.70 - 1.40 (45H, s ancha, H14 y 15 para **19'**, **25'** y **25'a,b**) ppm.

3.4.1.18. Síntesis del metalomacro ciclo **26'**.

135 mg (0.76 mmol) de la sal de PdCl₂, 500 mg (0.72 mmol) 1,6-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)hexano (**20'**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 580 mg (93 %). p.f. = 127.1 - 130.2 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.58 (2H, s, ancha, H12 para **20'**), 9.24 (2H,

s, ancha, H12 para **26'a,b**), 8.82 (8H, s, ancha, H12 para **26'**), 8.42 - 6.92 (86H, m, H1-H4 y H9-H11 para **20'**, **26'** y **26'a,b**), 4.92 - 4.33 (26H, m, H7 para **20'**, **26'** y **26'a,b**), 2.95 (26H, s, ancha, H13 para **20'**, **26'** y **26'a,b**), 1.48 (23H, m, H14 para **20'**, **26'** y **26'a,b**), 1.37 (24H, m, H15 para **20'**, **26'** y **26'a,b**) ppm.

3.4.1.19. Síntesis del metalomacrociclo **27'**.

200 mg (0.75 mmol) de PtCl₂, 500 mg (0.80 mmol) 1,2-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)etano (**16'**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 650 mg (93 %). p.f. = 168.0 - 171.5°C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.52 (2H, s ancha, H12 para **27'**), 8.86 (4H, s ancha, H12 para **27'a,b**), 8.80 (16H, s ancha, H12 para **16'**), 8.09 - 7.08 (150H, m, H1 - H4 y H9 - H11 para **16'**, **27'** y **27'a,b**), 4.84 - 4.46 (50H, m, H7 para **16'**, **27'** y **27'a,b**), 3.22 (80H, m, H13 para **16'**, **27'** y **27'a,b**) ppm.

3.4.1.20. Síntesis del metalomacrociclo **28'**.

200 mg (0.75mmol) de PtCl₂, 500 mg (0.78 mmol) 1,3-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)propano (**17a'**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 540 mg (90 %). p.f. =148.0 - 151.3 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.58 (2H, s ancha, H12 para **28'**), 9.22 (2H, s ancha, H12 para **28'a,b**), 8.82 (16H, s ancha, H12 para **17a'**), 8.33 - 6.97 (140H, m, H1 - H4 y H9 - H11 para **17a'**, **28'** y **28'a,b**), 4.80 - 4.42 (44H, m, H7 para **17a'**, **28'** y **28'a,b**), 3.13 (40H, t, ³J = 8.5 Hz, H13 para **17a'**, **28'** y **28'a,b**), 1.91 - 1.78 (18H, m, H14 para **17a'**, **28'** y **28'a,b**) ppm.

3.4.1.21. Síntesis del metalomacrociclo **29'**.

200 mg (0.75mmol) de PtCl₂, 500 mg (0.76 mmol) 1,3-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**17a'**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 600 mg (87 %). p.f. =135.0 - 139.0 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.77 (2H, s ancha, H12 para **29'**), 9.59 (2H, s ancha, H12 para **29'a,b,c,d**), 9.18 (4H, s ancha, H12 para **29'a,b,c,d**), 8.82 (23H, s ancha, H12 para **17b'**), 8.79-7.03 (93H, m, H1 - H4 y H9 - H11 para **17b'**, **29'** y **29'a,b,c,d**), 4.82 - 4.66 (60H, m, H17 y H18 para **17b'**, **29'** y **29'a,b,c,d**), 3.87 - 3.47 (36H, m, H7 para **17b'**, **29'** y **29'a,b,c,d**), 3.29 - 2.83 (30H, m, H9 para **17b'**, **29'** y **29'a,b,c,d**), 1.97 - 1.52 (21H, s ancha, H8 para **17b'**, **29'** y **29'a,b,c,d**), 1.33 - 1.00 (39H, m, H16 para **17b'**, **29'** y **29'a,b,c,d**) ppm.

3.4.1.22. Síntesis del metalomacrociclo **30'**.

200 mg (0.75 mmol) de PtCl₂, 500 mg (0.76 mmol) 1,4-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**18'**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 620 mg (88 %). p.f. = 146.0 - 142.1 °C. RMN de ¹H (DMSO-*d*₆): δ = 9.58 (2H, s ancha, H12 para **30'**), 9.25 (4H, s ancha, H12 para **30'a,b**), 8.82 (12H, s ancha, H12 para **18'**), 8.08 - 7.02 (102H, m, H1 - H4 y H9 - H11 para **18'**, **30'** y **30'a,b**), 4.86 - 4.40 (30H, m, H7 para **18'**, **30'** y **30'a,b**), 2.96 (25H, s ancha, H13 para **18'**, **30'** y **30'a,b**), 1.79 - 1.33 (38H, m, H14 para **18'**, **30'** y **30'a,b**) ppm.

