



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
COMPLEJOS METÁLICOS DEL GRUPO 10
CONTENIENDO LIGANTES PIRIDÍNICOS.**

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE

DOCTOR EN QUÍMICA

P R E S E N T A

JOSÉ ROBERTO PIOQUINTO MENDOZA

DIRECTOR:

DRA. NOEMÍ ANDRADE LÓPEZ

CO-DIRECTOR:

DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA

MINERAL DE LA REFORMA, HGO., DICIEMBRE DE 2012



QUÍMICA

UAEH

Esta tesis se llevó a cabo en el Laboratorio 8 del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Fue dirigida por las doctoras Noemí Andrade López y Verónica Salazar Pereda y desarrollada con una beca-crédito otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-214236). No de proyecto 81003.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se generaron las siguientes publicaciones:

1. *Cis-dichloro complexes of Ni(II), Pd(II) and Pt(II) derived from 2-pyridylmethyl-N-substituted imines.*

J. Roberto Pioquinto-Mendoza, Diego Martínez-Otero, Noemí Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez, Verónica Salazar-Pereda, Gloria Sánchez-Cabrera, Francisco J. Zuno-Cruz. Manuscript accepted at Polyhedron on november 19th 2012.

2. *Mononuclear and binuclear complexes, coordinative versatility of N¹,N³-bis-(pyridin-2-ylmethylene)-propane-1,3-diamine towards Ni(II) and Pd(II).*

J. Roberto Pioquinto-Mendoza¹, Noemí Andrade-López¹, José G. Alvarado-Rodríguez¹, Itzia I. Padilla-Martínez², Rafael Moreno-Esparza³, Marcos Flores-Álamo³ and David Geovani Olvera-Mendoza¹. Submitted to Journal of Coordinación Chemistry.

3. *Pincer complexes derived of pyridin-2,6-dicarboxamide ligands, lability and displacement of coordinated acetonitrile into palladium(II) complexes.*

J. Roberto Pioquinto-Mendoza¹, Noemí Andrade-López¹, José G. Alvarado-Rodríguez¹, Itzia I. Padilla-Martínez², Rafael Moreno-Esparza³ and Marcos Flores-Álamo³. En preparación.

Esta tesis dio lugar a varias participaciones en congresos nacionales:

1. Síntesis y caracterización de complejos de Pd^{II} derivados de la piridín-2,6-dicarboxamida”, presentado en el marco de actividades del Cuarto Encuentro de Química Inorgánica. 19 al 21 de agosto de 2009, Toluca, Estado de México, (Cartel).
2. “Síntesis y caracterización de complejos de Pd^{II} derivados de la piridín-2,6-dicarboxamida” presentado en el marco de actividades del Primer Simposio de Investigación del Posgrado en Química 2009, 11 al 13 de noviembre de 2009, Pachuca, Hgo, (Ponencia).
3. “Cis-dicloro complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) derivados de N-(2-piridilmetilen)alquilaminas”, presentado en el marco de actividades del Quinto Encuentro de Química Inorgánica. 29 de junio al 2 de julio de 2011, Guadalajara, Jalisco, (Cartel).
4. “Complejos mononucleares y dinucleares de Pd(II) y Ni(II) derivados de ligantes bis-(2-piridilmetilen)alquildiaminas”, presentado en el marco de actividades del Quinto Encuentro de Química Inorgánica. 29 de junio al 2 de julio de 2011, Guadalajara, Jalisco, (Cartel).
5. “Complejos de Paladio(II) derivados de la piridín-2,6-dicarboxamida”, presentado en el marco de actividades del Quinto Encuentro de Química Inorgánica. 29 de junio al 2 de julio de 2011, Guadalajara, Jalisco, (Ponencia).
6. “Complejos de Pd(II) tipo pinza de ligantes derivados de la piridín-2,6-dicarboxamida”, presentado en el marco de actividades de la Cátedra Nacional de Química CUMex 2012, Dr. Mario Molina. 9 al 11 de mayo de 2012, Mineral de la Reforma, Hidalgo, (Cartel).



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

P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante del Doctorado en Química, L. en Q. José Roberto Pioquinto Mendoza, quien presenta el trabajo “**Síntesis y caracterización de complejos metálicos del grupo 10 contenido ligantes piridínicos**”, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

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

PRESIDENTE: Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides (AAQ)

SECRETARIO: Dra. Itzia Irene Padilla Martínez (UPIBI-IPN)

VOCAL: Dra. Noemí Andrade López (AAQ)

SUPLENTE: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez (AAQ)

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

ATENTAMENTE

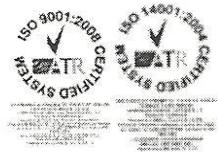
“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hgo., a 1 de diciembre 2012

Dr. Orlando Ávila Pozos

Director del ICBI

avilap@uaeh.edu.mx



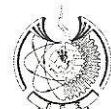
EMPRESA
SOCIALMENTE
RESPONSABLE

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



Dedicatoria.

Esta tesis está dedicada de manera muy especial a mi madre, la señora Martha Mendoza Torres a quién le estoy eternamente agradecido por haber formado en mi la persona que soy, gracias por tu amor, tiempo y dedicación; quiero mencionar que tú eres el motor que le da sentido a mi vida, aun recuerdo cuando me llevaste por primera vez a la escuela y también recuerdo cuando nos llevabas de almorzar a Bethel y a mí, siempre todo lo has hecho con amor.

A mis hermanos Bethel, Luis y Johan por todo el tiempo que hemos compartido, las charlas que tuvimos, a Bethel porque sé que siempre contaré con ustedes aún a pesar de la distancia y las circunstancias; siempre he tenido un excelente apoyo de ustedes. Los amo.

Agradecimientos.

Primero que nada quiero expresar mis agradecimientos a Dios todopoderoso por darme la oportunidad de culminar un objetivo más en mi vida, por seguirme prestando un día más y escucharme cuando lo necesito.

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mi mamá, quién es la persona más importante en mi vida, porque ella es el motor que le da sentido a mi vida, porque con tu ejemplo y enseñanza has forjado en mí la persona que soy; gracias por tu amor, apoyo y compresión, porque cuando me veías trabajar en todos y cada uno de los seminarios hiciste todo lo posible y hasta lo imposible porque nada perturbara mi concentración en tan extensos resúmenes y presentaciones, gracias por creer en mí desde que era un niño de 6 años, porque tú eres el motivo de mi superación. Te amo mamá.

A mis hermanos Bethel, Luis y Johan por todos los momentos compartidos en diferentes tiempos, por su amor incondicional, Bethel, gracias por aquéllos días en donde compartimos nuestra infancia, a Luis y Johan por sobrellevar mi carácter en la adolescencia, gracias a los tres porque con su apoyo y las charlas no químicas me hicieron más ameno y relajado todo este largo camino que conllevó a la culminación de este objetivo en mi vida, gracias a las ocurrencias de Luis y Johan que sin importar como me sintiera me hacían reír.

A mi papá por estar presente en los momentos más importantes de mi vida, gracias por enseñarme a valerme por mi mismo.

A mi amiguita la Dra. Míka que siempre has estado en todos los momentos buenos y no tan buenos conmigo, por tu amistad incondicional, tu carisma y apoyo, gracias porque siempre tuviste las palabras adecuadas para mí, tus sabias palabras nunca me dejaron caer cuando me sentí abatido, gracias a todas aquéllas tardes de cine, café, cenas y diversión, por ser el ejemplo más claro de superación y una de las personas que más admiro en esta vida. Porque contigo viví experiencias inolvidables que se quedarán por siempre en mi memoria. Te quiero muchísimo.

A mi amiguita Lupita, por siempre creer en mí, darme los ánimos necesarios para seguir adelante, por tu amistad invaluable la cual llevamos cultivando y fortaleciendo desde hace diez años, gracias a todas las tardes de café, cine y buenas pláticas que tuvimos, gracias por ser un ejemplo de superación, pero por

sobre todas las cosas por darme la oportunidad de formar parte de tu vida y ser parte de la mía. Te quiero muchísimo.

A mi amiguita Adriana “la China”, que siempre has estado en todo momento desde hace diez años, porque me has enseñado que la vida no depende de otras personas, sino que depende de uno mismo, por creer en mí como estudiante, amigo y persona, por tantos momentos compartidos, idas al cine, al café y toda la diversión que hemos vivido con el pasar de estos 10 años largos pero sin duda alguna agradables. Gracias por ser una buena amiga. Te quiero muchísimo.

A mi amiguito Edmundo “el ñoño” por tu sincera e invaluable amistad, gracias por darme la oportunidad de ser tu amigo y dejarme conocer tu mundo, gracias por los consejos que me has brindado y de los cuales he aprendido mucho y he llegado a ser mejor ser humano, también gracias por soportar mis penas durante estos últimos 6 años desde que te comencé a tratar; eres una de las pocas personas de buen corazón que conozco en mi vida. Te quiero mugroso.

A mi otra amiga Adriana “la Chapis” porque durante estos largos 10 años tú siempre fuiste la que con sus ocurrencias nos hacia reír, por tu amistad invaluable, y palabras que nos reconfortaban en situaciones difíciles. Te quiero Chapis.

A mi amiguita la Dra. Rosita “la pequeña”, gracias por tu invaluable amistad y apoyo los cuales siempre han sido incondicionales, gracias por tus sabias palabras que has tenido para conmigo desde que te conocí hace 8 años, siempre has sido un claro ejemplo de superación.

A mi amiguita Elizabeth “Melissa” q.e.p.d., gracias por haber formado parte de mi vida, por ser un claro ejemplo de que cuando uno quiere puede, por confiar y creer en mí; aún recuerdo cómo me decías pioV o mejor dicho “pio five”, gracias porque con tu bondad me enseñaste que la vida vale por los amigos que uno tiene y que no hay mejor enseñanza en esta vida que las experiencias vividas. Te quiero mucho y siempre te recordaré y llevaré en mi corazón.

A mis amigos Oscar, Salvador, Luis y Rubén, con quienes forjé una amistad desde hace 9 años, gracias por creer en mí, por su apoyo el cual siempre tuve en los momentos de desesperación, gracias por aquellas tardes de cerveza que como siempre terminábamos hasta el amanecer. Oscar: gracias de manera muy especial porque de ti siempre tuve buenas palabras de aliento en los momentos difíciles,

porque en ti conocí a otra persona que le gustan los días fríos. Eres de los pocos amigos que tuve a lo largo de mi estancia en Pachuquita como tú le dices.

A mis amiguitos del laboratorio 4 y 6, Saray, Erick, Naye y Beto quienes siempre estuvieron conmigo, gracias a Naye por sus atenciones que tuvo para conmigo durante la primera mitad del año, así como por tu amistad incondicional, las charlas que tuvimos, a Erick por las atenciones que tuvo para conmigo durante mi estancia en su casa, gracias por ser buen amigo, creer en mí y estar apoyándome en todos y cada uno de mis seminarios. A Beto quién fue un gran soporte en cuanto a apoyo técnico necesité, a todos ustedes muchas gracias por su apoyo y amistad.

A mi amigo el Dr. Simplicio González, gracias por tu amistad y los consejos que me diste durante los últimos dos años que estuve en el laboratorio, gracias por darme la oportunidad de conocer tu otra faceta, gracias por las charlas químicas y no químicas que tuvimos, eres una persona de buen corazón y agradezco haber convivido contigo durante este tiempo.

A mis asesoras la Dra. Noemí Andrade por darme la oportunidad de haber formado parte de su grupo de investigación y conocer un poco de la química de los metales del grupo diez, a mi otra asesora la Dra. Verónica Salazar, por motivarme a continuar con mis estudios de posgrado, por los consejos que me diste desde que estaba en tu grupo de investigación.

A mi comité tutorial: Dra. Itzia I. Padilla Martínez, Dr. José G. Alvarado Rodríguez y Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides, gracias por el apoyo, los conocimientos y sugerencias que me otorgaron durante mi formación como doctor, al Dr. Efrén Venancio García Báez que aunque no formó parte de mi comité tutorial siempre estuvo presente en todos y cada uno de mis seminarios en donde realizó aportaciones para el desarrollo de mi proyecto.

Y por último pero no por ello el menos importante a mis compañeros del laboratorio de inorgánica recientemente laboratorio 8, al Dr. Francisco Pérez, al Dr. Diego Martínez, al Dr. Benito Flores, Uvaldo Hernández, David G. Olvera, Jesús Alberto Álvarez, Ángel Ramos, Viridiana Velázquez, Yaneth Toriz, Fernando, Miguel, Carlos y Rigo por las charlas químicas y no químicas que tuve con ustedes en diferentes tiempos, de manera muy especial al Dr. Diego por tus consejos, sugerencias y aportaciones a mi trabajo de investigación.

“La batalla de la vida, no siempre la gana el hombre más fuerte, o el más ligero, porque tarde o temprano, el hombre que gana es aquél que cree poder hacerlo”.

Rudyard Kipling

“La ciencia es una actitud innata en el hombre para la adquisición del conocimiento; empezó desde el despunte de la inteligencia humana que tiene un desarrollo continuo, y en este momento todavía desconocemos la mayor parte de la esencia de la naturaleza”.

Rosalinda Contreras Theurel.

Abstract

In this doctoral dissertation, the synthesis and evaluation of coordinative behavior of pyridinic compounds **1–7** and **18–23** towards 10 group metals is described, figure 1.

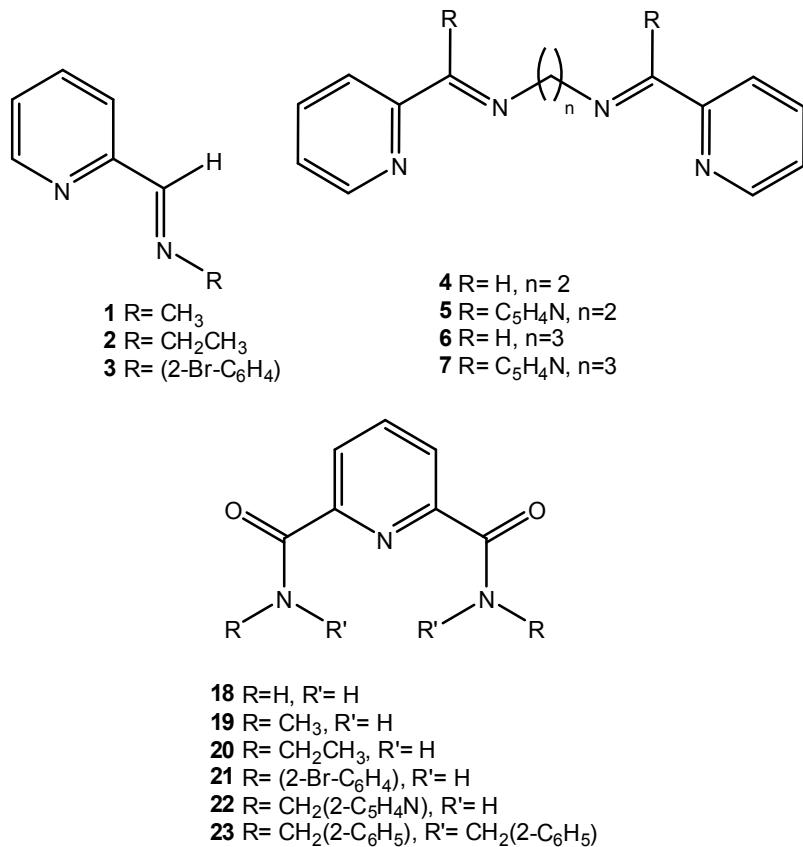


Figure 1. Structure of pyridinic compounds **1–7** and **18–23**.

In the first chapter the synthesis of compounds **1–3** and the study of their coordinative behavior towards Ni(II), Pd(II) and Pt(II) is reported. The formation of *bis*-chelate complexes of Ni(II) (**1a–3a**) and the *cis*-dichloro Pd(II) and Pt(II) complexes (**1b–3b** and **1c–3c**) containing five-membered chelate rings was determinated, figure 2.

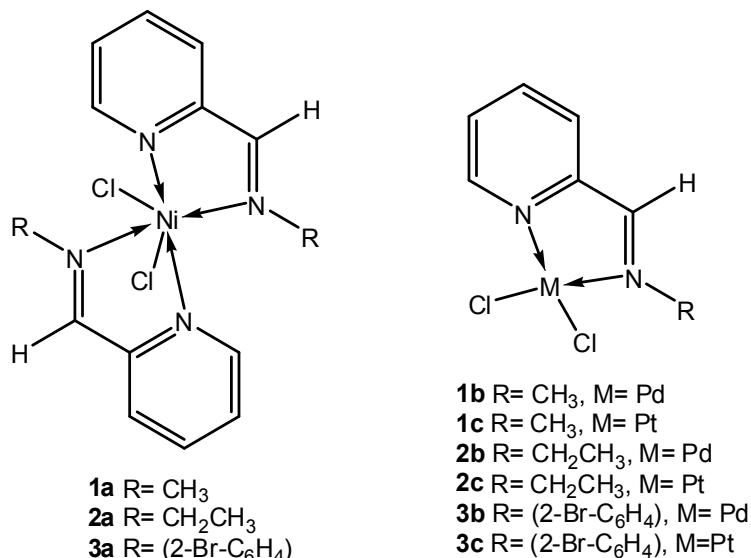


Figure 2. Structure of complexes **1a–3a**, **1b–3b** and **1c–3c**.

In the second chapter, the preparation and study of the chelating capacity of compounds **4–7** towards Ni(II) and Pd(II) are described. In this chapter, the characterization in solution and solid state of mononuclear Pd(II) and Ni(II) complexes (**8–11** and **16–17**, respectively) and the dinuclear Pd(II) complexes (**12–15**) containing five- and six-membered chelate rings was carried out, figure 3.

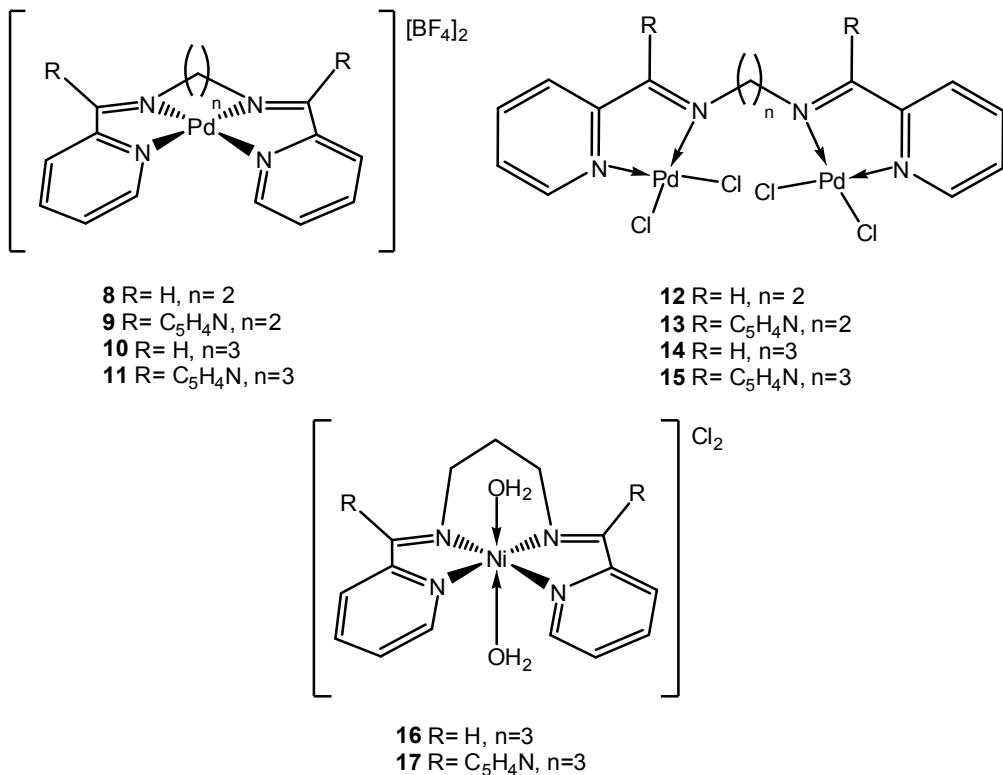
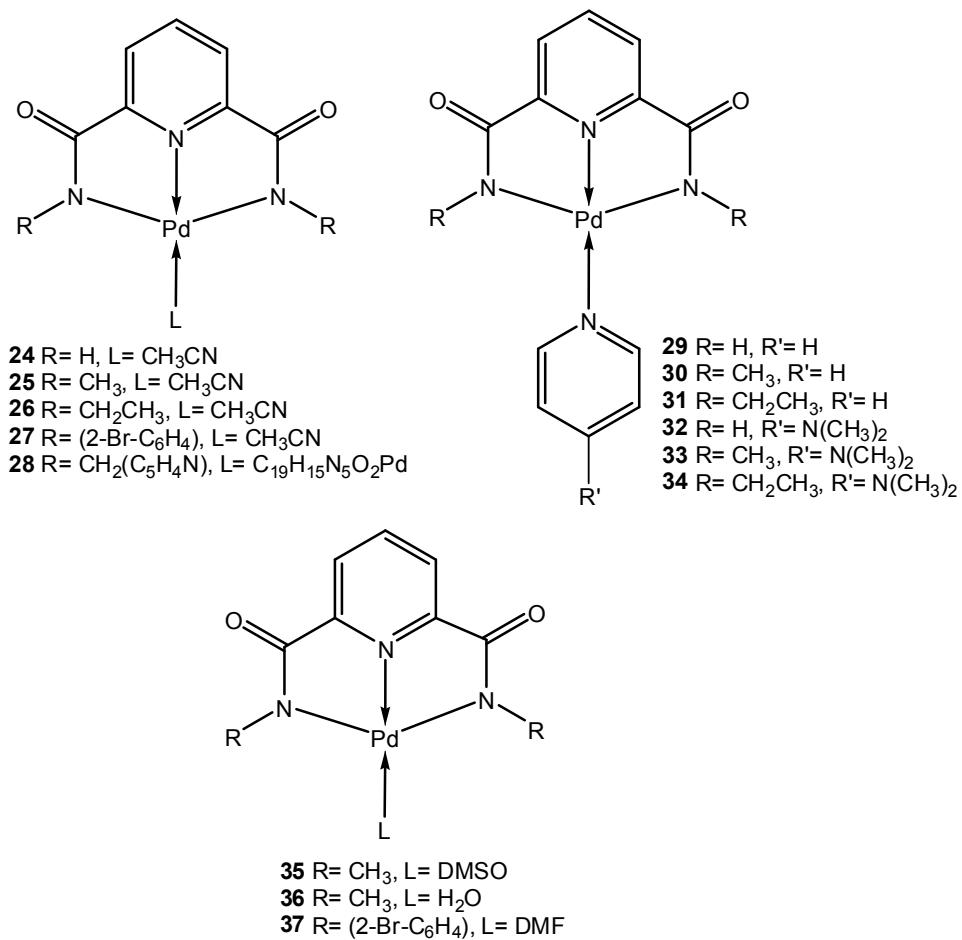


Figure 3. Structure of Pd(II) and Ni(II) complexes derived of compounds 4–7.

Finally, in the third chapter, the synthesis and characterization of compounds derived from pyridine–2,6–dicarboxamide (ligands **18–23**) are reported. In these ligands, the presence in solution of intra- and intermolecular hydrogen bonds by ^1H NMR was evaluated. Lastly, in the tetracoordinate Pd(II) complexes **24–37**, the ligands pyridine–2,6–dicarboxamide based upon displayed a *N,N,N*–tridentate coordinating mode towards Pd(II), Figure 4.

Figure 4. Structure of Pd(II) complexes **24–37**.

Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se describe la síntesis y evaluación del comportamiento coordinante de los compuestos piridínicos **1–7** y **18–23** hacia metales del grupo 10, figura 1.

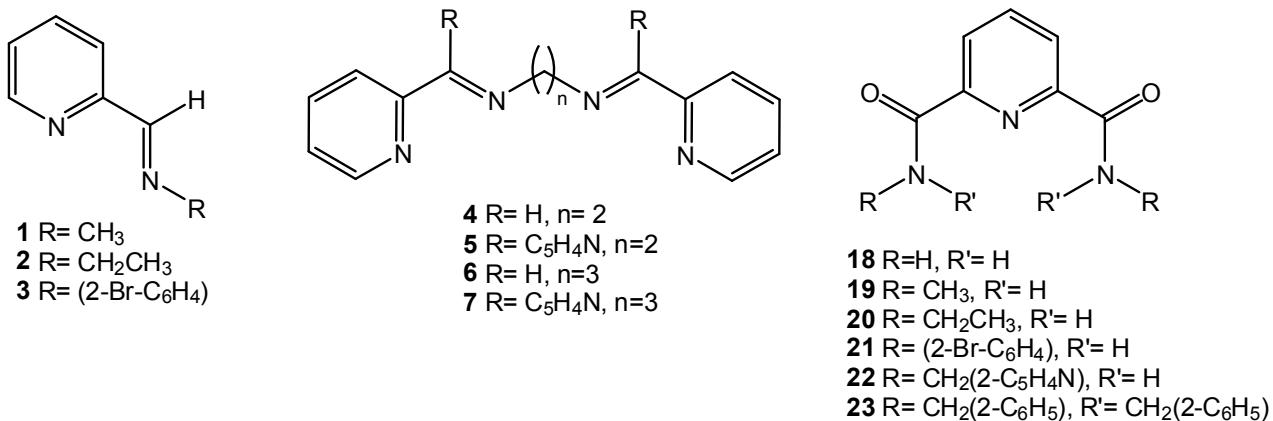


Figura 1. Estructura de los ligantes piridínicos **1–7** y **18–23**.

En el capítulo uno, se reporta la síntesis y evaluación del comportamiento coordinante de los compuestos **1–3** hacia Ni(II), Pd(II) y Pt(II), así como la obtención de los complejos *bis*-quelato de Ni(II) (**1a–3a**) y de los *cis*-dclorocomplejos de Pd(II) y Pt(II) (**1b–3b** y **1c–3c**), figura 2.

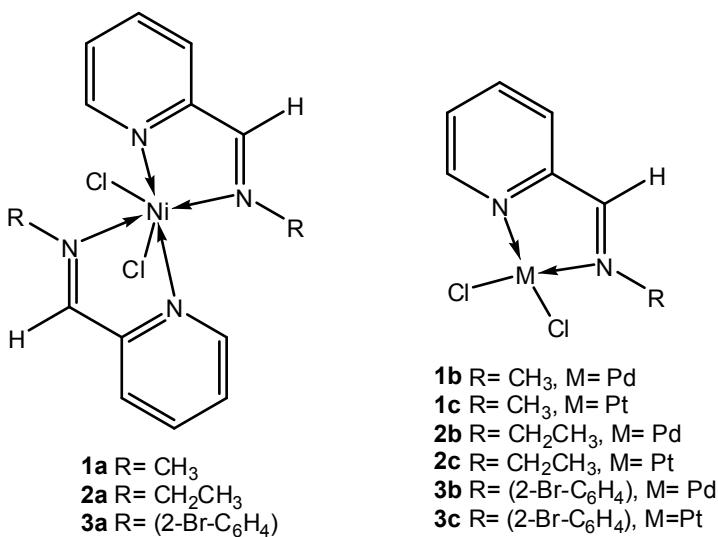


Figura 2. Estructura de los complejos **1a–3a**, **1b–3b** y **1c–3c**.

En el capítulo dos se describe la síntesis de los compuestos **4–7** y el estudio de su comportamiento quelatante hacia Ni(II) y Pd(II). En este capítulo se reporta la síntesis de los complejos mononucleares de Pd(II) (**8–11**) y de Ni(II) (**16–17**), así como de los complejos dinucleares de Pd(II) (**12–15**), los cuales contienen en su estructura anillos quelato de cinco y seis miembros, figura 3.

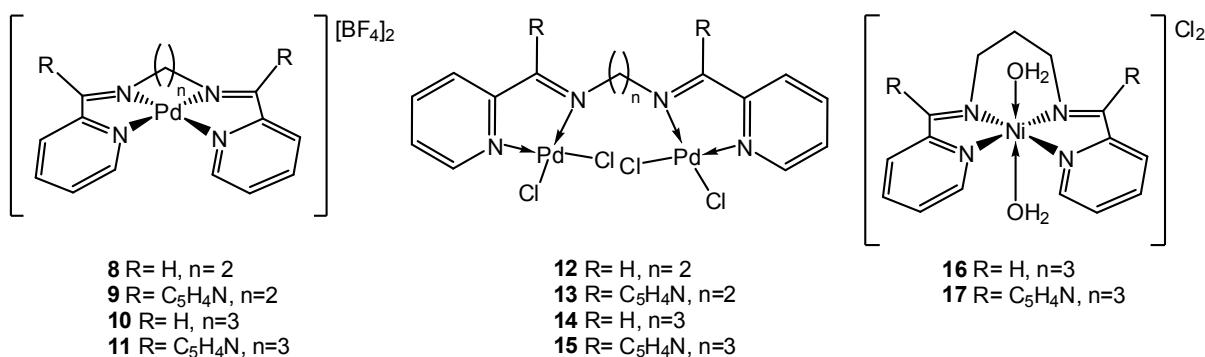
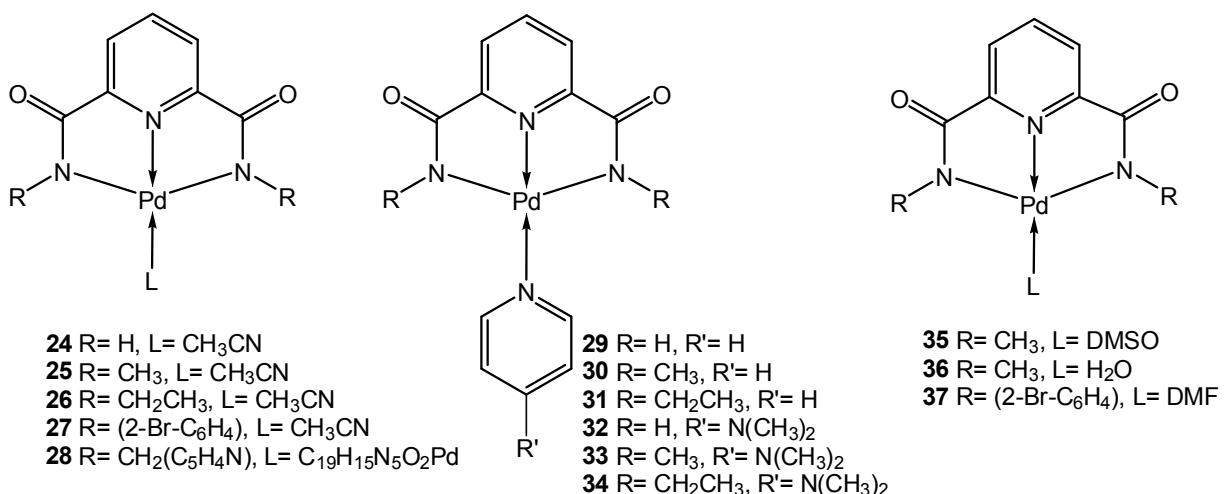


Figura 3. Estructura de los complejos de Pd(II) (**8–15**) y de Ni(II) (**16–17**).

Por último, en el capítulo tres se reporta la síntesis y caracterización de los compuestos derivados de la piridin-2,6-dicarboxamida (**18–23**). En estos compuestos se estableció la existencia de enlaces por puente de hidrógeno intra- e intermoleculares en solución mediante estudios de RMN de ¹H. El comportamiento coordinante de los compuestos **18–22** hacia Pd(II) como ligantes N,N,N-tridentados y la obtención de anillos quelato de cinco miembros en los derivados **24–37**, figura 4, es analizado y discutido.

Figura 4. Estructura de los complejos Pd(II) (**24–37**).

CAPÍTULO 1

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO COORDINANTE DE
PIRIDILIMINAS N-ALQUIL- Y N-ARIL SUSTITUÍDAS HACIA METALES
DEL GRUPO 10.**

1.1	<i>Antecedentes.</i>	1
1.1.1	<i>Ligantes diimínicos.</i>	1
1.1.2	<i>Ligantes piridilimínicos.</i>	2
1.2	<i>Objetivos.</i>	6
1.2.1	<i>General.</i>	6
1.2.2	<i>Específicos.</i>	6
1.3	<i>Resultados y discusión.</i>	7
1.3.1	<i>Síntesis de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) derivados de 1–3.</i>	7
1.3.2	<i>Espectroscopía vibracional.</i>	9
1.3.2.1	<i>Infrarrojo de los compuestos 1–3, 1a–3a, 1b–3b y 1c–3c.</i>	9
1.3.2.2	<i>Raman de los compuestos 1b–3b y 1c–3c.</i>	12
1.3.3	<i>Análisis elemental de los compuestos 1a–3a, 1b–3b y 1c–3c.</i>	12
1.3.4	<i>Resonancia Magnética Multinuclear RMMN de 1–3, 1b–3b y 1c–3c.</i>	13
1.3.4.1	<i>RMN de ^1H para los compuestos 1–3, 1b–3b y 1c–3c.</i>	13
1.3.4.2	<i>RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 1–3, 1b–3b y 1c–3c.</i>	18
1.3.5	<i>Difracción de rayos X de monocrystal de los complejos 1a, 2a, 1b–3b, 2c y 3c.</i>	20
1.3.5.1	<i>Estructura molecular de 1a y 2a.</i>	20
1.3.5.2	<i>Estructura molecular de los cis-diclorocomplejos de Pd(II) (1b–3b).</i>	24
1.3.5.3	<i>Estructura cristalina de los complejos de Pd(II) (1b–3b).</i>	27
1.3.5.4	<i>Estructura molecular de 2c y 3c.</i>	30
1.4	<i>Conclusiones.</i>	38
1.5	<i>Parte experimental</i>	39
1.5.1	<i>Método general para la síntesis de los ligantes 1–3.</i>	40
1.5.2	<i>Método general para la síntesis de los complejos (1a–3a), (1b–3b) y (1c–3c).</i>	41
1.6	<i>Bibliografía</i>	44

CAPÍTULO 2	48
SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO COORDINANTE DE	
BIS-(PIRIDIL)DIIMINAS POTENCIALMENTE TETRADENTADAS HACIA	
Ni(II) Y Pd(II).	
2.1 <i>Antecedentes.</i>	48
2.1.1 <i>Ligantes tipo bases de Schiff.</i>	48
2.1.2 <i>Versatilidad coordinante de bases de Schiff polidentadas.</i>	48
2.1.3 <i>Bases de Schiff como ligantes X,N-bidentados y X,N,N,X-tetridentados (X = N, O, P, S).</i>	49
2.1.4 <i>Complejos X,N-bidentados (X = N, O, P, S).</i>	49
2.1.5 <i>Complejos X,N,N,X-tetridentados (X = N, O, P, S)</i>	52
2.2 <i>Objetivos.</i>	54
2.2.1 <i>General.</i>	54
2.2.2 <i>Específicos.</i>	54
2.3 <i>Resultados y Discusión.</i>	55
2.3.1 <i>Síntesis de las bis-(piridiliminas) (4–7).</i>	55
2.3.2 <i>Difracción de rayos X de monocrystal de 4 y 5.</i>	55
2.3.3 <i>Reacciones de complejación de los compuestos 4–7.</i>	58
2.3.4 <i>Espectroscopía vibracional para los compuestos 4–7 y sus complejos metálicos.</i>	60
2.3.5 <i>Resonancia Magnética Multinuclear para los compuestos 4–7 y los complejos 8, 10–12, 14 y 15.</i>	63
2.3.5.1 <i>RMN de 1H para los compuestos 4–7 y sus derivados de Pd(II) (8–15)</i>	63
2.3.5.2 <i>RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de 4–7 y 8, 10–12, 14 y 15.</i>	69
2.3.5.3 <i>RMN de $^{11}B\{^1H\}$ y $^{19}F\{^1H\}$ para los complejos 8–11.</i>	72
2.3.6 <i>Difracción de rayos X de monocrystal de los complejos de Pd(II) (10, 14 y 15a) y del complejo de Ni(II) (16).</i>	72
2.4 <i>Conclusiones.</i>	85
2.5 <i>Parte experimental.</i>	86
2.5.1 <i>Síntesis general para la obtención de las diiminas 4–7.</i>	86
2.5.2 <i>Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (8–11).</i>	88
2.5.3 <i>Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (12–15).</i>	89
2.5.4 <i>Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (16 y 17).</i>	90
2.6 <i>Bibliografía.</i>	92

CAPÍTULO 3
SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO COORDINANTE DE 96
COMPUESTOS DERIVADOS DE LA PIRIDÍN-2,6-DICARBOXAMIDA
HACIA Pd(II).

3.1	<i>Antecedentes.</i>	96
3.1.1	<i>Amidas.</i>	96
3.1.2	<i>Piridín-2,6-dicarboxamida (18).</i>	97
3.2	<i>Objetivos.</i>	102
3.2.1	<i>General.</i>	102
3.2.2	<i>Específicos.</i>	102
3.3	<i>Resultados y discusión.</i>	103
3.3.1	<i>Síntesis de compuestos nitrogenados derivados de la piridín-2,6-dicarboxamida (18).</i>	103
3.3.2	<i>Espectroscopía vibracional (IR) y Raman de los compuestos 18–23.</i>	103
3.3.3	<i>Resonancia Magnética Nuclear RMN de los compuestos 18–23.</i>	107
3.4	<i>Reacciones de complejación de los compuestos 18–20 hacia PdCl₂.</i>	109
3.4.1	<i>Evaluación del bajo poder coordinante de 18 y sus derivados 19–23.</i>	110
3.4.2	<i>Estudio en solución de las interacciones por enlaces por puente de hidrógeno en 18 y sus derivados utilizando la RMN.</i>	111
3.5	<i>Reacciones de complejación de los compuestos 18–22 hacia Pd(CH₃CO₂)₂.</i>	117
3.5.1	<i>Espectroscopía vibracional de los complejos metálicos 24–28.</i>	118
3.5.2	<i>Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los complejos 24–27.</i>	121
3.5.2.1	<i>RMN de ¹H para los complejos 24–27.</i>	121
3.5.2.2	<i>RMN de ¹³C{¹H} para 24–27.</i>	124
3.5.3	<i>Espectrometría de masas de 28.</i>	126
3.5.4	<i>Difracción de rayos X de monocrystal de 25 y 28.</i>	128
3.5.5	<i>Determinación del intercambio del ligante acetonitrilo por otros ligantes fuertemente coordinantes en los complejos 24–26.</i>	132
3.6	<i>Conclusiones.</i>	149
3.7	<i>Parte experimental.</i>	150
3.7.1	<i>Piridín-2,6-dicarboxamida (18).</i>	150
3.7.2	<i>Método general para la síntesis de los ligantes 19–23.</i>	150
3.7.3	<i>Método general para la síntesis de los complejos (24–27).</i>	152
3.7.4	<i>Método general para la síntesis de los complejos (29–31).</i>	153
3.7.5	<i>Método general para la síntesis de los complejos (32–34).</i>	155
3.8	<i>Bibliografía.</i>	158

GLOSARIO

Σr_{cov}	Suma de los radios covalentes
Σr_{vW}	Suma de los radios de Van der Waals
Å	Amstrong
A.E.	Análisis elemental
COSY	Correlation spectroscopy (por sus siglas en inglés)
d	Doble
δ	Desplazamiento
dd	Doble de dobles
ddd	Doble de dobles de dobles
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
dt	Doble de triples
HSQC	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
I.R.	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Múltiple
M^+	Ión molecular
m/z	Relación masa/carga
mmol	Milimol
v	Vibración de tensión
p. desc.	Punto de descomposición
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
q	Cuádruple
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono desacoplado a protón
s	Simple
t	Triple
TMS	Tetrametilsilano

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO COORDINANTE DE
PIRIDILIMINAS *N*-ALQUIL- Y *N*-ARIL SUSTITUIDAS HACIA METALES DEL
GRUPO DIEZ.**

1.1 Antecedentes.

1.1.1 Ligantes diimínicos.

En las últimas décadas los trabajos relacionados con la síntesis de complejos de coordinación derivados de diiminas, han tenido un aumento notable debido a que algunos de estos compuestos presentan actividad citotóxica¹, anticancerígena², antiinflamatoria, antibacterial³ y antifúngica^{4, 5, 6} y algunos otros, han sido utilizados como catalizadores en reacciones de acoplamiento C–C (tipo Heck⁷ ó Suzuki^{8, 9}), en alquilaciones alílicas asimétricas¹⁰ en la polimerización de acetileno¹¹ y de olefinas^{12, 13, 14, 15, 16}, en la oligomerización^{17, 18, 19}, copolimerización²⁰ y ciclopropanación de olefinas²¹, en la polimerización de viniléter²², así como en la polimerización por transferencia de átomos^{23, 24}.

En lo que se refiere a los ligantes diimínicos comúnmente conocidos como bases de Schiff, estos ligantes tienen como característica que poseen dos o más átomos de nitrógeno que son utilizados como sitios donadores hacia la coordinación metálica. Las diiminas se clasifican dependiendo de la posición en su estructura de sus enlaces C=N; de tal forma que se tienen a las α -, β - y γ -diiminas, (figura 1.1)²⁵.

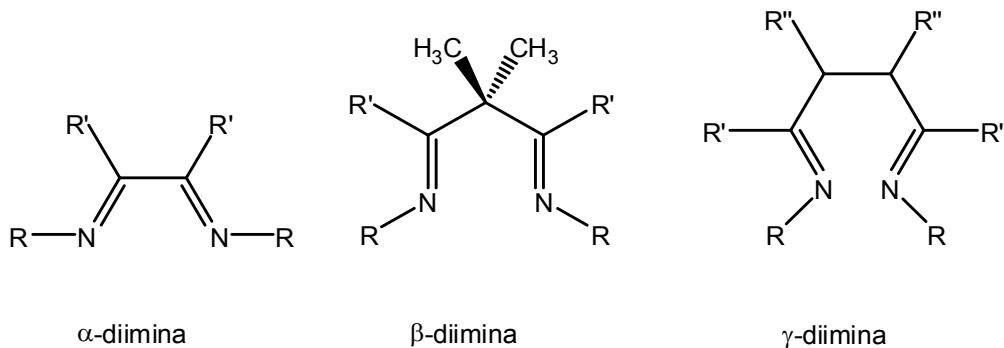


Figura 1.1. Estructura de α -, β - y γ -diiminas²⁵.

Respecto a la síntesis de las diiminas, éstas son obtenidas por reacciones de condensación entre una cetona o un aldehído y una amina primaria. Debido a que las

diiminas son sensibles a la humedad, por lo general en su síntesis se utiliza una trampa de Dean–Stark para la extracción del agua que se forma durante la reacción²⁶.

1.1.2 Ligantes piridilimínicos.

La síntesis de las 2-piridiliminas *N*-alquil sustituidas, como las derivadas de la *N*-alquil-(2-piridil)metanmina (alquil = *n*-butil, isobutil, *sec*-butil y *n*-propil) ha sido previamente reportada²⁷. Respecto a la capacidad coordinante de estas diiminas, en su mayoría se comportan como ligantes bidentados formando anillos quelato de cinco miembros, en donde los átomos de nitrógeno de tipo piridínico e imínico se coordinan hacia el centro metálico como en el complejo de Cu(I)²³, en una forma *N,N*-bidentada. Por otra parte, también existen reportes en donde ligantes del tipo piridilimínico se coordinan a iones metálicos como Cu(II)⁶ de forma tri- y tetradentada, dando lugar a la obtención de anillos quelato de cinco, seis y siete miembros; mientras que cuando se coordinan a Fe(II) pueden formar complejos mononucleares y dinucleares, con ligantes cloro puente entre los dos centros metálicos²⁴. En complejos de Mn(II) derivados de ligantes piridilimínicos se ha descrito que también se forman complejos dinucleares, los cuales poseen propiedades ferromagnéticas y antiferromagnéticas²⁸. Con respecto a la química de coordinación de las diiminas hacia metales del grupo diez, existe un número amplio de complejos descritos. Por ejemplo, se ha reportado que la coordinación de la 2,6-*bis*(1-metiletil)-*N*-(2-piridilmetilen)fenilamina es de tipo *N,N*-bidentada hacia Pd(II), Ni(II) y Co(II); sin embargo, para los complejos de Ni(II) y Co(II) los complejos obtenidos fueron dinucleares con ligantes cloro ó bromo puente entre los centros metálicos; mientras que el complejo de Pd(II) fue monomérico, (figuras 1.2 y 1.3)²⁹.

