

ESTUDIO DE INTERACCIONES C–H•••M EN COMPLEJOS DE Pd^{II} DERIVADOS DE SISTEMAS PERAZUFRADOS-PERFLUORADOS.

O. Muñoz-Granados¹, N. Andrade-López¹, S. González-Montiel^{1,*}

¹Área Académica de Ciencias Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
mu229695@uaeh.edu.mx, nandrade@uaeh.edu.mx

* Autor de correspondencia: gmontiel@uaeh.edu.mx.com

RESUMEN

La estructura molecular de los ligantes perazufrados-perfluorados (**1** – **3**) y sus complejos de Pd(II) (**4** – **6**) fue determinada por estudios de difracción de rayos X de monocristal. Los complejos **4** – **6** adoptan una conformación *anti*, debido a que los fragmentos –PhCH₂-S-PhF [*orto* (**4**) y *para* (**5**)] y –PhCH₂-S-PhF₅ (**6**) están colocados en lados opuestos. En los complejos (**4** – **6**) se existen cuatro átomos de azufre de los cuales solo dos átomos de azufre se coordinan al centro metálico, lo cual indica que ligantes perazufrados-perfluorados (**1** – **3**) actúan de manera bidentada. La estructura molecular de los compuestos (**4** – **6**) es estado sólido presentan una conformación *anti*, donde las distancias de los átomos de hidrógeno en posición *orto*- de los anillos *orto*-sustituídos se encuentran dirigidos al átomo de Pd^{II} mostrando valores de las dos distancias de enlace H_{*orto*}•••Pd encontrados son mayores de 2.9 Å en **4** (2.983 y 3.369 Å), **5** (2.978 y 3.287 Å) y **6** (3.160 y 2.954 Å; 2.859 y 3.236 Å), lo cual indica que las interacciones C_{*orto*}–H_{*orto*}•••Pd no pueden ser consideradas del tipo agósticas o anagósticas.

Palabras Clave: Complejos de paladio, interacciones C–H•••M, estructura molecular, estudios de RMN, difracción de rayos X, conformeros *syn*- y *anti*-.

1. INTRODUCCIÓN

El concepto original de las interacciones agósticas, aplicaba casi exclusivamente a las interacciones del tipo C–H•••M; avances recientes han permitido conocer y caracterizar otros tipos de interacciones semejantes a estas. Solo que, en lugar de un átomo de carbono, se podía tener un átomo del grupo principal, como puede ser nitrógeno u oxígeno. Esto permitió generalizar el concepto interacciones agósticas que son representadas como D–H•••M, donde D corresponde a un átomo de un elemento del grupo principal (C, N, u O) y M indica un átomo metálico [1,2]

Las interacciones del tipo D–H•••M (donde D corresponde a un átomo de un elemento del grupo principal C, N, u O) se pueden denominar como agósticas o anagósticas, dependiendo de algunos parámetros geométricos, tales como, el ángulo formado por dicha interacción D–H•••M y la distancia entre el centro metálico y el átomo de hidrógeno [3,4].

El término de interacción anagóstica se ha utilizado para la denominación de la interacción electrostática D–H•••M (donde D corresponde a un átomo de un elemento del grupo principal C, N, u O), que se caracteriza por el alargamiento y ampliación, de las distancias y ángulos del enlace D–H•••M, figura 1.



Figura 1. Parámetros determinantes de interacción del tipo agóstica y anagóstica.

El uso de ligantes potencialmente bidentados, simétricos y asimétricos, de fórmula general Ph-D-CH₂-CH₂-D'-Ph (D, D' = N, P, S o Se; Ph = grupo arilo) figura 2, han demostrado ser viables para la formación de anillos quelato de 5 miembros debido su capacidad de coordinación a un centro metálico e inducir la formación de interacciones inusuales del tipo C_{orto}-H_{orto}...M [1-3].