3.4.1.23. Síntesis del metalomacro ciclo **31'**.

200 mg (0.75 mmol) de PtCl_2 , 500 mg (0.74 mmol) 1,4-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)butano (**19'**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 630 mg (89 %). p.f. = 115.0 – 110.0 °C. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ = 9.54 (2H, s ancha, H12 para **31'**), 9.39 (2H, s ancha, H12 para **31'a,b**), 8.82 (16H, s ancha, H12 para **19'**), 8.06 – 6.97 (140H, m, H1 – H4 y H9 – H11 para **19'**, **31'** y **31'a,b**), 4.85 – 4.53 (48H, m, H7 para **19'**, **31'** y **31'a,b**), 3.08 – 2.76 (43H, s ancha, H13 para **19'**, **31'** y **31'a,b**), 1.65 – 1.42 (60H, s ancha, H14 y H15 para **19'**, **31'** y **31'a,b**)ppm.

3.4.1.24. Síntesis del metalomacro ciclo **32'**.

200 mg (0.75 mmol) de la sal de PtCl_2 , 500 mg (0.73 mmol) 1,6-bis((5-trifluorometil)(2-mercaptopiridinil)-2-metil-fenil-2-tio)hexano (**20'**). Sólido Amarillo. Rendimiento: 660 mg (95 %). p.f. = 130.3 – 135.2 °C. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ = δ = 9.59 (2H, s, ancha, H12 para **20'**), 9.24 (2H, s, ancha, H12 para **32'a,b**), 8.82 (9H, s, ancha, H12 para **32'**), 8.31 – 6.94 (103H, m, H1–H4 y H9–H11 para **20'**, **32'** y **32'a,b**), 4.88 – 4.36 (30H, m, H7 para **20'**, **32'** y **32'a,b**), 2.95 (30H, s, ancha, H13 para **20'**, **32'** y **32'a,b**), 1.53 (28H, m, H14 para **20'**, **32'** y **32'a,b**), 1.42 – 1.13 (40H, m, H15 para **20'**, **32'** y **32'a,b**) ppm.

3.6. Bibliografía

1. a) G. Dong, Q. Chun-qi, D. Chun-ying, P. Ke-liang, M. Qing-Jin, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 2024–2030. b) Siu-Wai Lai, M. Chi-Wang Chan, Shie-Ming Peng, Chi-Ming Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 669–671. c) M-P Santoni, A. K. Pal, D. Chartrand, G. S. Hanan, P. Ménard-Tremblay, M-C Tang, K. Venne, A. Furtos, B. Hasenknopf, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 10039–10041. d) S-Y. Yu, H-P Huang, S-H Li, Q Jiao, Y-Z. Li, B. Wu, Y. Sei, K. Yamaguchi, Y-J Pan, H-Wei Ma, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 9471–9488. e) W-Y Zhang, Y-F Han, Lin-Hong Weng, Guo-Xin Jin, *Organometallics*, **2014**, *33*, 3091–3055. f) W-G Jia, Y-F Han, Y-J Lin, L-H, G-X Jin, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3459–3464.
2. a) J. R. Price, Y. Lan, G. B. Jameson, S. Brooker, *Dalton Trans.*, **2006**, 1491–1494. b) M. Isola, V. Liuzzo, F. Marchetti, A. Raffaelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1588–1590. c) M. Isola, F. Balzano, V. Liuzzo, F. Marchetti, A. Raffaelli, G. U. Barretta, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1363–1375. d) L. Carbonaro, M. Isola, V. Liuzzo, F. Marchetti, F. Balzano, C. S. Pomelli, A. Raffaelli, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 353–357. e) A. Stephenson, M. D. Ward, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10360–10369. f) R. S. Forgan, J-P Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 5434–5464. g) J. E. Beves, B. A. Blight, C. J. Campbell, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 9260 – 9327.
3. a) D. J. Bray, L-L Liao, B. Antonioli, K. Gloe, L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, G. Wei, X-Y Zhang, *Dalton Trans.*, **2005**, 2082–2083. b) Jr. J. Rebek, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1660–1668. c) H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 2015–2041. d) S. Bivaud, S. Goeb, V. Croue, P. I. Dron, M. Allain, M. Salle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10018–10021. e) P. Satha, G. Illa, C. S. Purohit, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 2636–2641. f) L. Isaacs, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 2052–2062; g) V. Maslak, Z. Yan, S. Xia, J. Gallucci, C. M. Hadad, J. D. Badjić, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 5887–5894.
4. a) L-Y Yao, L. Qin, T-Z Xie, Y-Z Li, S-Y Yu, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 6055–6062; b) P. Thanasekaran, C-C Lee, K-L Lu, *Acc. Chem. Res.*, **2012**, *45*, 1403–1418; c) L-Y Yao, Z-S Yu, L. Qin, Y-Z Li, Y. Qin, S-Y Yu, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 3447–3454; d) S. Shanmugaraju, D. Samanta, B. Gole, P. S. Mukherjee, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12333–12341; e) Jim A. Thomas, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12005–12016.
5. a) Y. Han, Z. Meng, Ying-Xian, Chuan-Feng Chen, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 2026–2040; b) A. Frontera, *Coor. Chem. Rev.*, **2013**, *257*, 1716–1727; c) M. Rancan, J. Tessarolo, M. Casarin, P. L. Zanonato, S. Quici, L. Armelao, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 7276–7287; d) Y. Han, Z. Meng, Y-X Ma, C-F Chen, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 2026–2040.
6. a) A. K. Bar, B. Gole, S. Ghosh. P. S. Mukherjee, *Dalton Trans.*, **2009**, 6701–6704. b) J. Tong, S-Y Yu, H. Li, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 5343–5345. c) G-H Ning, T-Z Xie, Y-J Pan, Y Zilic, S-Y Yu, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 3203–3211. d) M. S. McCready, R. J. Puddephatt, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 12378–12385. e) L. Qin, L-Y Yao, S-Y Yu, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*,