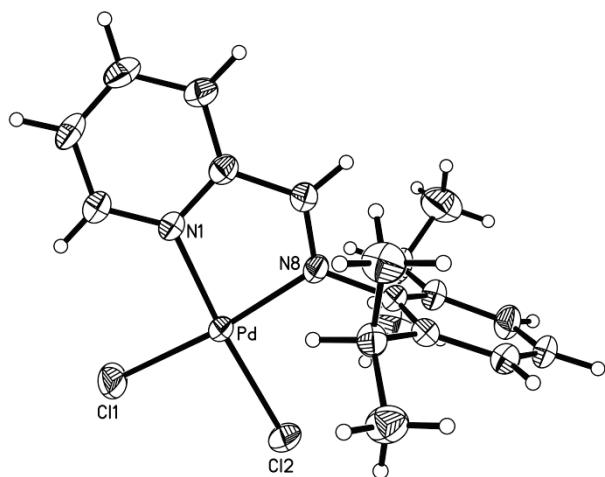


Figura 1.2. Complejo de Pd(II) derivado de la 2,6-bis(1-metiletil)-N-(2-piridilmetilen)fenilamina²⁹.

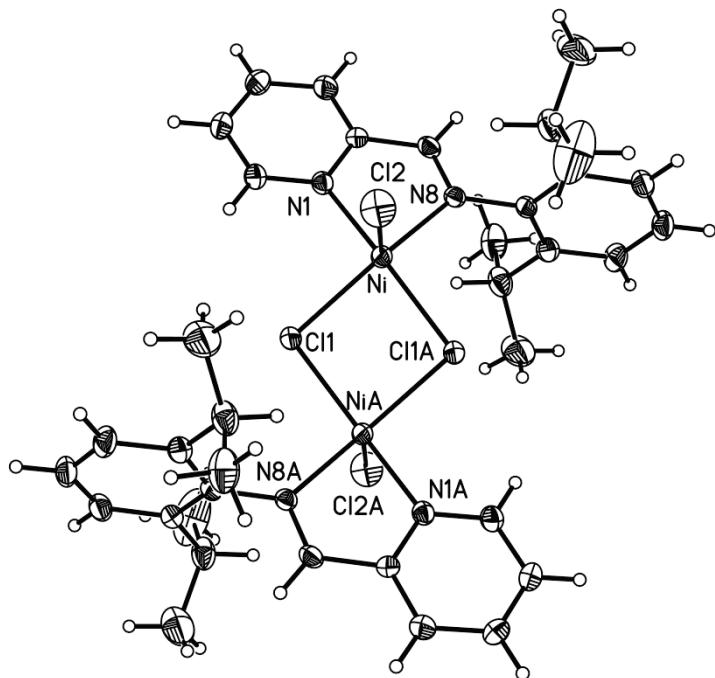


Figura 1.3. Complejo dinuclear de Ni(II) derivado de la 2,6-bis(1-metiletil)-N-(2-piridilmetilen)fenilamina²⁹.

En algunos complejos, se ha descrito que los sustituyentes que contiene la piridilimina, modifican el modo de coordinación hacia Pd(II)³⁰, figura 1.4. En estos estudios, los complejos de Pd(II) se obtuvieron de la reacción de 2-[piridilmetilen]amino]fenol y 2-(piridiletildienamino)tiofenol con el complejo de

$[\text{Pd}(\text{COD})\text{ClCH}_3]$, mientras que los complejos en donde las diiminas se coordinaron de forma tridentada fueron obtenidos por la adición de una base en el medio de reacción o por la transformación de los complejos *N,N*-bidentados.

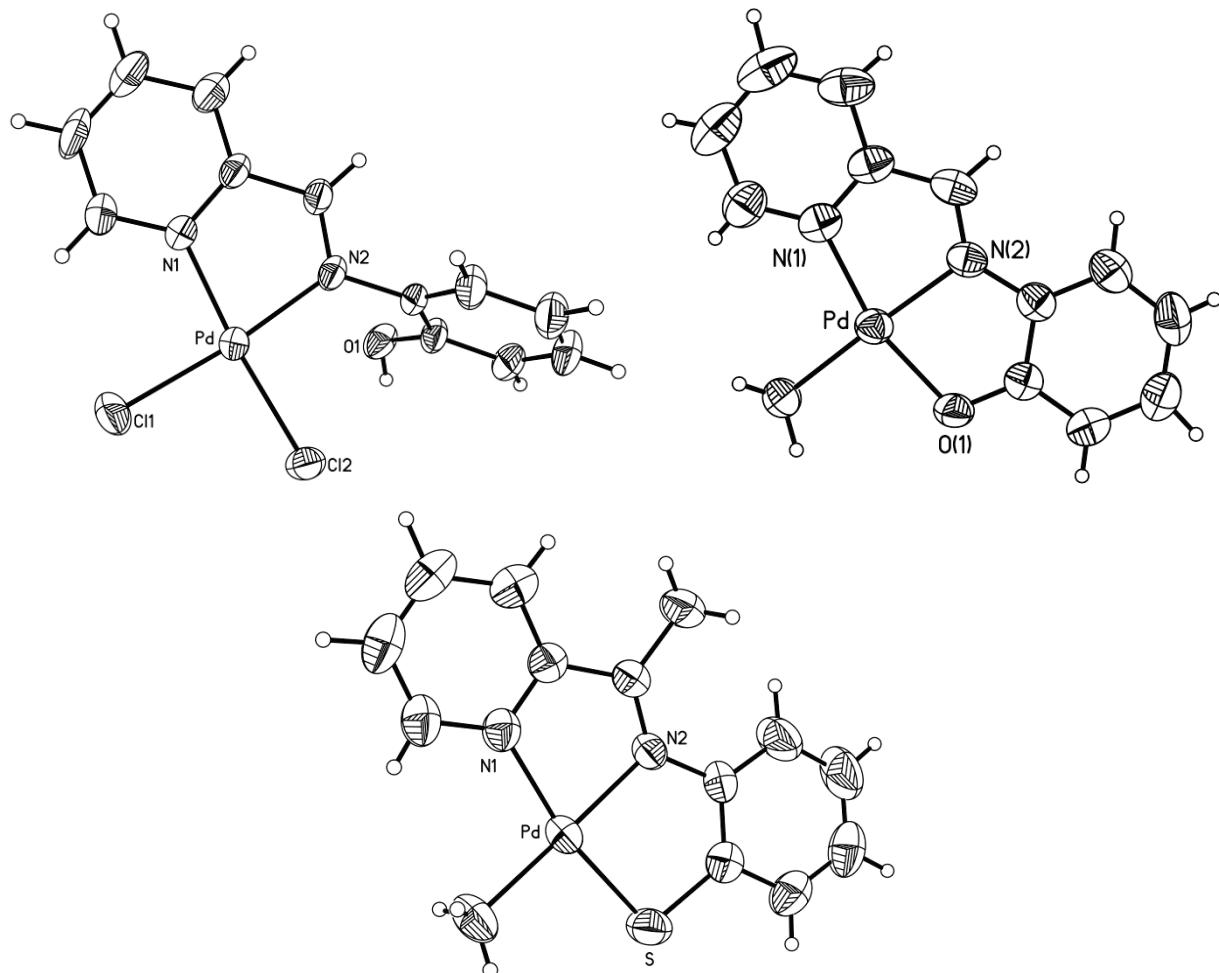


Figura 1.4. Estructura molecular de los complejos de Pd(II) bi- y tridentados derivados de 2-[piridilmetilen]amino]fenol y 2-(piridiletildienamino)tiofenol³⁰.

Otros ejemplos de complejos metálicos conteniendo a ligantes piridilímnicos en donde el sustituyente sobre el átomo de nitrógeno imínico es un grupo alquilo, han sido descritos^{12, 16}, estos complejos se reportaron como buenos catalizadores en reacciones de polimerización de etileno; figura 1.5.

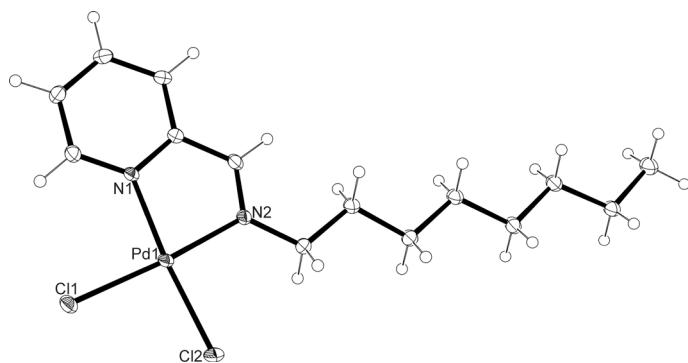


Figura 1.5. Estructura molecular de un catalizador de Pd(II) derivado de una piridilimina¹⁶.

Sin embargo, también se ha descrito que este tipo de complejos no solo catalizan a las reacciones de polimerización de etileno, sino que también actúan como catalizadores en reacciones de acoplamiento C–C⁹, figura 1.6.

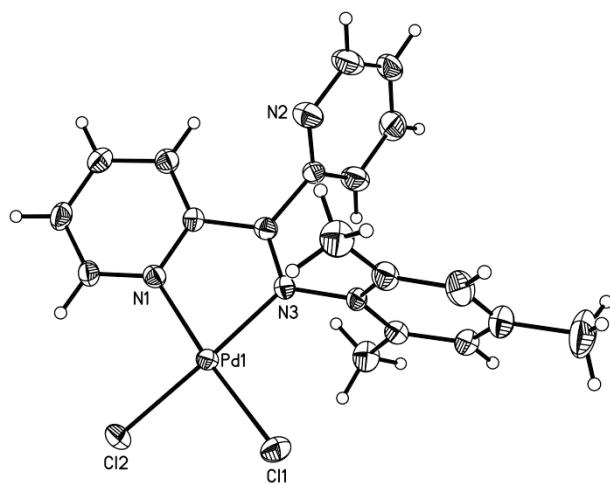


Figura 1.6. Estructura molecular de un catalizador de Pd(II) utilizado en reacciones de acoplamiento C–C, tipo Suzuki⁹.

1.2 Objetivos.

1.2.1 General.

Evaluar la capacidad coordinante de piridíliminas *N*-alquil- y *N*-aril sustituidas hacia metales del grupo diez, con la finalidad de explorar su comportamiento coordinante.

1.2.2 Específicos.

- Sintetizar complejos metálicos del grupo diez conteniendo a compuestos piridilimínicos *N*-alquil- y *N*-aril sustituídos.
- Determinar la estructura de los complejos obtenidos en solución y en estado sólido por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, Raman, análisis elemental y difracción de rayos X de monocrystal.

1.3 Resultados y discusión.

Aunque las piridiliminas *N*-sustituidas **1–3** han sido descritas previamente^{31, 32} (figura 1.7), sus datos en solución de DMSO-d6 por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C{¹H} y en estado sólido por espectroscopía infrarroja (IR), no han sido reportados, por lo que su asignación se reporta en esta tesis para su estudio comparativo con los complejos de Pd(II) y Pt(II) sintetizados; así como los datos en estado sólido por IR para los derivados de Ni(II), Pd(II) y Pt(II).

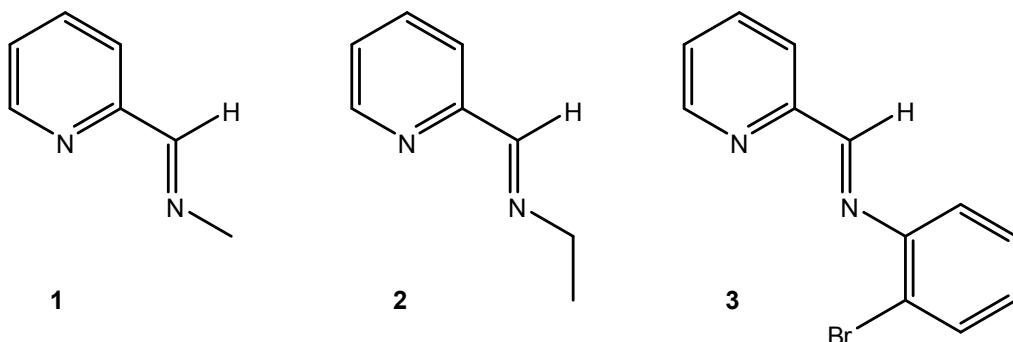
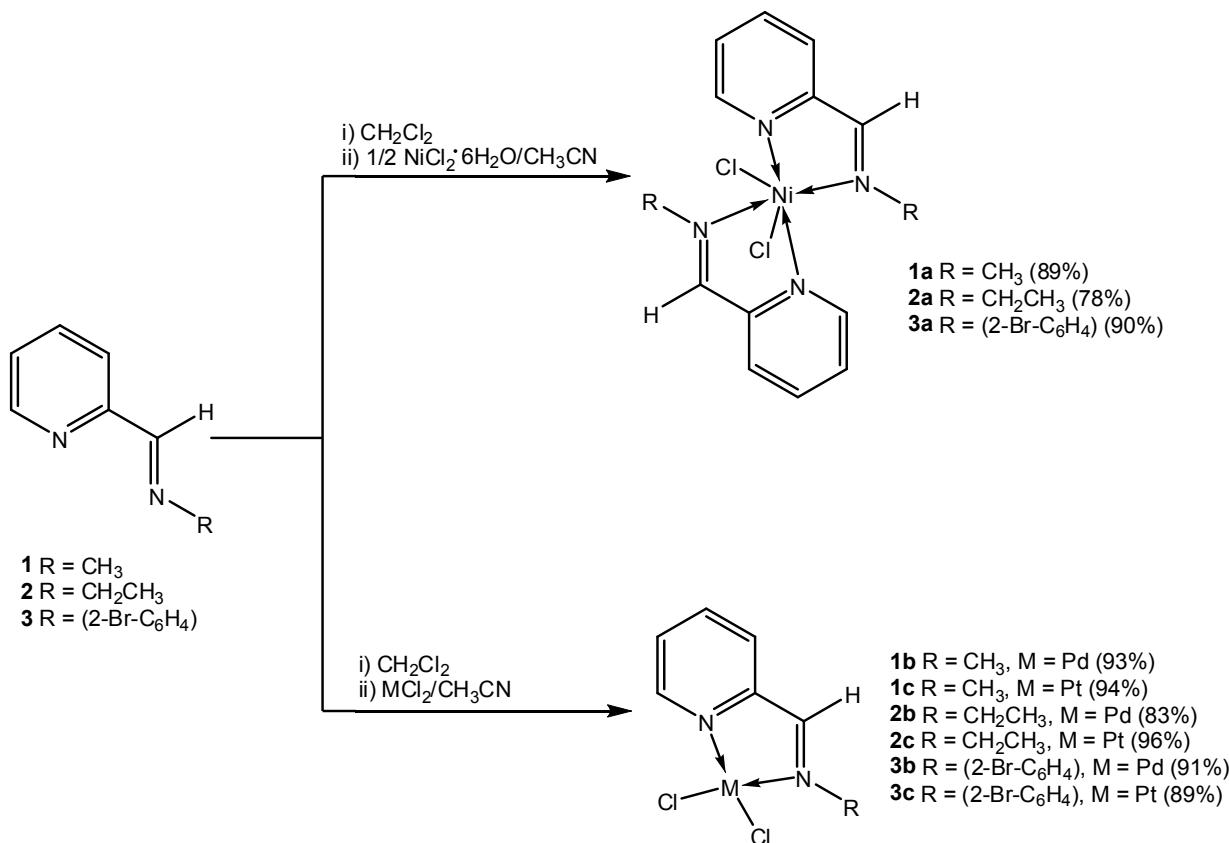


Figura 1.7. Estructura de los compuestos **1–3**.

1.3.1 Síntesis de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) derivados de **1–3**.

Los compuestos **1–3** se hicieron reaccionar con los cloruros de los iones metálicos del grupo diez, bajo las condiciones de reacción mostradas en el esquema 1.1. Sus derivados de Ni(II) (**1a–3a**), Pd(II) (**1b–3b**), Pt(II) (**1c–3c**) fueron obtenidos como sólidos verdes, anaranjados y rojos, respectivamente. Posteriormente, los compuestos de Ni(II) **1a** y **2a** se obtuvieron como cristales verdes, mientras que los de Pd(II) **1b–3b** se obtuvieron como cristales anaranjados; ambos tipos de complejos se cristalizaron de mezclas saturadas de acetonitrilo–cloroformo (4:1). Así mismo, los compuestos de Pt(II) **2c** y **3c** se obtuvieron como cristales rojos por evaporación lenta de soluciones saturadas de DMSO.



Esquema 1.1. Síntesis de complejos del grupo 10 derivados de **1**, **2** y **3**.

Los complejos (**1a–3a**) fueron solubles en metanol, acetonitrilo, DMSO, DMF y agua, mientras que los complejos (**1b–3b**) y (**1c–3c**) fueron solubles en acetonitrilo, DMSO y DMF; cabe hacer mención que los complejos (**1b–3b**) y (**1c–3c**) fueron parcialmente solubles en metanol y agua, sin embargo, estos complejos presentaron descomposición en estos disolventes. La estructura en estado sólido de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) fue determinada por espectroscopía vibracional (IR y Raman) y por difracción de rayos X de monocrystal para **1a–2a**, **1b–3b**, **2c** y **3c**, así como por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos de Pd(II) y Pt(II). La composición química de estos compuestos fue determinada además, por análisis elemental.

1.3.2 Espectroscopía vibracional.

1.3.2.1 Espectroscopía infrarroja de los compuestos **1–3**, **1a–3a**, **1b–3b** y **1c–3c**.

Los complejos sintetizados fueron caracterizados por infrarrojo, en la tabla 1.1 se muestran las frecuencias de vibración de tensión (ν) de los grupos $C=N_{\text{imina}}$ y $C=N_{\text{piridina}}$ para los compuestos libres **1–3** y los complejos **1a–3a**, **1b–3b** y **1c–3c**.

Tabla 1.1. Frecuencias vibracionales ν (cm^{-1}) para los compuestos **1–3** y sus complejos metálicos.

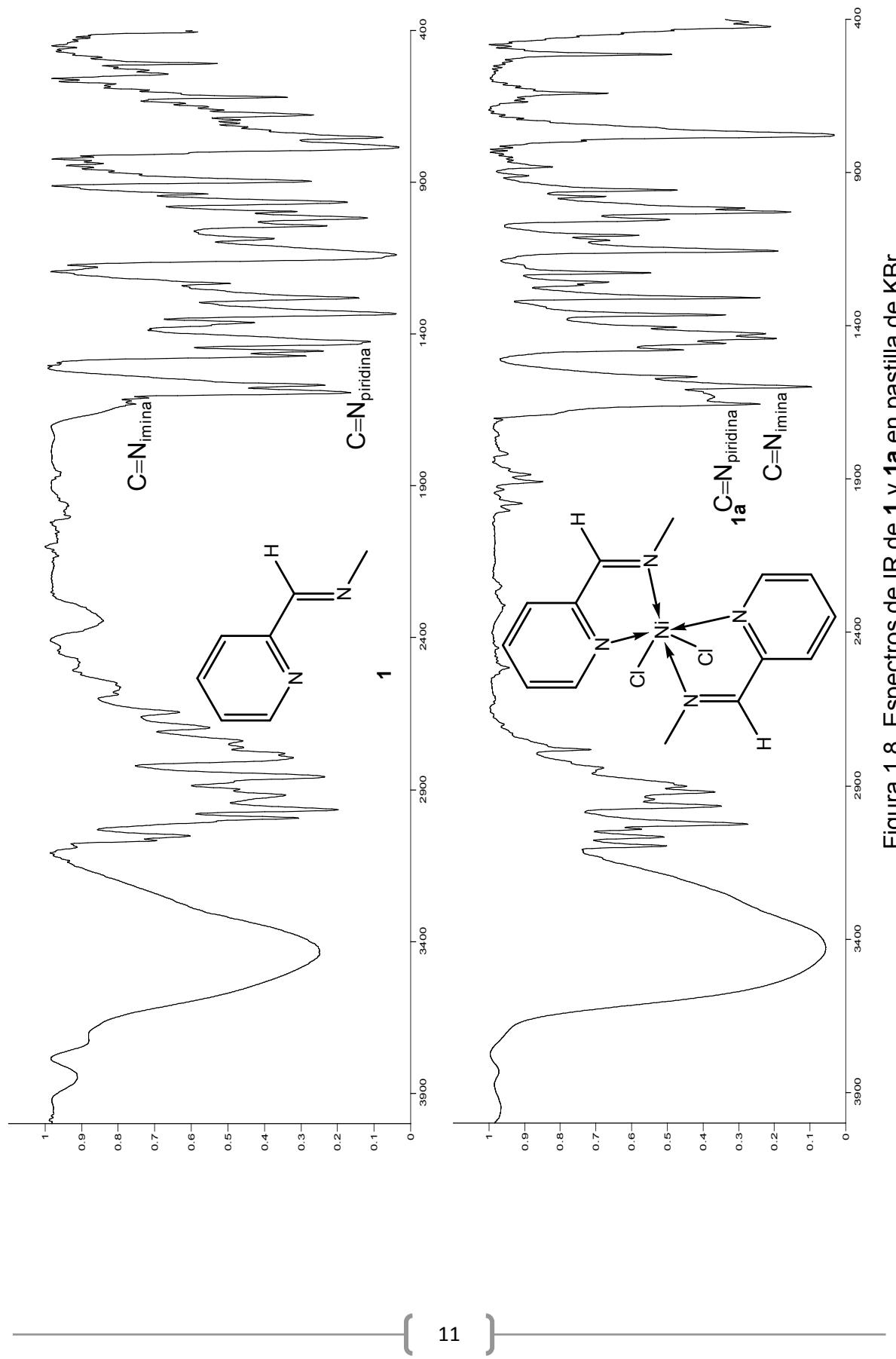
Compuesto	$C=N_{\text{imina}}$	$C=N_{\text{piridina}}$
1	1634 ^[a]	1634 ^[a]
1a	1655	1632
1b	1627 ^[a]	1627 ^[a]
1c	1623 ^[a]	1623 ^[a]
2	1650 ^[a]	1650 ^[a,b]
2a	1644 ^[a]	1644 ^[a]
2b	1624 ^[a]	1624 ^[a]
2c	1635 ^[a]	1635 ^[a]
3	1633 ^[a]	1633 ^[a,b]
3a	1625 ^[a]	1625 ^[a]
3b	1638	1617
3c	1644	1619

^[a] Las $\nu(C=N)$ del grupo imino y del anillo de piridina se observan como vibraciones promediadas. ^[b] Bandas intensas debido probablemente a un traslape de las $\nu(C=N)$ y $\nu(C=C)$.

La ν de los CH, CH_2 y CH_3 de los grupos aromáticos y alifáticos, así como las de los grupos C=N y C=C identificadas para los compuestos **1–3** mostradas en la tabla 1.1, sugieren la formación de estos ligantes. En estos compuestos la ν del grupo $\text{CH}_{\text{aromático}}$ se muestra en el intervalo de 3059 a 3008 cm^{-1} ; mientras que las ν de los grupos CH_3 se observaron en 2972 y 2860 cm^{-1} para **1** y **2**, respectivamente. La ν del grupo CH_2 en **2** fue mostrada en 2858 cm^{-1} . Con respecto a la ν de los grupos C=N de imina y piridina en **1**, se propone que estas vibraciones se observan traslapadas entre sí, debido a que la banda se observa como una señal ancha de intensidad intermedia. Para **2** y **3** las ν de los grupos C=N de imina y piridina además de observarse traslapadas entre sí, se propone que se suman con una banda de ν del

grupo C=C de los anillos aromáticos, debido a que se muestra como un banda de intensidad fuerte. Las ν de los grupos C=C (1592, 1568, 1426 cm⁻¹ para **1**), (1650, 1587, 1468 cm⁻¹ para **2**) y (1633, 1591, 1495 cm⁻¹ para **3**) sugieren la conjugación de los anillos aromáticos en los compuestos libres.

La comparación de los espectros de IR de los complejos de Pd(II) y Pt(II) con respecto a **1–3**, muestra que las $\nu_{C=N(imina)}$ y $\nu_{C=N(piridina)}$ en **1b–1c** y **2b–2c** son las que se desplazan por lo general hacia frecuencias menores. Este efecto se ha atribuido en compuestos similares de Pd(II) y Pt(II), al aumento de la polarización de los enlaces N_{piridina}–Pd y N_{imina}–Pd que disminuye el orden de los enlaces C=N.³³ Es interesante mencionar que en **1a**, la $\nu_{C=N(piridina)}$ se observa desplazada hacia frecuencias menores, mientras que la $\nu_{C=N(imina)}$ se desplaza hacia frecuencias mayores con respecto a **1**. Se propone que el desplazamiento de las $\nu_{C=N(imina)}$ hacia frecuencias mayores puede ser originado por una mayor conjugación de este enlace hacia los fragmentos –C₅H₄N y –C₆H₄Br, que a su vez fortalece el carácter de enlace doble del grupo C=N de imina, mientras que el corrimiento hacia frecuencias menores de las $\nu_{C=N(piridina)}$ se atribuye a la coordinación metálica. Por fines ilustrativos, en la figura 1.8 se muestran los espectros de IR de **1** y del complejo **1a**.

Figura 1.8. Espectros de IR de **1** y **1a** en pastilla de KBr.

1.3.2.2 Espectroscopía Raman de los compuestos **1b–3b** y **1c–3c**.

Los complejos de Pd(II) y Pt(II) también fueron caracterizados por espectroscopía vibracional Raman, en la tabla 1.2 se muestran las vibraciones de tensión M–N y M–Cl.

Tabla 1.2. Frecuencias vibracionales (ν en cm^{-1}) en Raman para **1a–3a** y **1b–3b**.

Compuesto	$\text{M}-\text{N}_{\text{imina}}$	$\text{M}-\text{N}_{\text{piridina}}$	$\text{M}-\text{Cl}$
1b	510	261	287
1c	439	228	310
2b	504	217	287
2c	[a]	234	297
3b	462	234	338
3c	475	245	346

[a] no observada.

En los espectros de Raman para los complejos de Pd(II) (**1b–3b**) y de Pt(II) (**1c–3c**), se observó una banda débil y ancha característica para la $\nu(\text{M}-\text{N}_{\text{imina}})$ en el intervalo de 510 a 439 cm^{-1} , que se asignó por comparación con complejos análogos³⁴. En estos complejos también se asignó a la $\nu(\text{M}-\text{N}_{\text{piridina}})$ a las bandas desplazadas hacia frecuencias menores que se observaron como señales anchas y que se encontraron en el intervalo de 261 a 217 cm^{-1} ³⁵. Las vibraciones de $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ se observan como señales finas de mayor intensidad.³⁴

1.3.3 Análisis elemental de los compuestos **1a–3a**, **1b–3b** y **1c–3c**.

En la tabla 1.3 se muestran los porcentajes calculados y encontrados de los elementos presentes en los complejos metálicos sintetizados. El análisis elemental encontrado para los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) sugiere la obtención de compuestos cuya composición química concuerda con las estructuras propuestas en el esquema 1.1.

Tabla 1.3. Análisis elemental para **1a–3a**, **1b–3b** y **1c–3c**.

Compuesto	%C		%H		%N	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
1a ($C_{14}H_{16}Cl_2N_4Ni$)	45.5	45.4	4.4	4.2	15.2	14.7
2a ($C_{16}H_{20}Cl_2N_4Ni$)	48.3	48.5	5.1	5.0	14.1	13.9
3a ($C_{24}H_{18}Br_2Cl_2N_4Ni \cdot CHCl_3$)	38.9	38.6	2.5	2.9	7.3	7.5
1b ($C_7H_8Cl_2N_2Pd$)	28.3	27.9	2.7	2.6	9.4	9.0
2b ($C_8H_{10}Cl_2N_2Pd$)	30.8	31.3	3.2	3.2	9.0	8.8
3b ($C_{12}H_9BrCl_2N_2Pd$)	32.9	32.9	2.1	2.0	6.4	6.1
1c ($C_7H_8Cl_2N_2Pt$)	21.8	22.1	2.1	2.1	7.2	7.3
2c ($C_8H_{10}Cl_2N_2Pt$)	24.0	24.5	2.5	2.9	7.0	6.8
3c ($C_{12}H_9BrCl_2N_2Pt$)	27.3	27.3	1.7	2.1	5.3	4.6

1.3.4 Resonancia Magnética Multinuclear de **1–3**, **1b–3b** y **1c–3c**.

En las tablas 1.4 y 1.5 se reportan los datos de 1H y de $^{13}C\{^1H\}$ en solución de DMSO-d6 para los compuestos libres (**1–3**), los derivados de Pd(II) (**1b–3b**) y los complejos de Pt(II) (**1c–3c**). La asignación inequívoca en 1H para **1–3**, y para los complejos **1b**, **3b**, **1c** y **2c** se hizo con experimentos bidimensionales homo y heteronucleares 1H - 1H (COSY) y 1H - $^{13}C\{^1H\}$ (HSQC), mientras que para los complejos **2b** y **3c** la asignación se realizó por comparación con **2c** y **3b**, respectivamente.

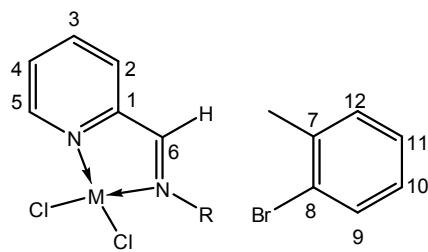
1.3.4.1 RMN de 1H para los compuestos **1–3**, **1b–3b** y **1c–3c**.

En los espectros de RMN de 1H para los compuestos **1–3** los protones piridínicos se observaron como un patrón ABCD. En estos compuestos la señal desplazada hacia frecuencias mayores fue asignada para el átomo de hidrógeno que se encuentra adyacente al átomo de nitrógeno del anillo de piridina y fue etiquetado como H5, su desplazamiento (de 8.72 a 8.60 ppm) químico es atribuido a la desprotección que ejerce el átomo de nitrógeno. El protón imínico presente en los compuestos **1–3** se observó en el intervalo de 8.50 a 8.33 ppm como una señal cuádruple por acoplamiento con el grupo CH_3 en **1**, como una señal triple por acoplamiento con el grupo CH_2 en **2** y como un singulete en **3**; su desplazamiento químico a frecuencias altas es debido a que este hidrógeno se encuentra dentro del cono de desprotección del enlace doble C=N del fragmento imina³⁶. Los protones H2 fueron observados como una señal doble de dobles para **1** en 7.92 ppm, en 7.93 ppm para **2** y en 8.20

ppm para **3**; la desprotección de H₂ indican una conformación plana en la cual estos hidrógenos se encuentran dentro del cono de desprotección del enlace doble C=N del grupo imina³⁶. Los protones H₃ y H₄ fueron observados como señales doble de doble de dobles en intervalos de desplazamiento de 7.94 a 7.82 ppm para H₃ y de 7.51 a 7.41 ppm para H₄, sus desplazamientos químicos y constantes de acoplamientos se muestran en las tablas 1.4 y 1.5.

En los espectros de ¹H de los complejos **1b–2b** y **1c–2c** se observó un sistema ABCD para los hidrógenos piridínicos, mientras que en los espectros de los complejos **3b** y **3c** se observaron 8 señales en la región para hidrógenos aromáticos; todos los hidrógenos pertenecientes al anillo de piridina y al hidrógeno de imina (H₂–H₆) mostraron un desplazamiento hacia frecuencias mayores con respecto a **1–3**; se propone que su comportamiento espectroscópico puede ser debido al aumento de la polarización de los enlaces N_{piridina}–M y N_{imina}–M que desprotege a estos hidrógenos. Los hidrógenos H₃ y H₄ mostraron una variación de desplazamiento químico ($\Delta\delta$) en el intervalo de 0.39 a 0.55 ppm, mientras que los hidrógenos etiquetados como H₅ y H₆ para los complejos de Pd(II) **1b–3b** mostraron valores de $\Delta\delta$ en el intervalo de 0.26 a 0.36 ppm. La mayor desprotección de los H₃ y H₄ puede ser atribuida a la deslocalización electrónica presente en el anillo piridínico. En los complejos de Pt(II) **1c–3c** se encontraron $\Delta\delta$ de 0.74 a 1.00 ppm respecto a las iminas libres **1–3**. La comparación de los $\Delta\delta$ muestra que los complejos de Pt(II) presentan una mayor desprotección de los protones aromáticos con respecto a los complejos de Pd(II). Lo anterior se atribuye a una mayor polarización de los enlaces N_{piridina}–Pt y N_{imina}–Pt con respecto a los enlaces N_{piridina}–Pd y N_{imina}–Pd.

En la figura 1.9 se muestra la numeración utilizada para **1–3**; **1b–3b** y **1c–3c**, mientras que la comparación de los espectros de ¹H de **2**, **2b** y **2c** se muestra en la figura 1.10.



- 1b** R = CH₃, M = Pd
1c R = CH₃, M = Pt
2b R = CH₂CH₃, M = Pd
2c R = CH₂CH₃, M = Pt
3b R = (2-Br-C₆H₄), M = Pd
3c R = (2-Br-C₆H₄), M = Pt

Figura 1.9. Numeración utilizada para los compuestos 1–3, 1b–3b y 1c–3c.

Tabla 1.4. Datos de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} (δ) en ppm y J_{H-H} en Hz para 1–3, 1b–3b y 1c–3c en DMSO-*d*₆ a 25°C.

Compuesto	δ de ¹ H	δ de ¹³ C{ ¹ H}
1	8.63 (dd, 1H, H ₅ , ³ J = 4.88, ⁴ J = 1.46 Hz) 8.35 (q, 1H, H ₆ , ⁴ J = 1.46 Hz) 7.92 (dd, 1H, H ₂ , ³ J = 7.81, ⁴ J = 1.46 Hz) 7.87 (ddd, 1H, H ₃ , ³ J = 7.81, ³ J = 7.81, ⁴ J = 1.46 Hz) 7.46 (ddd, 1H, H ₄ , ³ J = 7.81, ³ J = 4.88, ⁴ J = 1.46 Hz) 3.49 (d, 3H, CH ₃ , ⁴ J = 1.46 Hz)	163.2 (C6) 154.1 (C1) 149.4 (C5) 136.9 (C3) 125.1 (C4) 120.2 (C2) 47.5 (CH ₃)
1b	8.92 (dd, 1H, H ₅ , ³ J = 5.37, ⁴ J = 1.47 Hz.) 8.61 (q, 1H, H ₆ , ⁴ J = 1.47 Hz) 8.33 (ddd, 1H, H ₃ , ³ J = 7.82, ³ J = 7.82, ⁴ J = 1.47 Hz) 8.08 (dd, 1H, H ₂ , ³ J = 7.82, ⁴ J = 1.47 Hz) 7.85 (ddd, 1H, H ₄ , ³ J = 7.82, ³ J = 5.37, ⁴ J = 1.47 Hz) 3.50 (d, 3H, CH ₃ , ⁴ J = 1.47 Hz)	172.0 (C6) 155.8 (C1) 150.0 (C5) 141.4 (C3) 128.5 (C4) 128.0 (C2) 48.0 (CH ₃)
1c	9.37 (dd, 1H, H ₅ , ³ J = 5.37, ⁴ J = 1.00, ³ J _{H5,Pt} =16.0 Hz) 9.16 (q, 1H, H ₆ , ⁴ J = 1.46, ³ J _{H6,Pt} = 48.6 Hz) 8.37 (ddd, 1H, H ₃ , ³ J = 7.81, ³ J = 7.81, ⁴ J = 1.00 Hz) 8.11 (d, 1H, H ₂ , ³ J = 7.81 Hz) 7.89 (ddd, 1H, H ₄ , ³ J = 7.81, ³ J = 5.37, ⁴ J = 1.46 Hz) 3.78 (d, 3H, CH ₃ , ⁴ J = 1.46, ³ J _{CH3,Pt} = 14.16 Hz)	171.5 (C6) 156.9 (C1) 148.9 (C5) 140.7 (C3) 129.0 (C4) 128.1 (C2) 48.1 (CH ₃)
2	8.60 (ddd, 1H, H ₅ , ³ J = 4.88, ⁴ J = 1.46, ⁵ J = 1.00 Hz) 8.33 (t, 1H, H ₆ , ⁴ J = 1.46 Hz) 7.93 (dd, 1H, H ₂ , ³ J = 7.81, ⁴ J = 1.00 Hz) 7.82 (ddd, 1H, H ₃ , ³ J = 7.81, ³ J = 7.81, ⁴ J = 1.46 Hz) 7.41 (ddd, 1H, H ₄ , ³ J = 7.81, ³ J = 4.88, ⁴ J = 1.00 Hz) 3.61 (qd, 2H, CH ₂ , ⁴ J = 7.32, ⁴ J = 1.46 Hz) 1.19 (t, 3H, CH ₃ , ³ J = 7.32 Hz)	161.4 (C6) 154.3 (C1) 149.3 (C5) 136.7 (C3) 124.9 (C4) 120.3 (C2) 54.7 (CH ₂) 16.0 (CH ₃)
2b	8.95 (dd, 1H, H ₅ , ³ J = 5.37, ⁴ J = 1.46 Hz) 8.62 (t, 1H, H ₆ , ⁴ J = 1.46 Hz) 8.33 (ddd, 1H, H ₃ , ³ J = 7.81, ³ J = 7.81, ⁴ J = 1.46 Hz) 8.08 (dd, 1H, H ₂ , ³ J = 7.81, ⁴ J = 1.46 Hz) 7.86 (ddd, 1H, H ₄ , ³ J = 7.81, ³ J = 5.37, ⁵ J = 1.46 Hz) 3.76 (qd, 2H, CH ₂ , ³ J = 7.32, ⁴ J = 1.46 Hz) 1.32 (t, 3H, CH ₃ , ³ J = 7.32 Hz)	171.0 (C6) 156.1 (C1) 150.1 (C5) 141.4 (C3) 128.5 (C4) 128.2 (C2) 54.0 (CH ₂) 16.0 (CH ₃)

2c	9.36 (dd, 1H, H5, $^3J= 5.86$, $^4J= 1.46$, $^3J_{H_5, \text{Pt}}= 20.0$ Hz) 9.19 (t, 1H, H6, $^4J= 1.00$, $^3J_{H_6, \text{Pt}}= 48.6$ Hz) 8.37 (ddd, 1H, H3, $^3J= 7.81$, $^3J= 7.81$, $^4J= 1.46$ Hz) 8.11 (dd, 1H, H2, $^3J= 7.81$, $^4J= 1.46$ Hz) 7.90 (ddd, 1H, H4, $^3J= 7.81$, $^3J= 5.86$, $^4J= 1.46$ Hz) 4.05 (qd, 2H, CH ₂ , $^3J= 7.32$, $^4J= 1.00$ Hz) 1.37 (t, 3H, CH ₃ , $^3J= 7.32$ Hz)	170.6 (C6) 157.1 (C1) 148.9 (C5) 140.7 (C3) 129.0 (C4) 128.3 (C2) 54.2 (CH ₂) 16.3 (CH ₃)
3	8.72 (dd, 1H, H5, $^3J= 4.80$, $^4J= 1.70$ Hz) 8.50 (s, 1H, H6) 8.20 (dd, 1H, H2, $^3J= 7.81$, $^4J= 1.20$ Hz) 7.94 (ddd, 1H, H3, $^3J= 7.81$, $^3J= 7.81$, $^4J_{H_3, 5}= 1.70$ Hz) 7.68 (dd, 1H, H12, $^3J= 8.00$, $^4J= 1.20$ Hz) 7.51 (ddd, 1H, H4, $^3J= 7.81$, $^3J= 4.80$, $^4J= 1.20$ Hz) 7.40 (ddd, 1H, H10, $^3J= 8.00$, $^3J= 8.00$, $^4J= 1.20$ Hz) 7.26 (dd, 1H, H9, $^3J= 8.00$, $^4J= 1.35$ Hz) 7.17 (ddd, 1H, H11, $^3J= 8.00$, $^3J= 8.00$, $^4J= 1.35$ Hz)	162.4 (C6) 153.6 (C1) 149.7 (C5) 149.1 (C7) 137.1 (C3) 132.7 (C12) 128.9 (C10) 127.7 (C11) 125.9 (C4) 121.5 (C2) 120.0 (C9) 118.0 (C8)
3b	9.06 (dd, 1H, H5, $^3J= 5.87$, $^4J= 1.47$ Hz) 8.86 (s, 1H, H6) 8.43 (ddd, 1H, H3, $^3J= 7.82$, $^3J= 7.82$, $^4J= 1.47$ Hz) 8.24 (dd, 1H, H2, $^3J= 7.82$, $^4J= 1.47$ Hz) 8.00 (ddd, 1H, H4, $^3J= 7.82$, $^3J= 5.87$, $^4J= 1.47$ Hz) 7.72 (ddd, 1H, H12, $^3J= 7.32$, $^4J= 1.96$, $^5J= 1.00$ Hz) 7.50 (ddd, 1H, H10, $^3J= 7.32$, $^3J= 7.32$, $^4J= 1.96$ Hz) 7.46 (ddd, 1H, H11, $^3J= 7.32$, $^3J= 7.32$, $^4J= 1.96$ Hz) 7.34 (ddd, 1H, H9, $^3J= 7.32$, $^4J= 1.96$, $^5J= 1.00$ Hz)	174.5 (C6) 155.1 (C1) 150.5 (C5) 146.0 (C7) 141.6 (C3) 132.4 (12) 130.1 (2) 129.9 (9) 129.7 (4) 128.1 (10) 124.9 (11) 117.1 (C8)
3c	9.50 (s, 1H, H6, $^3J_{H_6, \text{Pt}}= 94.0$ Hz) 9.48 (dd, 1H, H5, $^3J= 5.80$, $^4J= 1.41$, $^3J_{H_5, \text{Pt}}= 50.0$ Hz) 8.48 (ddd, 1H, H3, $^3J= 7.77$, $^3J= 7.77$, $^4J= 1.41$ Hz) 8.28 (dd, 1H, H2, $^3J= 7.77$, $^4J= 1.57$ Hz) 8.05 (ddd, 1H, H4, $^3J= 7.77$, $^3J= 5.80$, $^4J= 1.57$ Hz) 7.76 (dd, 1H, H12, $^3J= 8.04$, $^4J= 1.17$ Hz) 7.53 (ddd, 1H, H10, $^3J= 8.00$, $^3J= 8.00$, $^4J= 1.17$ Hz) 7.46 (ddd, 1H, H11, $^3J= 8.04$, $^3J= 8.00$, $^4J= 2.00$ Hz) 7.36 (dd, 1H, H9, $^3J= 8.04$, $^4J= 2.00$ Hz)	174.2 (C6) 156.4 (C1) 149.4 (C5) 145.8 (C7) 140.9 (C3) 132.4 (C12) 130.4 (C9) 130.0 (C4) 128.3 (C2) 128.0 (C10) 125.8 (C11) 117.3 (C8)

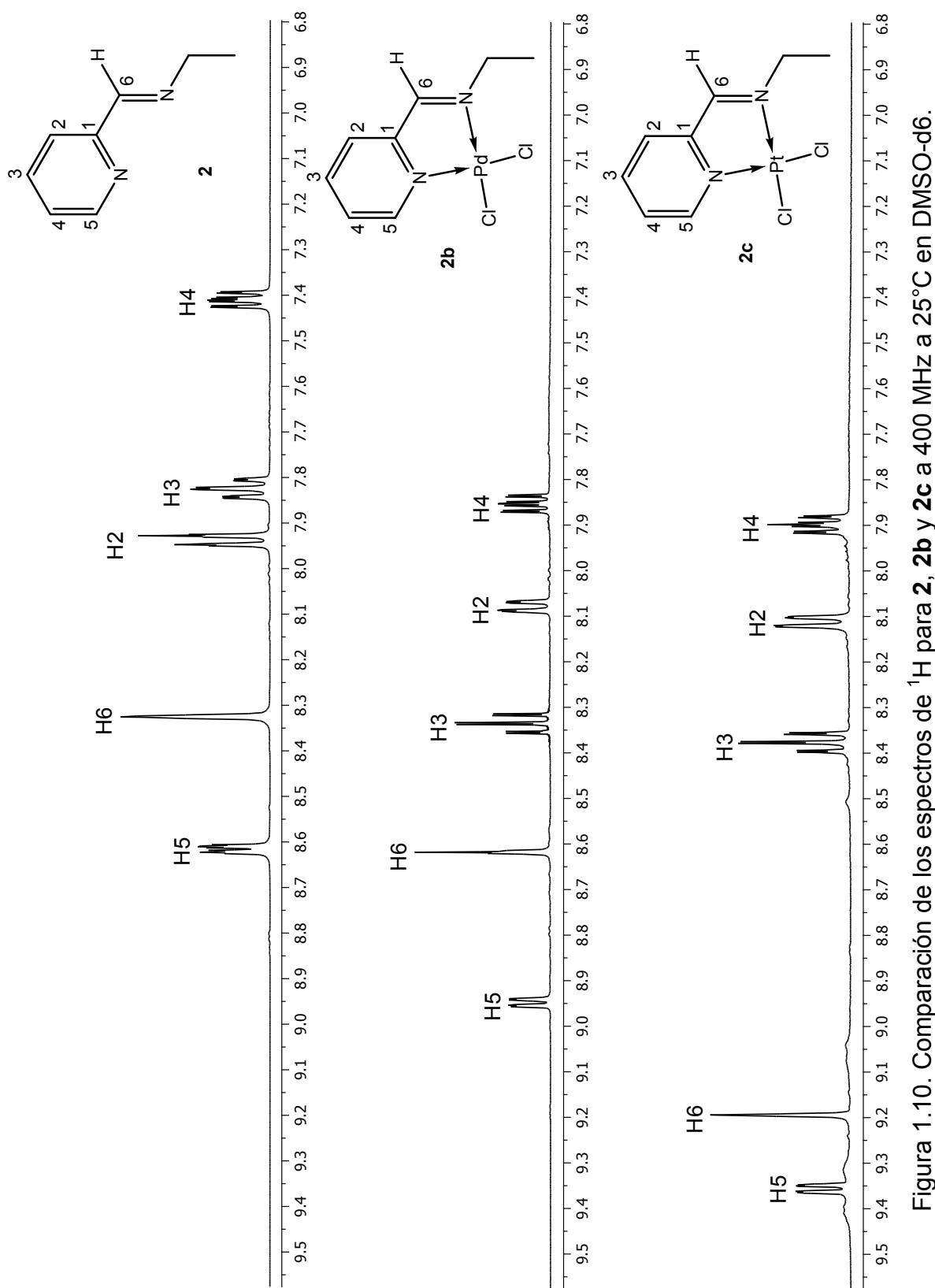


Figura 1.10. Comparación de los espectros de ^1H para **2**, **2b** y **2c** a 400 MHz a 25°C en DMSO-d₆.