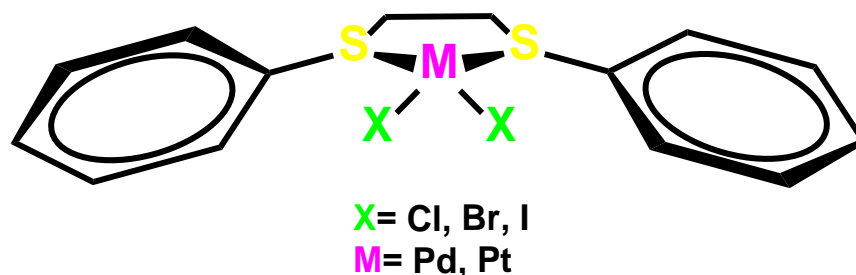


Figura 2. Anillos quelato de 5 miembros utilizando un ligante de tipo Ph-S-CH₂-CH₂-S-Ph.

La importancia de los ligantes Ph-D-CH₂-CH₂-D'-Ph (D, D' = N, P, S o Se; Ph = grupo arilo), deriva de que se ha podido establecer que las interacciones entre un hidrógeno aromático en posición *orto* y un metal de transición, son un factor importante para la activación selectiva de enlaces C-H, en muchas reacciones catalizadas por metales de transición [1].

Los complejos de metales de transición derivados de ligantes Ph-D-CH₂-CH₂-D'-Ph (D, D' = N, P, S o Se; Ph = grupo arilo), pueden obtenerse en el estado sólido como conformeros *anti*- y *syn*-, la conformación es asignada considerando la posición en que se encuentren ubicados los grupos fenilo con respecto al anillo quelato, los cuales pueden ser ubicados de manera simétrica o asimétrica, Figura 3.[1-2] Independientemente de la isomería conformacional, los grupos fenilo (Ph-) pueden inducir la formación de interacciones intramoleculares. Por ejemplo, el análisis estructural de algunos complejos de Pd(II) y Pt(II) que tienen como ligantes de tipo Ph-S-CH₂-CH₂-S-Ph y sus derivados, han revelado la existencia de interacciones del tipo C_{orto}-H_{orto}...M.[7]

Nuestro interés por el desarrollo de compuestos de coordinación que muestren la existencia interacciones del tipo D-H_{orto}...M don M = Pd(II) y Pt(II), es la intención de modificar la geometría del centro metálico de cuadrada a pirámide de base cuadrada u octaédrica.