- 2443–2453. f) A. H. Eisenberg, F. M. Dixon, C. A. Mirkin, C. L. Stern, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2052–2058. g) Q-X Liu, Z-X Zhao, X-J Zhao, Z-Q Yao, S-J Li, X-G Wang, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11* 4933–4942. h) C. C. Comanescu, V. M. Iluc, *Inorg.Chem.*, **2014**, *53*, 8517–8528. i) M. D. García, C. Alvarino, E. M. López-Vidal, T. Rama, C. Peinador, J. M. Quintela, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *417*, 27–37.
7. Z. Hu, C. M. Schneider, C. N. Price, W. M. Pye, L. N. Dawe, F. M. Kerton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1773–1782.
8. a) M. D. García, C. Alvarino, E. M. López-Vidal, T. Rama, C. Peinador, J. M. Quintela, *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *417*, 27–37. b) V. Blanco, M. Chas, D. Abella, C. Peinador, J. M. Quintela, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 675–678. c) W. Yang, C. Wang, Q. Ma, X. Feng, H. Wang, J. Jiang, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 4695–4704. d) M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 5784–5814. e) L. Qin, Liao-Yuan Yao, Shu-Yan Yu, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 2443–2453. f) Z. Hu, C. M. Schneider, C. N. Price, W. M. Pye, L. N. Dawe, F. M. Kerton, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 1773–1782. g) C. H. M. Amijs, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Dalton Trans.*, **2006**, 308–327.
9. H-Z. Dong, J. Zhao, S-H. Gou, H-B. Zhu, *Polyedron*, **2009**, *28*, 1040 – 1048.
10. a) Blanco, M. Chas, D. Abella, C. Peinador, J. M. Quintela, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 13978-13986. b) Pawlak, D. Niedzielska, J. Vícha, R. Marek, L. Pazderski, *J. Organom. Chem.*, **2014**, *759*, 58-66. c) Boris Brusilowskij, Christoph A. Schalley, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 469 – 477.
11. Oxford Diffraction, CRYCALIS software system, version 1.171.33.31, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK, **2009**.
12. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, **2009**, *42*, 339-341.
13. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112-122.
14. XS, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section A.*, **2008**, *64*, 112–122.
15. M. Senko, Software IsoPro 3.1 MS/MS, **2009**. (Libre en Internet: ver en <http://members.aol.ms>).

Capítulo 4

Conclusiones Generales

4. Conclusiones Generales

En este capítulo se mencionaran las conclusiones generales:

- ❖ El incremento de la cadena alquílica que sirve como puente entre los dos anillos aromáticos nos proporciona ligantes polidentados que son altamente flexibles al coordinar un centro metálico, promoviendo la formación de metalomacrociclos monometálicos de 17 a 21 miembros cuando la cadena alquílica o grupo espaciador es *n*-etil-, *n*-propil-, *iso*-butil-, *n*-butil-, *n*-pentil- y *n*-hexil-, respectivamente.
- ❖ Los metalomacrociclos monometálicos de 17 a 21 miembros en solución de dimetilsulfóxido presentan un proceso de desensamble, donde los metalomacrociclos que en su estructura presenta el grupo trifluorometil- en los anillos piridínicos presenta un desensamble más efectivo que en los metalomacrociclos que no contienen el grupo trifluorometil-, probablemente debido a que la inclusión de este grupo en los metalomacrociclos los hace más solubles que en los metalomacrociclos que no lo presentan.
- ❖ Las dos nuevas series metalomacrociclos monometálicos de 17 a 21 miembros obtenidas mediante reacciones de autoensamblamiento entre los ligantes polidentados y Pd(II) o Pt(II) muestran un nuevo tipo de ligantes que promueven las de reacciones de autoensamblamiento con Pd(II) y Pt(II) que proporcionan compuestos del tipo *trans*-sppannig mediante el empleo de ligantes que en su estructura presenta dos grupos piridínicos *orto*-sustituídos y 2,5-disustituídos como lo son los grupos 2-mercaptopiridinil y 5-trifluorometil-2-mercaptopiridinil, respectivamente.