En las señales para H5, H6 y para el grupo CH₃ del complejo **1c** se observaron satélites con el núcleo de ¹⁹⁵Pt, cuyos valores de constantes de acoplamiento a tres enlaces (³J) fueron de 16.0, 48.6 y 14.16 Hz respectivamente, mientras que en el complejo **2c** para H5 y H6 fueron de 20.0 y 48.6 Hz respectivamente; el complejo **3c** mostró valores de ³J= 94.0 y 50.0 Hz; estos valores son similares a los descritos en la literatura^{1, 37, 38, 39, 40} y apoyan la propuesta de que los compuestos **1–3** mantienen la coordinación con el ión Pt(II) en el tiempo de escala de la resonancia.

1.3.4.2 RMN de ¹³C{¹H} de **1–3**, **1b–3b** y **1c–3c**.

En los compuestos **1** y **2** la asignación de los átomos de carbono se hizo con experimentos ¹H–¹³C (HSQC), mientras que la de **3** se hizo por comparación con **1** y **2**. En los compuestos **1–3** la señal desplazada hacia frecuencias mayores se asignó al átomo de carbono C6. En estos compuestos los átomos de carbonos de los anillos de piridina se encuentran en el intervalo de 154.3 ppm a 120.2 ppm. Para el compuesto **3** se observan adicionalmente seis señales para el anillo aromático del grupo *N*-arilo.

En los espectros de ¹³C{¹H} de los complejos **1b–2b** y **1c–2c** se observaron seis señales en el intervalo de 172.0 a 128.0 ppm. En los complejos **3b** y **3c** se observaron adicionalmente las señales correspondientes a los átomos de carbono del grupo *N*-arilo. Las señales de los carbonos imínicos (C6) fueron las más desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto a **1–3**, en donde el valor del $\Delta\delta$ se encontró en el intervalo de 12.1 a 8.3 ppm; esto es atribuido a la formación del anillo quelato de cinco miembros, cabe mencionar que el $\Delta\delta$ determinado para el C6 en los complejos **1b–3b** y **1c–3c** se encontró dentro del intervalo para el carbono de tipo imina en complejos de Pd(II) y Pt(II) isoestructurales^{1, 4, 37, 41}; en la figura 1.11 se muestran los espectros de ¹³C{¹H} para **2**, **2b** y **2c**.

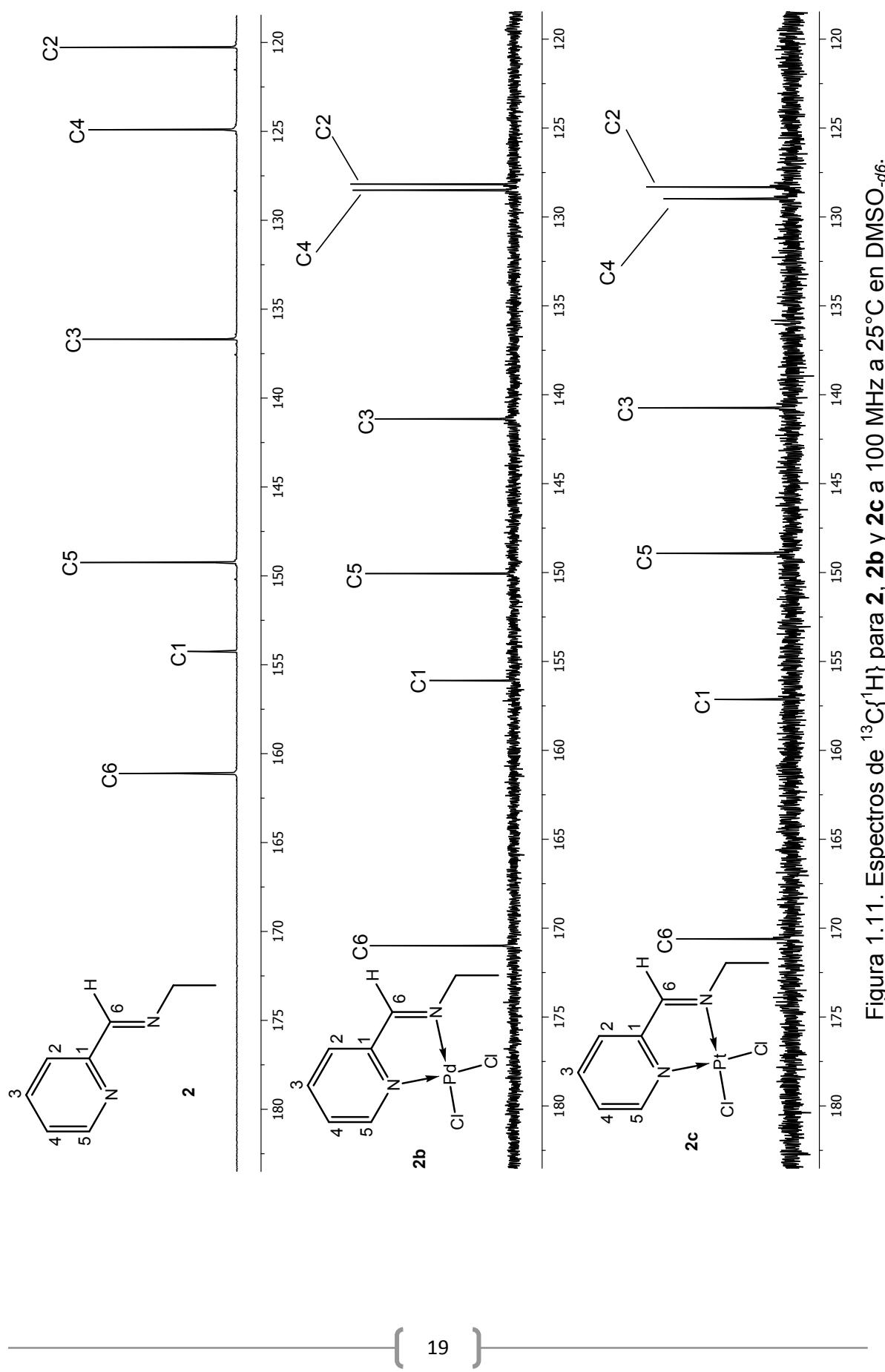


Figura 1.11. Espectros de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ para **2**, **2b** y **2c** a 100 MHz a 25°C en DMSO-d_6 .

1.3.5 Difracción de rayos X de monocrystal de los complejos **1a**, **2a**, **1b–3b**, **2c** y **3c**.

Los datos de solución y cristalográficos de los complejos de Ni(II) (**1a** y **2a**), de Pd(II) (**1b–3b**) y de los complejos de Pt(II) (**2c** y **3c**) se muestran en las tablas 1.12 y 1.13.

1.3.5.1 Estructura molecular de **1a** y **2a**.

El complejo **1a** cristalizó en un sistema ortorrómbico en un grupo espacial C₂₂₂₁ centrosimétrico, mientras que **2a** cristalizó en un sistema ortorrómbico en un grupo espacial P₂₁2₁2₁. En ambos complejos, la geometría local en torno al ion Ni(II) fue octaédrica distorsionada en donde los átomos de cloro se encuentran en posición *cis*. Las distancias de enlace Ni(1)–Cl(1) y Ni(1)–Cl(1a) fueron de 2.4144(5) Å para **1a**, mientras que para **2a** las distancias Ni(1)–Cl(1) y Ni(1)–Cl(2) fueron de 2.4269(11) y 2.4162(11) Å, cabe hacer mención que estas distancias son significativamente diferentes entre sí. En estos complejos los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos ocuparon las posiciones *trans* con distancias de enlace para **1a** Ni(1)–N(1) y Ni(1)–N(1a) de 2.0936(14) Å y para **2a** [Ni(1)–N(1) de 2.105(3) Å y Ni(1)–N(3) de 2.109(3) Å], las cuales son estadísticamente diferentes. En **1a** y **2a** los átomos de nitrógeno imídicos adoptaron las posiciones *cis*, para **1a** las distancias de enlace [Ni(1)N(2) y Ni(1)–N(2a)] fueron de 2.0867(15) Å y para **2a** las distancias [Ni(1)–N(2) y Ni(1)–N(4)] fueron de 2.086(3) Å, y 2.108(3) Å; estas distancias se encuentran en el intervalo de *cis*–dclorocomplejos de Ni(II) conteniendo a ligantes análogos^{15, 29, 50, 42, 43}. En estos complejos, las distancias de enlace N_{imina}–Ni y N_{piridina}–Ni son acordes con las distancias de enlaces covalentes coordinados reportados en complejos metálicos similares^{15, 29, 41}, así mismo, la comparación de las distancias de enlace Cl–Ni con complejos análogos, confirma su naturaleza covalente^{15, 29, 41}.

La comparación de las distancias de enlace C–N presentes en **1a** y **2a** (tabla 1.5) muestra que las distancias del grupo imino son relativamente más cortas que las

del grupo piridínico y del fragmento R–C–N. Lo anterior es consistente con el mayor carácter de enlace doble de este enlace.

Tabla 1.5. Distancias de enlace C–N presentes en los complejos **1a** y **2a**.

Complejo	C=N _{imina}	C=N _{piridina}	R–C–N
1a	1.268(2)	1.352(2)	1.458(2)
2a	1.268(5)	1.350(5)	1.457(5)

Respecto al cálculo de los ángulos diedros en **1a** y **2a**, se tomaron en consideración tres planos; plano 1 (anillo de piridina), plano 2 (anillo quelato) y plano 3 (sustituyente en el átomo de nitrógeno imínico). La tabla 1.6 muestra que el complejo **2a** posee los ángulos diedros de mayor magnitud, esto se atribuye al efecto de volumen que origina el grupo etilo. Puede observarse que en el complejo **1a**, en donde el grupo metilo ocupa un menor volumen y se observa una mayor planaridad en el anillo quelato de cinco miembros, los ángulos diedros fueron de menor magnitud.

Tabla 1.6. Ángulos diedros observados en los complejos **1a** y **2a**.

	Ángulo diedro entre planos 1 y 2	Ángulo diedro entre planos 1 y 3	Ángulo diedro entre planos 2 y 3
1a	8.56(5)	10.09(7)	2.60(10)
2a	8.79(11)	70.49(25)	79.15(25)

En **1a** y **2a** los ángulos de mordida N(1)–Ni(1)–N(2) fueron de 78.47(6)° para **1a** y los ángulos N(2)–Ni(1)–N(1) y N(4)–Ni(1)–N(3) fueron de 78.18(14)° y 77.71(14)°, el análisis estadístico para estos ángulos de mordida mostró que no son significativamente diferentes. Para **1a** los ángulos de enlace N(1)–Ni(1)–N(1a) y N(2)–Ni(1)–Cl(1) fueron de 174.04(8)° y 170.26(4)° y los ángulos Cl(1)–Ni(1)–Cl(1a) y N(2)–Ni(1)–N(2a) fueron de 95.28(2)° y 91.43(8)° respectivamente; estos datos muestran una geometría octaédrica distorsionada. Para **2a** los ángulos N(1)–Ni(1)–N(3) y N(2)–Ni(1)–Cl(1) 176.48(13)° y de 169.73(10)° y los ángulos N(2)–Ni(1)–N(4) y Cl(1)–Ni(1)–Cl(2) fueron de 91.08(14)° y 94.58(4)°, figuras 1.12 y 1.13.

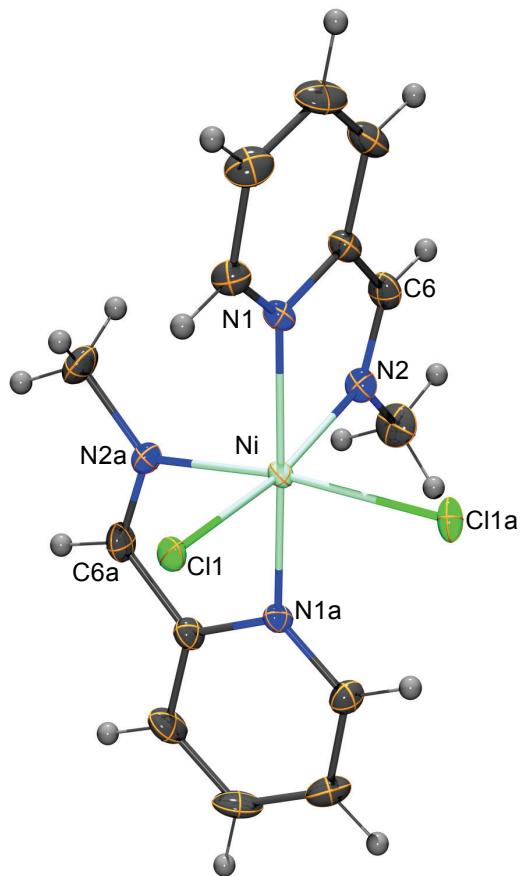


Figura 1.12. Estructura molecular de **1a** (ORTEP al 50% de probabilidad).

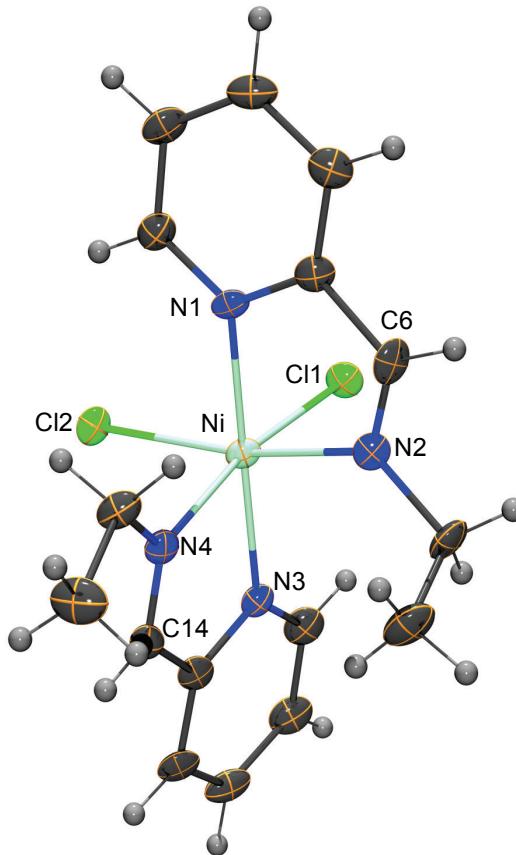


Figura 1.13. Estructura molecular de **2a** (ORTEP al 50% de probabilidad).

Los complejos **1a** y **2a** son estructuralmente diferentes debido a que **1a** muestra un grupo de simetría puntual C_2 , mientras que en **2a** el libre giro del grupo etilo evita esta simetría, por lo que en la celda unitaria se observa un mayor número de interacciones no covalentes (puentes de hidrógeno).

Las interacciones no covalentes tienen un papel importante en la química supramolecular, diseño de nuevos fármacos, ingeniería de cristales y en los procesos de reconocimiento molecular. Las interacciones por puentes de hidrógeno son las principales fuerzas en los fenómenos de reconocimiento y procesos de autoensamblaje; Un enlace de hidrógeno, $X-H \cdots Y$, es la interacción en donde un átomo de hidrógeno está unido covalentemente a (X) y es atraído por el átomo (Y); se ha descrito en la literatura que esta atracción aumenta con la

electronegatividad de los átomos (X) y (Y); es importante mencionar que los enlaces por puentes de hidrógeno son interacciones electrostáticas y que su proporción puede variar dependiendo de las electronegatividades de (X) y (Y). Cuando X y Y son átomos electronegativos se dice que se tiene un puente de hidrógeno clásico, mientras que si X no es un átomo electronegativo entonces se tiene un puente de hidrógeno no clásico.⁴⁴

En la celda unitaria de **1a** y **2a** se observaron interacciones por puentes de hidrógeno no clásicos del tipo C–H…Cl, para **1a** se determinó que las distancias interatómicas C(4)…Cl(1) de 3.545(2) Å y C(6)…Cl(1) con un valor de 3.493(2) Å; además de que en este complejo los ángulos de enlace para dichas interacciones entre los átomos de C(4)–(H4)…Cl(1) y C(6)–H(6)…Cl(1) fueron de 138.07(13) y 170.56(12)° respectivamente; mientras que en la celda unitaria de **2a** también se observaron puentes de hidrógeno no clásicos entre los átomos C(6)–H(6)…Cl(1), C(14)–H(14)…Cl(2), C(12)–H(12)…Cl(1) y C(12)–H(12)…Cl(2) cuyas distancias y ángulos de enlace interatómicos C…Cl fueron de 3.570(4), 3.479(4), 3.609(4) y 3.663(5) Å; aunque estas distancias interatómicas son mayores a la suma de los radios de van der Waals C–Cl (3.45 Å), pueden ser considerados como puentes de hidrógenos débiles. Los ángulos de enlace C–H…Cl se encontraron en el intervalo de 139.50(31) a 175.49(30)°. En la figura 1.14 se muestra el arreglo por puentes de hidrógeno de **1a**.

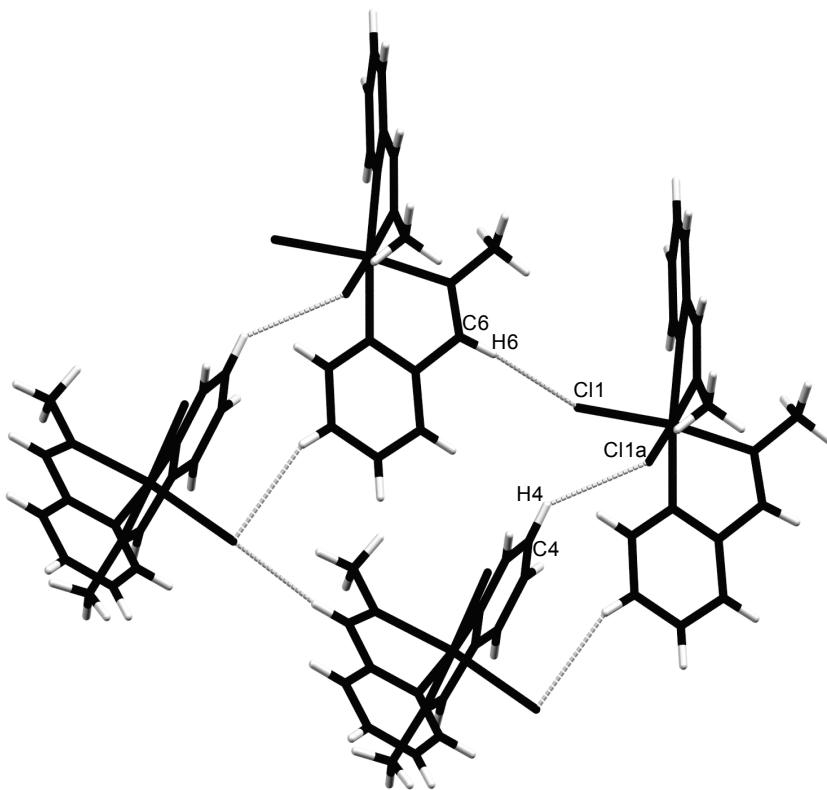


Figura 1.14. Interacciones por puentes de hidrógeno en **1a**.

1.3.5.2 Estructura molecular de los *cis*-diclorocomplejos de Pd(II) (**1b–3b**).

Los complejos de Pd(II) **1b**, **2b** y **3b** cristalizaron en el sistema monoclinico con grupos espaciales de $P2_1/n$, $P2_1/c$ y $P2_1/c$ respectivamente. El análisis de la estructura molecular de los complejos **1b–3b** confirmó el comportamiento *N,N*-bidentado de los compuestos libres **1–3** hacia Pd(II), con la formación de anillos quelato de cinco miembros, en donde la geometría local en el átomo de Pd(II) fue cuadrada ligeramente distorsionada. Los enlaces Pd(1)–N(1) (Pd–N_{piridina}) y Pd(1)–N(2) (Pd–N_{imina}) fueron de 2.027(3) y 2.014(3) Å para **1b**, para **2b** de 2.031(2) y 2.016(2) Å; mientras que para **3b** fueron de 2.028(2) y 2.031(2) Å; estadísticamente las distancias de enlace Pd–N_{piridina} y Pd–N_{imina} en los complejos **1b** y **3b** no son significativamente diferentes, mientras que en el complejo **2b** si son estadísticamente diferentes; así mismo, estas distancias de enlace se encuentran dentro del intervalo para las reportadas en complejos de Pd(II)

conteniendo a ligantes *N*-alquilo y *N*-arilo en al átomo de nitrógeno imínico^{1, 9, 12, 15, 16, 29, 30, 33, 37, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51}. Por otro lado, el análisis de las distancias de enlace C–N presentes en los complejos **1b–3b** (tabla 1.7) muestra que el enlace C(6)–N(2) del grupo imina es más corto si se compara con las distancias de enlace C(1)–N(1), C(5)–N(1) de piridina y el enlace C(7)–N(2), lo anterior al igual que en **1a** y **2a** se explica por la carencia de deslocalización electrónica del enlace doble C=N del fragmento imínico.

Tabla 1.7. Distancias de enlace C–N presentes en los complejos **1b–3b**.

Complejo	C=N _{imina}	C=N _{piridina}	R–C–N
1b	1.264(4)	1.338(3), 1.352(4)	1.462(3)
2b	1.271(3)	1.332(4), 1.359(3)	1.477(3)
3b	1.284(3)	1.330(3), 1.355(3)	1.429(3)

Por otra parte, en estos complejos las distancias de enlace Pd(1)–Cl(1) y Pd(1)–Cl(2) en **1b** fueron de 2.2934(8) y 2.2913(8) Å; en **2b** fueron de 2.2905(7) y 2.2869(7) Å y en **3b** fueron de 2.2821(7) y 2.2837(7) Å; mediante el análisis estadístico se mostró que estas distancias no son significativamente diferentes y son similares a las encontradas en *cis*–diclorocomplejos análogos de Pd(II) reportados.^{1, 4, 9, 12, 15, 16, 29, 30, 37, 45, 45, 46, 47, 48} Los ángulos de mordida N(1)–Pd(1)–N(2) para **1b–3b** fueron de 80.36(10)°, 80.28(8)° y 80.36(9)°, respectivamente; mientras que los ángulos Cl(1)–Pd(1)–Cl(2) fueron de 90.85(3)° (para **1b**), 90.16(3) (para **2b**) y 91.08(3)° (para **3b**); el análisis estadístico tanto para los ángulos de mordida N(1)–Pd(1)–N(2) como el ángulo Cl(1)–Pd(1)–Cl(2) mostró que no son significativamente diferentes entre ellos. Por último, los ángulos en las posiciones *trans* N(1)–Pd(1)–Cl(2) y N(2)–Pd(1)–Cl(1) fueron de 174.90(7)° y 174.05(8)° en **1b**, de 175.00(6)° y 174.76(7)° en **2b** y en **3b** fueron de 174.45(6) y 173.43(6)°; estos ángulos encontrados son similares a los reportados para complejos análogos de Pd(II).^{1, 4, 9, 12, 15, 16, 29, 37, 45, 45, 46, 48, 49} En las figuras 1.15–1.17 se muestran las estructuras moleculares de los *cis*–diclorocomplejos de Pd(II) **1b–3b**.

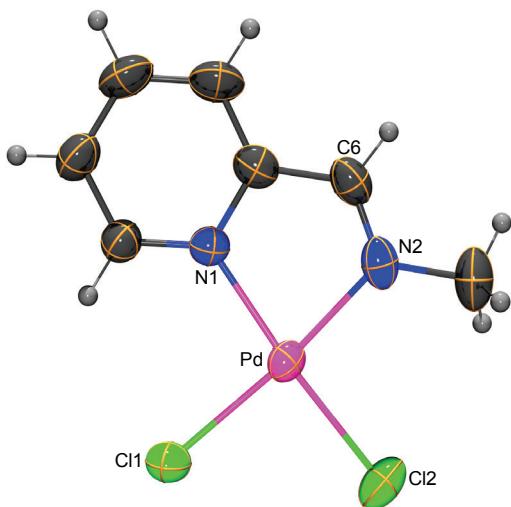


Figura 1.15. Estructura molecular de **1b** (ORTEP al 50% de probabilidad).

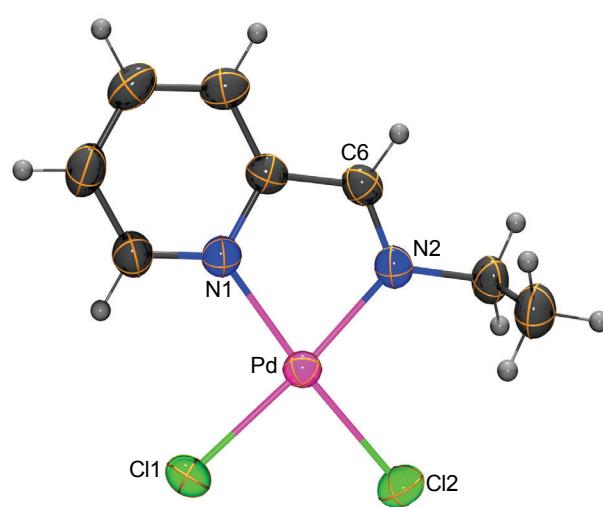


Figura 1.16. Estructura molecular de **2b** (ORTEP al 50% de probabilidad).

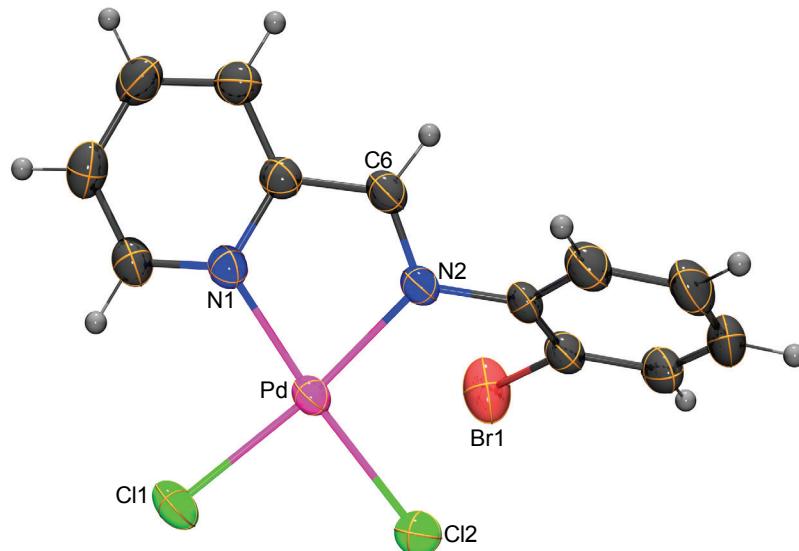


Figura 1.17. Estructura molecular de **3b** (ORTEP al 50% de probabilidad).

Así mismo, el análisis de los ángulos diedros en los complejos de Pd(II) mostró que **2b** y **3b** presentaron los ángulos de mayor magnitud debido a los efectos estéricos de los sustituyentes, mientras que el complejo **1b** mostró ángulos diedros de 1.57, 1.01 y 0.80° lo cual muestra una geometría casi plana, tabla 1.8.

Tabla 1.8. Ángulos diedros observados en los complejos **1b–3b**.

	Ángulo diedro entre planos 1 y 2	Ángulo diedro entre planos 1 y 3	Ángulo diedro entre planos 2 y 3
1b	1.57(6)	1.01(6)	0.80(5)
2b	1.96(11)	79.55(13)	77.70(13)
3b	6.06(7)	65.69(8)	68.84(6)

1.3.5.3 Estructura cristalina de los complejos de *Pd(II)* (**1b–3b**).

En la estructura cristalina de los complejos **1b**, **2b** y **3b** se observan interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno no clásicas del tipo C–H.....Cl.

El complejo **1b** mostró tres puentes de hidrógeno no clásicos cuyos átomos involucrados fueron C(5)–H(5).....Cl(1) con una distancia interatómica C(5)–Cl(1) de 3.608(5) Å y un ángulo de enlace C(5)–H(5).....Cl(1) de 132.29(3)°, el segundo puente de hidrógeno se observó entre los átomos C(2)–H(2).....Cl(1) el cual tuvo una distancia interatómica C(2)–Cl(1) de 3.427(5) Å; y el tercer puente de hidrógeno mostró una distancia interatómica C(7)–Cl(1) de 3.697(5) Å y un ángulo de enlace C(5)–H(5).....Cl(1) de 141.28(2)°. El complejo **2b** presentó dos puentes de hidrógeno entre los átomos C(4)–H(4).....Cl(1) y C(2)–H(2).....Cl(2) cuyas distancias interatómicas C–Cl y ángulos de enlace fueron de 3.747(5), 3.644(5) Å y 158.11(3) y 135.48(3)° respectivamente; por último **3b** tuvo dos puentes de hidrógeno no clásicos que involucraron a los átomos de C(3)–H(3).....Cl(1) y C(6)–H(6).....Cl(2) en donde las distancias interatómicas entre el átomo donador (C) y el átomo aceptor (Cl) fueron de 3.507(3) y 3.632(3) Å respectivamente. Los ángulos de enlace para las interacciones C(3)–H(3).....Cl(1) y C(6)–H(6).....Cl(2) en **3b** fueron de 130.00(20) y 158.01(16)°. Es importante mencionar que las distancias interatómicas C–Cl encontradas en los complejos **1b–3b** son ligeramente más largas a la suma de los radios de van der Waals C–Cl (3.45 Å) y que pueden ser consideradas como puentes de hidrógeno débiles; cabe hacer mención que las distancias interatómicas C–Cl se encuentran en los intervalos para *cis*-dicloropaladio complejos descritos en la literatura.^{2, 45} En las figuras 1.18,

1.19 y 1.20 se muestran los arreglos por puentes de hidrógeno no clásicos observados en los complejos **1b–3b**.

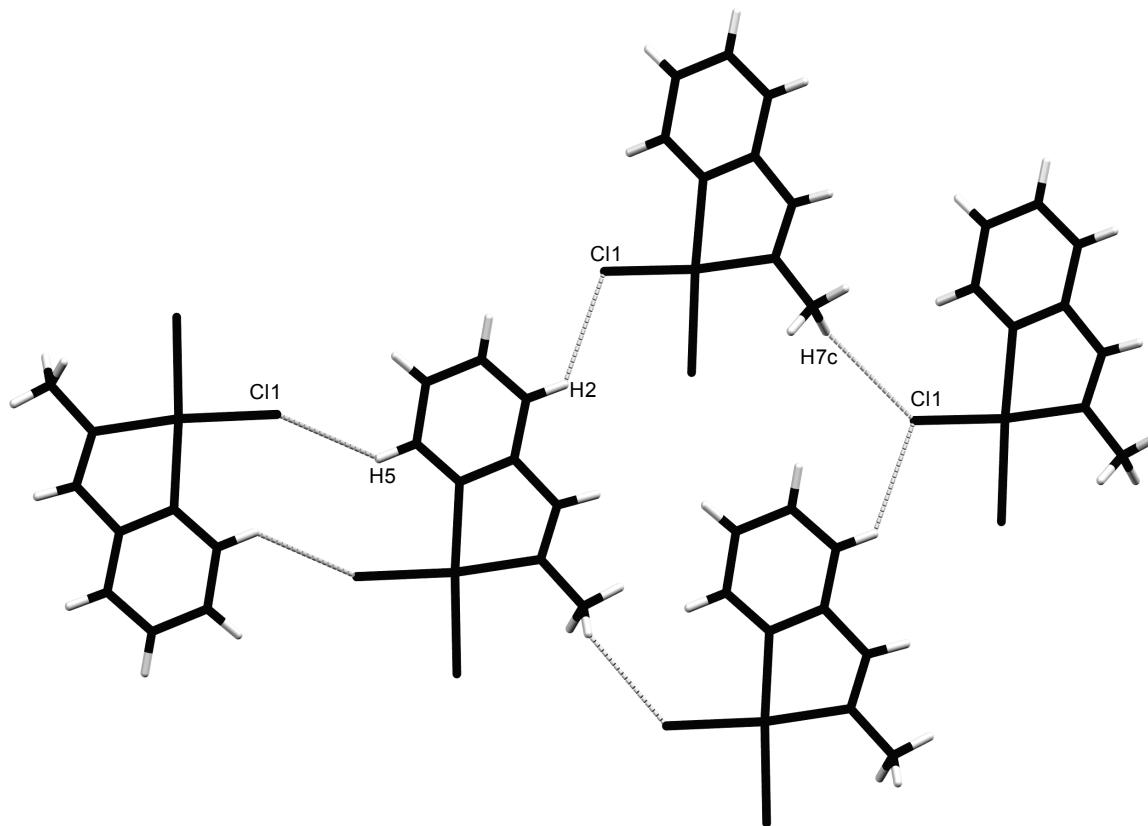


Figura 1.18. Puentes de hidrógeno no clásicos en el complejo **1b**.

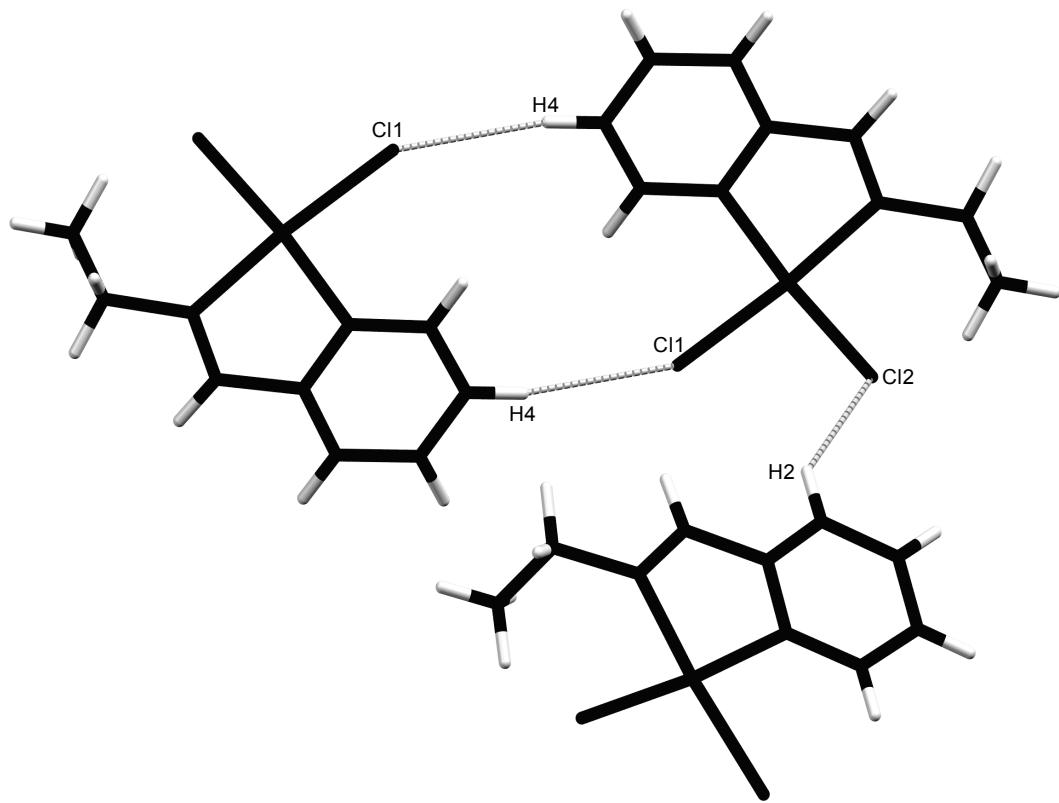


Figura 1.19. Arreglo por puentes de hidrógeno en **2b**.

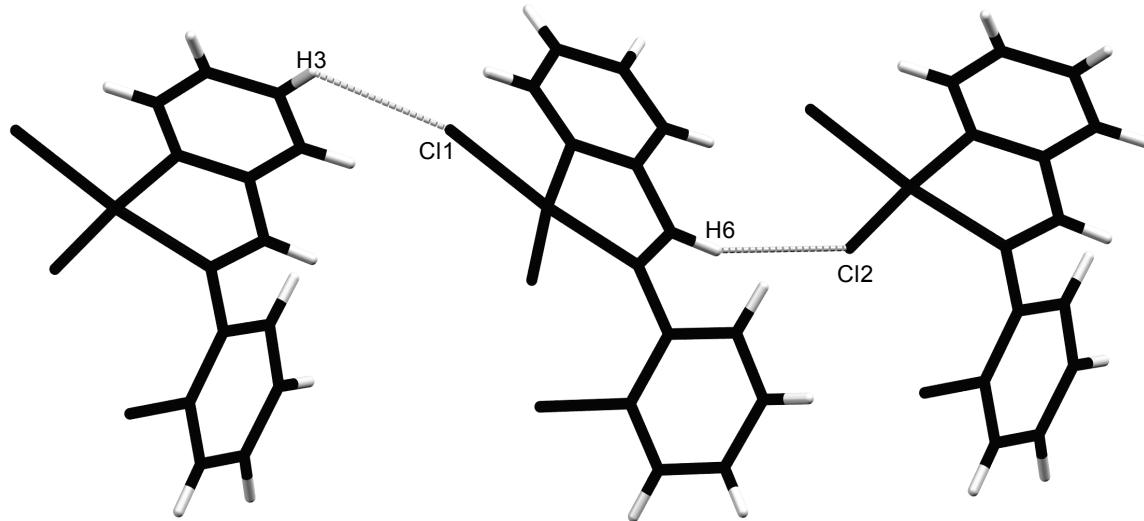


Figura 1.20. Interacciones por puentes de hidrógeno en **3b**.

En la celda unitaria de **1b** se observó además un arreglo dimérico Pd–Pd de 3.4695(7) Å del tipo cabeza–cola, figura 1.26. Esta interacción es ligeramente mayor a la suma de los radios de van der Waals Pd–Pd (3.26 Å); sin embargo, existen reportes en la literatura en donde la interacción entre ambos centros metálicos debe ser menor a 4.00 Å para que sea considerada como una interacción metálica,^{46, 47} figura 1.21.

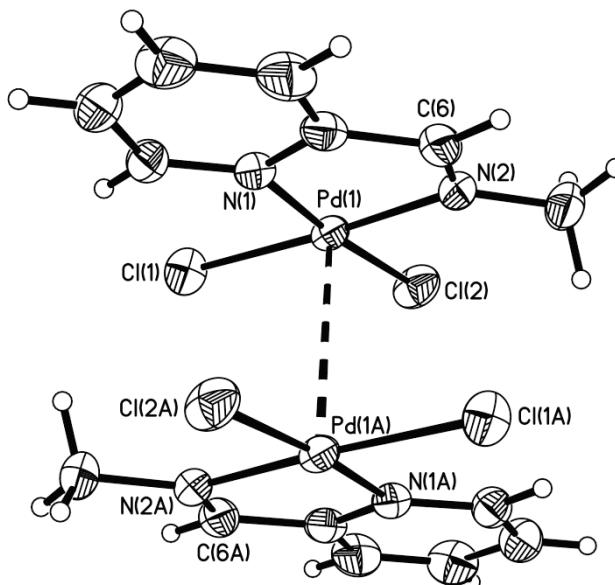


Figura 1.21. Arreglo dimérico de **1b**.

1.3.5.4 Estructura molecular de **2c** y **3c**.

El complejo **2c** cristalizó en el sistema monoclínico con grupo espacial $P2_1/n$. La estructura molecular de **2c** mostró una geometría local cuadrada ligeramente distorsionada en el átomo de Pt; las distancias de enlace N–Pt son estadísticamente diferentes, para el enlace N(1)–Pt(1) fueron de 2.017(3) Å y de 1.998(3) Å para el enlace N(2)–Pt(1), éstas distancias se encuentran dentro de los intervalos para complejos de Pt(II) isoestructurales reportados en la literatura^{37, 39, 40}; mientras que las distancias de enlace Pt(1)–Cl(1) y Pt(1)–Cl(2) fueron de 2.2928(11) y 2.2915(11) Å respectivamente las cuales se encuentran dentro del intervalo para complejos de *cis*-dicloroPt(II)^{39, 41}. Por su parte, el ángulo de mordida N(1)–Pt(1)–N(2) tuvo un valor de 80.15(14)° mientras que el ángulo

$\text{Cl}(1)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(2)$ fue de $88.81(5)^\circ$. Los ángulos en las posiciones *trans* $\text{N}(1)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(2)$ y $\text{N}(2)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(1)$ fueron de $175.54(10)$ y $175.59(10)^\circ$ respectivamente; estos datos son acordes con una geometría local cuadrada distorsionada en el ión metálico, en donde se esperan ángulos ideales de enlace de 90° y 180° . En la figura 1.22 se muestra la estructura molecular del complejo de Pt(II) **2c**.

El complejo **3c** cristalizó como un solvato de DMSO en un sistema monoclínico en el grupo espacial $P2_1/c$. En la celda unitaria se observaron dos moléculas cristalográficamente diferentes **3c** y **3c'**; la geometría local adoptada por el centro metálico de Pt(II) fue cuadrada ligeramente distorsionada en donde las distancias de enlace $\text{N}(1)\text{--Pt}(1)$ y $\text{N}(2)\text{--Pt}(2)$ fueron de $2.016(4)$ Å y $2.010(4)$ Å respectivamente, estas distancias no son significativamente diferentes y son similares a las observadas en complejos de Pt(II) conteniendo a ligantes del tipo piridilimina^{37, 39, 40, 41}. La menor magnitud de la distancia N–Pt con respecto a la distancia N–Pd es atribuida al efecto de la contracción lantánida presente en el cation de Pt(II). Por otra parte, las distancias de enlace $\text{Pt}(1)\text{--Cl}(1)$ y $\text{Pt}(1)\text{--Cl}(2)$ de $2.2935(14)$ Å y $2.2837(13)$ Å son estadísticamente diferentes y similares a las reportadas para *cis*–dicloroplatino complejos.^{39, 41} Las distancias de enlace $\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$ fueron comparadas con las distancias de enlace $\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$ y $\text{C}-\text{N}-\text{R}$ y son similares a las descritas para **1a**, **2a** y **1b–3c** (tabla 1.9).

Tabla 1.9. Distancias de enlace C–N presentes en los complejos **1b–3b**.

Complejo	$\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$	$\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$	$\text{R}-\text{C}-\text{N}$
2c	1.281(5)	1.361(5), 1.338(5)	1.468(5)
3c	1.289(6)	1.362(6), 1.341(6)	1.423(6)

Los ángulos de mordida $\text{N}(1)\text{--Pt}(1)\text{--N}(2)$ y de enlace $\text{Cl}(1)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(2)$ fueron de $79.94(16)^\circ$ y $90.29(18)^\circ$ respectivamente, mientras que los ángulos de enlace en las posiciones *trans* $\text{N}(1)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(2)$ y $\text{N}(2)\text{--Pt}(1)\text{--Cl}(1)$ fueron de $175.7(9)^\circ$ y

166.6(9) $^{\circ}$ respectivamente. En la figura 1.23 se muestra la estructura molecular del complejo de platino **3c**.