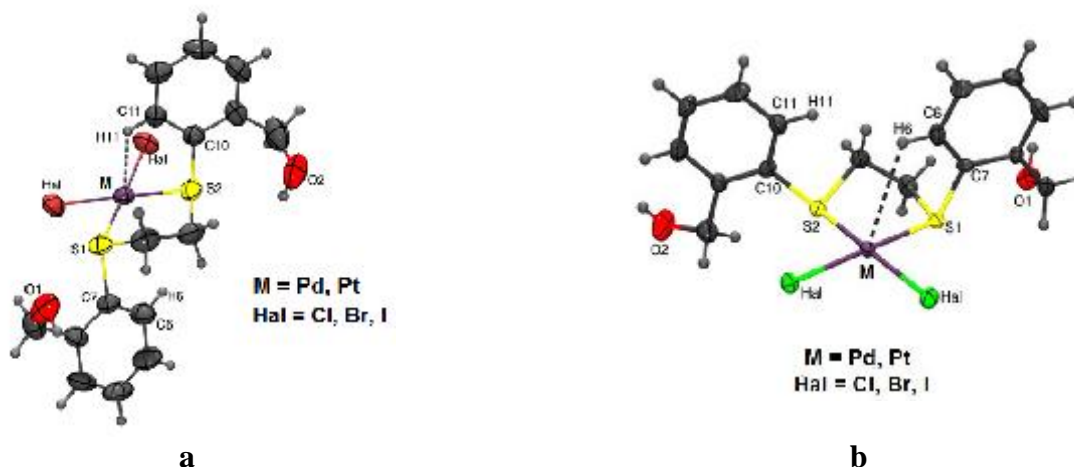
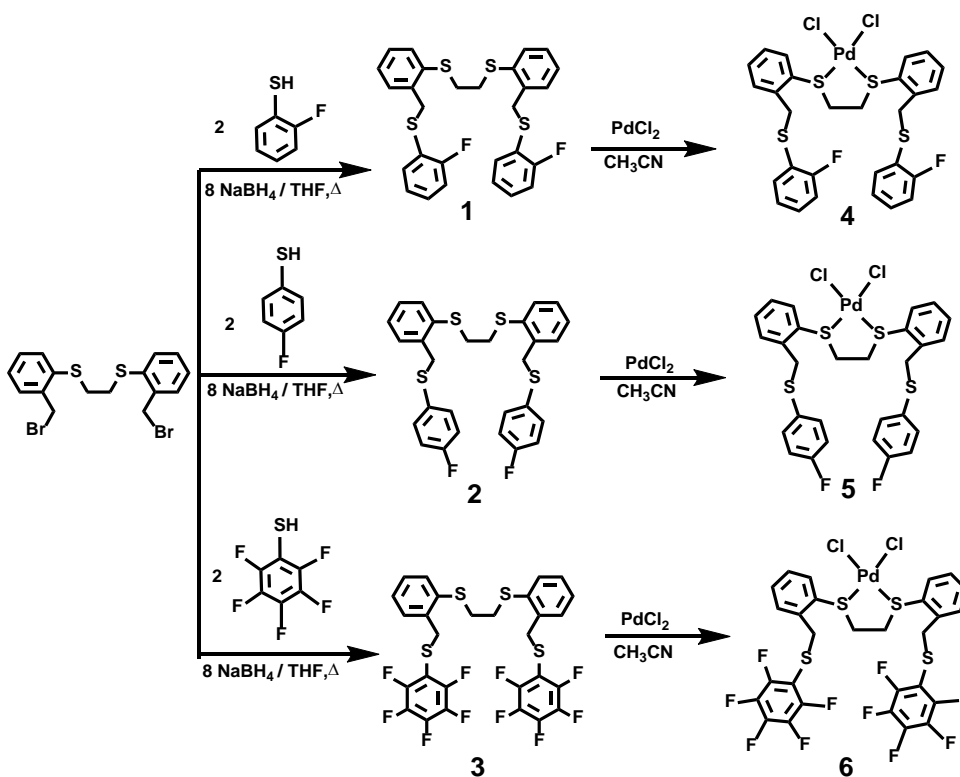


Figura 3. Conformeros **a)** *anti*- y **b)** *syn*- en sistemas que presentan interacciones agósticas y anagósticas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La síntesis de los ligandos **1** – **3** y sus complejos de Pd(II) **4** – **6** se lleva a cabo de acuerdo al esquema 1. Los ligandos **1** – **3** fueron obtenidos de la reacción del 1,2-bis((2-(bromometil)fenil)tio)etano con *o*-fluorotiofenol, *p*-fluorotiofenol o penta-fluorotiofenol en relación 1:2 en THF, en presencia de NaBH₄. Los complejos de Pd(II) **4** – **6** fueron sintetizados a partir de la reacción de los compuestos **1** – **3** con PdCl₂ en una relación equimolar en acetonitrilo (ver esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de los ligandos **1** – **3** y sus complejos de Pd(II) **4** – **6**.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopía de RMN de ^1H de los compuestos 1 – 3.