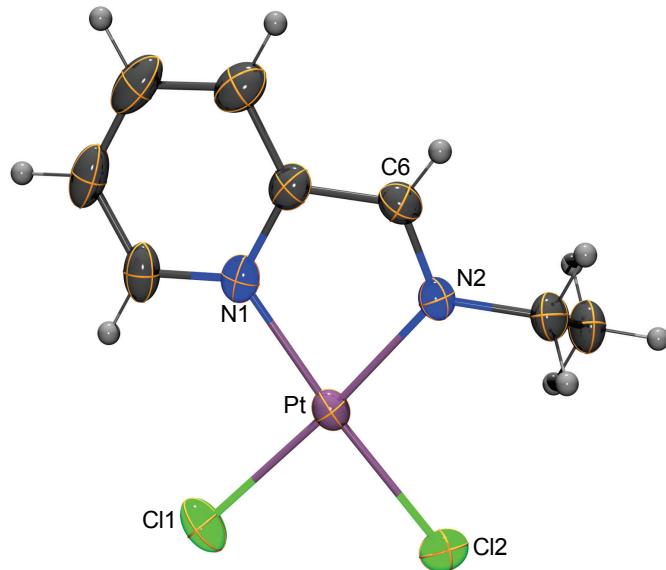


Figura 1.22. Estructura molecular de **2c** (ORTEP al 35% probabilidad).

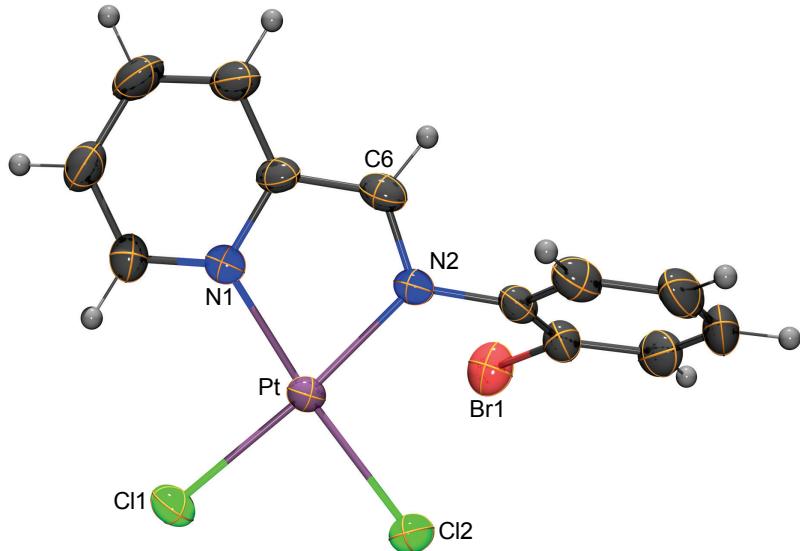


Figura 1.23. Estructura molecular de **3c** (ORTEP al 40% de probabilidad).

En la celda unitaria del complejos **2c** al igual que en los complejos de Pd(II) (**1b–3b**), se observaron interacciones por puente de hidrógeno no clásicas (figura 1.24) que involucraron a los átomos de del tipo C(3)–H(3).....Cl(1), C(6)–H(6).....Cl(2) y

C(8)–H(8b).....Cl(2) cuyas distancias y ángulos de enlace se muestran en la tabla 1.10.

Tabla 1.10. Distancias y ángulos de enlace interatómicos en el complejo **2c.**

	D–H	H.....A	D.....A	D–H.....A
C(3)–H(3).....Cl(1)	0.930(6)	2.878(1)	3.615(6)	137.12(36)
C(6)–H(6).....Cl(2)	0.930(4)	2.898(1)	3.725(4)	148.87(25)
C(8)–H(8b).....Cl(2)	0.960(5)	2.949(1)	3.829(5)	153.04(30)

Las distancias interatómicas C.....Cl presentes en **2c**, muestran semejanza con las encontradas en los complejos de Pd(II) **1b–3b**, y son significativamente diferentes entre sí, posiblemente debido a la magnitud de la fuerza de los puentes de hidrógeno.

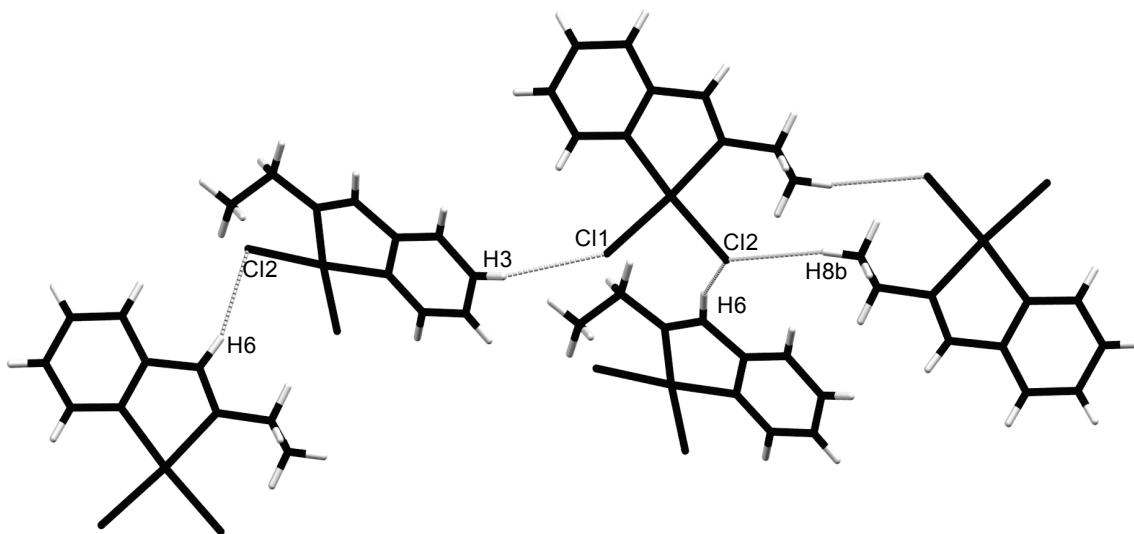
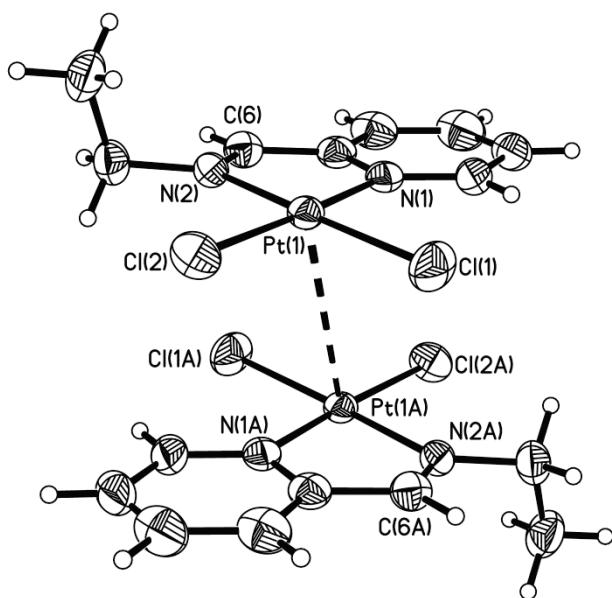
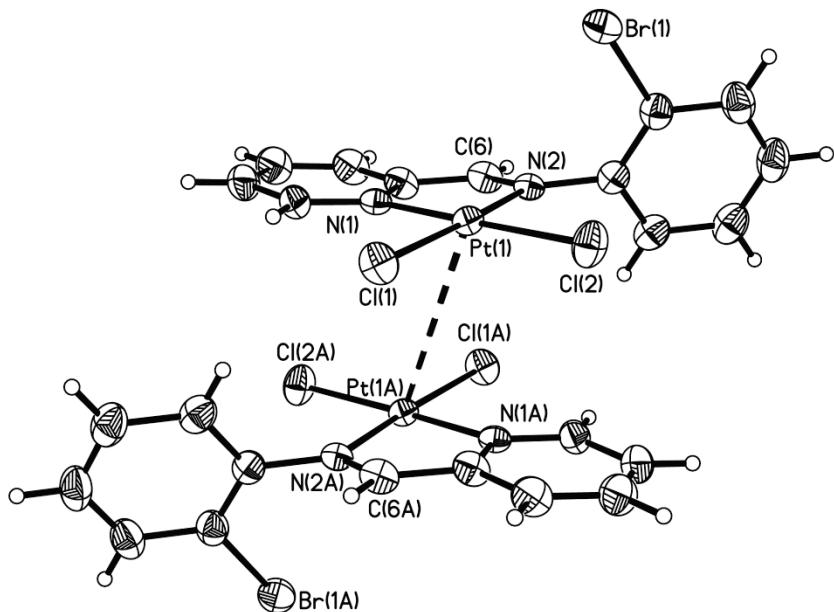


Figura 1.24. Interacciones por puentes de hidrógeno en **2c**.

En esta celda también se observaron interacciones Pt–Pt ($3.7065(3)$ Å) en un arreglo dimérico, del tipo cabeza cola para **2c** y en **3c** Pt–Pt ($3.8865(3)$ Å), figuras 1.25 y 1.26.

Figura 1.25. Arreglo dimérico cabeza–cola para **2c**.Figura 1.26. Arreglo dimérico cabeza–cola para **3c**.

En la tabla 1.11 se muestran los valores de los ángulos diedros entre los planos 1 (anillo de piridina), plano 2 (anillo quelato) y plano 3 (sustituyente sobre el átomo de nitrógeno de la imina), en donde se observa que el ángulo diedro entre los planos 1 y 2 para los complejos **2c** y **3c** es estadísticamente diferente, mientras que el ángulo entre los planos 1 y 3 de **2c** y **3c** es similar.

Tabla 1.11. Ángulos diedros determinados en los complejos **1b–3b.**

	Ángulo diedro entre planos 1 y 2	Ángulo diedro entre planos 1 y 3	Ángulo diedro entre planos 2 y 3
2c	4.08(14)	73.71(25)	75.89(25)
3c	7.77(14)	75.13(17)	76.80(15)

Tabla 1.12. Datos cristalográficos seleccionados para 1a, 2a, 1b–3b, 2c y 3c.

	1a	2a	1b	2b	3b	2c	3c•(CH ₃) ₂ SO
Formula	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ Ni	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ Ni	C ₇ H ₈ Cl ₂ N ₂ Pd	C ₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ Pd	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ BrN ₂ Pd	C ₈ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ Pt	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₄ Br ₂ N ₄ OSPt ₂
Peso molecular	369.92	397.97	297.45	311.48	438.42	400.17	1132.35
Tamaño del cristal (mm)	0.30 x 0.15 x 0.12	0.49 x 0.30 x 0.25	0.93 x 0.24 x 0.08	1.01 x 0.38 x 0.14	0.20 x 0.20 x 0.10	0.32 x 0.230 x 0.22	0.48 x 0.09 x 0.06
Sistema cristalino	Ortorombico	Ortorombico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C ₂₂₂ ₁	P ₂ ₁ 2 ₁ ₂	P ₂ /n	P ₂ /c	P ₂ /c	P ₂ /n	P ₂ /c
a (Å)	9.818(3)	9.5854(3)	7.9017(12)	4.7700(4)	18.0854(5)	9.1334(4)	9.89436(19)
b (Å)	13.881(4)	12.7820(4)	7.2600(12)	13.3531(10)	5.64289(14)	11.3283(5)	30.6011(6)
c (Å)	12.287(4)	14.0161(5)	17.005(3)	16.1689(12)	13.5363(3)	10.1576(4)	10.7995(2)
α (°)	90	90	90	90	90	90	90
β (°)	90	90	101.025(3)	97.342(2)	98.601(2)	91.652(4)	99.7172(17)
γ (°)	90	90	90	90	90	90	90
V (Å ³)	1674.5	1717.33(10)	957.5(3)	1021.42(14)	1365.90(6)	1050.53(8)	3222.94(11)
Z	4	4	4	4	4	4	4
D _{calcd} (Mg/m ³)	1.467	1.539	2.063	2.026	2.132	2.530	2.334
μ (mm ⁻¹)	1.475	1.444	2.440	2.292	4.656	13.819	11.576
F(000)	760	824	576	608	840	736	2104.0
Goodness of fit (GOF on F ²)	1.021	1.090	0.992	1.145	1.047	1.101	1.204
T(K)	293(2)	293(2)	295(2)	295(2)	293(2)	293(2)	293(2)
θ(°)	3.37-26.04	3.50-26.05	3.06-26.06	1.98-26.04	3.04-26.37	2.96-26.37	2.89-26.37
Parámetro de Flack	-0.005(12)	-0.04(2)	---	---	---	---	---
Reflexiones colectadas	6142	11776	6102	6657	14786	15502	78962
Reflexiones únicas	1663	3380	1886	2007	2779	2143	6592
Corrección por absorción	Analítico	Analítico	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Analítico	Analítico
Método de solución	Directos	Directos	Directos	Directos	Directos	Directos	Patterson
Reflecciones independientes (R _{int})	0.0291	0.0827	0.0465	0.0281	0.0279	0.0381	0.0333
R ₁ , WR ₂ [$>2\sigma(I)$]	0.0195, 0.0398	0.0616, 0.1511	0.0260, 0.0552	0.0284, 0.0623	0.0220, 0.0448	0.0185, 0.0394	0.0287, 0.0476
R ₁ , WR ₂ [todos los datos]	0.0219, 0.0402	0.0646, 0.1557	0.0315, 0.0562	0.0312, 0.0632	0.0304, 0.0479	0.0235, 0.0414	0.0332, 0.0488
Diferencia entre en pico máximo y el mínimo (eÅ ³)	0.192/-0.219	1.600/-0.742	0.610/-0.638	0.689/-1.085	0.511/-0.477	0.822/-0.650	1.24/-1.47

Tabla 1.13. Distancias [Å] y ángulos de enlace [°] seleccionados para **1a**, **2a**, **1b–3b**, **1c** y **3c**.

Compuesto	1a	2a	1b	2b	3b	2c	3c-(CH ₃) ₂ SO	3c'-(CH ₃) ₂ SO
M	Ni	Ni	Pd	Pd	Pd	Pt	Pt	Pt
Distancias de enlace (Å)								
M–N(1) _{piridínico}	2.0936(14)	2.105(3)	2.027(3)	2.031(2)	2.028(2)	2.017(3)	2.009(4)	
M–N(2) _{imínico}	2.0867(15)	2.086(3)	2.014(3)	2.016(2)	2.031(2)	1.998(3)	2.008(4)	
M–N(3) _{piridínico}	---	2.109(3)	---	---	---	---	---	2.016(4)
M–N(4) _{imínico}	---	2.108(4)	---	---	---	---	---	2.007(4)
M–Cl(1)	2.4144(5)	2.4269(11)	2.2934(8)	2.2905(7)	2.2821(7)	2.2928(11)	2.2947(16)	
M–Cl(2)	2.4144(5)	2.4162(11)	2.2913(8)	2.2869(7)	2.2837(7)	2.2915(11)	2.2834(13)	
								2.2955(14) 2.2825(14)
M–M	---	---	3.4695(7)	---	---	3.7065(3)	3.8865(3)	
Ángulos de enlace (°)								
N(2)–M–N(1)	78.47(6)	78.18(13)	80.36(10)	80.28(8)	80.36(9)	80.15(14)	79.94(16)	
N(1)–M–N(1a)	174.04(8)	---	---	---	---	---	---	
N(4)–M–N(3)	---	77.71(14)	---	---	---	---	---	
N(1)–M–N(3)	---	176.48(13)	---	---	---	---	---	
N(2)–M–Cl(2)	---	---	95.10(8)	95.08(7)	94.98(6)	95.41(10)	94.7(7)	
N(1)–M–Cl(2)	---	---	174.90(7)	175.00(6)	174.45(6)	175.54(10)	175.7(9)	
N(2)–M–Cl(1)	170.26(4)	169.73(10)	174.05(8)	174.76(7)	173.43(6)	175.59(10)	166.6(9)	
N(1)–M–Cl(1)	---	---	93.70(7)	94.49(6)	93.45(6)	95.61(10)	93.6(7)	
Cl(2)–M–Cl(1)	---	94.58(4)	90.85(3)	90.16(3)	91.08(3)	88.81(5)	90.29(18)	
N(4)–M–Cl(2)	---	87.58(9)	---	---	---	---	---	
N(4)–M–Cl(4)							94.45(12)	
N(3)–M–Cl(4)							174.39(13)	
N(4)–M–Cl(3)							175.03(12)	
N(3)–M–Cl(3)							95.41(13)	
Cl(4)–M–Cl(3)							90.17(6)	
Cl(1)–M–Cl(1a)	95.28(2)	---	---	---	---	---	---	

1.4 Conclusiones.

- Bajo las condiciones de reacción utilizadas, se establece que los compuestos **1–3** presentan un comportamiento preferentemente *N,N*-bidentado hacia la coordinación de Ni(II), Pd(II) y Pt(II), favoreciendo la formación de anillos quelato de cinco miembros.
- De los datos obtenidos en estado sólido, se identificó la obtención de los *bis*-quelato complejos de Ni(II) (**1a–3a**) y de los *cis*-monoquelato complejos de Pd(II) y Pt(II) (**1b–3b**) y (**1c–3c**); respectivamente. Así mismo, de la comparación de las distancias de enlace C=N_{imina} y C=N_{piridina}, se propone que el enlace C=N del fragmento imínico no participa en la deslocalización electrónica con el anillo piridínico. Por otra parte, en los complejos **1a**, **1b**, **2b** y **2c** se determinó que las distancias de enlace M–N_{piridina} son ligeramente mayores que las distancias M–N_{imina}; lo anterior se atribuye al mayor carácter de enlace doble del enlace C=N_{imina}, que origina que el átomo de nitrógeno imínico presente una coordinación mas fuerte con los iones metálicos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II).

1.5 Parte experimental.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin Elmer en el intervalo de 4,000 a 400 cm⁻¹, en pastillas de KBr. Los espectros de espectroscopía vibracional Raman se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-Raman con una potencia de 10 a 280 mW y una resolución de 4 cm⁻¹, utilizando el intervalo de 4,000 a 100 cm⁻¹.

Los espectros de RMN de una y dos dimensiones se obtuvieron en un especlómetro Varian VNMRS 400 utilizando como disolvente el DMSO-d6. Los espectros de ¹H y ¹³C{¹H} fueron adquiridos a 399.78 y 100.53 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos de estos núcleos se reportan con respecto a la frecuencia interna del tetrametilsilano (TMS). La estructura cristalina de **1b** y **2b** fueron determinadas a temperatura ambiente en un difractómetro CCD SMART 6000, y las estructuras cristalinas para **1a**, **2a**, **3b**, **1c–3c** se obtuvieron en un difractómetro CCD X Calibur modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados en un software SMART. Las estructuras de **1a**, **2a**, **3b**, **1c** y **2c** fueron resueltas por métodos directos usando el paquete de software SHELXTL NT versión 5.1. Los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. La posición de los átomos de hidrógeno fueron fijados con un parámetro de distribución isotrópico común.

1.5.1. Método general para la síntesis de los ligantes **1–3**.

Para la preparación de **1** y **2**, a una solución de 2-piridincarboxaldehido en 20 mL de metanol se le agregó la amina *N*-sustituida correspondiente y un exceso de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), la reacción se realizó a temperatura ambiente y agitación constante durante 24 horas. Para **3**, a una solución de 2-piridíncarboxaldehido en 35 mL de tolueno se hizo reaccionar con 2-bromoanilina, unas gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y un exceso de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), esta reacción se realizó a reflujo con agitación constante durante 24 horas. Posteriormente, la solución obtenida fue filtrada y el disolvente se evaporó a presión reducida, formándose un sólido amarillo para **1** y aceites de color anaranjado para **2** y **3**.

1.5.1.1. Síntesis de 2-piridilmetil-*N*-metilimina (**1**).

1 g (9.33 mmol) de 2-piridincarboxaldehido, 14 mL (28.08 mmol) de solución metilamina en metanol 2M. Rendimiento 1.043 g (93%). Punto de fusión: 87–91°C. Análisis elemental calculado para $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2$: C, 70.0; H, 6.7; N, 23.3. Encontrado: C, 69.4; H, 6.6; N, 22.0. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu = (\text{CH}_{\text{aromáticos}})$ 3052, 3008 (m); ($\text{CH}_{\text{alifáticos}}$) 2860 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina y piridina}}$) 1634 (m); ($\text{C}=\text{C}$) 1592 (f), 1568 (f), 1426 (f).

1.5.1.2. Síntesis de 2-piridilmetil-*N*-etilimina (**2**).

1 g (9.33 mmol) de 2-piridincarboxaldehido, 14 mL (28.08 mmol) de solución etilamina en metanol 2M. Rendimiento 1.189 g (95%). IR (KBr) cm^{-1} : $\nu = (\text{CH}_{\text{aromáticos}})$ 3055, 3009 (m); (CH_3) 2972 (f); (CH_2-N) 2858 (f); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina y piridina}}$, $\text{C}=\text{C}$) 1650 (m); ($\text{C}=\text{C}$) 1587 (f); 1568 (f).

1.5.1.3. Síntesis de 2-piridilmetil-*N*-2-bromofenylimina (**3**).

1 g (9.33 mmol) de 2-piridincarboxaldehido, 1.65 g (9.59 mmol) de 2-bromoanilina. Rendimiento 93%. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu = (\text{CH}_{\text{aromáticos}})$ 3059, 3010 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina y piridina}}$, $\text{C}=\text{C}$) 1633(f), 1591 (f) 1495 (f).

1.5.2. *Método general para la síntesis de los complejos (**1a–3a**), (**1b–3b**) y (**1c–3c**).*

A una mezcla del dicloruro de la sal correspondiente MCl_2 ($M = Pd, Pt$) o $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ en 40 mL de acetonitrilo, se le adicionó una solución de los compuestos **1–3** en 10 mL de $CHCl_3$. Para la obtención de los complejos **1a–3a**, **1b** y **3b** y **1c** y **3c** la reacción se realizó a refljo y agitación constante durante 24 horas, mientras que para **2b** y **2c** la mezcla de reacción fue realizada con agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente las mezclas de reacción fueron filtradas obteniéndose sólidos verdes para **1a–3a**, amarillos para **1b–3b**, rojos para **1c–3c**. A partir de mezclas saturadas de acetonitrilo–cloroformo, los complejos **1a** y **2a** se obtuvieron como cristales de color verde, mientras que para **1b–3b** los cristales obtenidos fueron de color anaranjado. Los compuestos **2c** y **3c** se obtuvieron como cristales rojos por evaporación lenta de soluciones saturadas de dimetilsulfóxido

1.5.2.1. *Cis-dicloro-bis-(2-piridilmetil-N-metilimina)níquel(II) (**1a**).*

200 mg (0.84 mmol) de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 200 mg (1.68 mmol) de **1**. p. f. 188°C (dec). Rendimiento: 277 mg (89%). Análisis elemental calculado para ($C_{14}H_{16}Cl_2N_4Ni$) C, 45.5; H, 4.4; N, 15.2. Encontrado: C, 45.4; H, 4.2; N, 14.7. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu =$ ($CH_{\text{aromáticos}}$) 3097, 3043 (m); (CH_3) 2869 (m); ($C=N_{\text{imina}}$) 1655 (m); ($C=N_{\text{piridina}}$) 1632 (m), ($C=C$) 1599, 1441 (m).

1.5.2.2. *Cis-dicloro-(2-piridilmetil-N-metilimina)paladio(II) (**1b**).*

100 mg (0.56 mmol) de $PdCl_2$, 70 mg (0.56 mmol) de **1**. p. f. 190°C (dec). Rendimiento: 161 mg (93%). Análisis elemental calculado para ($C_7H_8Cl_2N_2Pd$): C, 28.3; H, 2.7; N, 9.4. Encontrado: C, 27.9; H, 2.6; N, 9.0. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu =$ ($CH_{\text{aromáticos}}$) 3094, 3026 (m); (CH_3) 2850 (m); ($C=N_{\text{imina}}$ y piridina) 1627 (m); ($Pd-N_{\text{imina}}$) 510 (d), ($Pd-N_{\text{piridina}}$) 261 (d); $Pd-Cl$ 287 (i).

1.5.2.3. *Cis-dicloro-(2-piridilmetil-N-metilimina)platino(II) (1c).*

100 mg (0.38 mmol) de PtCl₂, 45 mg (0.38 mmol) de **1**. p. f. 175°C (dec). Rendimiento: 137 mg (94%). Análisis elemental calculado para (C₇H₈Cl₂N₂Pt): C, 21.8; H, 2.1; N, 7.2. Encontrado: C, 22.1; H, 2.1; N, 7.3. IR (KBr) cm⁻¹: ν = (CH_{aromáticos}) 3065, 2990 (m); (CH alifáticos) 2920, 2848 (m); (C=N_{imina} y piridina) 1623 (m); (Pt–N_{imina}) 439 (d), (Pt–N_{piridina}) 228 (d); (Pt–Cl) 310 (i). ¹⁹⁵Pt{¹H} (DMSO-d6, δ en ppm) = -2458.

1.5.2.4. *Cis-dicloro-bis-(2-piridilmetil-N-etilimina)níquel(II) (2a).*

200 mg (0.84 mmol) de NiCl₂·6H₂O, 230 mg (1.68 mmol) de **2**. p. f. 275°C (dec). Rendimiento: 261 mg (78%). Análisis calculado para (C₁₆H₂₀Cl₂N₄Ni) C, 48.3; H, 5.1; N, 14.1. Encontrado: C, 48.5; H, 5.0; N, 13.9. IR (KBr) cm⁻¹: ν = (CH_{aromáticos}) 3083, 3056 (m); (CH₃) 2981, (CH₂–N) 2818 (m); (C=N_{imina}) 1644 (m); (C=C) 1595 (m); (C=N_{piridina}) 1567 (m).

1.5.2.5. *Cis-dicloro-(2-piridilmetil-N-etilimina)paladio(II) (2b).*

100 mg (0.56 mmol) de PdCl₂, 80 mg (0.56 mmol) de **2**. p. f. 181°C (dec). Rendimiento: 146 mg (83%). Análisis elemental calculado para (C₈H₁₀Cl₂N₂Pd): C, 30.8; H, 3.2; N, 9.0. Encontrado: C, 31.3; H, 3.2; N, 8.8. IR (KBr) cm⁻¹: ν = (CH_{aromáticos}) 3072, 3026 (m); (CH₃) 2977 (m); (CH₂–N) 2824; (C=N_{imina} y piridina, C=C) 1624 (m); (C=C) 1597 (m); (Pd–N_{imina}) 504 (d), (Pd–N_{piridina}) 217 (d); Pd–Cl 287(i).

1.5.2.6. *Cis-dicloro-(2-piridilmetil-N-etilimina)platino(II) (2c).*

100 mg (0.38 mmol) de PtCl₂, 51 mg (0.38 mmol) de **2**. p. f. 160 °C (dec). Rendimiento: 145 mg (96%). Análisis elemental calculado para (C₈H₁₀Cl₂N₂Pt): C, 24.0; H, 2.5; N, 7.0. Encontrado: C, 24.5; H, 2.9; N, 6.8. IR (KBr) cm⁻¹: ν = (CH_{aromáticos}) 3050 (m); (CH₃) 2930, (CH₂–N) 2850 (m); (C=N_{imina} y piridina) 1635 (m); (C=C) 1604 (m); (Pt–N_{piridina}) 234; (Pt–Cl) 297 (i). ¹⁹⁵Pt{¹H} (DMSO-d6, δ en ppm) = -2355.

1.5.2.7. *Cis-dicloro-bis-(2-piridilmetil-N-2-bromofenilimina)níquel(II) (3a).*

200 mg (0.84 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 440 mg (1.68 mmol) de **3**. P.f. 195 °C (dec). Rendimiento: 495 mg (90%). Análisis calculado para ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{Ni} \cdot \text{CHCl}_3$): C, 38.9; H, 2.5; N, 7.3. Encontrado: C, 38.6; H, 2.9, N, 7.5. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu = (\text{CH}_{\text{aromáticos}})$ 3083, 3056 (m); (CH_3) 2981, (CH_2-N) 2818 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$ y piridina) 1625(m); ($\text{C}=\text{C}$) 1595 (m).

1.5.2.8. *Cis-dicloro-(2-piridilmetil-N-2-bromofenilimina)paladio(II) (3b).*

100 mg (0.56 mmol) de PdCl_2 , 150 mg (0.56 mmol) de **3**. p. f. 275°C (dec). Rendimiento: 91% (225 mg). Análisis elemental calculado para ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{Pd}$): C, 32.9; H, 2.1; N, 6.4. Encontrado: C, 32.9; H, 2.0; N, 6.1. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu = (\text{CH}_{\text{aromáticos}})$ 3100 (m), 3009 (m); 2929 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1638 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$) 1617 (m); ($\text{Pd}-\text{N}_{\text{imina}}$) 462 (d), ($\text{Pd}-\text{N}_{\text{piridina}}$) 234; ($\text{Pd}-\text{Cl}$) 338.

1.5.2.9. *Cis-dicloro-(2-piridilmetil-N-2-bromofenilimina)platino(II) (3c).*

100 mg (0.38 mmol) de PtCl_2 , 100 mg (0.38 mmol) de **3**. p. f. 285°C (dec). Rendimiento: 89% (180 mg). Análisis elemental calculado para ($\text{C}_{13}\text{H}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{BrPt}$): C, 27.3; H, 1.7; N, 5.3. Encontrado: C, 27.3; H, 2.1; N, 4.6. IR (KBr) cm^{-1} : $\nu = (\text{CH}_{\text{aromáticos}})$ 3050 (m); (CH_3) 2930, (CH_2-N) 2850 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1644 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$) 1619; ($\text{C}=\text{C}$) 1590 (m); ($\text{Pt}-\text{N}_{\text{imina}}$) 471 (d), ($\text{Pt}-\text{N}_{\text{piridina}}$) 202 (d), ($\text{Pt}-\text{Cl}$) 245 (i). $^{195}\text{Pt}\{\text{H}\}$ (DMSO-d6, δ en ppm) = -2305.

1.6 Bibliografía.

- ¹ S. J. Scales, H. Zhang, P. A. Chapman, C. P. McRory, E. J. Derrah, C. M. Vogels, M. T. Saleh, A. Decken, S. A. Westcott, *Polyhedron* 23 (2004) 2169–2176.
- ² M. A. Ali, A. H Mirza, R. J. Butcher, K. A. Crouse, *Transition Met. Chem.* 31 (2006) 79–87.
- ³ Y. Yu-Ye, X. Hui-Duo, L. Jian-Feng, Z. Guo-Liang, *Molecules* 14 (2009) 1747–1754.
- ⁴ H. Zhang, J. E. Enman, M. L. Conrad, M. J. Manning, C. S. Turner, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, S. A. Westcott, A. Decken, F. J. Baerlocher, *Transition Met. Chem.* 31 (2006) 13–18.
- ⁵ L. S. Zamudio-Rivera, R. George-Tellez, G. López-Mendoza, A. Morales-Pacheco, E. Flores, H. Höpfl, V. Barba, F. J. Fernández, N. Cabirol, H. I. Beltrán, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5370–5378.
- ⁶ S. Brajagopal, J. Chakraborty, C. R. Choudhury, S. K. Dey, D. K. Dey; S. R. Batten, P. Jensen, G. P. A. Yap, S. Mitra, *Struct. Chem.* 18 (2007) 33–41.
- ⁷ K. R. Reddy, K. Surekha, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* 19 (2000) 2637–2639.
- ⁸ E. G. Bowes, G. M Lee, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chim. Acta* 377 (2011) 84–90.
- ⁹ J. Yorke, C. Dent, A. Decken, A. Xia, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 54–57.
- ¹⁰ X. Hu, H. Dai, C. Bai, H. Chen, Z. Zheng, *Tetrahedron: Asymmetry* 15 (2004) 1065–1068.
- ¹¹ N. Mungwe, A. J. Swarts, S. F. Mapolie, G. Westman, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 3527–3535.
- ¹² R. Chen, J. Bacsa, S. F. Mapolie, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 724–726.
- ¹³ G. Noël, J. C. Röder, S. Dechert, H. Pritzkow, L. Bolk, S. Mecking, F. Meyer, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 887–897.
- ¹⁴ V. Rosa, S. A. Carabineiro, T. Avilés, P. T. Gomes, R. Welter, J. M. Campos, M. R. Ribeiro, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 769–775.

-
- ¹⁵ T. V. Laine, U. Piironen, K. Lappalainen, M. Klinga, E. Aitola, M. Leskelä, J. Organomet. Chem. 606 (2000) 112–124.
- ¹⁶ R. Chen, J. Bacsa, S. F. Mapolie, Polyhedron 22 (2003) 2855–2861.
- ¹⁷ R. A. Hussain, A. Badshah, M. Asma, J. Korean Chem. Soc. 54 (2010) 23–26.
- ¹⁸ J. Yi, X. Huang, W. Zhang, X. Hong, Z. Jing, J. Nat. Gas Chem. 12 (2003) 98–104.
- ¹⁹ S. Abraham, C.-S. Ha, Il Kim, Macromol. Rapid. Commun. 27 (2006) 1386–1392.
- ²⁰ K. R. Reddy, C.-L. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, Organometallics 18 (1999) 2574–2576.
- ²¹ G. A. Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, Inorg. Chim. Acta 362 (2009) 3507–3512.
- ²² Y.-C. Chen, K. R. Reddy, S.-T. Liu, J. Organomet. Chem. 656 (2002) 199–202.
- ²³ J. Lad, S. Harrisson, G. Mantovani, D. M. Haddleton, Dalton Trans. (2003) 4175–4180.
- ²⁴ V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, Dalton Trans. (2003) 2824–2830.
- ²⁵ MKeto, Nomvano, Palladium and Copper Complexes based on Dendrimeric and Monofunctional N, N' Chelating Ligands as Potential Catalysts in the Oxidative Carbonylation of Alcohols. Tesis de maestría. Department of Chemistry and Polymer Science at the Stellenbosch University (2010), 54.
- ²⁶ L. Fabrizzi, A. Poggi, Transition Metal in Supramolecular Chemistry, Kluwer Academic Publisher, (1994), 153–169.
- ²⁷ D. M. Haddleton, D. J. Duncalf, Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 1799.
- ²⁸ B. Shi-Qiang, G. En-Qing, H. Zheng, F. Chen-Jie, Y. Yan-Feng, Y. Chun-Hua, Eur. J. Inorg. Chem. (2006) 407–415.
- ²⁹ T. V. Laine, M. Klinga, M. Leskelä, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 959–964.
- ³⁰ A. Bacchi, M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Pelagatti, S. Ugolotti, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 2179–2187.

-
- ³¹ P. Bamfield, R. Price, R. G. J. Miller, *J. Chem. Soc. A* (1969) 1447–1452.
- ³² B. P. Buffin, T. G. Richmond, *Polyhedron* 24 (1990) 2887–2893.
- ³³ N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, S. González-Montiel, M. G. Rodríguez-Méndez, M. E. Páez-Hernández, C. A. Galán-Vidal, *Polyhedron*, 26 (2007) 4825–4832.
- ³⁴ A. H. Al-Kubaisi, *Bull. Korean Chem. Soc.* 25 (2004) 37–41.
- ³⁵ K. Nakamoto; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry, Wiley Interscience 5th edition, (1997) 23–38.
- ³⁶ A. Van Putten, J. W. Pavlik, *Tetrahedron* 27 (1971) 3007–3011.
- ³⁷ B. P. Buffin, E. B. Fonger, A. Kundu, *Inorg. Chim. Acta* 355 (2003) 340–346.
- ³⁸ F. Di Blanca, G. Bandoli, A. Dolmella, S. Antonaroli, B. Crociani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 212–217.
- ³⁹ S. Dehghanpour, A. Mahmoudi, S. Rostami, *Polyhedron* 29 (2010) 2190–2195.
- ⁴⁰ R. Baar Cliff, M. C. Jennings, J. Vittal Jagadase, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 19 (2000) 4150–4158.
- ⁴¹ M. L. Conrad, J. E. Enman, S. J. Scales, H. Zhang, C. M. Vogels, T. Saleh Mazen, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 63–69.
- ⁴² S. Song, T. Xiao, L. Wang, C. Redshaw, F. Wang, W.-H. Sun, *J. Organomet. Chem.* 699 (2012) 18–25.
- ⁴³ S. Song, Y. Li, C. Redshaw, F. Wang, W.-H. Sun, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 3772–3778.
- ⁴⁴ L. Aguilar-Castro, M. Tlahuextl, L. H. Mendoza-Huizar, A. R. Tapia-Benavides, H. Tlahuext, *ARKIVOC V* (2008) 210–226.
- ⁴⁵ H. Mao–Lin, S. Sheng–Yuan, L. Chu–Chieh, *Acta Crystallogr., Sec. E: Struc. Rep. online* E62 (2006) m1784–m1786.
- ⁴⁶ A. Mishnev, I. Iovel, J. Popelis, I. Vosekalna, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* 608 (2000) 1–5.

-
- ⁴⁷ P. Pratihar, S. Jha, T. K. Mondal, G. Mustafa, C. Sinha, *Polyhedron* 26 (2007) 4328–4344.
- ⁴⁸ W. Zhang, X. Tang, H. Ma, W-H. Sun, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2830–2836.
- ⁴⁹ N. Andrade-López, T. A. Hanna, J. G. Alvarado-Rodríguez, A. Luqueño-Reyes, B. A. Martínez-Ortega, D. Mendoza-Espinosa, *Polyhedron* 29 (2010) 2304–2310.
- ⁵⁰ A. M. Arnaiz, A. Carbayo, J. V. Cuevas, V. Diez, G. García-Herbosa, R. González, A. Martínez, A. Muñoz, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 4637–4644.
- ⁵¹ I. Angurell, I. Martínez-Ruiz, O. Rossell, M. Seco, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 3882–3891.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO COORDINANTE DE BIS-(PIRIDIL)DIIMINAS POTENCIALMENTE TETRADENTADAS HACIA Ni(II) Y Pd(II).

2.1 Antecedentes.

2.1.1 Ligantes tipo bases de Schiff.

En las últimas décadas, se ha reportado la síntesis de complejos metálicos derivados de bases de Schiff en donde el modo de coordinación es *N,N*-bidentado formando anillos quelato de cinco miembros, figura 2.1. Los derivados metálicos de este tipo de ligantes han sido descritos como agentes citotóxicos¹, anticancerígenos,² antibacteriales³ y antifúngicos^{4, 5, 6} y algunos complejos metálicos, se han reportado como buenos catalizadores en reacciones de acoplamiento C-C (tipo Heck⁷ y Suzuki^{8, 9}) y en la polimerización de acetileno¹⁰ y olefinas.^{11, 12, 13, 14, 15, 16}

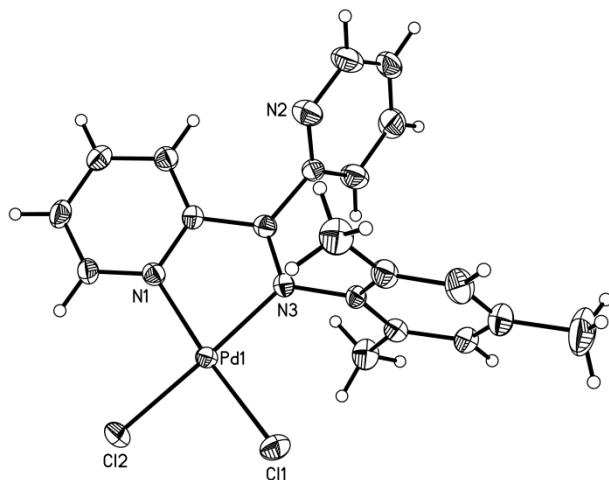


Figura 2.1. Estructura molecular de un catalizador de Pd(II) empleado en reacciones de acoplamiento C–C, tipo Suzuki.⁹

2.1.2 Versatilidad coordinante de bases de Schiff polidentadas.

En la literatura existen numerosos reportes de complejos metálicos derivados de bases de Schiff polidentadas, que contienen en su estructura sólo átomos donadores de nitrógeno,^{6, 16, 17, 18, 19, 20} átomos de nitrógeno y oxígeno,^{21, 22, 23} átomos de nitrógeno y fósforo²⁴ y átomos de nitrógeno y azufre²⁵. En estos complejos se ha observado una gran versatilidad hacia la coordinación metálica, por lo que se ha reportado la formación de complejos mononucleares, dinucleares y oligómeros;

siendo más estudiados, los complejos derivados de bases de Schiff que contienen átomos donadores de nitrógeno debido a que se han utilizado en el desarrollo de nuevos catalizadores,^{22, 24, 26, 27, 28} como anticancerígenos,^{29, 30} por sus potenciales propiedades bioquímicas,^{6, 31, 32, 33, 34} en el desarrollo de nuevos materiales³⁵ y en su utilización en química supramolecular.³⁶

2.1.3 Bases de Schiff como ligantes X,N -bidentados y X,N,N,X -tetridentados ($X = N, O, P, S$).

Reportes en la literatura han descrito que las bases de Schiff dependiendo del número de átomos donadores que contienen y el ion metálico al que se coordinan, se unen a través de dos o cuatro átomos donadores, presentando en compuestos bidentados coordinaciones del tipo N,N -, N,O -, N,P - y N,S - y en compuestos tetridentados, coordinaciones del tipo N,N,N,X - ($X = N, O, S, O$) y X,N,N,X - ($X = N, O, S, P$), por mencionar algunos tipos de coordinación. Los estudios sobre la versatilidad coordinante de estos ligantes se han realizado hacia metales como Cu(II),^{6, 25, 33, 34, 36, 37, 38, 39, 40} Cu(I),^{41, 42} Cd(II),^{37, 43} Mn(II),^{18, 19, 23, 44, 45, 46} Ni(II),^{17, 20, 21, 25, 26, 34, 36, 40, 47} Ru(II),^{24, 29, 32, 48} Pd(II),^{16, 20, 22, 27, 28, 30, 35, 40} Pt(II),^{30, 40, 49} Co(II)^{34, 40, 50} y Co(III).⁵⁰

2.1.4 Complejos X,N -bidentados ($X = N, O, P, S$).

Se ha descrito que cuando las bases de Schiff se coordinan de forma X,N -bidentada ($X = N, O, P, S$), pueden formar complejos mononucleares o dinucleares derivados de metales como Pd(II)¹⁶ y Fe(II).³¹ En las figuras 2.2–2.4 se muestran complejos de Pd(II) y Fe(II) en donde el modo de coordinación de los ligantes es N,N -bidentado.

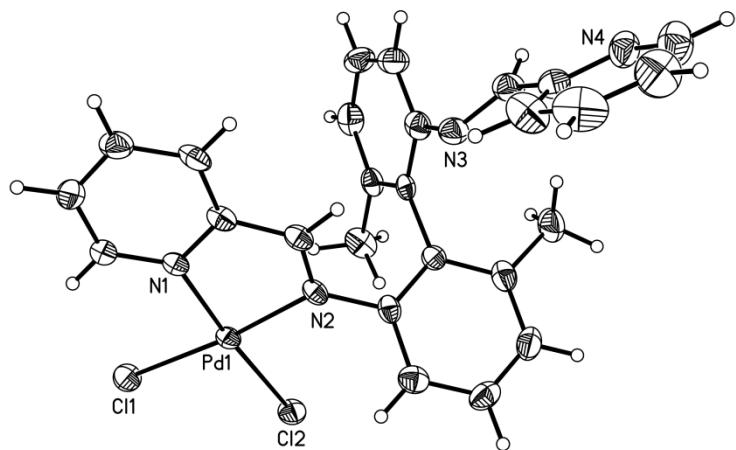


Figura 2.2. Complejo mononuclear de Pd(II) *N,N*-bidentado.¹⁶

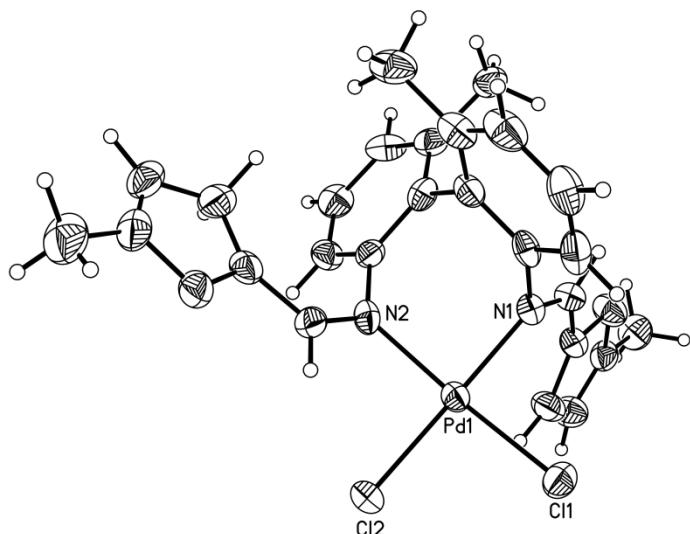


Figura 2.3. Estructura de un complejo mononuclear de Pd(II).¹⁶

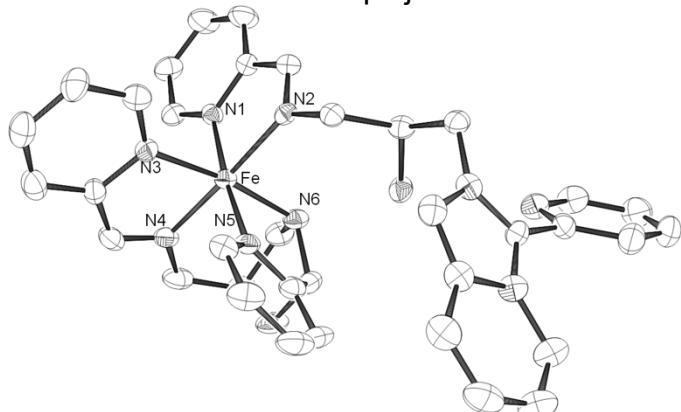


Figura 2.4. Estructura de un complejo de Fe(II) conteniendo a un ligante *N,N*-bidentado.³¹

En la figura 2.2 se observa que el ligante imínico se coordinó a través de un fragmento de piridilimina, mientras que un segundo grupo de piridilimina no se ha coordinado. En la figura 2.3 se muestra un complejo mononuclear de Pd(II) en donde los dos átomos de nitrógeno de los grupos imino del ligante tipo base de Schiff, se coordinaron al ion metálico debido a la baja afinidad del ion Pd(II) por el oxígeno del anillo de furano.

Por otra parte, también hay reportes en la literatura en donde estos ligantes se coordinan de forma *N,N*-bidentada formando complejos dinucleares como los derivados de Pd(II),^{16, 27} Mn(II),¹⁹ Cu(II),³⁶ Ni(II),^{36, 47} Cu(I),⁴¹ Fe(II)³⁶ y Ag(I),³⁶ algunos de estos complejos, como el de Pd(II),²⁷ han mostrado ser catalizadores eficientes en la oligomerización de etileno. En la figura 2.5 se muestra la estructura molecular de un complejo dinuclear de Pd(II)¹⁶ y en la figura 2.6 se observa la estructura molecular de un complejo de Cu(I) conteniendo al ligante bis-(2-piridilmetilen)etan-1,2-diamina.⁴¹

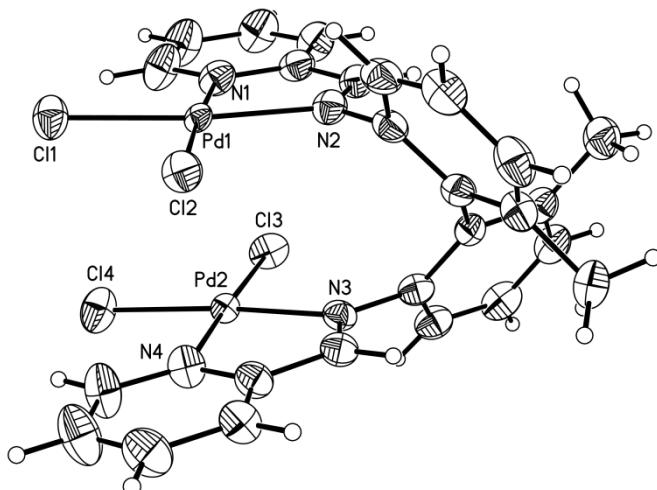


Figura 2.5. Complejo dinuclear de Pd(II) conteniendo un ligante *bis*-(piridilimínico).¹⁶

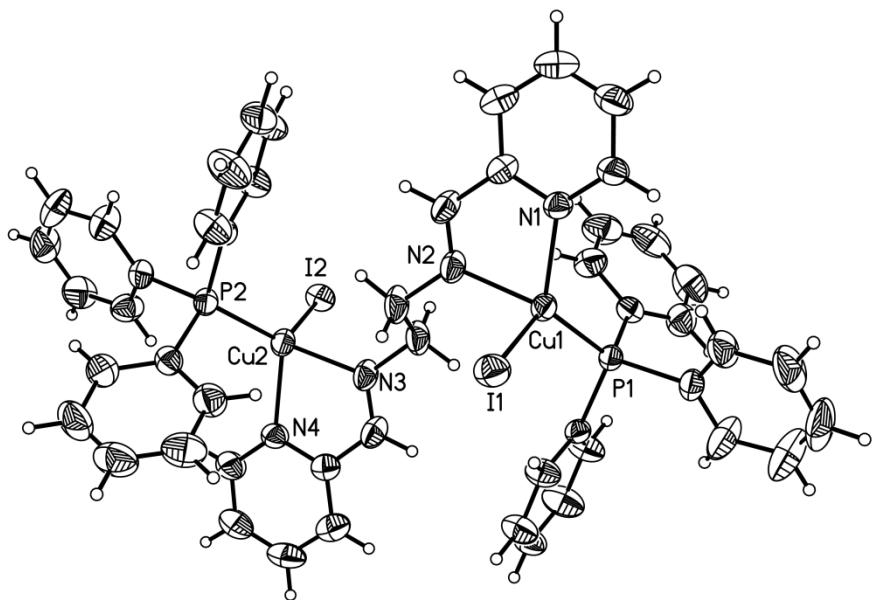


Figura 2.6. Estructura de un complejo dinuclear de Cu(I).⁴¹

Además de la formación de complejos mononucleares y dinucleares, en donde las bases de Schiff se coordinaron de forma *N,N*-bidentada, existen reportes en la literatura en los cuales se observa la formación de oligómeros (figura 2.7), compuestos que son de suma importancia en el desarrollo de nuevos materiales⁴⁴.

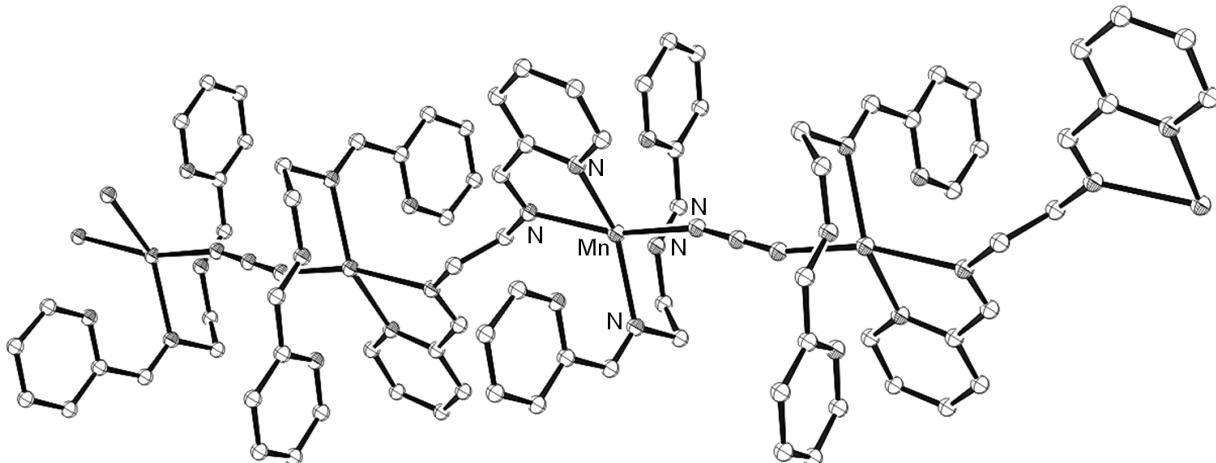


Figura 2.7. Estructura molecular de un oligómero de Mn(II).⁴⁴

2.1.5 Complejos *X,N,N,X-tetradentados* (*X* = *N*, *O*, *P*, *S*)

Como ya se ha mencionado, las bases de Schiff pueden coordinarse de forma tetradentada, formando complejos que contienen dos anillos quelato de cinco

miembros y un anillo adicional formado entre los átomos de nitrógeno de los grupos imino, el cual se forma en función del número de átomos de carbono que separan a estos nitrógenos y da lugar a la formación de complejos iónicos derivados de Ru(II),²⁴ Pd(II),¹⁶ Ni(II),¹⁷ Mn(II)^{18, 19, 46} y Cu(II),^{37, 38, 39} mientras que con metales como Ni(II) y Pd(II)²⁰, Ru(II) y Mn(II) pueden formar complejos del tipo X,N,N,X -tetradentados neutros. En la figura 2.8 se muestra un complejo de Pd(II) iónico, mientras que en la figura 2.9 se muestra un complejo de Pd(II) neutro.

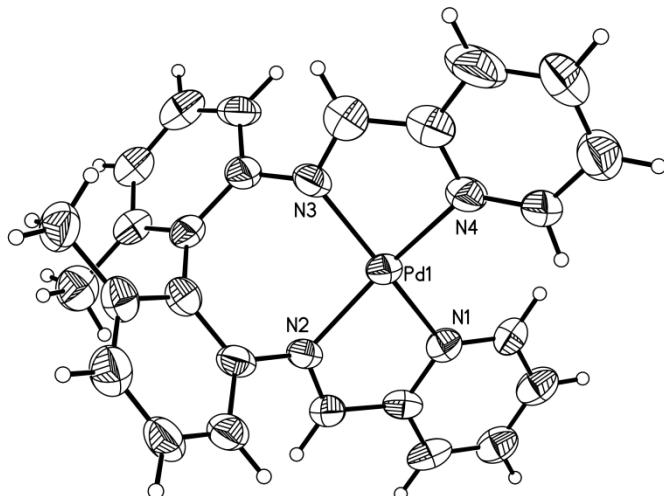


Figura 2.8. Estructura molecular de un complejo catiónico de Pd(II) conteniendo a un ligante tetradentado.¹⁶

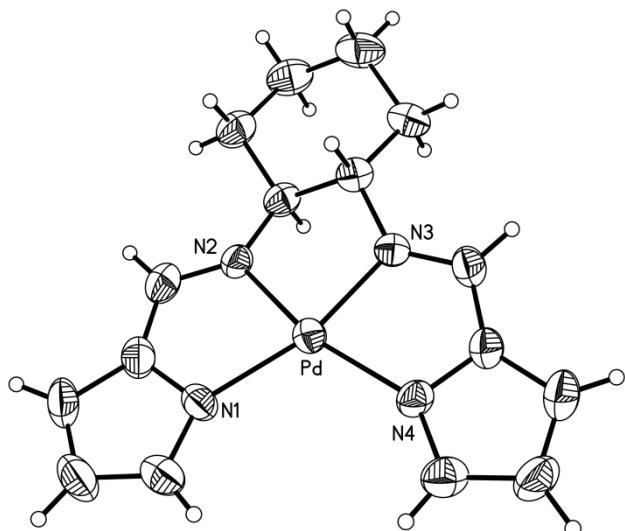


Figura 2.9. Estructura molecular de un complejo neutro de Pd(II).²⁰

2.2 Objetivos.

2.2.1 General.

- Evaluar el comportamiento coordinante de *bis*-(piridiliminas) multidentadas hacia Ni(II) y Pd(II), para determinar sus modos de coordinación con respecto al ion metálico y los sustituyentes *N*-alquil y *N*-aril contenidos en el átomo de nitrógeno imínico

2.2.2 Específicos.

- Sintetizar complejos metálicos del grupo 10 derivados de ligantes *bis*-(piridilimínicos).
- Determinar la estructura de los complejos obtenidos en solución y en estado sólido por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, Raman, análisis elemental y difracción de rayos X de monocrystal.
- Comparar la estructura y estabilidad de los complejos de Ni(II) y Pd(II) derivados de *bis*-(piridiliminas) con respecto a la naturaleza del sustituyente contenido en el átomo de nitrógeno imínico.

2.3 Resultados y Discusión.

2.3.1 Síntesis de las bis-(piridiliminas) (4–7).

La síntesis de las bis-(piridiliminas) *N*-sustituidas **4–7** (figura 2.10), ha sido previamente descrita,^{48, 51} sin embargo, sus datos en solución de DMSO-d6 por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} y su estructura en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal, no han sido reportados. Por lo anterior, en esta tesis se realiza la asignación de **4–7** en solución, para posteriormente realizar su estudio comparativo con los complejos de Pd(II) sintetizados; así como con los datos en estado sólido por IR para los derivados de Ni(II) y Pd(II).

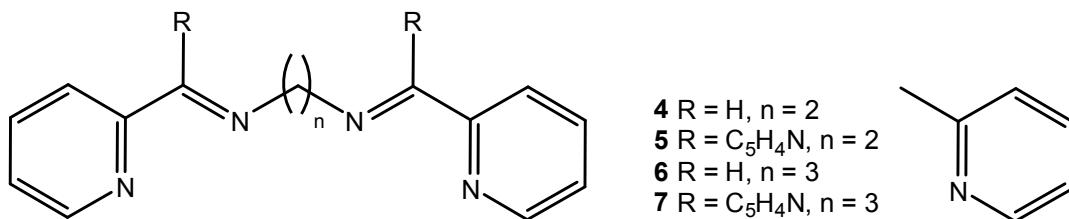


Figura 2.10. Estructura de los compuestos **4–7**.

2.3.2 Difracción de rayos X de monocristal de **4** y **5**.

Para los compuestos **4** y **5** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En la figuras 2.11 y 2.12 se muestran las estructuras moleculares de **4** y **5** mientras que los datos de solución y cristalográficos se muestran en las tablas 2.1 y 2.2.

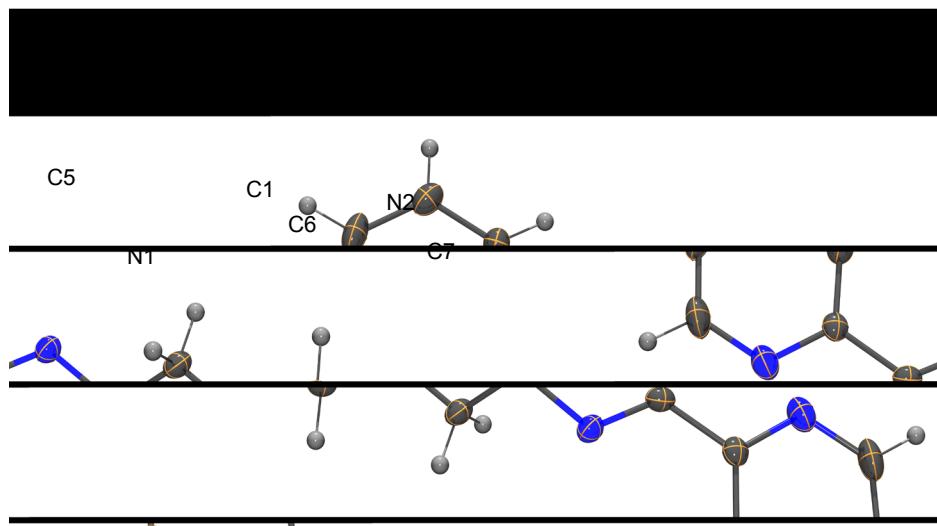
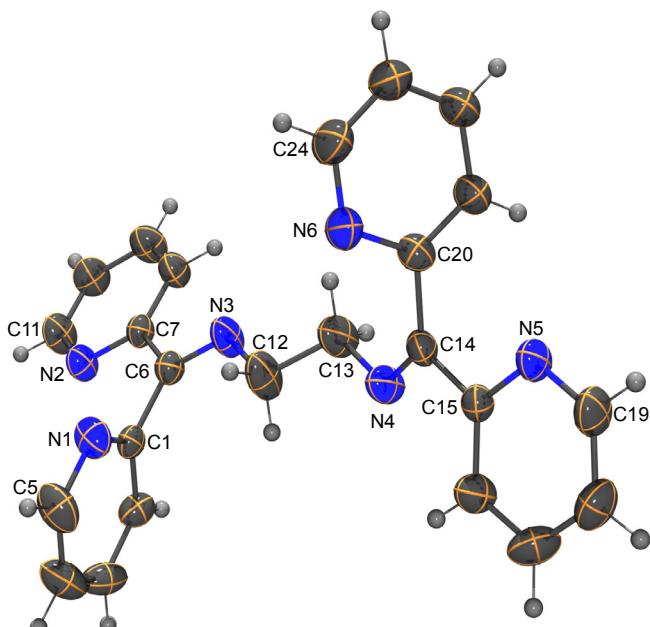
Figura 2.11. Estructura molecular de **4**.Figura 2.12. Estructura molecular de **5**.

Tabla 2.1. Datos cristalográficos seleccionados para **4** y **5**.

	4	5
Fórmula	C ₁₄ H ₁₄ N ₄	C ₂₄ H ₂₀ N ₆
Peso molecular	238.29	392.46
Tamaño del cristal (mm)	0.55 x 0.30 x 0.26	0.49 x 0.37 x 0.31
Sistema cristalino	Monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P 1 21/n 1	P2 ₁ /c
Dimensiones de celda		
a (Å)	4.617	13.8975(19)
b (Å)	20.316	13.5559(19)
c (Å)	6.929	12.1964(17)
α (°)	90	90
β (°)	105.30	112.910(16)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	626.9	2116.5
Z	4	4
D _{calcd} (Mg/m ³)	2.525	
μ (mm ⁻¹)	0.158	0.077
F(000)	504	832
GOF	1.108	1.018
T(K)	293(2)	293(2)
θ(°)	3.06-26.06	6.02-52.74
Reflexiones colectadas	4296	22279
Reflexiones únicas	1241	4320
Corrección por absorción	Analítico	Analítico
Método de solución	Directo	Directo
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	0.0188	0.0588
<i>R</i> ₁ , WR ₂ [>2σ(<i>I</i>)]	0.0427, 0.1051	0.0813, 0.1988
<i>R</i> ₁ , WR ₂ [todos los datos]	0.0488, 0.1080	0.1383, 0.2309
Picos residuales (eÅ ⁻³)	0.195 / -0.407	0.369 / -0.218

Tabla 2.2. Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace seleccionados para **4** y **5**.

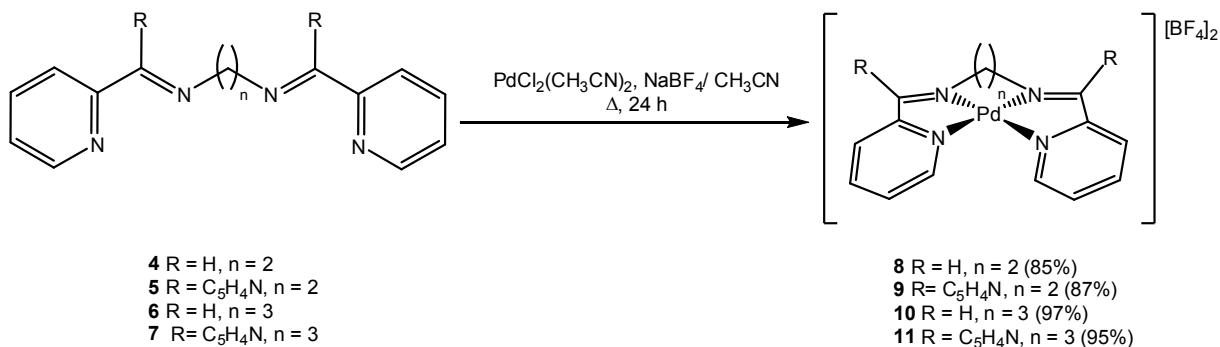
	4	5
Distancia de enlace (Å)		
C(6)-N(2)	1.2621(16)	---
C(6)-N(3)	---	1.274(4)
C(14)-N(4)	---	1.269(4)
Ángulos de enlace (°)		
N(2)-C(6)-C(1)	122.55(11)	---
N(3)-C(6)-C(1)	---	124.3(3)
N(3)-C(6)-C(7)	---	117.9(3)
N(4)-C(14)-C(15)	---	117.0(3)
N(4)-C(14)-C(20)	---	125.7(6)

En la estructura molecular del compuesto **4** se observa el predominio del isómero *E,E*. Las distancias de enlace C=N_{imina} para **4** y **5** se muestran en la tabla 2.2; estas distancias fueron de 1.2605(16) Å para **4** y de 1.274(4) y 1.269(4) Å para **5** y son similares a las reportadas en la literatura para iminas análogos.⁵²

2.3.3 Reacciones de complejación de los compuestos 4–7.

2.3.3.1 Formación de complejos mononucleares de Pd(II) derivados de 4–7.

Para la formación de **8–11** se hicieron reaccionar a los compuestos **4–7** con PdCl₂ utilizando las condiciones de reacción mostradas en el esquema 2.1.

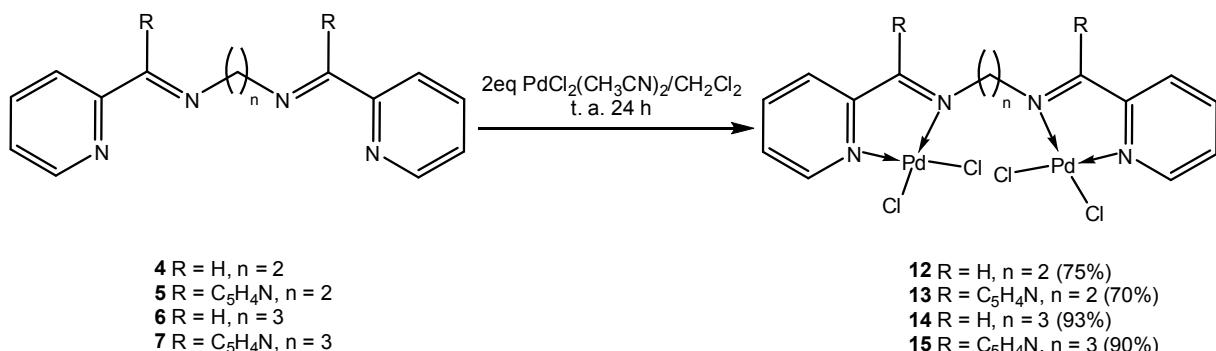


Esquema 2.1. Síntesis de complejos mononucleares de Pd(II).

Los complejos **8** y **10** se obtuvieron como sólidos de color beige, mientras que los complejos **9** y **11** se obtuvieron como sólidos verdes. Los complejos **8–11** almacenados en estado sólido son estables por varios meses, mientras que en solución dan lugar a la formación de otros productos que no han sido identificados; es necesario comentar que **9** y **11** son menos estables en solución y más sensibles a las trazas de humedad. Los complejos **8–11** se caracterizaron por análisis elemental, IR, RMN de ¹H y ¹³C{¹H} y para **10** por difracción de rayos X de monocristal.

2.3.3.2 Formación de complejos dinucleares de Pd(II) derivados de 4–7.

Para la obtención de los compuestos de Pd(II) (**12–15**), se hizo reaccionar a las diiminas **4–7** con PdCl_2 en una relación molar 1:2, en solución de acetonitrilo como se muestra en el esquema 2.2.

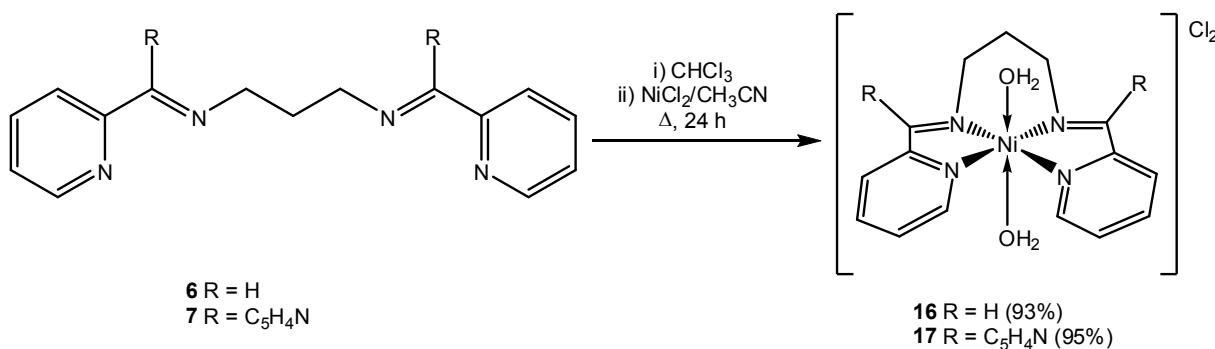


Esquema 2.2. Síntesis de complejos dinucleares de Pd(II) derivados de las diiminas **4–7**.

Los complejos **12**, **14** y **15** se obtuvieron como sólidos amarillos, mientras que **13** se obtuvo como un sólido de color verde. Los compuestos **12–15** presentan el mismo comportamiento que los compuestos **8–11** en solución y en estado sólido, de estos compuestos **13** y **15** fueron menos estables en solución. Los compuestos **12–15** fueron caracterizados por análisis elemental, IR, RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y, el compuesto **14** fue caracterizado además, por difracción de rayos X de monocrystal.

2.3.3.3 Formación de complejos mononucleares de Ni(II) derivados de **6** y **7**.

Los complejos mononucleares de Ni(II) (**16** y **17**) análogos a los complejos de Pd(II), se sintetizaron utilizando las condiciones de reacción mostradas en el esquema 2.3.



Esquema 2.3. Síntesis de complejos mononucleares de Ni(II) derivados de **6** y **7**.

Los complejos **16** y **17** se obtuvieron como sólidos estables de color verde, que fueron solubles en acetonitrilo, DMSO y DMF. Estos compuestos se caracterizaron por análisis elemental, IR y para **16**, por difracción de rayos X de monocristal.

2.3.4 Espectroscopía vibracional para los compuestos **4–7** y sus complejos metálicos.

Los complejos sintetizados fueron caracterizados por infrarrojo, en la tabla 2.3 se muestran las frecuencias de vibración de tensión (ν) de los grupos $\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$ y $\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$ para **4–7** y sus complejos derivados de Ni(II) y Pd(II).

Tabla 2.3. Frecuencias vibracionales ν (cm^{-1}), para los compuestos **4–7** y sus complejos metálicos.

Compuesto	$\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$	$\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$	Compuesto	$\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$	$\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$
4	1649	1587	5	1631	1584
8	1628	1600	9	1630	1598
12	1652	1623	13	1631	1596
Compuesto	$\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$	$\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$	Compuesto	$\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$	$\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$
6	1649	1587	7	1698	1627
10	1639	1602	11	1630	1599
14	1632	1609	15	1630	1599
16	1640	1599	17	1631	1602

La ν de los enlaces CH y CH_2 de los grupos aromáticos y alifáticos, así como de los grupos C=N observadas en los espectros de IR para los compuestos **4–7** sugieren la formación de estos compuestos. En estos compuestos, la ν del grupo $\text{CH}_{\text{aromático}}$ se observa en el intervalo de 3092 a 2998 cm^{-1} ; mientras que las ν de los grupos CH_2 se

observaron en 2926, 2937 y 2917 cm⁻¹ para **6** y **7**, respectivamente. La ν del grupo CH₂–N presente en estos compuestos fue mostrada en el intervalo de 2833 a 2850 cm⁻¹. Con respecto a la ν de los grupos C=N de imina y piridina, estas se observaron en el intervalo de 1698 a 1584 cm⁻¹, mientras que la banda de ν del grupo C=C de los anillos aromáticos se observó como un banda de intensidad fuerte en el intervalo de ν (1584 a 1568 cm⁻¹).

La comparación de los espectros de IR de los complejos de Pd(II) y Ni(II) con respecto a **4–7**, muestra que las ν_{C=N(imina)} en **8–15** y **16–17** son las que se desplazan por lo general hacia frecuencias menores. Este efecto se ha atribuido en compuestos similares de Pd(II) y Ni(II) a la coordinación metálica.^{17, 20} Es interesante mencionar que en los complejos de Pd(II) **8–15** y en los complejos de Ni(II) **16** y **17** la ν_{C=N(piridina)}, se desplazó a números de onda mayores con respecto a los compuestos **4–7** libres; se propone que el desplazamiento de las ν_{C=N(piridina)} hacia frecuencias mayores puede ser originado por una mayor conjugación de este enlace hacia los fragmentos –C₅H₄N, que a su vez fortalece el carácter de enlace doble del grupo C=N del grupo imino. Para fines ilustrativos, en la figura 2.13 se muestran los espectros de IR de **6** y del complejo **10**.

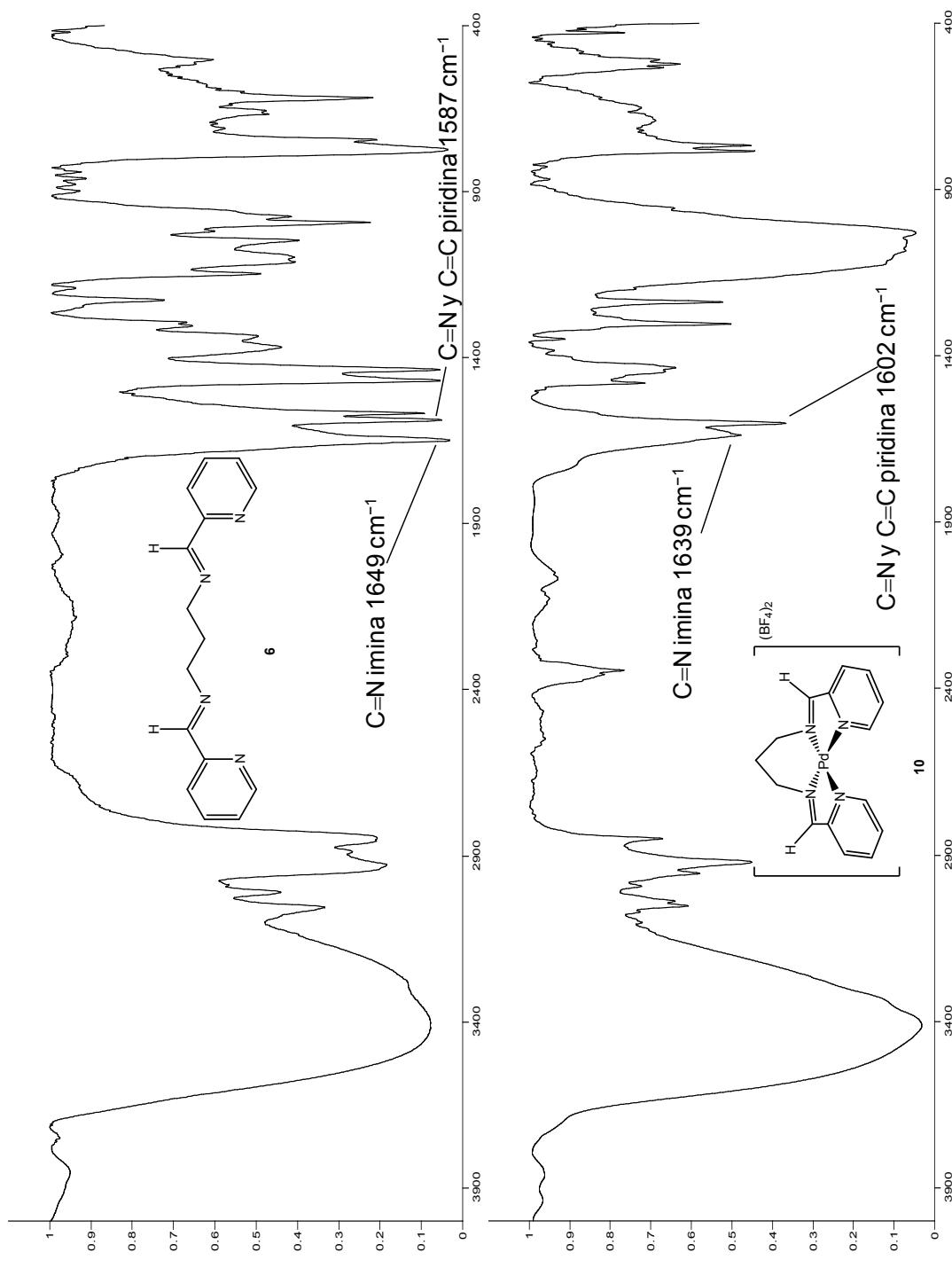


Figura 2.13. Comparación de los espectros de I.R. de **6** y **10** en KBr.

2.3.5 Resonancia Magnética Multinuclear para los compuestos 4–7 y los complejos 8, 10–12, 14 y 15.

En la tabla 2.4 se reportan los datos de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en solución de DMSO-d6 para los compuestos libres (**4–7**), los derivados mononucleares de Pd(II) (**8, 10–12, 14 y 15**) y los complejos dinucleares de Pd(II) (**12–15**). La numeración utilizada para estos compuestos se muestra en las figuras 2.13 y 2.14. La asignación inequívoca en ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **4–7** y para los complejos **10, 11, 14 y 15** se hizo con experimentos bidimensionales homo y heteronucleares ^1H – ^1H COSY y ^1H – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC. Para el complejo **12** la asignación se realizó por comparación con **14**. Así mismo, también se reportan los datos de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **8–11**; cabe hacer mención que los complejos **9** y **13** no pudieron ser analizados por RMN debido a su baja solubilidad y poca estabilidad.

2.3.5.1 RMN de ^1H para los compuestos **4–7** y sus derivados de Pd(II) (**8–15**).

Los compuestos **4–7** fueron caracterizados por RMN de ^1H en solución de DMSO-d6. En los compuestos **4** y **6** los protones del anillo de piridina se observaron como un patrón ABCD; es estos compuestos la señal desplazada a frecuencias mayores fue para el hidrógeno etiquetado como H5, observándose con multiplicidades de ddd y dd respectivamente; su desplazamiento a frecuencias altas es debido a la cercanía al átomo de nitrógeno de la piridina el cual por efectos inductivos lo desprotege del campo magnético; por otra parte, los protones etiquetados como H4 y H3 se observaron como ddd en un intervalo de desplazamiento químico (δ) de 7.85 a 7.43 ppm, sus desplazamientos químicos son atribuidos a los efectos resonantes en el anillo de piridina, mientras que H2 se observó como una señal dd en el intervalo de δ de 7.97 a 7.92 ppm, este protón se encuentra a frecuencias altas con respecto a los hidrógenos H4 y H3, y su comportamiento espectroscópico es debido a que se encuentra en la zona de desprotección del enlace doble C=N_{imina}.⁵³ Por último, el hidrógeno del fragmento imina presente en **4** y **6**, se observó en 8.34 y 8.36 ppm respectivamente; el desplazamiento químico para este hidrógeno es atribuido a que este hidrógeno se encuentra dentro del cono de desprotección del enlace doble C=N.

del fragmento imina.⁵³ Por otra parte, en los espectros de RMN de ¹H para los compuestos **5** y **7** se observó que las señales de los hidrógenos de los anillos de piridina no son magnéticamente equivalentes y se encontraron en el intervalo de 8.64 a 7.29 ppm, al igual que en **4** y **6**, el hidrógeno H5 fue el que se observó a la frecuencia más alta como señales ddd en 8.64 y 8.58 ppm respectivamente; el efecto de desprotección observado en H5 es atribuido a la fuerte atracción de densidad electrónica por parte del átomo de nitrógeno de piridina; en los compuestos **5** y **7** las señales para los hidrógenos H3 y H9 se observaron traslapadas, al igual que las señales para H4 y H10; el hidrógeno H8 fue el que se desplazó a frecuencias menores con respecto al resto de los hidrógenos de piridina, esto es atribuido a que dicho hidrógeno se encuentra dentro del cono de protección del otro anillo de piridina. Los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento para estos compuestos se muestran en la tabla 2.4.

En los espectros de RMN para los complejos **8–15** todos los átomos de hidrógeno de los anillos de piridina e imina presentaron desplazamientos químicos diferentes a los compuestos libres **4**, **6** y **7**; con estos datos se propone la obtención de complejos quelato de cinco miembros con una estructura como la que se muestra en los esquemas 2.1 y 2.2; en los espectros de RMN de ¹H de los complejos **8**, **10**, **12** y **14** se observó un patrón ABCD para los hidrógenos de piridina; siendo H3 y H4 los hidrógenos que mostraron la mayor variación de $\Delta\delta$ hacia frecuencias mayores respecto a sus compuestos libres cuyos $\Delta\delta$ tuvieron intervalos de 0.69 a 0.39 ppm y de 0.72 a 0.45 ppm respectivamente, para los complejos isoestructurales **8** y **10** la señal correspondiente al hidrógeno de imina H6 se desplazó a frecuencias mayores, y superiores a H5, mientras que en los complejos **12** y **14** el protón H5 se observó a frecuencias mayores con respecto a H6; la mayor desprotección de los hidrógenos de imina (H6) en **8** y **10** con respecto a **12** y **14** puede ser atribuido a una mayor por la polarización de los enlaces Pd–N_{imina} en los complejos **8** y **10**; por otra parte, el protón H2 en **8**, **10**, **12** y **14** se observó desplazado hacia frecuencias mayores respecto a los compuestos libres **4** y **6**, con valores de $\Delta\delta$ en el intervalo de 0.35 a

0.21 ppm, esta desprotección es causada por los efectos resonantes presentes en el anillo de piridina que desprotegen a esta posición.

En los compuestos **11** y **15**, H₂ se observó hacia frecuencias menores respecto a **7** mostrando $\Delta\delta$ de 0.66 y 0.40 ppm. En **11** y **15** el $\Delta\delta$ puede ser atribuido a una protección anisotrópica por parte del anillo de piridina que no se ha coordinado a Pd(II). Esta propuesta se basa en que en los complejos **11** y **15**, los átomos de hidrógenos del anillo de piridina que no está coordinado se observan desplazados a frecuencias mayores con respecto al compuesto libre **7**. Así mismo, en estos compuestos en el anillo de piridina libre, los protones H₈ y H₁₁ presentaron los valores más grandes de $\Delta\delta$ en los intervalos de 0.63 a 0.67 ppm para H₈ y de 0.44 a 0.50 ppm para H₁₁. Por último, los hidrógenos pertenecientes a los grupos NCH₂ y CH₂ se desplazaron hacia frecuencias mayores con respecto a los compuestos libres **4–7**. En la figura 2.16 se muestran los espectros de RMN ¹H para **6**, **10** y **14**.

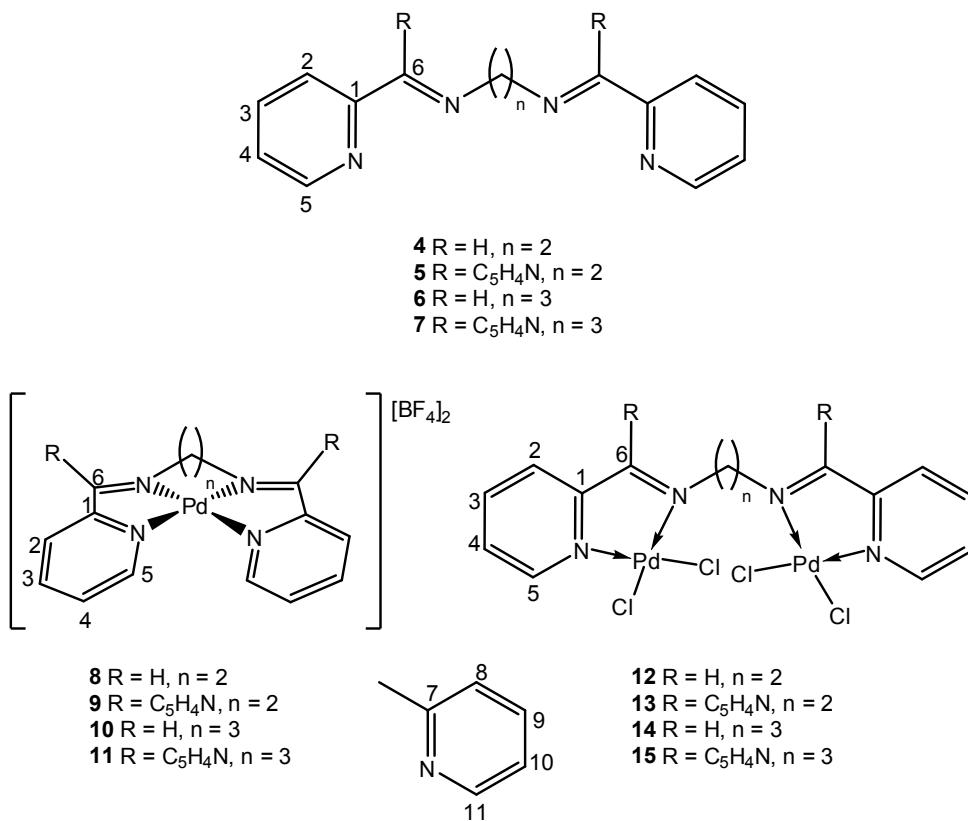


Figura 2.14. Numeración utilizada para los compuestos **4–7** y **8–15**.

Tabla 2.4. Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ) en ppm y $J_{\text{H-H}}$ en Hz para **4–7** y **8, 10–12, 14 y 15**, en DMSO-d6 a 25°C.