Los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **1** y **2** muestran a alta frecuencia una señal múltiple en un rango δ entre 7.35 y 6.95 ppm la cual es atribuible al de acoplamiento entre de ^1H y ^{19}F , el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** muestra a frecuencias altas cuatro señales en un patrón ABCD típico para un anillo *orto*-sustituido en el rango de δ entre 7.30 y 7.00 ppm. A frecuencias bajas se observan dos señales simples, la señal observada a la frecuencia más baja con δ entre 3.11 y 3.06 ppm corresponde al grupo etileno puente y la señal observada con δ entre 4.16 y 4.02 ppm corresponde al grupo metileno que une al anillo fluorotiofenol con el anillo *orto*-sustituido, respectivamente. En la figura 4 se muestra una comparación de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **1 – 3**

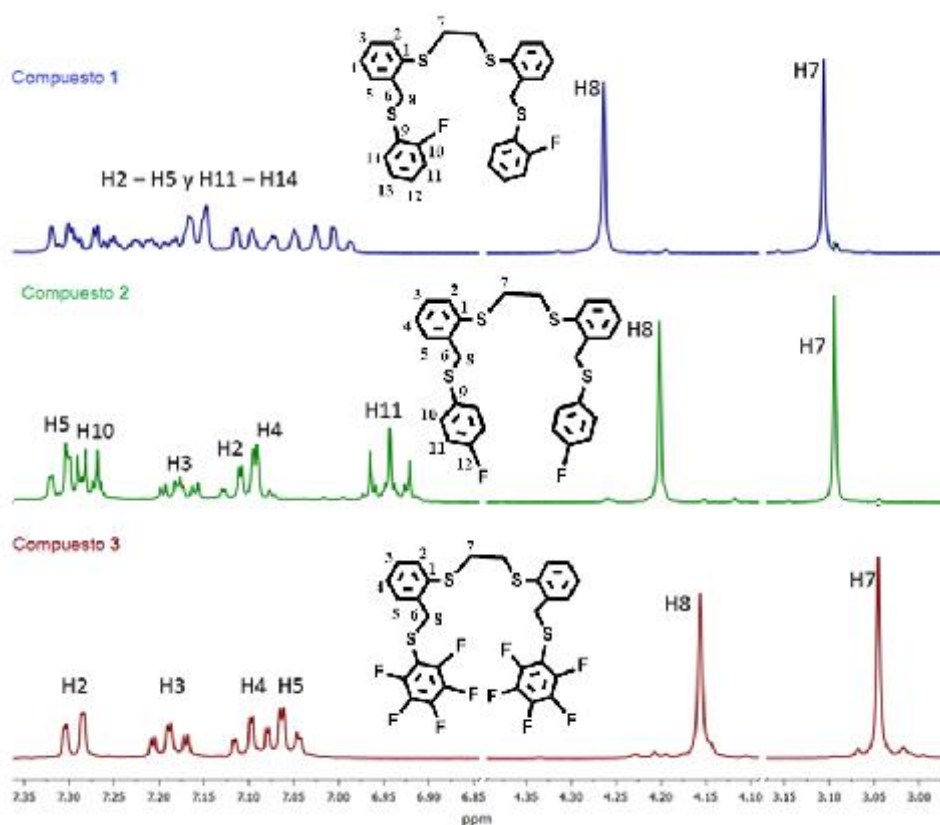


Figura 4. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos **1 – 3**.

Estructura molecular de los compuestos **1** y **2**.

La estructura molecular de los compuestos **1** y **2** fue confirmada por estudios de difracción de rayos X de monocristal, las estructuras de los dos compuestos son centrosimétricas. Las estructuras moleculares de los compuestos **1** y **2** se muestran en la figura 4. En la estructura molecular de los compuestos **1** y **2**, los fragmentos $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ en **1** y **2** adoptan una conformación *anti* con respecto al grupo etileno que une a los dos anillos aromáticos. Los fragmentos $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{PhF}$ se encuentran en una conformación *anti* (ver figura 5).

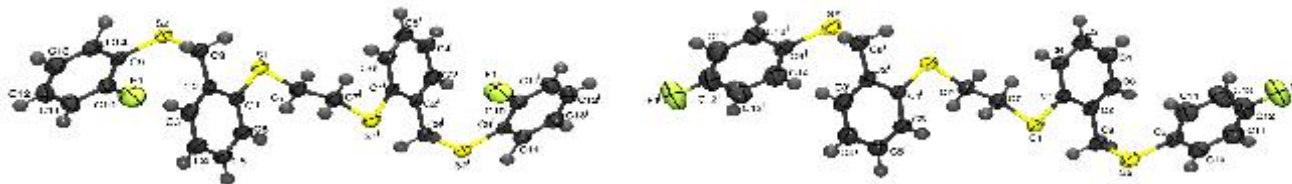


Figura 5. Diagrama ORTEP (50% de probabilidad) de los compuestos **1** y **2**.

Estructura molecular de los compuestos **4**, **5** y **6**.

La estructura molecular (figura 6) de los compuestos de coordinación de Pd(II) **4** – **6** muestra que los ligandos perazufrados-perfluorados del tipo R-S-CH₂Ph-S-CH₂-CH₂-S-PhCH₂-S-R donde R = –PhF [*orto* (**1**) y *para* (**2**)], R = –PhF₅ (**3**) coordinan al átomo de Pd(II) de modo bidentado κ^2 -SS- a través de los átomos de azufre que están puenteados por el grupo etileno formando un anillo quelato de cinco miembros. Como consecuencia de la coordinación de los ligandos **1**, **2** y **3** con un modo bidentado κ^2 -SS- hacia Pd(II) este adopta una geometría cuadrada, donde los dos átomos de cloro exocíclicos y los dos átomos de azufre están orientados en una configuración *cis*. Las distancias de enlace Pd-S y Pd-Cl son similares a las reportadas en sistemas que forman anillos de cinco miembros donde se forman complejos del tipo *cis*-dicloro-Paladio(II). [5] El anillo quelato de cinco miembros adopta una conformación de sobre con un átomo de carbono de un grupo metileno fuera del plano.

Los complejos **4** – **6** adoptan una conformación *anti*, debido a que los fragmentos –PhCH₂-S-PhF [*orto* (**4**) y *para* (**5**)] y –PhCH₂-S-PhF₅ (**6**) están colocados en lados opuestos. Considerando que, en la estructura de los complejos de **4**, **5** y **6** existen cuatro átomos de azufre de los cuales solo dos se coordinan al átomo de Pd(II), lo cual indica que los ligandos (**1** – **3**) actúan de manera bidentada hacia el átomo de Pd(II).

Adicionalmente, en todas las estructuras de los complejos de Pd^{II} se observa que los átomos de hidrógeno *orto*-de anillo aromático (H6 e H14 en **4**, **5** y **6a**, y H34 e H38 en **6b**) se encuentran dirigidos hacia el átomo de Pd(II), con la intención de conocer si existen las interacciones anagósticas o agósticas tipo C-H_{*orto*}•••Pd de determinar los parámetros estructurales tales como la distancia de enlace de H_{*orto*}•••Pd y C_{*orto*}•••Pd y su ángulo de enlace C–H_{*orto*}•••Pd los cuales se muestran en la tabla 10. Los valores de las dos distancias de enlace H_{*orto*}•••Pd encontrados son mayores de 2.9 Å en los compuestos **4** (2.983 y 3.369 Å), **5** (2.978 y 3.287 Å) y **6b** (3.160 y 2.954 Å) mientras que en la molécula **6a** (2.859 y 3.236 Å) una es menor y la otra es mayor, considerando lo solo la molécula **6a** presenta una interacción anagóstica del tipo C-H_{*orto*}•••Pd la cual es mayor que la encontrada en otras moléculas que presentan interacciones anagósticas de este tipo.