Compuesto	δ de ^1H	δ de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
4	8.60 (ddd, 2H, H5, $^3J = 4.88$, $^4J = 1.46$, $^5J = 0.98$ Hz)	163.2 (C6)
	8.34 (s, 2H, H6)	154.0 (C1)
	7.92 (dd, 2H, H2, $^3J = 7.81$, $^5J = 0.98$ Hz)	149.4 (C5)
	7.84 (ddd, 2H, H3, $^3J = 7.81$, $^3J = 7.81$, $^4J = 1.46$ Hz)	137.0 (C3)
	7.43 (ddd, 2H, H4, $^3J = 4.88$, $^4J = 1.46$, $^4J = 0.98$ Hz)	125.2 (C4)
	3.97 (s, 4H, CH_2N)	120.5 (C2)
		60.5 (CH_2N)
8	8.68 (t, 2H, H6, $^4J = 1.71$ Hz)	168.5 (C6)
	8.57 (dd, 2H, H5, $^3J = 5.40$, $^4J = 1.47$ Hz)	158.8 (C1)
	8.37 (dd, 2H, H3, $^3J = 7.84$, $^4J = 1.47$ Hz)	150.5 (C5)
	8.13 (dd, 2H, H2, $^3J = 7.84$, $^4J = 1.46$ Hz)	142.1 (C3)
	7.90 (ddd, 2H, H4, $^3J = 7.84$, $^3J = 5.40$, $^4J = 1.46$ Hz)	129.5 (C4)
	3.98 (td, 4H, CH_2N , $^3J = 6.23$, $^4J = 1.71$ Hz)	128.7 (C2)
		59.0 (CH_2N)
12	8.98 H6	174.2 (C6)
	8.73 H5	155.8 (C1)
	8.40 H3	150.1 (C5)
	8.17 H2	141.4 (C3)
	7.92 H4	128.9 (C4)
	3.99 CH_2N	128.7 (C2)
		56.6 (CH_2N)
5	8.64 (ddd, 2H, H5, $^3J = 4.88$, $^4J = 1.72$, $^5J = 1.00$ Hz)	167.2 (C6)
	8.42 (ddd, 2H, H11, $^3J = 4.81$, $^4J = 1.75$, $^5J = 0.93$ Hz)	156.4 (C7)
	8.10 (dt, 2H, H2, $^3J = 7.81$, $^4J = ^5J = 0.93$ Hz)	154.9 (C1)
	7.88 (m, 4H, H3/H9)	149.3 (C5)
	7.42 (m, 4H, H4/H10)	148.4 (C11)
	7.30 (dt, 2H, H8, $^3J = 7.82$, $^4J = ^5J = 1.00$ Hz)	136.8 (C9)
	3.68 (s, 4H, CH_2N)	136.1 (C3)
		124.6 (C10)
		123.8 (C8)
		123.3 (C4)
		121.5 (C2)
		54.0 (CH_2N)
6	8.63 (dd, 2H, H5, $^3J = 4.88$, $^4J = 1.95$ Hz)	162.1 (C6)
	8.36 (t, 2H, H6, $^4J = 1.46$ Hz)	154.1 (C1)
	7.97 (dd, 2H, H2, $^3J = 7.81$, $^4J = 0.98$ Hz)	149.4 (C5)
	7.85 (ddd, 2H, H3, $^3J = 7.81$, $^3J = 7.81$, $^4J = 0.98$ Hz)	137.0 (C3)
	7.44 (ddd, 2H, H4, $^3J = 7.81$, $^3J = 4.88$, $^3J = 0.98$ Hz)	125.1 (C4)
	3.71 (td, 4H, CH_2N , $^3J = 6.83$, $^4J = 1.46$ Hz)	120.4 (C2)
	2.01 (quintuple, 2H, CH_2 , $^3J = 6.83$ Hz)	58.1 (CH_2N)
		31.5 (CH_2)
10	8.96 (t, 2H, H6, $^4J = 1.47$ Hz)	173.3 (C6)
	8.94 (dd, 2H, H5, $^3J = 5.38$, $^4J = 0.98$ Hz)	154.7 (C1)
	8.54 (ddd, 2H, H3, $^3J = 7.82$, $^3J = 7.82$, $^4J = 0.98$ Hz)	151.8 (C5)
	8.32 (dd, 2H, H2, $^3J = 7.82$, $^4J = 1.47$ Hz)	143.2 (C3)
	8.04 (ddd, 2H, H4, $^3J = 7.82$, $^3J = 5.38$, $^4J = 1.47$ Hz)	129.6 (C4)
	3.88 (m, 4H, CH_2N)	129.5 (C2)
	2.20 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	54.8 (CH_2N)
		28.6 (CH_2)

14	8.87 (t, 2H, H6, $^4J= 1.92$ Hz) 8.85 (dd, 2H, H5, $^3J= 5.37$, $^4J= 1.48$ Hz) 8.38 (ddd, 2H, H3, $^3J= 7.83$, $^3J= 7.83$, $^4J= 1.48$ Hz) 8.18 (dd, 2H, H2, $^3J= 7.83$, $^4J= 1.48$ Hz) 7.89 (ddd, 2H, H4, $^3J= 7.83$, $^3J= 5.37$, $^4J= 1.48$ Hz) 3.73 (m, CH ₂ N) 1.84 (m, CH ₂ CH ₂ N)	171.2 (C6) 154.5 (C1) 150.7 (C5) 142.0 (C3) 129.1 (C4) 128.5 (C2) 54.4 (CH ₂ N) 28.8 (CH ₂ CH ₂ N)
7	8.58 (ddd, 2H, H5, $^3J= 4.88$, $^4J= 1.75$, $^5J= 1.00$ Hz) 8.42 (ddd, 2H, H11, $^3J= 4.79$, $^4J= 1.72$, $^5J= 0.89$ Hz) 8.01 (dt, 2H, H2, $^3J= 7.88$, $^4J= 5J= 0.89$ Hz) 7.84 (m, 4H, H3/H9) 7.39 (m, 4H, H4/H10) 7.29 (dt, 2H, H8, $^3J= 7.84$, $^4J= 5J= 1.00$ Hz) 3.40 (t, 4H, CH ₂ N, $^3J= 6.73$ Hz) 1.98 (q, 2H, CH ₂ , $^3J= 6.73$ Hz)	166.5 (C6) 156.5 (C7) 155.1 (C1) 149.2 (C5) 148.3 (C11) 136.6 (C9) 136.0 (C3) 124.5 (C10) 123.6 (C8) 123.0 (C4) 121.3 (C2) 50.9 (CH ₂ N) 31.8 (CH ₂)
11	9.08 (d, 2H, H5, $^3J= 5.26$ Hz) 8.93 (dd, 2H, H11, $^3J= 4.47$, $^4J= 1.60$ Hz) 8.43 (t, 2H, H3, $^3J= 7.68$ Hz) 8.23 (td, 2H, H9, $^3J= 7.58$, $^4J= 1.60$ Hz) 8.12 (dd, 2H, H4, $^3J= 7.68$, $^4J= 5.26$ Hz) 7.96 (d, 2H, H8, $^3J= 7.58$ Hz) 7.80 (d, 2H, H10, $^3J= 7.58$, 4.47 Hz) 7.63 (d, 2H, H2, $^3J= 7.68$ Hz) 3.46 (br, 4H, NCH ₂) 2.89 (br, 2H, CH ₂ CH ₂ N)	176.5 (C6) 155.6 (C7) 152.4 (C5) 150.8 (C11) 147.5 (C1) 143.2 (C3) 138.3 (C9) 130.5 (C2) 130.3 (C4) 126.8 (C10) 125.4 (C8) 52.4 (NCH ₂) 29.6 (CH ₂)
15	9.04 (dd, 2H, H5, $^3J= 5.51$, $^4J= 1.13$ Hz) 8.88 (ddd, 2H, H11, $^3J= 4.85$, $^4J= 1.53$, $^5J= 1.00$ Hz) 8.25 (td, 2H, H3, $^3J= 7.37$, $^4J= 1.13$ Hz) 8.18 (td, 2H, H9, $^3J= 7.74$, $^4J= 1.53$ Hz) 7.89 (m, 2H, H4/H8) 7.74 (ddd, 2H, H10, $^3J= 7.74$, $^3J= 4.85$, $^4J= 1.08$ Hz) 7.38 (d, 2H, H2, $^3J= 7.37$ Hz) 3.65 (br, 4H, CH ₂ N) 2.12 (br, 2H, CH ₂ CH ₂ N)	175.6 (C6) 155.8 (C7) 151.6 (C5) 151.0 (C11) 148.6 (C1) 142.2 (C3) 138.5 (C9) 129.8 (C2) 129.6 (C4) 126.7 (C10) 125.3 (C8) 52.6 (CH ₂ N) 29.7 (CH ₂ CH ₂ N)

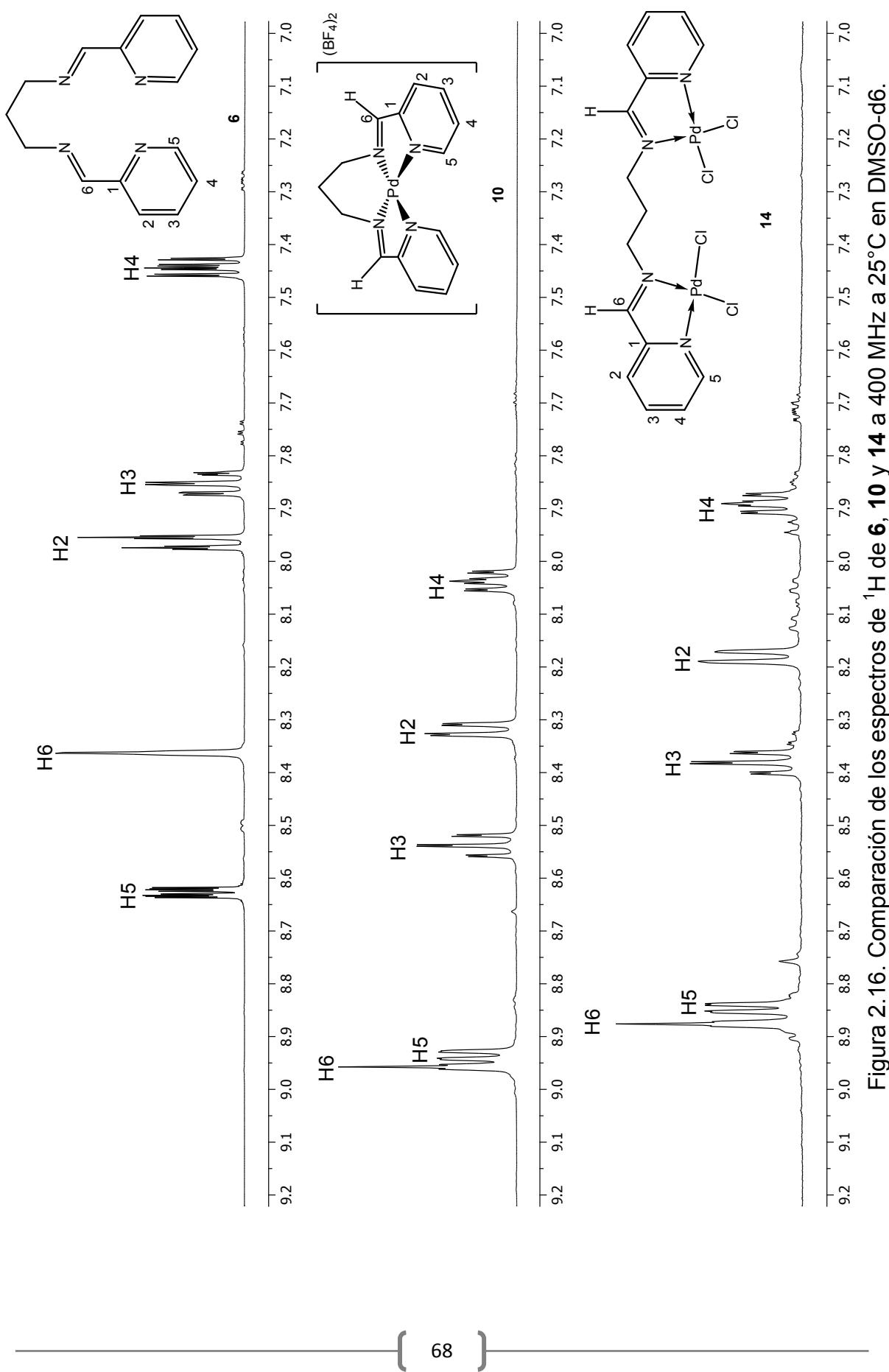


Figura 2.16. Comparación de los espectros de ^1H de **6**, **10** y **14** a 400 MHz a 25°C en DMSO-d₆.

2.3.5.2 RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de **4–7**, **8, 10–12, 14** y **15**.

En los compuestos **4–7** la asignación de los átomos de carbono se hizo con experimentos de correlación heteronuclear ^1H – ^{13}C (HSQC). En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ para los compuestos **4–7**, la señal desplazada hacia frecuencias mayores se asignó al átomo de carbono C6, el cual se observó en 163.2 ppm para **4**, en 167.2 ppm para **5**, en 162.1 ppm para **6** y en 166.5 ppm para **7**; estos desplazamientos químicos (δ) son similares a los descritos para los compuestos **1–3** reportados en el capítulo 1 de esta tesis, por lo que, estos datos apoyan la formación del grupo imino en **4–7**. Respecto a los átomos de carbono de los anillos de piridina, éstos se observaron en el intervalo de 156.5 ppm a 120.4 ppm; mientras que los carbonos del grupo N–CH₂ se observaron hacia frecuencias intermedias, en 60.5 y 54.0 ppm para **4** y **5** y para **6** y **7** en 58.1 y 50.9 ppm. Por último, los átomos de carbono de los grupos CH₂ presentes en **6** y **7** se observaron hacia frecuencias menores en 31.5 y 31.8 ppm, respectivamente. En las tablas 2.4 y 2.5 se muestran los desplazamientos químicos para los átomos de carbonos de los compuestos **4–7**.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de los complejos **8, 10, 12** y **14** se observaron seis señales en el intervalo de 174.2 a 128.5 ppm, mientras que en los complejos **11** y **15** se observaron 11 señales en el intervalo de 176.3 a 125.0 ppm. En todos estos complejos, las señales de los carbonos imínicos (C6) fueron las más desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto a los compuestos **4, 6** y **7**, en donde el valor del $\Delta\delta$ se encontró en el intervalo de 11.2 a 5.3 ppm. Se propone que la desprotección de C6 es atribuída a la formación del anillo quelato de cinco miembros, en donde el $\Delta\delta$ para C6 de los complejos **8, 10–12, 14** y **15** se encontró dentro del intervalo del $\Delta\delta$ para el átomo de carbono imínico de los complejos de Pd(II), discutidos en el capítulo 1 de esta tesis, además, se observó una mayor desprotección en los complejos de naturaleza iónica (**8, 10** y **11**) probablemente debido a la mayor acidez en el átomo metálico de estos complejos. En **8, 10, 11, 12, 14** y **15**, los átomos de carbono C2, C3 y C4 se observaron desplazados hacia frecuencias mayores con respecto a sus compuestos libres. Los valores de $\Delta\delta$ en C2 fueron de 9.1 a 7.9 ppm, mientras que C4 y C3 mostraron $\Delta\delta$ en el intervalo de 7.4 a

3.5 a ppm y de 7.0 a 4.4 ppm respectivamente. C1 se desplazó a frecuencias mayores mostrando valores de $\Delta\delta$ de 4.8 a 0.1 ppm para los complejos **8, 10, 12** y **14**. Sin embargo, el átomo de carbono C1 en los complejos **11** y **15** fue observado hacia frecuencias menores con valores mayores de $\Delta\delta$ que fueron de 7.0 y 7.6 ppm, respectivamente. La mayor protección de C1 en **11** y **15** puede ser debido a la presencia de un anillo de piridina adicional que se encuentra sin coordinar el cual protege de manera anisotrópica a C1. Es evidente que los mayores valores de $\Delta\delta$ fueron para el anillo de piridina coordinado a Pd(II,) mientras que los carbonos C7–C11 del anillo de piridina libre mostraron valores de $\Delta\delta$ muy pequeños dentro en un intervalo pequeño de 4.1 a 1.1 ppm. En la figura 2.17 se muestran los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **6, 10** y **14**.

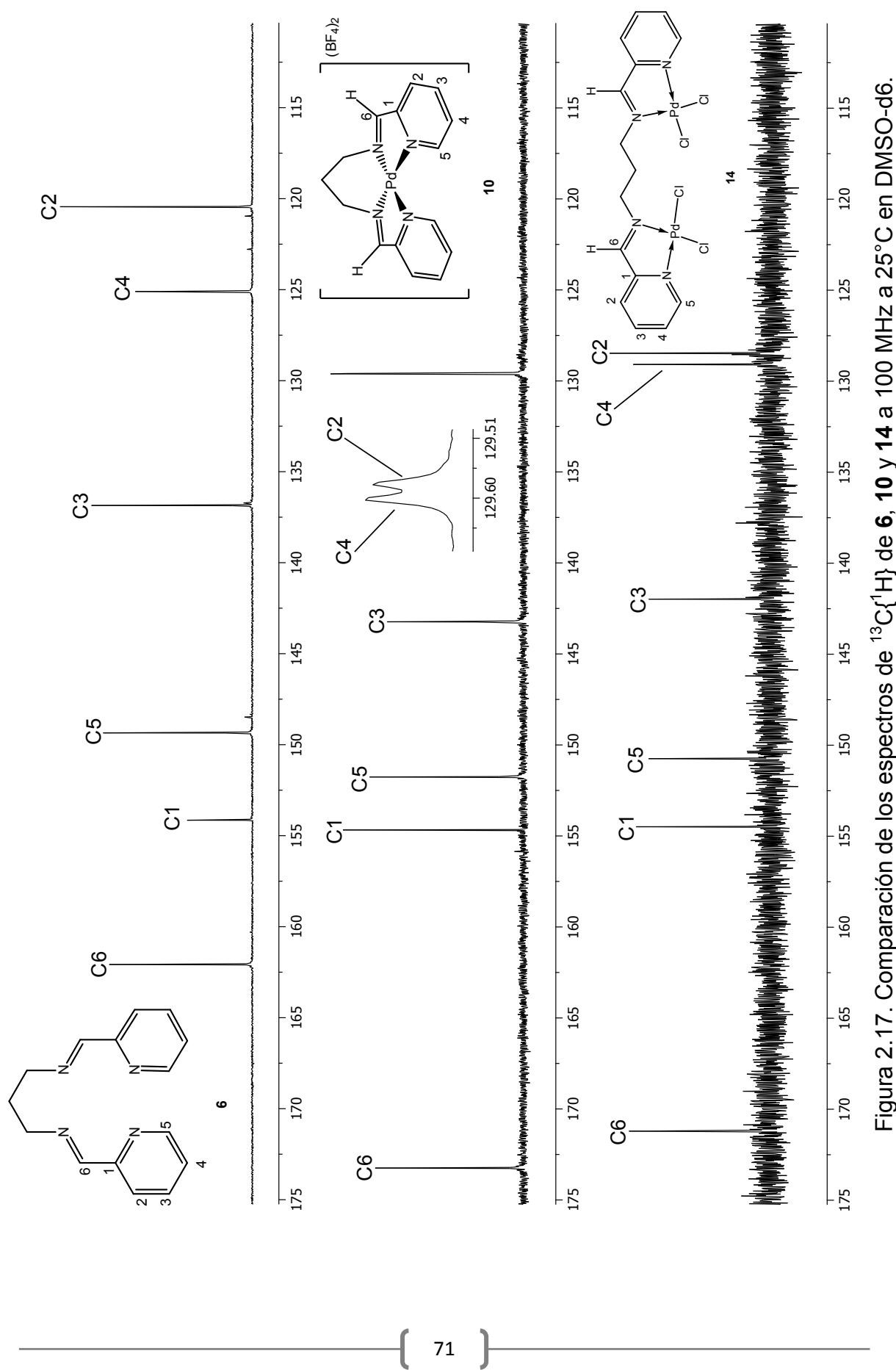


Figura 2.17. Comparación de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 6, 10 y 14 a 100 MHz a 25°C en DMSO-d6.

Por otra parte, se observó que los complejos **11** y **15** no son estables en solución y dan lugar a la formación de tres productos que son observados en RMN, de éstos sólo uno ha sido identificado como di-(piriridil)cetona.

2.3.5.3 RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **8–11**.

Los complejos **8**, **10**, **11** mostraron desplazamientos químicos en $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ en el intervalo de 3.47 a 3.42 ppm., mientras que en $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ los valores fueron de -148.3 a -148.2 ppm. Estos valores son acordes a la existencia en solución de complejos iónicos de Pd(II) con contraiones BF_4^{-54} .

2.3.6 Difracción de rayos X de monocrystal de los complejos de Pd(II) (**10, 14** y **15a**) y del complejo de Ni(II) (**16**).

Los datos de solución y cristalográficos para los complejos de **10**, **14**, **15a** y **16** se muestran en las tablas 2.6 y 2.7.

Tabla 2.6. Datos cristalográficos seleccionados para **10, 14, 16 y 15a**.

	10	14	16	15a
Fórmula	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ B ₂ F ₈ Pd	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₄ N ₄ Pd ₂	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₅ Ni	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ Pd
Peso molecular	532.34	606.92	472.01	415.61
Tamaño del cristal (mm)	0.58 x 0.31 x 0.23	0.25 x 0.08 x 0.07	0.41 x 0.26 x 0.23	0.32 x 0.24 x 0.21
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Triclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	C2/c	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	Pbn21
Dimensiones de celda				
a (Å)	14.1898(5)	10.2590(3)	9.3262(4)	11.9648 (5)
b (Å)	10.0285(3)	12.8066(3)	10.0632(4)	6.7655 (2)
c (Å)	13.3513(5)	14.5304(4)	11.4789(5)	18.9575 (8)
α (°)	90	90	85.301(3)	90
β (°)	105.997(4)	90	88.715(4)	90
γ (°)	90	90	75.128(4)	90
V (Å ³)	1826.35(11)	1909.04(8)	1037.72(8)	1534.57(10)
Z	4	4	2	3
D _{calcd} (Mg/m ³)	1.936	2.112	1.511	1.200
μ (mm ⁻¹)	1.105	2.450	1.225	0.947
F(000)	1048	1176	492	554
GoF	1.064	1.003	1.052	1.028
T(K)	293(2)	293(2)	293(2)	293 (2)
θ(°)	3.71 - 26.05	3.44 - 26.06	3.46 - 26.06	3.20 to 29.54
Reflexiones colectadas	5922	14509	7478	23367
Reflexiones únicas	1817	3759	4099	3899
Corrección por absorción	Analítico	Analítico	Analítico	Analítico
Método de solución	Directos	Directos	Directos	Directos
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	0.0314	0.0743	0.0216	0.0436
<i>R</i> ₁ , WR ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0259, 0.0609	0.0364, 0.0798	0.0260, 0.0646	0.0386, 0.0797
<i>R</i> ₁ , WR ₂ [todos los datos]	0.0286, 0.0622	0.0529, 0.0855	0.0327, 0.0662	0.0538, 0.0870
Parámetro de Flack	---	---	0.00(15)	---
Picos residuales (eÅ ⁻³)	0.594/ -0.462	1.197/ -0.863	0.345/ -0.273	1.766/ -1.375

Tabla 2.7. Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace para los complejos **10**, **14**, **16** y **15a**.

	10 M= Pd	14 M= Pd	16 M= Ni	15a M= Pd
Distancias de enlace (Å)				
M–N(1)	2.059(2)	2.035(6)	2.1154(14)	2.046(5)
M–N(2)	1.991(2)	2.014(5)	2.0453(15)	1.951(4)
M–N(3)	---	2.028(5)	2.0508(14)	---
M–N(4)	---	2.030(5)	2.1096(15)	2.041(5)
M–N(1)≠	2.059(2)		---	
M–N(2)≠	1.991(2)		---	
M–Cl(1)	---	2.2936(18)	---	2.2893(13)
M–Cl(2)	---	2.2942(17)	---	---
M–Cl(3)	---	2.2798(18)	---	---
M–Cl(4)	---	2.2897(17)	---	---
M–(Ow1)	---	---	2.0639(14)	---
M–(Ow2)	---	---	2.1150(13)	---
C(6)–N(2)	1.266(3)	1.283(8)	1.261(2)	1.375(6)
C(10)–N(4)		1.266(8)	---	
C(10)–N(3)	---	---	1.263(2)	---
C(6)–N(2)≠	1.266(3)	---	---	
Ángulos de enlace (°)				
N(1)–M–N(2)	80.10(9)	80.4(2)	79.59(6)	79.97(17)
N(1)≠–M–N(2)≠	80.10(9)	---	---	---
N(1)≠–M–N(2)	173.56(8)	---	---	---
N(1)–M–N(2)≠	173.56(8)	---	---	---
N(2)–M–N(2)≠	95.00(13)	---	---	---
N(1)–M–N(1)≠	105.09(11)	---	---	---
N(2)–M–N(3)	---	---	93.00(6)	---
N(3)–M–N(4)	---	80.5(2)	79.61(6)	---
N(1)–M–N(3)	---	---	171.67(6)	---
N(2)–M–N(4)	---	---	171.98(6)	91.58(17)
N(1)–M–N(4)	---	---	107.99(6)	171.5(2)
N(1)–M–Cl(1)	---	175.13(16)	---	98.10(13)
N(2)–M–Cl(2)	---	172.01(15)	---	177.92(12)
N(3)–M–Cl(3)	---	176.08(16)	---	---
N(4)–M–Cl(4)	---	172.04(16)	---	---
N(4)–M–Cl(1)	---	---	---	90.37(14)
Cl(1)–M–Cl(2)	---	90.53(7)	---	---
Cl(3)–M–Cl(4)	---	90.53(7)	---	---
Ow1–M–Ow2	---	---	177.79(6)	---

2.3.6.1 Estructura molecular de los complejos **10**, **14**, y **16**.

En las figuras 2.18–20 se muestran las estructuras moleculares de los complejos **10**, **14** y **16**, respectivamente. El análisis de la estructura molecular de **10** y **16** confirmó el comportamiento *N,N,N,N*-tetracentrado de la diimina **6** bajo las condiciones de reacción utilizadas, en donde se observa la formación de dos anillos quelato de cinco miembros y un tercer anillo quelato de seis miembros; mientras que en **14**, la diimina

6 muestra un comportamiento bidentado a través de la obtención del complejo dinuclear de Pd(II), en donde se obtienen dos anillos quelato de cinco miembros.

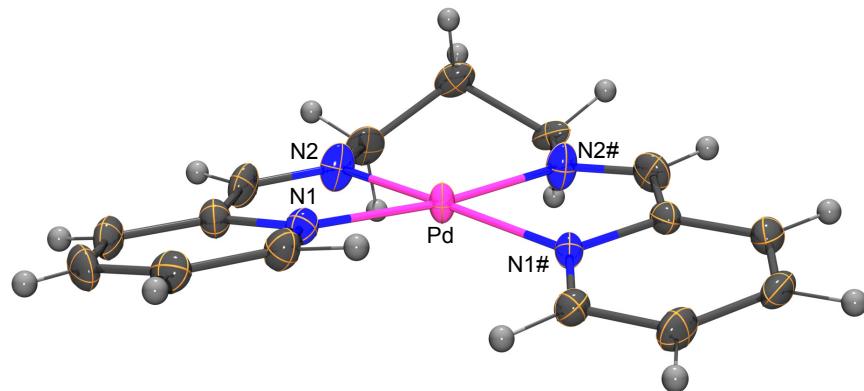


Figura 2.18. Estructura molecular de **10** (ORTEP al 50% de probabilidad). Los iones $[\text{BF}_4]^{1-}$ han sido omitidos para mejor claridad.

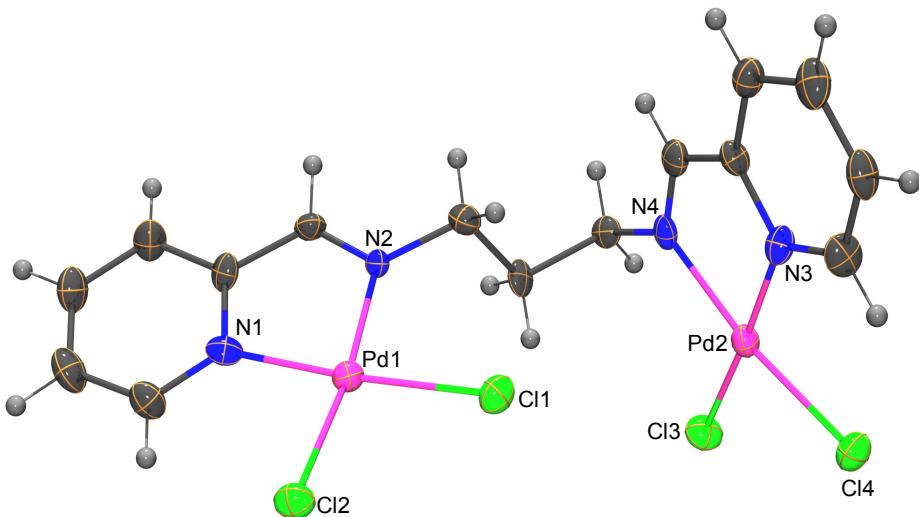


Figura 2.19. Estructura molecular de **14** (ORTEP al 50% de probabilidad).

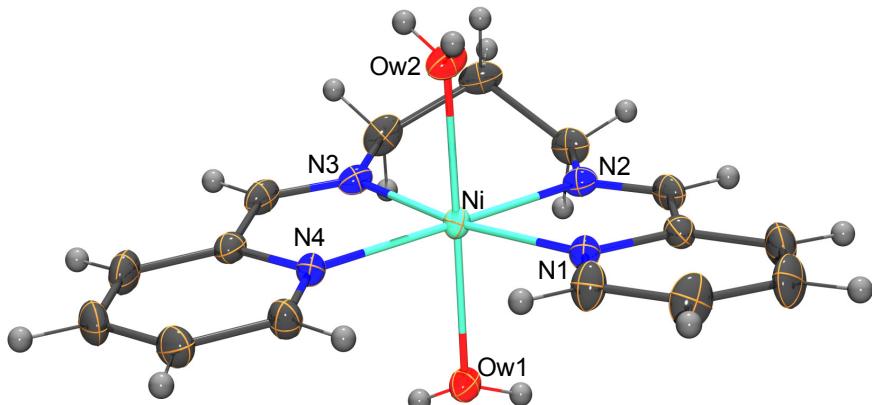


Figura 2.20. Estructura molecular de **16**. (ORTEP al 50% de probabilidad). Los iones $[\text{Cl}]^{1-}$ y tres moléculas de agua han sido omitidos para mejor claridad.

En **10** y **14**, la geometría local en torno al centro de Pd(II) fue cuadrada ligeramente distorsionada. En **10**, se confirmó el comportamiento *N,N,N,N*-tetradentado en donde se favoreció la formación de enlaces de coordinación Pd–N_{imina} y Pd–N_{piridina}, este complejo es centrosimétrico, por lo que sólo se observa la mitad de la molécula, y el resto es generado por simetría; el ángulo de enlace para los anillos quelato de cinco miembros N(1)–Pd(1)–N(2) fue de 80.10(9) $^{\circ}$, mientras que el ángulo de enlace del anillo quelato de seis miembros formado entre los átomos de nitrógeno de los grupos imino N(2)–Pd(1)–N(2) $\#$ fue de 95.00(13) $^{\circ}$; respecto al ángulo exocíclico formado por los átomos de N(1)–Pd(1)–N(1) $\#$ fue de 105.09(11) $^{\circ}$; la suma total de estos ángulos fue de 360.31 $^{\circ}$. Así mismo, los ángulos de enlace en las posiciones *trans* N(1)–Pd(1)–N(2) $\#$ y N(1) $\#$ –Pd(1)–N(2) fueron de 173.56(8) $^{\circ}$, estos ángulos son cercanos a los de una geometría cuadrada ideal (180 $^{\circ}$) y similares a los reportados en la literatura para complejos de Pd(II) análogos^{16, 20}. En la estructura molecular de **14**, se observó un complejo de Pd(II) dinuclear, en donde el modo de coordinación fue *N,N*-bidentado; el número de coordinación en torno a Pd(II) fue tetracoordinado en donde los enlaces Pd–N_{imina} y Pd–N_{piridina} fueron de coordinación, mientras que la naturaleza de los enlaces Pd–Cl fue covalente; en este complejo se observó la formación de anillos quelato de cinco miembros en donde los ángulos N_{piridina}–Pd–N_{imina} en torno a los átomos de Pd(1) y Pd(2) fueron de 80.4(2) y 80.5(2) $^{\circ}$.

respectivamente. El análisis estadístico de los ángulos de mordida mostró que en **14** no son significativamente diferentes; por otra parte, los ángulos *cis*-Cl–Pd–Cl para los átomos de Pd(1) y Pd(2) fueron de 90.53(7) y 90.57(16) $^{\circ}$ respectivamente, mientras que los ángulos en las posiciones *trans* N_{imina}–Pd–Cl(2) y N_{imina}–Pd–Cl(4) fueron de 172.01(15) y 172.04(16) $^{\circ}$, los ángulos en las posiciones *trans* N_{piridina}–Pd–Cl(1) y N_{piridina}–Pd–Cl(3) fueron de 175.13(16) y de 176.08(16) $^{\circ}$ respectivamente. Es necesario mencionar que el análisis estadístico de los ángulos *cis*-Cl–Pd–Cl y *trans* N_{imina}–Pd–Cl muestra que éstos no son diferentes significativamente, mientras que los ángulos *trans* N_{piridina}–Pd–Cl si lo son.

En los complejos de Pd(II) **10** y **14**, las distancias de enlace Pd–N_{piridina} son similares a las reportadas para los complejos de Pd(II) derivados de las piridiliminas descritas en el capítulo 1 de esta tesis; en **10** las distancias de enlace Pd–N_{piridina} Pd(1)–N(1) y Pd(1)–N(1) $\#$ tuvieron el mismo valor de 2.059(2) Å, mientras que en **14** estas distancias se encontraron en el intervalo de 2.028(5) y 2.035(6) Å, sin embargo, las distancias Pd–N_{piridina} del complejo **14** son diferentes a la observada en el complejo **10**; por otro lado, las distancias Pd–N_{imina} en el complejo **10** tuvieron un valor de Pd(1)–N(2) 1.991(2) Å y fueron de menor magnitud con respecto a las encontradas en **14** las cuales se observaron en el intervalo de 2.014(5) y 2.030(5) Å. Lo anterior puede ser atribuido a la habilidad π aceptora de los nitrógenos de imina lo cual promueve una retrodonación d(metal) $\rightarrow\pi^*(C=N_{imina})$, en efecto esta retrodonación es promovida por los nitrógenos de piridina en las posiciones *trans* a los nitrógenos de imina, los cuales son buenos donadores σ y comparten el mismo orbital d del metal con los nitrógenos de imina¹⁷.

En el complejo **16**, el átomo de níquel muestra una geometría local octaédrica, en donde se confirmó que el ligante se coordinó de manera *N,N,N,N*-tetradentada formando enlaces de coordinación entre los átomos de N_{piridina}–Ni y N_{imina}–Ni y anillos quelato de cinco y seis miembros, también se observaron dos moléculas de agua las cuales formaron enlaces de coordinación Ow–Ni en posiciones *trans pseudoaxiales*; estas moléculas de agua coordinadas mostraron un ángulo de enlace

Ow1–Ni(1)–Ow2 de 177.79(6) $^{\circ}$. Los ángulos de enlace en los anillos quelato de cinco miembros N(1)–Ni(1)–N(2) y N(3)–Ni(1)–N(4) fueron de 79.59(6) y 79.61(6) $^{\circ}$ respectivamente, mientras que en el anillo quelato de seis miembros N(2)–Ni(1)–N(3) fue de 93.00(6) $^{\circ}$. A su vez, el ángulo complementario al plano ecuatorial [N(1)–Ni(1)–N(4)] fue de 107.99(6) $^{\circ}$; la suma total de los ángulos que conforman el plano ecuatorial fue de 360.18 $^{\circ}$. Este complejo al igual que **10** tuvo distancias de enlace Ni–N_{piridina} más largas que las distancias de enlace Ni–N_{imina}; las primeras tuvieron valores de 2.1154(14) y 2.1096(15) Å mientras que las segundas fueron de 2.0453(15) y 2.0508(14) Å; cabe hacer mención que todas estas distancias son diferentes entre sí, y al igual que en **10**, la propuesta de esta diferencia de enlace es atribuida a la habilidad π aceptora de los nitrógenos de imina lo cual promueve una retrodonación d(metal) $\rightarrow\pi^*(C=N_{\text{imina}})$, la cual es promovida por los nitrógenos de piridina en las posiciones *trans* a los nitrógenos de imina¹⁷. Respecto a las distancias de enlace Ni–Ow1 y Ni–Ow2 estas fueron de 2.0639(14) y 2.1150(13) Å y son diferentes entre sí; sin embargo, estas distancias son similares a las reportadas para acuocomplejos de níquel.^{17, 26}

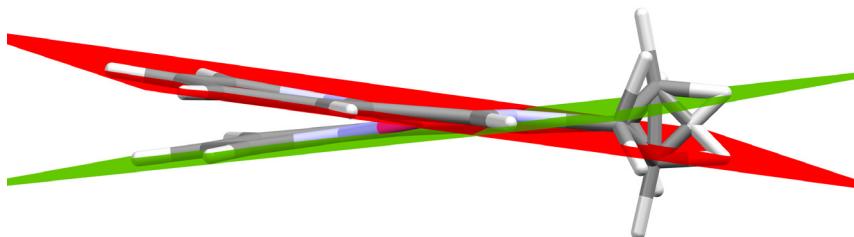
Por otra parte, aunque la comparación de las distancias de enlace C=N del grupo imino en los complejos **10**, **14** y **16** con diminas análogas, muestra un ligero aumento, la comparación de los valores de las distancias C=N de la tabla 2.8 del grupo imino, piridino y del enlace C–N=, muestra que la distancia C=N_{imina} es la más corta, indicando que ésta posee un mayor carácter de enlace doble. Con lo anterior, se propone que el enlace C=N_{piridina} presenta una mayor conjugación hacia los fragmentos –C₅H₄N, fortaleciendo el carácter de enlace doble del grupo C=N del grupo imino, tal como se ha propuesto con los datos obtenidos en I.R. discutidos anteriormente.

Tabla 2.8. Distancias de enlace CN (\AA) para los complejos **10**, **14** y **16**.

Complejo	$\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$	$\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$	$\text{C}-\text{N}=$
10	1.266(3)	1.330(3), 1.364(3)	1.476(4)
14	1.283(8), 1.266(8)	1.331(8), 1.367(8)	1.468(8), 1.476(8)
16	1.261(2), 1.263(2)	1.333(2), 1.352(2)	1.472(2), 1.473(2)

La comparación de la distancia $\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$ presente en el complejo de Pd(II), **10**, mostró ser ligeramente más corta que en el complejo **14**, este análisis apoya la propuesta de la capacidad π aceptora del nitrógeno de la imina, que a su vez, fortalece el enlace $\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$.

Por otro lado, en las estructuras moleculares de los complejos **14** y **16** se observa que hay cierta desviación entre los ángulos interplanares de los anillos de piridina, teniendo un valor de inclinación entre ambos anillos de $14.57(2)^\circ$ para el complejo **10** y un valor de $7.66(6)^\circ$ para el complejo **16** como se muestra en la figuras 2.21 y 2.22; Es interesante resaltar que este ángulo es menor en el complejo **16**, probablemente debido a una compresión (efecto de Jahn-Teller) por parte de los ligantes acuo que obligan a la diimina **6** a adoptar una posición más cercana a la planaridad, mientras que en el complejo **10** este efecto no se observa debido que posee un número de coordinación de cuatro.¹⁶

Figura 2.21. Desviación de los ángulos interplanares en **10**.

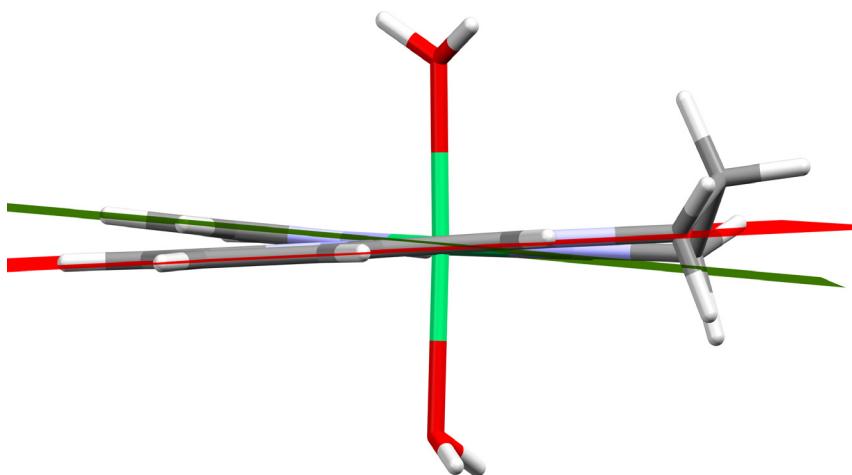


Figura 2.22. Desviación de los ángulos interplanares en **16**.

2.3.6.2 *Estructura cristalina de los complejos **10** y **16**.*

En la estructura cristalina para los complejos **10** y **16** se observó la presencia de interacciones secundarias no clásicas para **10** y clásicas para **16**, tal y como se muestran en las figuras 2.23–2.26. En el complejo de Pd(II) **10** también se observaron interacciones por puentes de hidrógeno entre los átomos de flúor y los átomos de hidrógenos del anillo de piridina (H4), hidrógeno de imina (H6) y con el grupo metileno (H8B); estas interacciones pueden ser debidas al empaquetamiento cristalino del complejo. Las distancias de enlace interatómicas F(4)....C(6), F(3)....C(4), F(1)....C(2) y F(1)....C(8) fueron de 3.182(3), 3.232(3), 3.324(3) y 3.294(6) Å respectivamente, mientras que los ángulos de enlace formados entre los átomos C–H....F se encontraron en 163.15(17), 122.07(17), 108.34(17) y 108.14(32)° respectivamente; en la figura 2.23 se muestra un arreglo por puentes de hidrógeno en **10**.

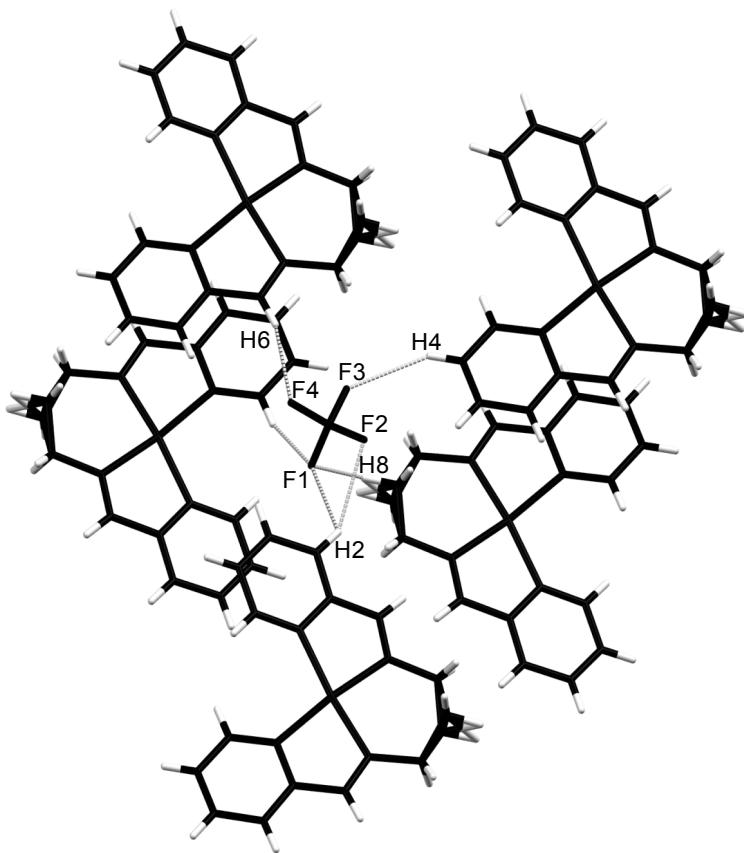


Figura 2.23. Puentes de hidrógeno presentes en el complejo **10**.

Para el complejo de Ni(II), también se observó un arreglo por puentes de hidrógeno, entre las moléculas de agua coordinada, las moléculas de agua de solvatación y los iones cloruro en donde se observó además, la formación de anillos de seis miembros que involucran a átomos de oxígeno y cloro. Las distancias interatómicas entre los átomos de oxígeno Ow.....Ow se encontraron en el intervalo de 2.648(2) y 2.746(2) Å, mientras que las distancias interatómicas Ow.....Cl se observaron en un rango de 3.0826(15) a 3.204(2) Å. Es interesante resaltar que estas interacciones no covalentes Ow.....Ow y Ow.....Cl son menores que suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(O, O) = 3.04$ Å and $\Sigma r_{vdW}(O, Cl) = 3.27$ Å]; en la figura 2.24 se muestra el arreglo de moléculas de **16** conectadas por puentes de hidrógeno direccionales, mientras que en la figura 2.25 se observan dichas interacciones en donde se ha omitido el fragmento orgánico.

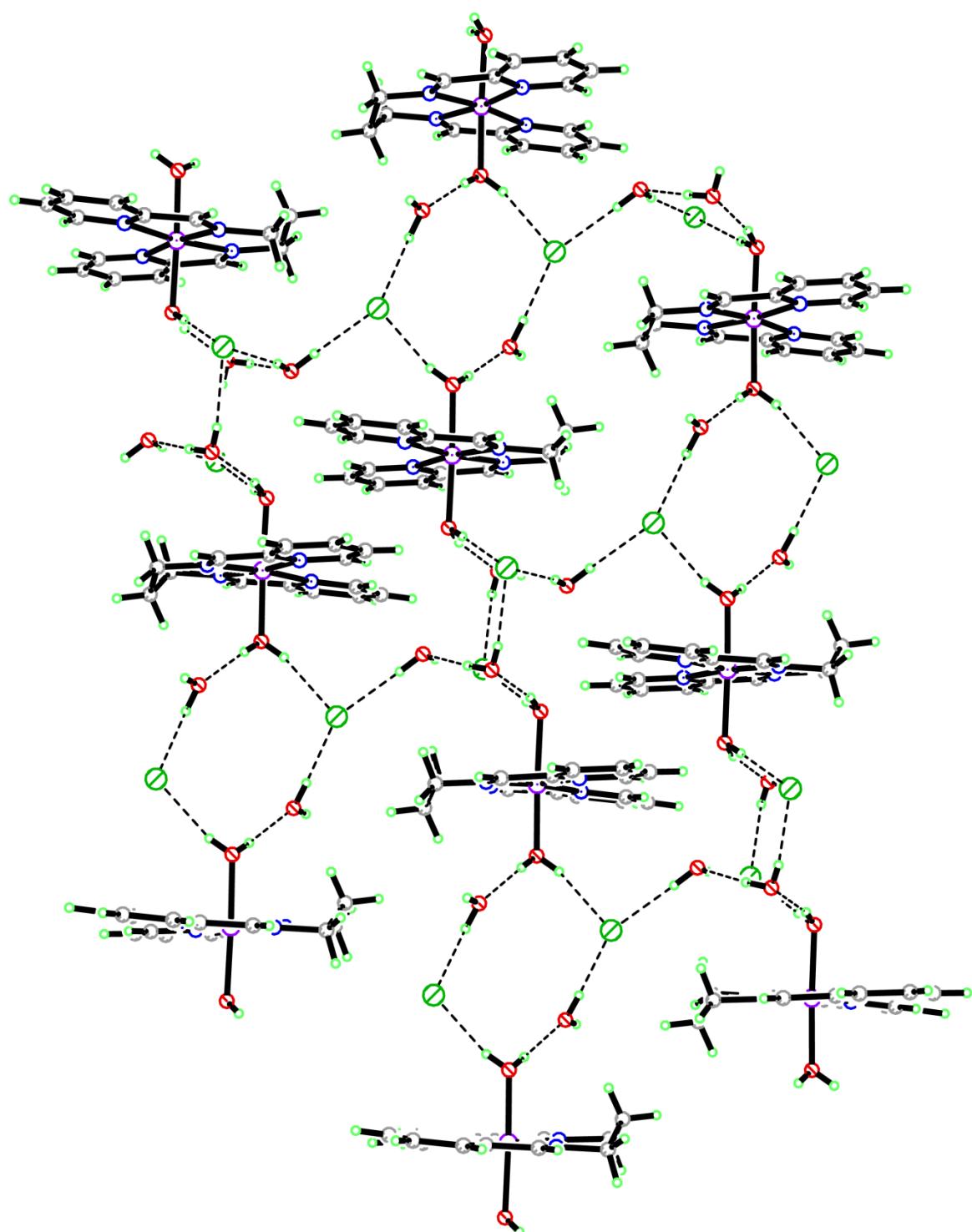


Figura 2.24. Red de puentes de hidrógeno presente en el complejo **16**.

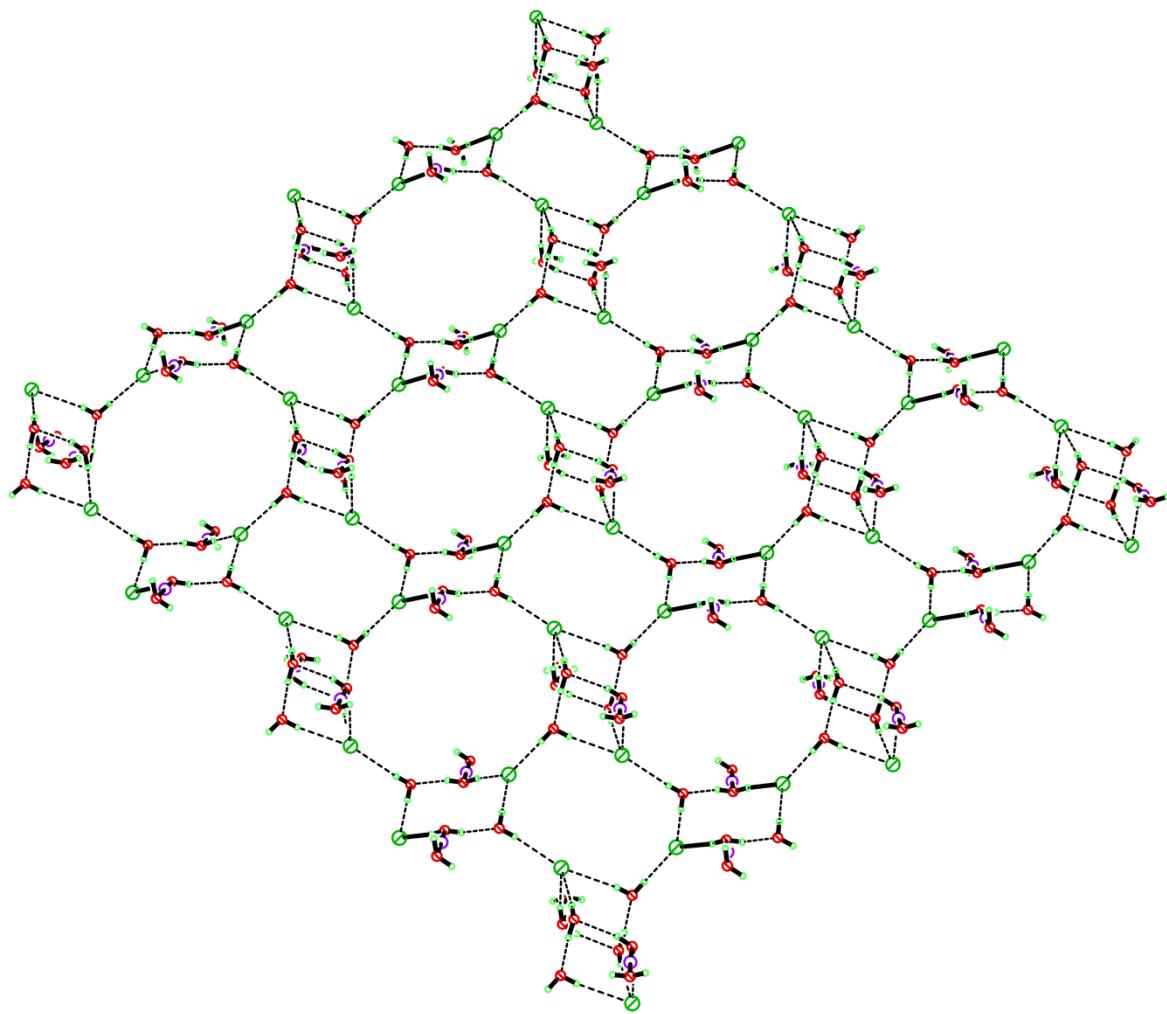
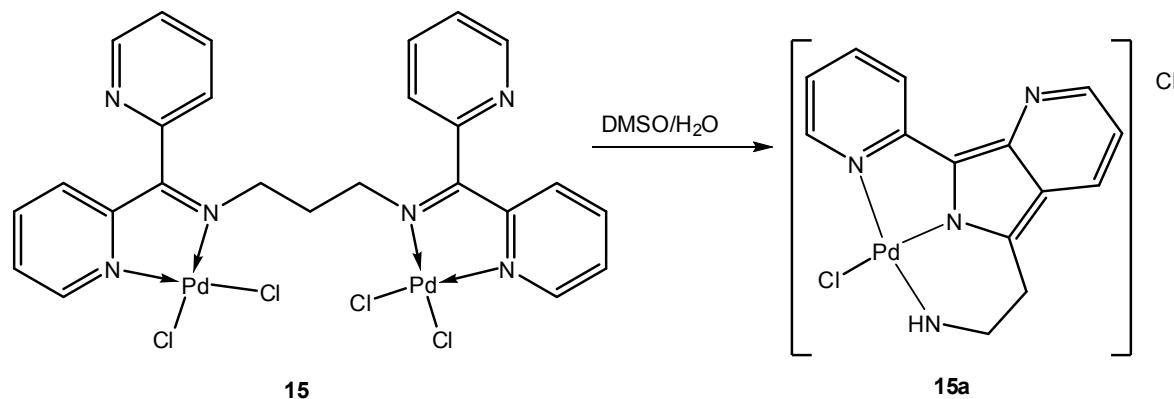
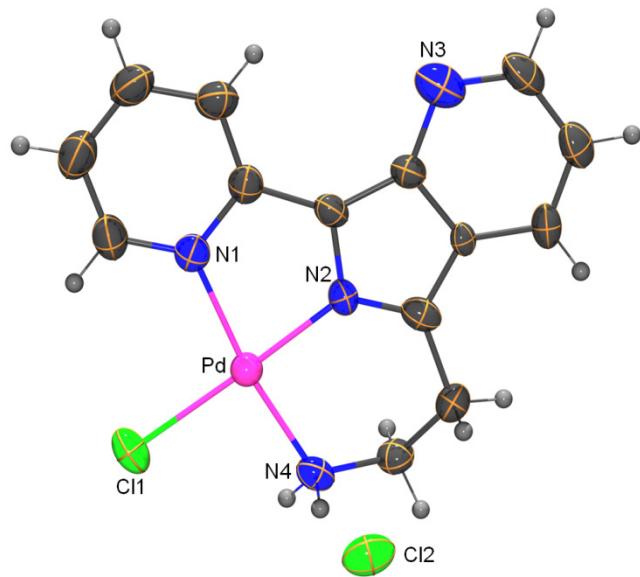


Figura 2.25. Porción de la celda unitaria del complejo **16**.

Con respecto a la estructura preliminar del complejo **15a**, éste se obtiene de una solución saturada de **15** en DMSO-d₆, como cristales de color amarillo que se forman lentamente después de varios días, esquema 2.21.

Esquema 2.4. Formación del complejo **15a**.

En esta estructura se observa que ocurre el acoplamiento C–C entre un átomo de carbono de piridina y el grupo metileno adyacente al nitrógeno de la imina, en donde el ligante **7** se coordina de forma tridentada al átomo de Pd(II), formando un anillo quelato de cinco miembros y uno de seis miembros.

Figura 2.26. Estructura preliminar de **15a**.

2.4 Conclusiones.

- Bajo las condiciones de reacción utilizadas las *bis*-(piridiliminas) **4–7** mostraron los modos de coordinación *N,N* bidentado y *N,N,N,N* tetradentado hacia los átomos de Ni(II) y Pd(II), en donde fue establecida la formación de anillos quelato de cinco y seis miembros.
- En general, los complejos de Ni(II) y Pd(II) derivados de **4–7** fueron obtenidos como sólidos estables a temperatura ambiente, que pueden ser almacenados por varios meses. De los datos obtenidos en estado sólido por difracción de rayos X de monocrystal para **10**, **15** y **16**, se propone que la estabilidad de estos complejos puede ser atribuida a las interacciones por puente hidrógeno encontradas en el empaquetamiento cristalino.
- Del análisis de los datos de RMN para los complejos de Pd(II) derivados de **4–7**, se establece que éstos complejos no son estables en solución. Debido a que los compuestos de menor estabilidad son los que contienen un grupo piridínico como sustituyente en el átomo de carbono imínico (**11** y **15**) y, a la observación de la estructura preliminar **15a**, se propone que en solución los complejos de Pd(II) pueden dar lugar a reacciones de activación de enlace C-C, mismas que por su importancia en catálisis, serán objeto de estudio en futuros trabajos.

2.5 Parte experimental.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro FT-IR 200 Perkin Elmer en el intervalo de 4,000 a 400 cm⁻¹, en pastillas de KBr. Los espectros de RMN de una y dos dimensiones se obtuvieron en un espectrómetro Varian VNMRS 400 utilizando como disolvente el DMSO-d₆. Los espectros de ¹H y ¹³C{¹H} fueron adquiridos a 399.78 y 100.53 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos de estos núcleos se reportan con respecto a la frecuencia interna del tetrametilsilano (TMS). Los espectros de ¹¹B{¹H} y ¹⁹F{¹H} se adquirieron a 128.32 y 376.33 MHz utilizando como referencia la frecuencia interna del BF₃.OEt₂ y del CHF₃. La estructura cristalina de **4**, **5**, **10**, **14**, **16** y **15a** fueron determinadas a temperatura ambiente en un difractómetro CCD X Calibur modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados en un software CrysAlis. Las estructuras de **4**, **5**, **10**, **14**, **16** y **15a** fueron resueltas por métodos directos usando el paquete de software SHELXTL NT versión 5.1. Los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. La posición de los átomos de hidrógeno fueron fijados con un parámetro de distribución isotrópico común.

2.5.1. Síntesis general para la obtención de las diiminas **4–7**.

Para la obtención de **4** y **6** se hizo reaccionar una solución de 2-piridincarboxaldehído en 20 mL de metanol con la diamina correspondiente, utilizando una relación molar 2:1, mientras que para la preparación de **5** y **7** se utilizó a la di-2-piridilcetona disuelta en 20 mL de metanol con la diamina correspondiente en una relación 2:1. Posteriormente a la mezcla de reacción se le agregaron 0.5 g de sulfato de sodio anhidro y ésta se mantuvo en agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente. Al término de la reacción la mezcla se filtró para eliminar el exceso de sulfato de sodio anhidro y la solución obtenida se evaporó a presión reducida. El compuesto **4** se obtuvo como un sólido anaranjado, que posteriormente fue recristalizado en hexano formando cristales de color amarillo. **5** y **7** se obtuvieron como sólidos amarillos, mientras que **6** fue un aceite de color anaranjado.

2. 5. 1. 1. Síntesis de la bis-(2-piridil-N-metil)etilendiimina (4).

1 g (9.33 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.281 g (4.67 mmol) de 1,2-diaminoetano. Sólido anaranjado. 1.027 g (92 %), p. f. 49–50°C. Análisis elemental calculado para C₁₄H₁₄N₄: C, 70.6; H, 5.9; N, 23.5. Encontrado: C, 70.1; H, 5.8; N, 23.3. IR (KBr): ν en cm⁻¹ = (CH_{aromáticos}) 3054, 3009 (m); (CH₂–N) 2849 (m); (C=N_{imina}) 1649 (m); (C=N_{piridina}) 1587 (f); (C=C) 1568 (f).

2. 5. 1. 2. Síntesis de la bis-(2-dipiridil-N-metil)etilendiimina (5).

1 g (5.43 mmol) de di-2-piridilcetona, 0.163 g (2.71 mmol) de 1,2-diaminoetano. Sólido amarillo, (75%), p.f. 156–158°C. Análisis elemental calculado para C₂₄H₂₀N₆: C, 73.4; H, 5.1; N, 21.4. Encontrado C, 72.5; H, 5.1; N, 21.1. IR (KBr): ν en cm⁻¹ = (CH_{aromáticos}) 3061, 2919 (m); (CH₂–N) 2850 (m); (C=N_{imina}) 1631 (m); (C=N_{piridina}) 1584 (f); (C=C) 1565 (f).

2. 5. 1. 3. Síntesis de la bis-(2-piridil-N-metil)propilendiimina (6).

1 g (9.33 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.346 g (4.67 mmol) de 1,3-diaminopropano. Aceite de color anaranjado 0.967 g (82 %). IR (KBr): ν en cm⁻¹ = (CH_{aromáticos}) 3054, 3009 (CH₂) 2926 (m); (m); (CH₂–N) 2841 (m); (C=N_{imina}) 1649 (m); (C=N_{piridina}) 1587 (f); (C=C) 1567 (f).

2. 5. 1. 4. Síntesis de la bis-(2-dipiridil-N-metil)propilendiimina (7).

1 g (5.43 mmol) de di-2-piridilcetona, 0.201 g (2.72 mmol) de 1,3-diaminopropano. Sólido amarillo, (70%), p.f. 147°C. IR (KBr): ν en cm⁻¹ = (CH_{aromáticos}) 3052, 2998 (m); (CH₂) 2937, 2917 (m); (CH₂–N) 2833 (m); (C=N_{imina}) 1698 (m); (C=N_{piridina}) 1627 (f); (C=C) 1584, 1564 (f).

2. 5. 2. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (8–11).

Una solución de PdCl_2 en 20 mL de acetonitrilo se hizo reaccionar con $\text{Na}[\text{BF}_4]$ (1:2) utilizando agitación constante y reflujo durante 2 horas. Posteriormente, a la mezcla de reacción se le agregaron las diiminas correspondientes en una relación equimolar, formándose una solución amarilla para **8**, una solución verde para **9** y suspensiones de color café para **10** y **11**; las suspensiones obtenidas se agitaron durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción, el exceso de disolvente se evaporó a presión reducida.

2. 5. 2. 1. Síntesis del bis(tetrafluoroborato) de bis-(2-piridil-N-metil)etilendiimina paladio(II) (**8**).

0.10 g (0.39 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0.09 g (0.85 mmol) de $\text{Na}[\text{BF}_4]$, 0.1 g (0.39 mmol) de **4**. Sólido de color beige, 172 mg (85%), p. dec. 165°C. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3092, 3026 (m); (CH_2-N) 2830 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1625 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$) 1600 (f); ($\text{C}=\text{C}$) 1600 (f). RMN de $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ (δ en ppm, DMSO-d_6 a 25°C): 3.42. RMN de $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ (δ en ppm, DMSO-d_6 a 25°C): -148.28.

2. 5. 2. 2. Síntesis del bis(tetrafluoroborato) de bis-(2-dipiridil-N-metil)etilendiimina paladio(II) (**9**).

0.10 g (0.39 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0.09 g (0.85 mmol) de $\text{Na}[\text{BF}_4]$, 0.15 g (0.39 mmol) de **5**. Sólido verde oscuro, 228mg (87%) p.dec. 185°C. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3095, 3022 (m); (CH_2-N) 2930 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1630 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$) 1598 (f); ($\text{C}=\text{C}$) 1598 (f).

2. 5. 2. 3. Síntesis del bis(tetrafluoroborato) de bis-(2-piridil-N-metil)propilendiimina paladio(II) (**10**).

0.10 g (0.39 mmol) del complejo $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0.085 g (0.80 mmol) de $\text{Na}[\text{BF}_4]$, 0.098 g (0.39 mmol) de **6**. Sólido de color beige. Cristales incoloros fueron obtenidos de una solución saturada de acetonitrilo, 199 mg (97%), p. dec. 170°C. Análisis

elemental calculado para $C_{15}H_{16}N_4B_2F_8Pd$ C, 33.8 H, 3.0; N, 10.5. Encontrado: C, 34.1; H, 3.0; N, 10.2. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($CH_{\text{aromáticos}}$) 3052, 2955 (m); (CH_2) 2921 (m); (CH_2-N) 2851 (m); ($C=N_{\text{imina}}$) 1639 (m); ($C=N_{\text{piridina}}$), ($C=C$) 1602 (m). RMN de $^{11}B\{\text{H}\}$ (δ en ppm, DMSO- d_6 a 25°C): 3.43. RMN de $^{19}F\{\text{H}\}$ (δ en ppm, DMSO- d_6 a 25°C): -148.16.

2. 5. 2. 4. Síntesis del bis(tetrafluoroborato) de la bis-(2-dipiridil-N-metil)propilendiimina paladio(II) (**11**).

0.10 g (0.39 mmol) del complejo $PdCl_2(CH_3CN)_2$, 0.085 g (0.80 mmol) de $Na[BF_4]$, 0.098 g (0.39 mmol) de **6**. Cristales incoloros fueron obtenidos de una solución de acetonitrilo. 254 mg (95%), p. dec. 203°C. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($CH_{\text{aromáticos}}$) 3072, 2960 (m); (CH_2) 2924 (m); (CH_2-N) 2852 (m); ($C=N_{\text{imina}}$) 1630 (m); ($C=N_{\text{piridina}}$), ($C=C$) 1599 (m). RMN de $\{\text{H}\}$ (δ en ppm, DMSO- d_6 a 25°C): 3.47. RMN de $^{19}F\{\text{H}\}$ (δ en ppm, DMSO- d_6 a 25°C): -148.28.

2. 5. 3. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (**12–15**).

A una solución de $PdCl_2(CH_3CN)_2$ en 25 mL de diclorometano se le agregó una solución de las diiminas correspondientes (**4–7**) en una relación molar 2:1, en 10 mL de diclorometano formándose una suspensión amarilla para **12**, una suspensión verde para **13** y suspensiones anaranjadas para **14** y **15**, que posteriormente se agitaron durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción, el exceso de disolvente se evaporó a presión reducida.

2. 5. 3. 1. Cis-dicloro-bis-(2-piridil-N-metil)etilendiimina dipaladio(II) (**12**).

0.10 g (0.39 mmol) de $PdCl_2(CH_3CN)_2$, 0.046 g (0.19 mmol) de **4**. Sólido de color amarillo. 85 mg, (75%), p.f. 204°C. Análisis elemental calculado para: $C_{14}H_{14}Cl_4N_4Pd_2$: C, 28.4; H, 2.4; N, 9.4. Encontrado: C, 28.6; H, 3.1, N, 9.2. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($CH_{\text{aromáticos}}$) 3059, 3027 (m); (CH_2-N) 2932 (m); ($C=N_{\text{imina}}$) 1628 (m); ($C=N_{\text{piridina}}$) 1623 (f); ($C=C$) 1595 (f).

2. 5. 3. 2. *Cis-dicloro-bis-(2-dipiridil-N-metil)etilendiimina dipaladio(II) (13).*

0.10 g (0.39 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0.076 g (0.19 mmol) de **5**. Sólido de color verde. 102 mg, (70%), p.f. 210°C. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3092, 3026 (m); (CH_2-N) 2950 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1628 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$) 1600 (f); ($\text{C}=\text{C}$) 1600 (f).

2. 5. 3. 3. *Cis-dicloro-bis-(2-piridil-N-metil)propilendiimina dipaladio(II) (14).*

0.10 g (0.39 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0.049 g (0.19 mmol) de **6**. Sólido de color naranja. 107 mg (93 %), p.f. 208 °C. Análisis elemental calculado para: $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Pd}_2$: C, 29.7; H, 2.7; N, 9.2. Encontrado: C, 29.9; H, 2.6, N, 9.0. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3038, 3021 (m); (CH_2) 2940 (m), (CH_2-N) 2850 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1632 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$) 1609 (f); ($\text{C}=\text{C}$) 1609 (f). Cristales naranjas fueron obtenidos de una solución saturada de DMSO.

2. 5. 3. 4. *Cis-dicloro-bis-(2-dipiridil-N-metil)propilendiimina dipaladio(II) (15).*

0.10 g (0.39 mmol) de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 0.078 g (0.19 mmol) de **7**. Sólido de color naranja. 130 mg (90 %), p.f. 215 °C. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3082, 3060 (m); (CH_2-N) 2850 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1630 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$) 1595 (f); ($\text{C}=\text{C}$) 1595 (f).

2. 5. 4. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (16 y 17).

A una suspensión de 0.38 g (1.59 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de acetonitrilo caliente se le agregó una solución de las diiminas correspondientes (2:1) en 15 mL de diclorometano, la suspensión cambió de forma inmediata a una solución verde obscura, la reacción se dejó en agitación y reflujo durante 24 h. Una vez terminada la reacción, el sólido obtenido se filtró y de la solución verde oscura se obtuvieron cristales verdes.

2. 5. 4. 1. Dicloruro de *trans*-diacuobis-(2-piridilmetil)propildiimina níquel(II) (16).

0.38 g (1.59 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.20 g (0.79 mmol) de **6** en 15 mL. 347 mg (93%), p. dec. 228°C. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5\text{Ni}$: C, 38.2; H, 5.6; N, 11.9. Encontrado C, 38.4; H, 5.4; N, 11.7. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3050, 3009 (m); (CH_2) 2918 (m); CH_2-N 2850 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1640 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$), ($\text{C}=\text{C}$) 1599 (m).

2. 5. 4. 2. Dicloruro de *trans*-bis-(2-dipiridil-N-metil)propilendiimina níquel(II) (17).

0.38 g (1.59 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.32 g (0.79 mmol) de **6** en 15 mL. 470 mg (95%), p. dec. 228°C. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3050, 3009 (m); (CH_2) 2918 (m); CH_2-N 2850 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) 1640 (m); ($\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$), ($\text{C}=\text{C}$) 159 (m).

2.6 Bibliografía.

- ¹ S. J. Scales, H. Zhang, P. A. Chapman, C. P. McRory, E. J. Derrah, C. M. Vogels, M. T. Saleh, A. Decken, S. A. Westcott, *Polyhedron* 23 (2004) 2169–2176
- ² M. A. Ali, A. H Mirza, R. J. Butcher, K. A. Crouse, *Transition Met. Chem.* 31 (2006) 79–87.
- ³ Y. Yu-Ye, X. Hui-Duo, L. Jian-Feng, Z. Guo-Liang, *Molecules* 14 (2009) 1747–1754.
- ⁴ H. Zhang, J. E. Enman, M. L. Conrad, M. J. Manning, C. S. Turner, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, S. A. Westcott, A. Decken, F. J. Baerlocher, *Transition Met. Chem.* 31 (2006) 13–18.
- ⁵ L. S. Zamudio-Rivera, R. George-Tellez, G. López-Mendoza, A. Morales-Pacheco, E. Flores, H. Höpfl, V. Barba, F. J. Fernández, N. Cabriol, H. I. Beltrán, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5370–5378.
- ⁶ S. Brajagopal, J. Chakraborty, C. R. Choudhury, S. K. Dey, D. K. Dey; S. R. Batten, P. Jensen, G. P. A. Yap, S. Mitra, *Struct. Chem.* 18 (2007) 33–41.
- ⁷ K. R. Reddy, K. Surekha, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* 19 (2000) 2637–2639.
- ⁸ E. G. Bowes, G. M Lee, C. M. Vogels, A. Decken, S. A. Westcott, *Inorg. Chim. Acta* 377 (2011) 84–90.
- ⁹ J. Yorke, C. Dent, A. Decken, A. Xia, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 54–57.
- ¹⁰ N. Mungwe, A. J. Swarts, S. F. Mapolie, G. Westman, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 3527–3535.
- ¹¹ R. Chen, J. Bacsa, S. F. Mapolie, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 724–726.
- ¹² G. Noël, J. C. Röder, S. Dechert, H. Pritzkow, L. Bolk, S. Mecking, F. Meyer, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 887–897.
- ¹³ V. Rosa, S. A. Carabineiro, T. Avilés, P. T. Gomes, R. Welter, J. M. Campos, M. R. Ribeiro, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 769–775.
- ¹⁴ T. V. Laine, U. Piironen, K. Lappalainen, M. Klinga, E. Aitola, M. Leskelä, *J. Organomet. Chem.* 606 (2000) 112–124.
- ¹⁵ R. Chen, J. Bacsa, S. F. Mapolie, *Polyhedron* 22 (2003) 2855–2861.

-
- ¹⁶ M. Kettunen, Christoph Vedder, H.-H. Brintzinger, I. Mutikainen, M. Leskelä, T. Repo, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1081–1089.
- ¹⁷ S. Banerjee, J. Gangopadhyay, C.-Z. Lu, J.-T. Chen, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2533–2541.
- ¹⁸ I.-C. Hwanga, K. Ha, *Acta Crystallogr., Sec E: Struct. Rep. Online* E65 (2009) m64–m65.
- ¹⁹ I. I. Ebralidze, G. Leitus, L. J. W. Shimon, Y. Wang, S. Shaik, R. Neumann, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4713–4720.
- ²⁰ A. Bacchi, M. Carcelli, L. Gabba, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, D. Rogolino, *Inorg. Chim. Acta* 342 (2003) 229–235.
- ²¹ R. N. Patel, K. K. Shukla, A. Singh, M. Choudhary, D. K. Patel, J. Niclós-Gutiérrez, D. Choquesillo-Lazarte, *Transition Met. Chem.* 34 (2009) 239–245.
- ²² W. N. Wan Ibrahim, M. Shamsuddin, B. M. Yamin, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* Vol 11 No 1 (2007) 98–104.
- ²³ S. Biswas, A. Kumar Dutta, K. Mitra, M.-C. Dul, S. Dutta, C. R. Lucas, B. Adhikary, *Inorg. Chim. Acta* 377 (2011) 56–61.
- ²⁴ W.-K. Wong, X.-P. Chen, J.-P. Guo, Y.-G. Chi, W.-X. Pan, W.-Y. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1139–1146.
- ²⁵ A. A. Khandar, C. Cardin, S. A. Hosseini-Yazdi, J. McGrady, M. Abedi, S. A. Zarei, Y. Gan, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 4080–4087.
- ²⁶ L. Li, C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, M. T. Duarte, Z. Fan, *Dalton Trans.* 40 (2011) 3365–3380.
- ²⁷ J. M. Sibanyoni, G. B. Bagihalli, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.* 700 (2012) 93–102.
- ²⁸ A. Sinoj, H. Chang-Sik, K. Il, *Macromol. Rapid. Commun.* 27 (2006) 1386–1392.
- ²⁹ U. McDonnell, J. M. C. A. Kerchoffs, R. P. M. Castineiras, M. R. Hicks, A. C. G. Hotze, M. J. Hannon, A. Rodger, *Dalton Trans.* (2008) 667–675.
- ³⁰ A. S. Abu-Surrah, M. Kettunen, M. Leskelä, Y. Al-Abed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 2655–2658.

-
- ³¹ A. Mukherjee, S. Dhar, M. Nethaji, A. R. Chakravarty, Dalton Trans. (2005) 349–353.
- ³² U. McDonnell, M. R. Hicks, M. J. Hannon, A. Rodger, J. Inorg. Biochem. 102 (2008) 2052–2059.
- ³³ A. Pal, B. Biswas, S. K. Mondal, C.-H. Lin, R. Ghosh, Polyhedron 31 (2012) 671–675.
- ³⁴ M. Shakir, M. Azam, S. Parveen, A. U. Khan, F. Firdaus, Spectrochim. Acta, Part A 71 (2009) 1851–1856.
- ³⁵ D. López de Murillas, R. Piñol, M. B. Ros, J. L. Serrano, T. Sierra, R. de la Fuente, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1117–1127.
- ³⁶ M. Pascu, G. J. Clarkson, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, Dalton Trans. (2006) 2635–2642.
- ³⁷ S. H. Rahaman, R. Ghosh, T.-H. Lu, B. K. Ghosh, Polyhedron 24 (2005) 1525–1532.
- ³⁸ A. Mukherjee, M. Nethaji, A. R. Chakravarty, Polyhedron 23 (2004) 3081–3085.
- ³⁹ S. Gourbatsis, N. Hadjiliadis, S. P. Perlepes, A. Garoufis, I. S. Butler, Transition Met. Chem. 23 (1998) 599–604.
- ⁴⁰ S. Gourbatsis, S. P. Perlepes, N. Hadjiliadis, G. Kalkanis, Transition Met. Chem. 15 (1990) 300–308.
- ⁴¹ X.-H. Zhou, T. Wu, D. Li, Inorg. Chim. Acta 359 (2006) 1442–1448.
- ⁴² M. Shiotsuka, H. Koumura, Y. Suwaki, M. Asai, H. Tatemitsu, T. Ozawa, H. Masuda, Transition Met. Chem. 34 (2009) 353–359.
- ⁴³ J. Fielden, D.-L. Long, C. Evans, L. Cronin, Eur. J. Inorg. Chem. (2006) 3930–3935.
- ⁴⁴ T. K. Karmakar, G. Aromí, B. K. Ghosh, A. Usman, H.-K. Fun, T. Mallah, U. Behrens, X. Solans, S. K. Chandra, J. Mater. Chem. 16 (2006) 278–285.
- ⁴⁵ T. K. Karmakar, B. K. Ghosh, A. Usman, H.-K. Fun, E. Rivière, T. Mallah, G. Aromí, S. K. Chandra, Inorg. Chem. 44 (2005) 2391–2399.

-
- ⁴⁶ S. I. M. Paris, Ü. A. Laskay, S. Liang, O. Pavlyuk, S. Tschirschitz, P. Lönncke, M. C. McMills, G. P. Jackson, J. L. Petersen, E. Hey-Hawkins, M. P. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 3390–3398.
- ⁴⁷ M. Habib, T. K. Karmakar, G. Aromí, J. Ribas-Ariño, H.-K. Fun, S. Chantrapromma, S. K. Chandra, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 4109–4117.
- ⁴⁸ S. Pal, S. Pal, *Polyhedron* 22 (2003) 867–873.
- ⁴⁹ C. R. Baar, M. C. Jennings, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 19 (2000) 4150–4158.
- ⁵⁰ Sk. Hafijur Rahaman, H. Chowdhury, D. Bose, R. Ghosh, C.-H. Hung, B. K. Ghosh, *Polyhedron* 24 (2005) 1755–1763.
- ⁵¹ J. Dale Ortego, Jeffrey Meynlg. *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 365–366.
- ⁵² N. Andrade-López, T. A. Hanna, J. G. Alvarado-Rodríguez, A. Luqueño-Reyes, B. A. Martínez-Ortega, D. Mendoza-Espinosa, *Polyhedron* 29 (2010) 2304–2310.
- ⁵³ A. Van Putten, J. W. Pavlik, *Tetrahedron* 27 (1971) 3007–3011.
- ⁵⁴ U. Hernández-Balderas, G. Rodríguez-García, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, R. Moreno-Esparza, M. Flores-Alamo, *Polyhedron* 36 (2012) 104–111.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO COORDINANTE DE COMPUESTOS DERIVADOS DE LA PIRIDÍN-2,6-DICARBOXAMIDA HACIA Pd(II).

3.1 Antecedentes.

3.1.1 Amidas.

En la estructura primaria de proteínas y numerosos fármacos se encuentra frecuentemente a las amidas (R_2NCOR). Las aminas son unidades importantes para el desarrollo de nuevos compuestos potencialmente coordinantes¹, así como para el desarrollo de los procesos de reconocimiento molecular², para los sistemas anfitrión-huésped² y en el diseño de procesos supramoleculares²; por lo que en las últimas décadas diversos grupos de investigación han realizado varios estudios de compuestos que las contienen, relacionados con la determinación de sus interacciones intra- e intermoleculares y su conformación en solución y en estado sólido utilizando técnicas espectroscópicas como el infrarrojo (IR)^{3, 4, 5}, la Resonancia Magnética Multinuclear (RMMN)^{3, 4, 6, 7, 8} y la difracción de rayos X de monocrystal^{8, 9}. Con respecto a la estructura de las amidas esta puede ser representada mediante los contribuyentes canónicos que se muestran en la figura 3.1.

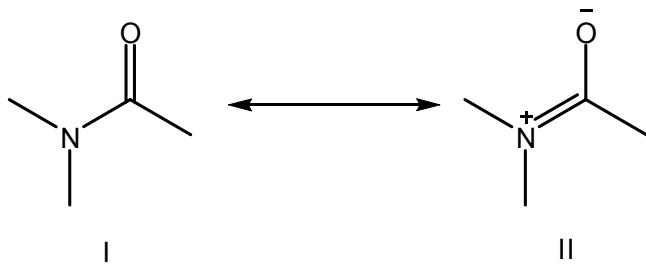


Figura 3.1. Contribuyentes de resonancia propuestos para el grupo amida.

En el contribuyente **I** se representa la estructura covalente del grupo amida, mientras que en **II** se representa el contribuyente polar en el que un par de electrones libre se encuentra deslocalizado hacia el orbital π^* del grupo carbonilo; este modelo implica un proceso de transferencia de carga del átomo de nitrógeno hacia el átomo de oxígeno que repercute en un aumento en el orden de enlace del grupo N=CO y una disminución en la magnitud del orden de enlace NC–O; a este contribuyente

canónico se le atribuye la baja barrera rotacional a temperatura ambiente del grupo R₂NCOR (15–21 kcal/mol).¹⁰

Considerando a los datos de rayos X de compuestos que contienen en su estructura a las amidas, se ha determinado que el átomo de nitrógeno es plano, en lugar de la geometría piramidal como la que adopta en el amoníaco y las aminas, lo que indica que este átomo de nitrógeno tiene una hibridación sp². Así mismo, se ha demostrado que cuando el nitrógeno de amida es asimétrico por disustitución, surgen dos tipos de isómeros (*E* y *Z*), por ejemplo, para amidas secundarias como las que se encuentran contenidas en péptidos y proteínas en donde se ha demostrado que el isómero *E* es el más favorecido energéticamente, aunque es necesario comentar que el predominio de isómeros también depende de la agregación molecular y de las interacciones por enlaces por puente de hidrógeno, que pueden estar presentes en el empaquetamiento cristalino y en solución.^{8, 9}

3.1.2 Piridín-2,6-dicarboxamida (18).

La piridín-2,6-dicarboxamida (**18**) algunas veces descrita en la literatura como *pydicam*, es una molécula que posee en su estructura dos grupos funcionales carboxamida en los carbonos adyacentes al átomo de nitrógeno de piridina. La presencia del grupo carboxamida es de gran importancia debido a que este grupo actúa como unidad base para la construcción de nuevos ligantes potencialmente tridentados o polidentados dependiendo del sustituyente sobre el nitrógeno de amida. Estos compuestos son considerados como ligantes ambidentados debido a que al unirse a metales dan lugar a la formación de enlaces de coordinación O→M como los que forma en complejos derivados de metales como K(I)¹¹, Eu(III)^{12, 13}, Gd(III)¹², Tb(III)^{12, 13}, Cu(II)^{14, 15, 16, 17, 18}, Ni(II)^{15, 17, 19}, Co(II)^{15, 17, 20}, Mn(II)¹⁵, Zn(II)¹⁵, Cd(II)¹⁵ y Ag(I)²¹ o enlaces covalentes N–M, cuando se enlaza a metales como Cu(II)^{1, 22, 23, 24, 25}, Ni(II)^{25, 26, 27, 28}, Pd(II)^{28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36}, Co(III)^{37, 38, 39, 40, 41, 42, 43}, Fe(III)^{44, 45, 46}, Ru(II)^{47, 48}. En la figura 3.2 se muestra la estructura molecular de un derivado de **18**, mientras que en las figuras 3.3 y 3.4 se muestran algunos complejos metálicos

de compuestos derivados de **18**,⁴⁹ en donde los ligantes presentan enlaces O→M y N–M.

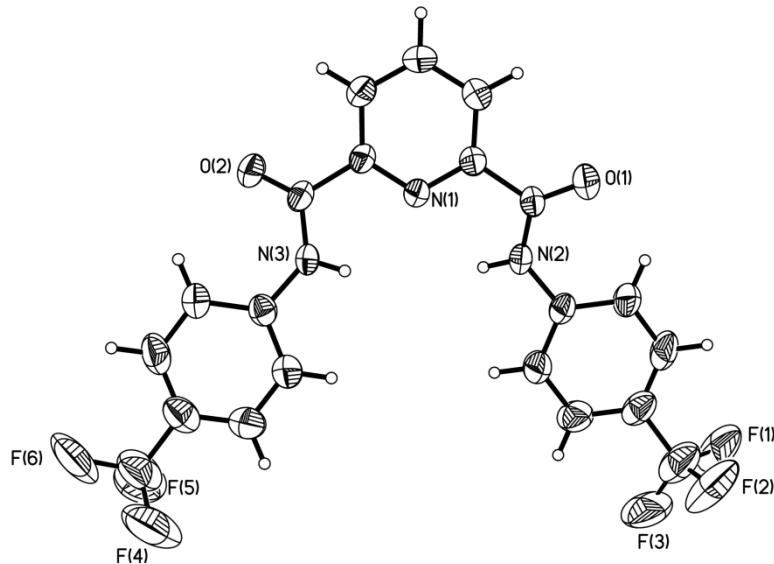


Figura 3.2. Estructura molecular de un compuesto derivado de **18** (*N,N*-Bis[4-(trifluorometil)fenil]-piridín-2,6-dicarboxamida).⁴⁹

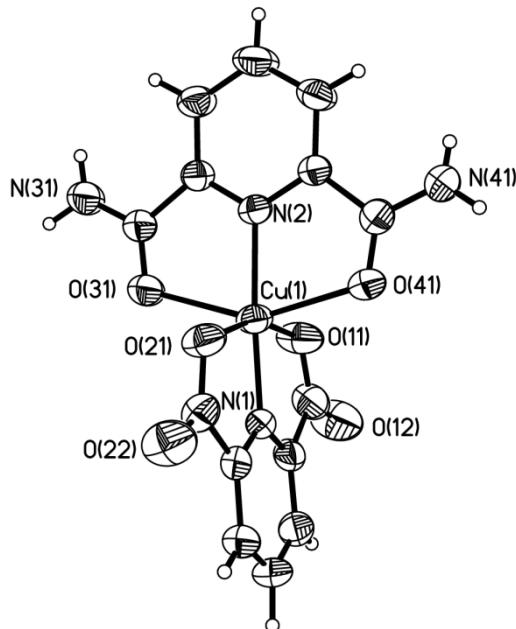


Figura 3.3. Estructura molecular de un complejo de Cu(II) derivado de **18** conteniendo enlaces O→M.¹⁴

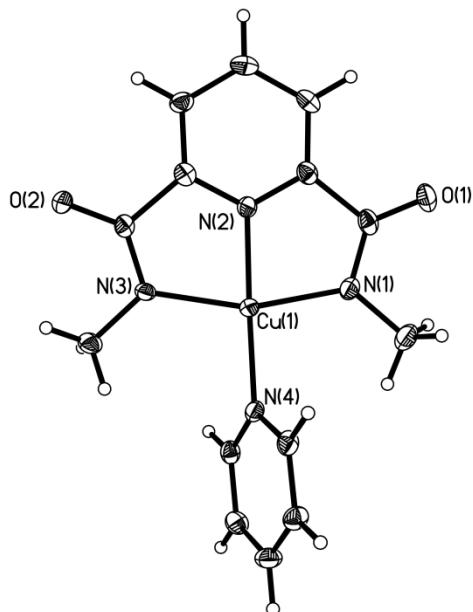


Figura 3.4. Estructura molecular de un complejo de Cu(II) derivado de **18** conteniendo enlaces N–M.²⁴

Es necesario mencionar que en algunos complejos metálicos de ligantes derivados de **18** se ha observado un corrimiento a números de onda menores para la vibración de tensión del grupo carbonilo (C=O) (amida I), que se ha atribuido a la presencia de los contribuyentes que se muestran en la figura 3.5.^{26, 37}

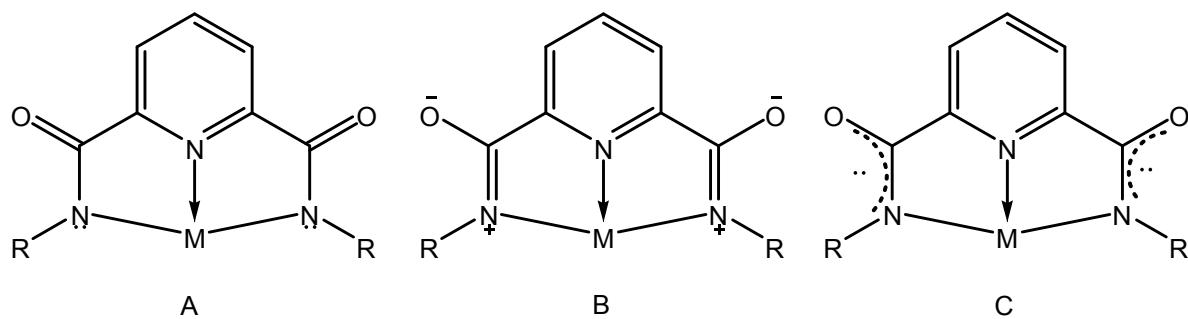


Figura 3.5. Contribuyentes propuestos a la estructura de complejos metálicos derivados de **18**.^{26, 37}

Por otra parte, debido a la presencia de interacciones no covalentes (puentes de hidrógeno) en derivados de **18**, se ha descrito que éstos pueden actuar como receptores moleculares en los sistemas anfitrón–huésped encapsulando a moléculas neutras como agua^{50, 51}, metanol⁵¹ o dimetilsulfóxido⁵¹ e incluso aniones como Cl⁻.

HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- ⁵², CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- y CH_3CO_2 ⁵³. En las figuras 3.6–3.8 se muestran ejemplos de derivados de **18** actuando como receptores de moléculas de agua, mezclas de metanol-agua y del metansulfonato.

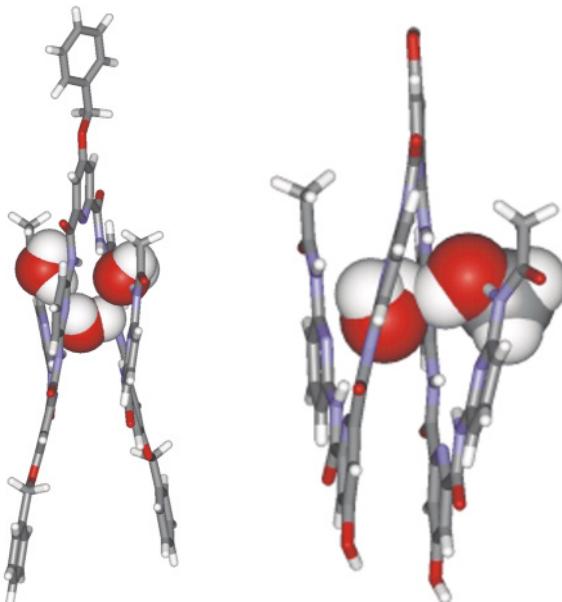


Figura 3.6.
Reconocimiento
de H_2O por una
cadena
helicoidal
derivada de
18.⁵¹

Figura 3.7.
Reconocimiento de
 $\text{H}_2\text{O}-\text{MeOH}$ por una
cadena helicoidal derivada
de **18**.⁵¹

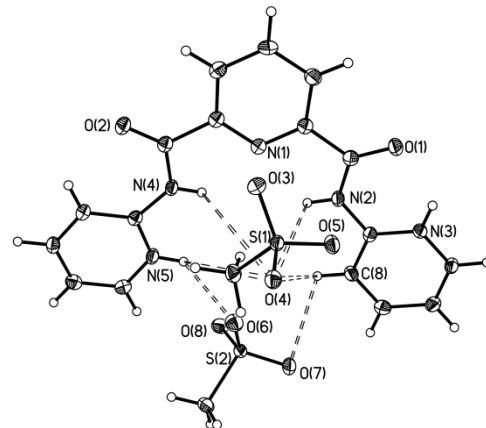


Figura 3.8. Reconocimiento de
 CH_3SO_3^- por un derivado de **18**.⁵³

Además existen reportes en la literatura de compuestos que contienen en su estructura a derivados de **18** en donde se ha observado la formación de cadenas oligoméricas, las que debido a la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares forman cadenas helicoidales^{54, 55, 56} o cuando existen puentes de hidrógeno intermoleculares con otros compuestos forman doble hélices^{57, 58, 59} y resortes moleculares⁶⁰; en las figuras 3.9 y 3.10 se muestran ejemplos de una cadena helicoidal y de un resorte molecular.