La no existencia de las interacciones del tipo C-H_{*orto*}•••Pd en los compuestos **4**, **5** y **6b** puede ser debido que los fragmentos -PhF [*orto* (**4**) y *para* (**5**)] y -PhF₅ (**6**) y el anillo *orto*-sustituido [-Ph-] presentan interacciones intermoleculares del tipo C-H••• π paralelo desplazado formando un ángulo y F••• π .

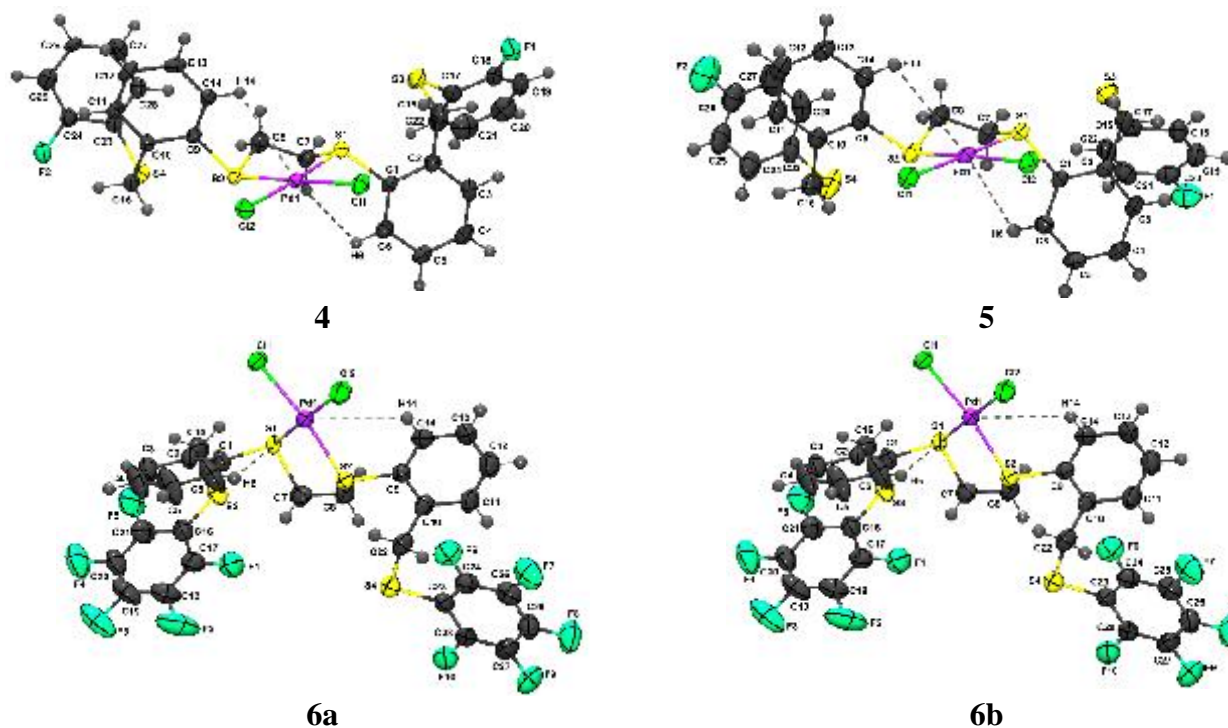
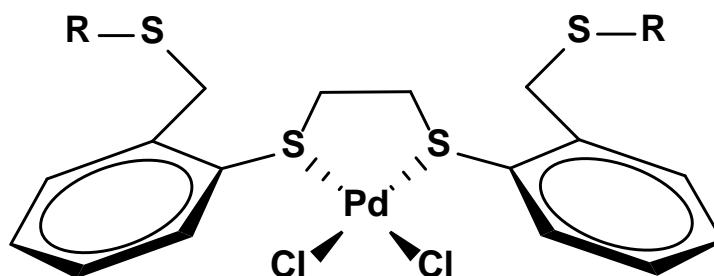


Figura 6. Estructura molecular (ORTEP al 30% de probabilidad) de los compuestos 4 – 6.

4. CONCLUSIONES

La estructura molecular de los ligantes perazufrados-perfluorados del tipo R-S-CH₂-Ph-S-CH₂-CH₂-S-PhCH₂-S-R donde R = -PhF [*orto* (1) y *para* (2)], -PhF₅ (3) revela la presencia C-H•••π y F•••π.

Se sintetizaron los complejos de Pd(II) perazufrados-perfluorados (4 – 6) del tipo:



donde R = -PhF [*orto* (4) y *para* (5)], -PhF₅ (6) mediante la reacción de los ligantes 1, 2 y 3, con PdCl₂ respectivamente.

La estructura molecular de los complejos 4, 5 y 6, revelo que los ligantes 1, 2 y 3 coordinan al átomo de Pd(II) formando complejos *cis*-quelato donde el ligante actúa de modo κ^2 -SS- formando anillos quelato de cinco miembros. La estructura molecular de los complejos de Pd(II) 4, 5 y 6 muestran que los átomos de hidrógeno *orto*-de anillo aromático se encuentran dirigidos hacia el átomo de Pd(II) al determinar los parámetros de la C-H_{*orto*}•••Pd tales como la distancia de enlace de H_{*orto*}•••Pd y C_{*orto*}•••Pd y su ángulo de enlace C-H_{*orto*}•••Pd nos indica que cuando la distancia C_{*orto*}-H_{*orto*}•••Pd es más corta la

distancia de las interacciones intramoleculares C–H••• π y F••• π son más largas. Lo cual indica que al favorecer las interacciones intramoleculares C–H••• π y F••• π inhiben la presencia de las interacciones C–H_{orto}•••Pd y solo la molécula **6a** muestra la presencia de una interacción anagóstica del C–H_{orto}•••Pd, lo cual se puede ver reflejado en el desplazamiento de una geometría cuadrada a una geometría de pirámide de base cuadrada.

AGRADECIMIENTOS

S.G.M. agradece al CONACyT (Proyecto CB-2011-01-167873). O.M.G agradece al CONACyT (Beca 24459).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.C. Lobo: Procesos de degradación del suelo, 1ra ed., CIEMAT. Madrid, España, 2007, pp. 27-36.
- [2] E. Moreno-Jiménez, J.M. Peñalosa, R. Manzano, R.O. Carpena-Ruiz, R. Gamarra y E. Esteban: Hazardous Materials, 2009, vol. 162, pp. 854-859.
- [3] M.M. kononova: Materia orgánica del suelo, 1ra ed., Oikos-tau. Barcelona, España, 1982, pp. 63-105.
- [4] G. Davies, E.A. Ghabbour and C. Steelink: Chemical Education, 2001, vol. 78, No. 12, pp.1609-1614.
- [5] R.S. Swift: Organic matter characterization. (chap 35), chemical methods, 1996, pp. 1018-1020. Consultado el 25 de noviembre del 2014 en www.humicsubstances.org/soilhafa.html.
- [6] E.D. Burton, S.G. Johnston and B. Planer-Friedrich: Chemical Geology, 2013, vol. 343, pp.12-24.
- [7] F. Hoda and L. Tsair-Fuh: Hazardous Materials, 2014, vol. 279, pp. 569-578.
- [8] P.h. Schmitt-Kopplina, A.W. Garrisonb, E.M. Perduec, D. Freitag and A. Kettrupa: Chromatography A, 1998, vol. 807, pp. 101-109.
- [9] F. d'Orlyé and P.E. Reiller: Colloid and Interface Science, 2012, vol. 368, No. 1, pp. 231-240.
- [10] D. Fetsch and J. Havel: Chromatography A, 1998, vol. 802, No. 1, pp. 189-202.
- [11] M.L. Pacheco: Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias, Universidad de Masaryk, República Checa, 2002.
- [12] S. Nieto-Velázquez: Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca Hgo; México, 2005.