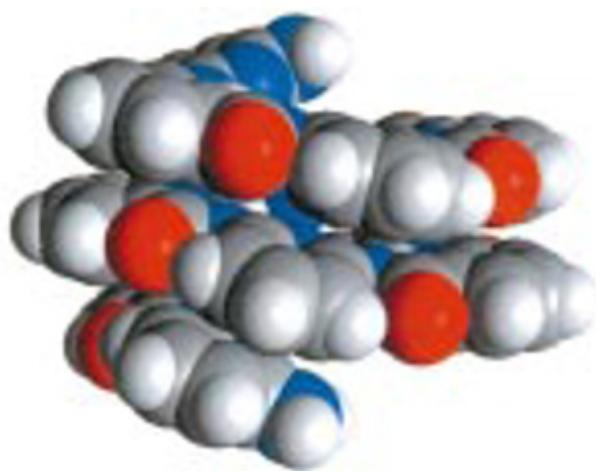
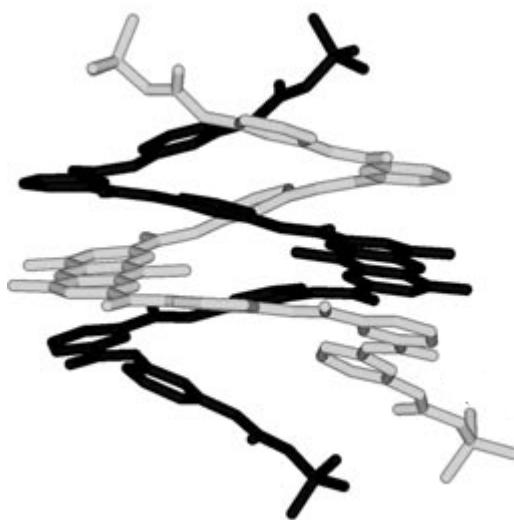


Figura 3.9. Cadena helicoidal derivada de **18**.⁵⁵



3.10. Resorte molecular basado en piridín-2,6-dicarboxamida (**18**).⁶⁰

3.2 Objetivos.

3.2.1 General.

- Evaluar el comportamiento coordinante hacia Pd(II) de la piridín-2,6-dicarboxamida (**18**) y de algunos ligantes derivados de esta piridina conteniendo alquil y aril sustituyentes, para determinar sus modos de coordinación, así como el efecto de los sustituyentes en el átomo de nitrógeno amídico.

3.2.2 Específicos.

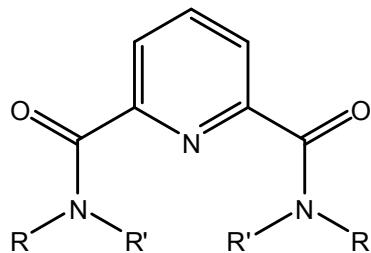
- Evaluar la estructura en solución y en estado sólido de los nuevos ligantes sintetizados derivados de **18** por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, Raman, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.
- Determinar la estructura en solución y en estado sólido, de los complejos de Pd(II) de los ligantes derivados de **18**, utilizando la RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, Raman, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal.
- Establecer el comportamiento coordinante de los ligantes derivados de **18** hacia Pd(II), así como comparar su estructura y estabilidad en función de la *N*-alquil y *N*-aril sustitución.

3.3 Resultados y discusión.

3.3.1 Síntesis de compuestos nitrogenados derivados de la piridín-2,6-dicarboxamida (**18**).

Aunque los compuestos **19**⁶¹, **20**⁶² y **22**⁴⁴ derivados de **18** han sido descritos previamente (figura 3.11) y sus datos espectroscópicos ya han sido reportados, en esta tesis se incluyen sus datos espectroscópicos en solución de DMSO-d6 por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y en estado sólido por espectroscopía infrarroja (IR), para el estudio comparativo con los datos de los complejos de Pd(II) sintetizados.

Con respecto a los compuestos **21** y **23**, éstos fueron preparados utilizando métodos descritos para compuestos análogos.^{44, 61, 62}



18 R= H, R'= H

19 R= CH₃, R'= H

20 R= CH₂CH₃, R'= H

21 R= (2-Br-C₆H₄), R'= H

22 R= CH₂(2-C₆H₄N), R'= H

23 R=R'= CH₂(C₆H₅)₂

Figura 3.11. Estructura de los compuestos **18–23**.

3.3.2 Espectroscopía vibracional (IR) y Raman de los compuestos **18–23**.

En los espectros de IR de los compuestos **18–23**, se observaron ocho bandas características para el grupo funcional amida⁵ que se identificaron como bandas de amida A y amida B (tensión del grupo N-H), amida I (tensión del enlace C=O), amida II (tensión C-N y flexión N-H), amida III (tensión C-N y flexión N-H), amida IV (flexión N-C=O), amida V (flexión fuera del plano N-C=O y flexión N-H), amida VI (flexión fuera del plano C=O), y amida VII (torsión del esqueleto) en el intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹; mientras que en el espectro de Raman se observó la banda de amida VII.

En la tabla 3.1 se muestran las bandas de amida observadas en IR y en Raman para los derivados **18–23**.

Tabla 3.1. Datos de IR y Raman (ν en cm^{-1}) para **18–23**.

Banda	18	19	20	21	22	23
Amida A	3407	---	3327	3362	3350	---
Amida B	3231	3296	3282	3243	3297	---
Amida I	1671	1656	1678, 1649	1698	1683, 1664	1638
Amida II	1568	1542	1534	1533	1543	1581
Amida III	1263	1244	1234	1289	1260	1231
Amida IV	771	737	744	763	774	749
Amida V	737	680	682	745	755	738
Amida VI	599	551	539	589	560	590
Amida VII	216	222	197	203	209	215

En los espectros de los compuestos **18–23**, se observaron las bandas de amida A y B ($\nu_{\text{N-H}}$) en el intervalo de 3407 a 3231 cm^{-1} ; en reportes descritos en la literatura, la banda de amida A se ha atribuido a la existencia de interacciones por puente de hidrógeno de tipo intermolecular, mientras que las bandas de amida B han sido atribuidas a la presencia de puentes de hidrógeno intramoleculares formando arreglos diméricos. En el intervalo de 1656 a 1698 cm^{-1} se observaron las bandas de amida I, que son asignadas a la vibración de tensión del grupo carbonilo; así mismo, se observaron dos bandas de amida I para los compuestos **20** y **22** que pueden ser explicadas por asociaciones con la formación de α -hélices y β -hojas, mientras que las bandas de amida II ($\delta_{\text{N-H}}$) se encontraron en el intervalo de 1533 a 1568 cm^{-1} ; estas bandas son las que sugieren la formación de los compuestos **19–22**. En la figura 3.12 se muestra el espectro de IR de **22**, mientras que en la figura 3.13 se muestra el espectro de Raman para **22**, en donde se observa la banda de amida VII en 209 cm^{-1} .

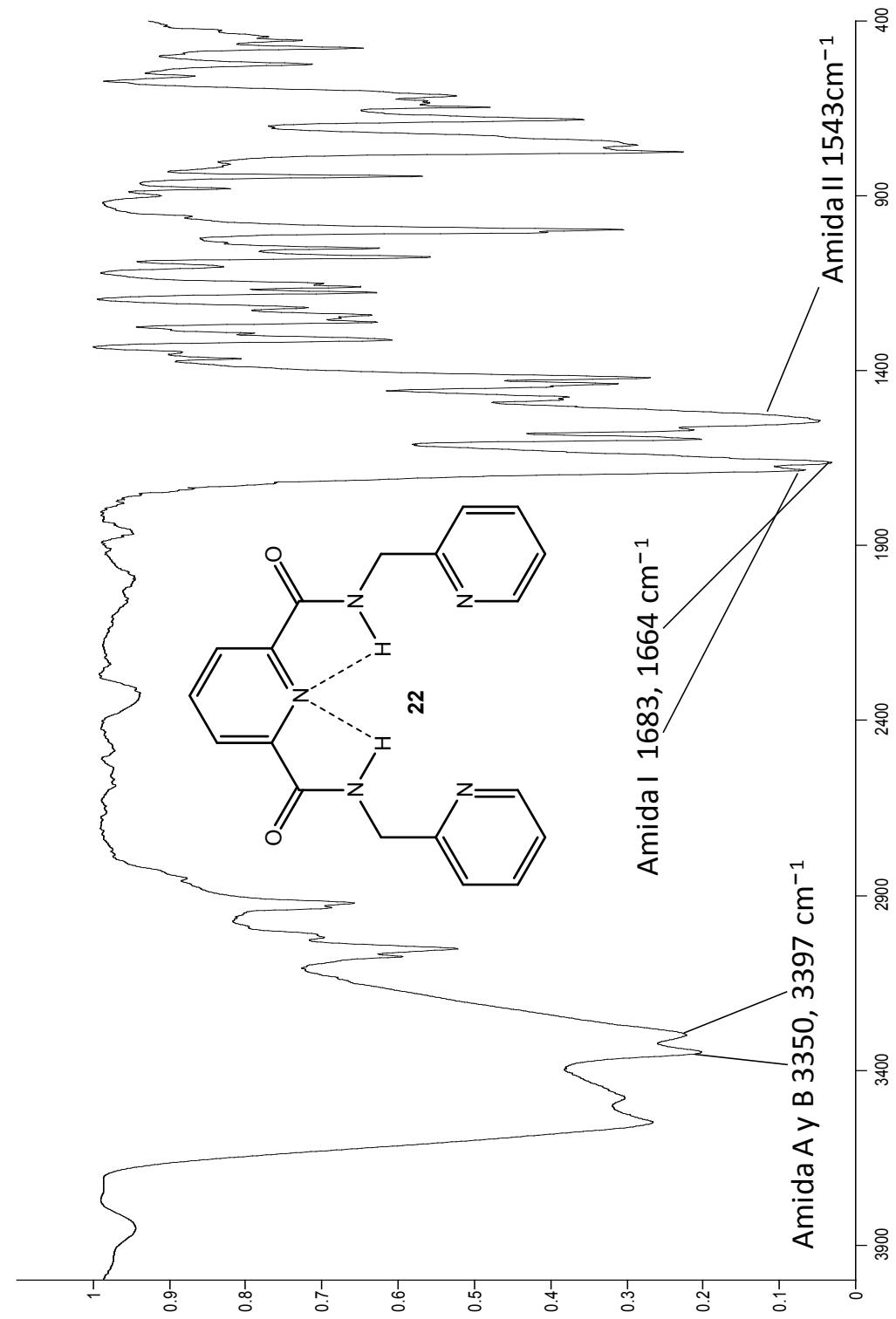


Figura 3.12. Espectro de IR de **22** en pastilla de KBr.

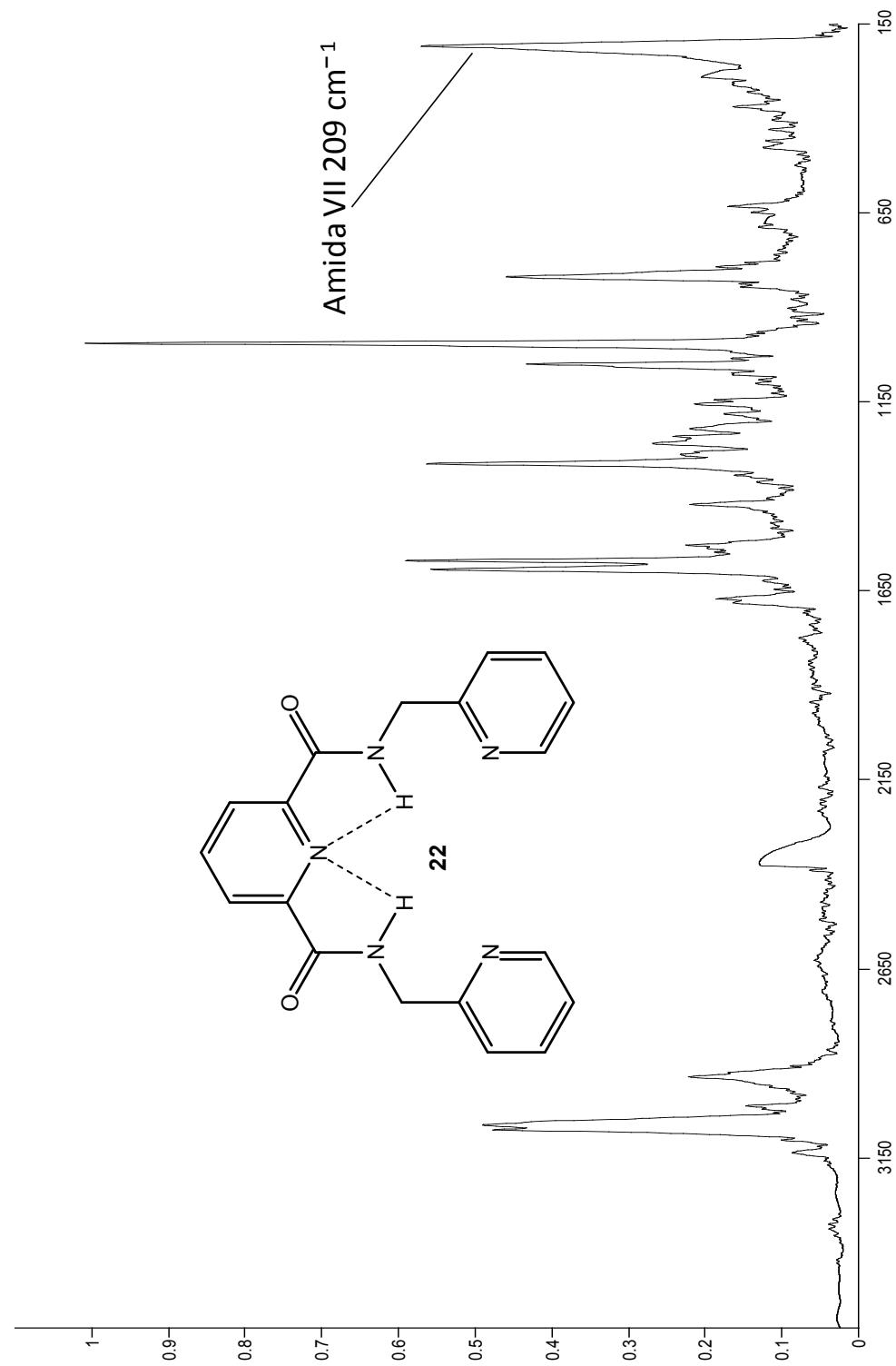


Figura 3.13. Espectro de Raman de 22.

3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear RMN de los compuestos 18–23.

Los compuestos **18–23** también fueron caracterizados por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la asignación inequívoca se realizó mediante experimentos bidimensionales homo- y heteronucleares ^1H – ^1H COSY y ^1H – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC; en la figura 3.14 y en la tabla 3.2 se muestran la numeración utilizada y desplazamientos químicos (δ) de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

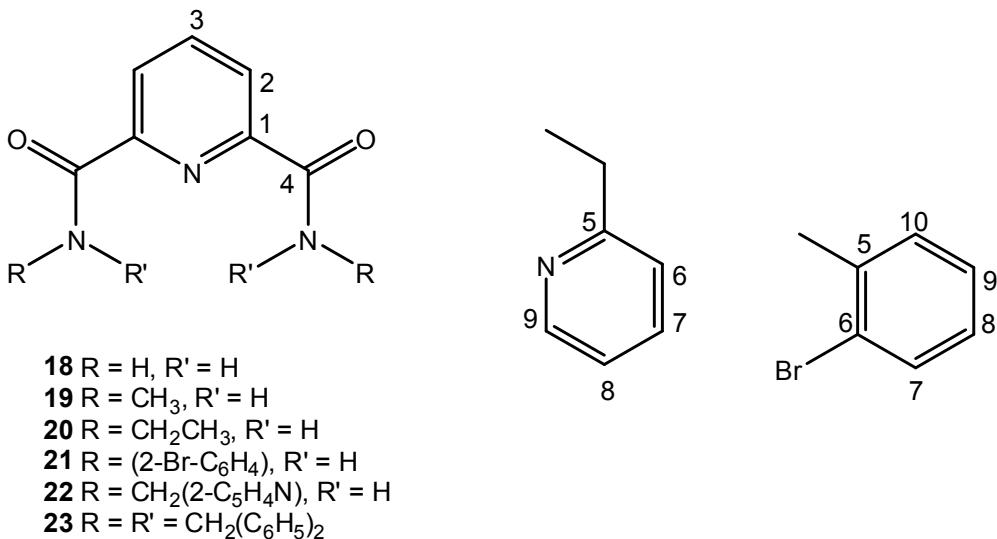


Figura 3.14. Numeración utilizada para los compuestos **18–23**.

Tabla 3.2. Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ) en ppm y $J_{\text{H-H}}$ en Hz para los compuestos **18–23** en DMSO-d6 a 25°C.

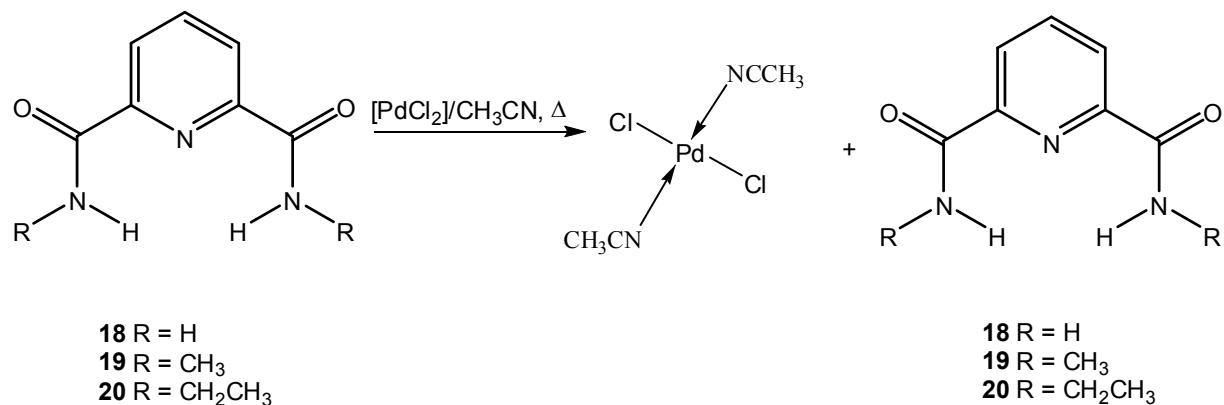
Compuesto	δ de ^1H	δ de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
18	8.91 [s, 2H, NH ₂ (a)]	165.5 (C4)
	8.16 (m, 3H, H2, H3)	149.1 (C1)
	7.74 [(s, 2H, NH ₂ (b)]	139.3 (C3) 124.3 (C2)
19	9.29 (q, 2H, NH, $^3J= 4.85$ Hz)	163.6 (C4)
	8.15 (m, 3H, H3, H2)	148.7 (C1)
	2.89 (d, 6H, CH ₃ N, $^3J= 4.85$ Hz)	139.6 (C3) 123.9 (C2) 25.9 (CH ₃ N)
20	9.35 (t, 2H, NH, $^3J= 4.85$ Hz)	162.9 (C4)
	8.15 (m, 3H, H2, H3)	148.8 (C1)
	3.42 (td, 4H, CH ₂ N, $^3J= 6.50$; $^3J= 4.85$ Hz)	139.5 (C3)
	1.16 (t, 6H, CH ₃ , $^3J= 6.50$ Hz)	124.1 (C2) 33.7 (CH ₂ N) 15.4 (CH ₃)
21	10.95 (s, 2H, NH)	161.9 (C4)
	8.35 (m, 3H, H2, H3)	148.3 (C1)
	7.78 (dd, 2H, H10, $^3J= 8.02$, $^4J= 1.20$ Hz)	140.3 (C3)
	7.67 (dd, 2H, H7, $^3J= 7.84$, $^4J= 1.29$ Hz)	135.9 (C5)
	7.49 (ddd, 2H, H8, $^3J= 7.91$, $^3J= 7.81$, $^4J= 1.20$ Hz)	132.8 (C10)
	7.29 (ddd, 2H, H9, $^3J= 8.02$, $^3J= 7.91$, $^4J= 1.29$ Hz)	128.9 (C7) 128.5 (C9) 128.4 (C8)
		125.4 (C2)
		120.7 (C6)
22	10.05 (t, 2H, NH, $^3J= 6.59$ Hz)	163.6 (C4)
	8.51 (ddd, 2H, H9, $^3J= 4.83$; $^4J= 1.71$; $^5J= 0.86$ Hz)	158.6 (C5)
	8.23 (m, 3H, H2, H3)	149.0 (C9)
	7.75 (td, 2H, H7, $^3J= 7.60$; $^4J= 1.71$ Hz)	148.7 (C1)
	7.35 (dd, 2H, H6, $^3J= 7.60$; $^4J= 0.80$ Hz)	139.7 (C3)
	7.26 (ddd, 2H, H8, $^3J= 7.60$; $^4J= 4.83$; $^5J= 0.80$ Hz)	137.8 (C7)
	4.70 (d, 4H, CH ₂ N, $^3J= 6.59$ Hz)	124.7 (C2) 122.4 (C8) 121.2 (C6)
		44.5 (CH ₂ N)

En los espectros de ^1H se observó una señal múltiple en el intervalo de 8.35 a 8.15 ppm la cual integró para dos hidrógenos y que fue asignada para los hidrógenos del anillo de piridina; mientras que los grupos NH₂ y NH fueron observados en 8.91 y 7.74 ppm para **18**, 9.29 ppm para **19**, 9.35 para **20**, 10.95 para **21** y 10.05 para **22**. Con respecto a los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ es importante destacar que la señal del

grupo carbonilo etiquetado como C4 se observó en el intervalo de 165.5 a 161.9 ppm para estos compuestos.

3.4 Reacciones de complejación de los compuestos **18–20** hacia PdCl_2 .

Para los compuestos **18–20** se evaluó la capacidad coordinante hacia PdCl_2 bajo las condiciones de reacción mostradas en el esquema 3.1.

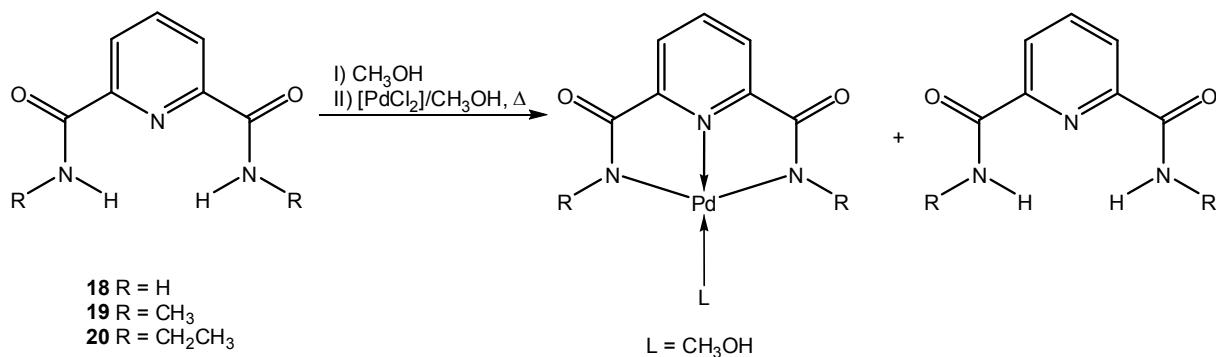


Esquema 3.1. Evaluación de la capacidad coordinante de la piridín-2,6-dicarboxamida (**18**) y sus derivados **19** y **20** hacia Pd(II).

El análisis por IR y RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indicó que los compuestos **18–20** no se coordinaron a Pd(II), debido a que se observaron señales correspondientes a los ligantes libres y a un compuesto que fue identificado posteriormente como el bis(acetonitrilo)dicloropaladio(II). Por evaporación lenta de las soluciones de DMSO-d6 preparadas para su análisis por RMN, fueron obtenidos cristales anaranjados que por difracción de rayos X de monocristal confirmaron la formación del complejo *trans*-bis(acetonitrilo)dicloropaladio(II) que se muestra en el esquema 3.1.

En los espectros de IR de las mezclas de reacción obtenidas, se observó una banda débil cercana a 2300 cm^{-1} que se asignó al fragmento acetonitrilo coordinado a Pd(II), mientras que las bandas de vibración de amidas A, B, I, II y III no mostraron cambio alguno con respecto a los compuestos libres **18–20**.

Debido a lo anterior, se decidió realizar las reacciones de complejación de los compuestos **18–20** hacia Pd(II) en reflujo de metanol caliente, porque en este disolvente y a su temperatura de reflujo, los compuestos libres son más solubles (esquema 3.2).



Esquema 3.2. Evaluación de la capacidad coordinante de los compuestos **18–20** hacia Pd(II) utilizando metanol como disolvente de reacción.

El análisis por IR y RMN de los productos de reacción obtenidos, sugirió la obtención de mezclas de los compuestos libres **18–20** con un posible derivado metálico de Pd(II), cuya estructura probable se muestra en el esquema 3.2.

Posteriormente y mediante el análisis de los espectros integrados de ¹H para las mezclas obtenidas, se determinó la presencia de los compuestos libres **18–20** con sus complejos metálicos en una relación 60:40; 73:27 y 80:20 respectivamente. Con base en los resultados obtenidos a partir de las condiciones de reacción descritas en los esquemas 3.1 y 3.2, se decidió investigar las causas posibles de la baja reactividad observada en los compuestos **18–20** bajo las condiciones experimentales utilizadas.

3.4.1 Evaluación del bajo poder coordinante de **18** y sus derivados **19–23**.

Considerando los antecedentes de este capítulo relacionados con la formación de complejos metálicos de **18** y de algunos derivados análogos reportados que presentan enlaces O→M o N–M; así como, que para la síntesis de los complejos reportados que contienen enlaces M–N se ha descrito la utilización de medios básicos y que además, en la estructura en estado sólido de **18** y sus derivados

análogos ha sido descrita la existencia de enlaces por puentes de hidrógeno de tipo intra- e intermoleculares,^{1, 61} se propone que la baja reactividad de **18** y sus derivados hacia cloruro de paladio bajo las condiciones de reacción utilizadas, puede ser originada por la presencia en solución de enlaces por puente de hidrógeno fuertes, que se propuso estudiar por experimentos de temperatura variable de ¹H con la finalidad de confirmar o descartar su existencia en solución.

3.4.2 Estudio en solución de las interacciones por enlaces por puente de hidrógeno en **18** y sus derivados utilizando la RMN.

En la literatura han sido descritos experimentos de RMN para el estudio y determinación en solución de las interacciones por enlaces por puente de hidrógeno en amidas y diamidas.^{3, 4, 6} En estos estudios, la presencia de puentes de hidrógeno intra- e intermoleculares ha sido establecida a través de experimentos de temperatura variable de ¹H utilizando disolventes polares, en donde valores de desplazamiento químico con respecto a la temperatura ($\Delta\delta/\Delta T$), mayores a 4×10^{-3} ppm/K han sido atribuidos a la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares, mientras que para enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares, el $\Delta\delta/\Delta T$ reportado es igual o menor a 3×10^{-3} ppm/K. Utilizando este método para los compuestos **18–20** y **22**, se realizaron experimentos de temperatura variable de ¹H en soluciones de DMSO-d6 en un intervalo de temperatura de 25–145°C. En la tabla 3.3 se muestran los valores de $\Delta\delta/\Delta T$ obtenidos.

Tabla 3.3. Variación de desplazamiento químico de ¹H con respecto a la temperatura ($\Delta\delta/\Delta T$) para **18–20** y **22**.

Compuesto	$\Delta\delta/\Delta T$ (ppm/K)
18	$4.9 \times 10^{-3}, 3.3 \times 10^{-3}$
19	3.54×10^{-3}
20	4.25×10^{-3}
22	4.08×10^{-3}

En el espectro de ¹H de **18** a temperatura ambiente se observaron a los protones aromáticos como una señal múltiple en 8.17 ppm, mientras que cada uno de los

protones del grupo NH_2 se observaron como dos señales sencillas con δ diferente en 8.91 y 7.74 ppm y, que por cada señal integraron para dos protones. La magnitud del $\Delta\delta/\Delta T$ calculado para la señal en 8.91 ppm fue de 4.9×10^{-3} ppm/K en el intervalo de 298 a 418K, este valor sugiere que un protón del grupo NH_2 presenta una interacción por puente de hidrógeno de tipo intermolecular, que en solución podría proponerse como una interacción con el disolvente o con otra molécula de **18**. Por otra parte, el valor de $\Delta\delta/\Delta T = 3.3$ ppm/K obtenido para la señal en 7.74 ppm, podría ser atribuido a una interacción por puente de hidrógeno de tipo intramolecular que se formaría con un protón del grupo NH_2 y el par de electrones libres del átomo de nitrógeno de la piridina (figura 3.15); estas interacciones son consistentes con las descritas en estado sólido por difracción de rayos X de monocrystal para **18**.⁶¹

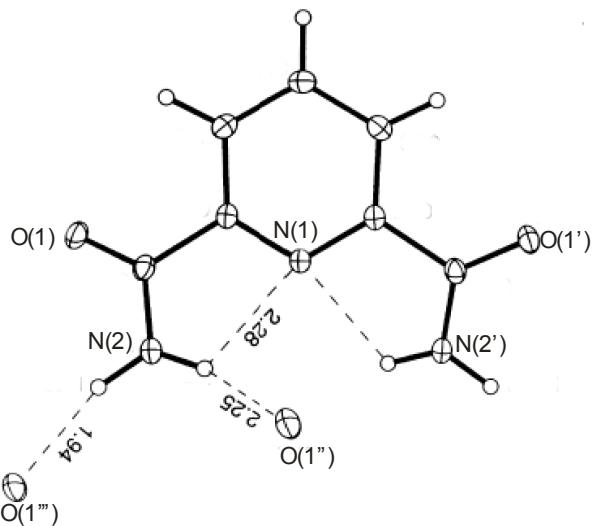


Figura 3.15. Puentes de hidrógeno intra e intermoleculares en **18**.⁶¹

Por otra parte, de los espectros de ^1H de **19** obtenidos en el intervalo de 298 a 418K, se midió un $\Delta\delta/\Delta T$ de 3.54 ppm/K que fue calculado a partir de la señal del grupo NH, que se observó como una cuádruple en 9.29 ppm. Debido a que el $\Delta\delta/\Delta T$ calculado se encuentra en la zona media de los valores establecidos en la literatura para puentes de hidrógeno intra- e intermoleculares, se propone que los protones del grupo NH en **19** pueden presentar ambas interacciones en solución, como las que han sido descritas en estado sólido, figura 3.16.⁶¹

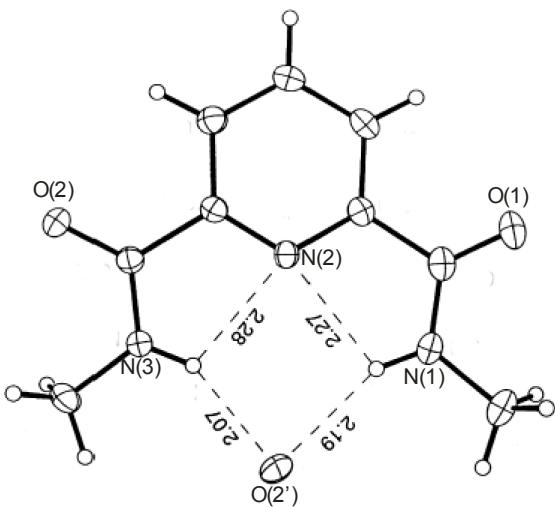


Figura 3.16. Puentes de hidrógeno intra- e intermoleculares reportados en estado sólido para **19**.⁶¹

Para el compuesto **20** se obtuvo un $\Delta\delta/\Delta T$ de 4.25×10^{-3} ppm/K, que fue calculado en el intervalo de 298 a 418K a partir de la señal triple del grupo NH que fue observado en 9.35 ppm. Este valor sugiere el predominio de interacciones por puente de hidrógeno intermoleculares en **20**, que podrían ser propuestas como asociaciones con el disolvente o con otra moléculas de **20**.

Por último, en **22** se calculó un $\Delta\delta/\Delta T$ de 4.08×10^{-3} ppm/K (298 a 418K) a partir de la señal triple del grupo NH en 10.05 ppm, por lo que se propone que este compuesto al igual que **20** presenta en solución, interacciones por puente de hidrógeno intermoleculares. En la figura 3.17 se muestra la gráfica de la variación del δ (ppm) con respecto a la temperatura (K), para los compuestos **18–20** y **22**, mientras que en la figura 3.18 se muestran los experimentos de temperatura variable de ^1H para **22**.

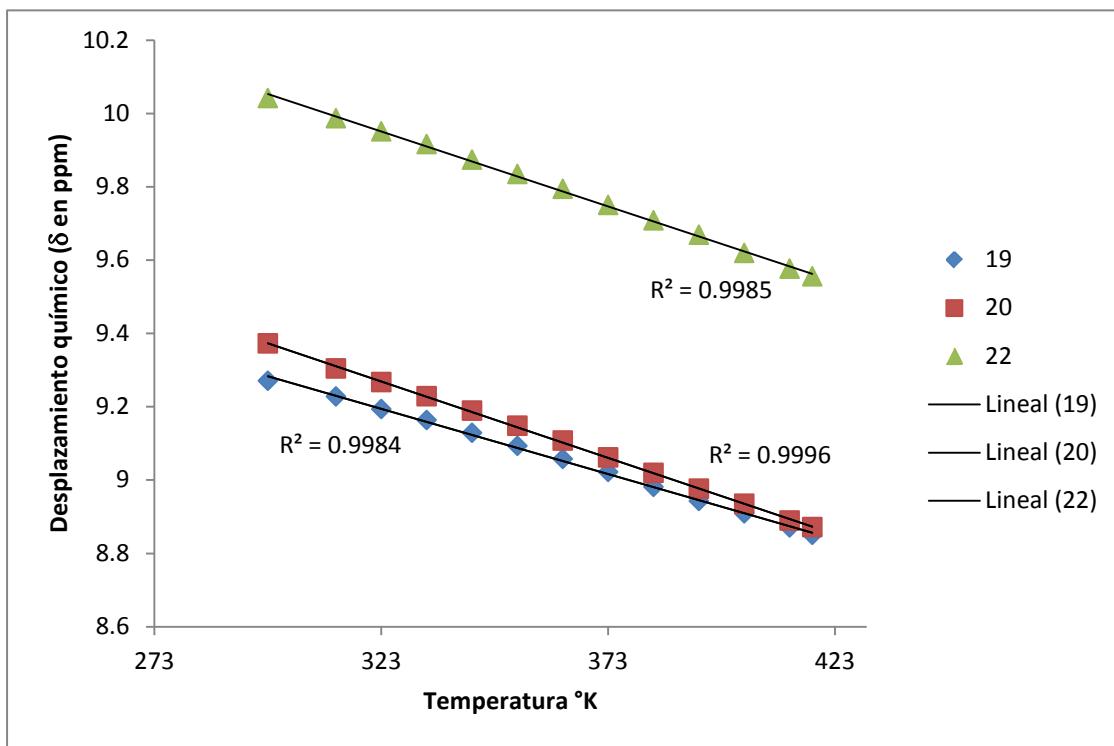


Figura 3.17. $\Delta\delta/\Delta T$ para los compuestos 19, 20 y 22.

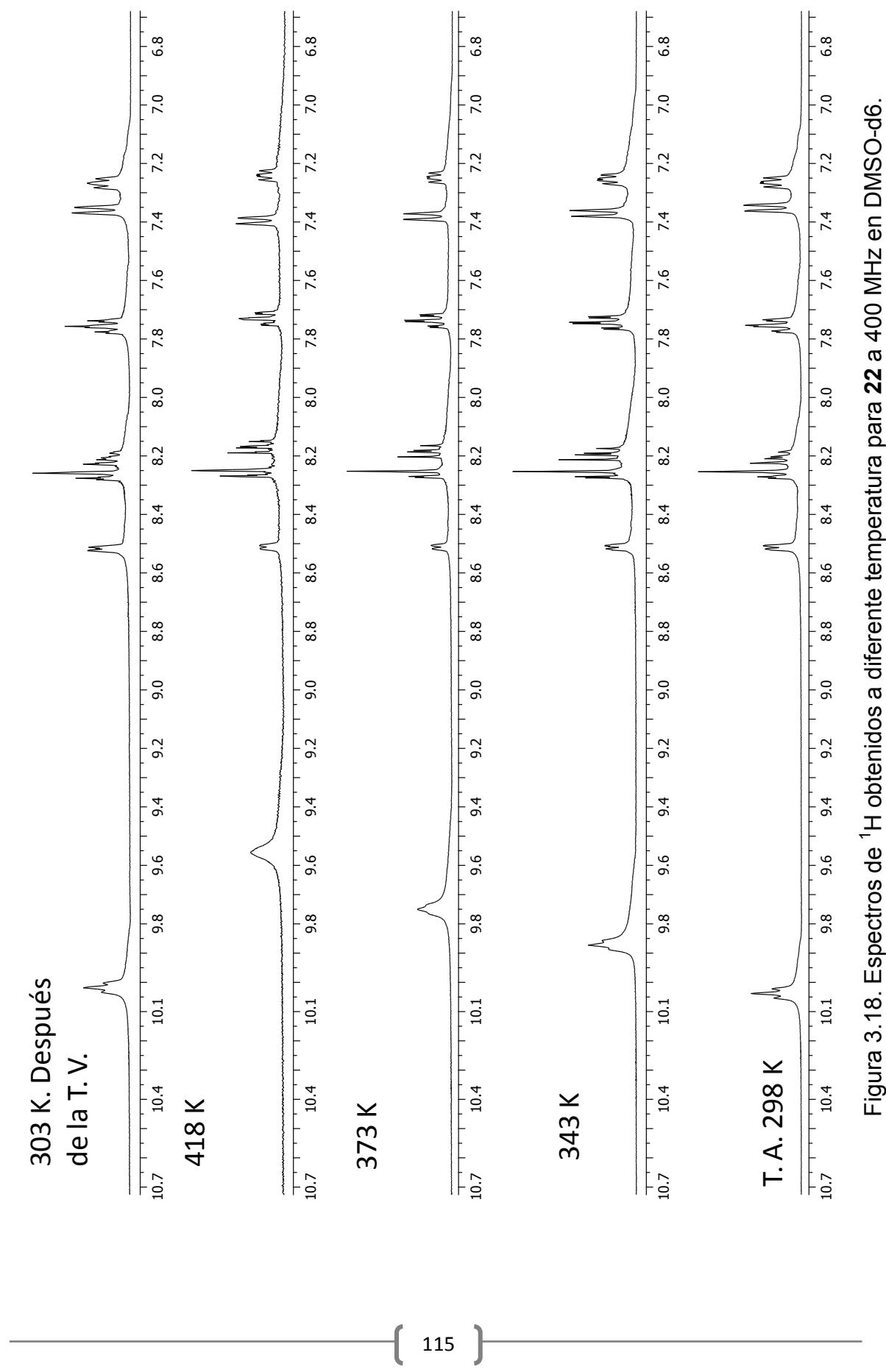
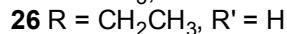
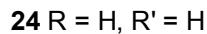
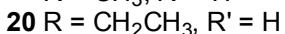
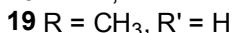
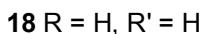
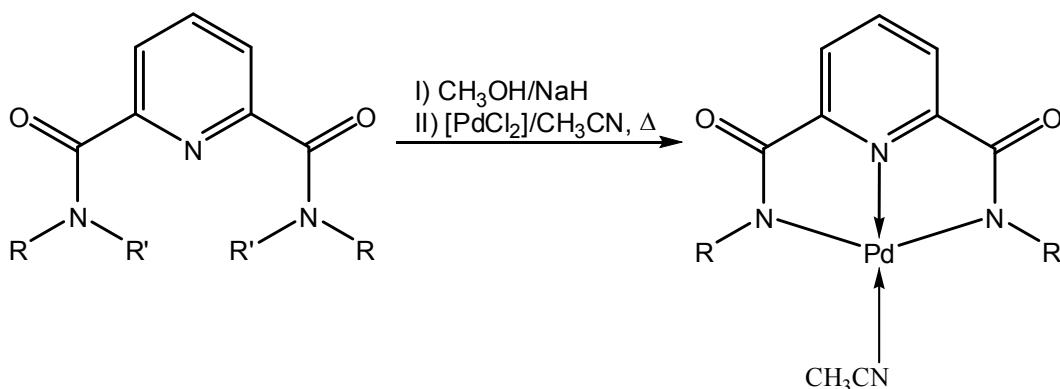


Figura 3.18. Espectros de ^1H obtenidos a diferente temperatura para **22** a 400 MHz en DMSO-d_6 .

Con base en los valores de $\Delta\delta/\Delta T$ calculados para **18–20** y **22** se deduce que las interacciones por puente de hidrógeno intra- intermoleculares presentes en solución son factores importantes que pueden explicar la baja reactividad de estos compuestos hacia cloruro de paladio, bajo las condiciones de reacción utilizadas. Por lo anterior, se decidió utilizar la metodología descrita en el esquema 3.3.



Esquema 3.3. Evaluación de la capacidad coordinante de **18–20** hacia Pd(II) en presencia de NaH.

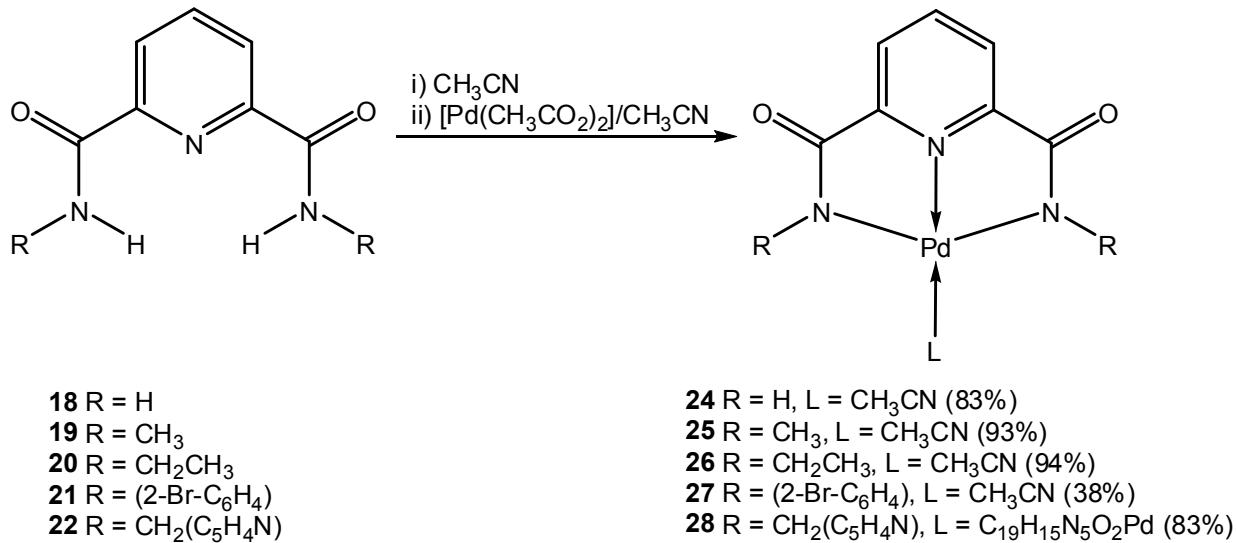
La reacción de los compuestos libres **18–20** con cloruro de paladio en presencia de hidruro de sodio (esquema 3.3), dio lugar a la formación de los complejos **24–26** cuya estructura fue propuesta mediante el análisis de sus espectros de IR y RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.

El análisis por IR de **24–26** sugirió la obtención de un solo compuesto, debido a que solamente se observó una banda para el grupo carbonilo en el intervalo de 1615 a 1590 cm⁻¹; por lo que se propuso que los compuestos **18–20** se coordinaron de manera tridentada en su forma desprotonada formando enlaces covalentes N_{amida}–Pd, lo anterior se propone a que en estos espectros no se observan las bandas de amida A y B. Por otra parte, el análisis de los espectros de ¹H confirmó que los compuestos **18–20** se coordinaron en su forma desprotonada, puesto que la señal en el intervalo de 9.23 a 8.90 ppm asignada a los protones de los grupos NH₂ y NH no fue observada. En el espectro de ¹³C{¹H} de **24** se observó a la señal del

átomo de carbono del grupo carbonilo desplazada a frecuencias mayores con respecto a **18**, dato que sugiere que sí se efectuó la coordinación metálica. Una vez obtenidos los complejos **24–26**, éstos se trataron de cristalizar sin tener éxito en su formación; por lo que entonces se propuso sintetizar a estos complejos utilizando como sal metálica al acetato de paladio(II) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$, debido a que esta sal metálica es además, una buena base para la desprotonación de los compuestos libres **18–22**.

3.5 Reacciones de complejación de los compuestos **18–22** hacia $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

Los compuestos **18–22** se hicieron reaccionar con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ de acuerdo al esquema 3.4. Los derivados de Pd(II) **24–26** y **28** fueron obtenidos como sólidos amarillos a excepción de **27**, que se obtuvo como un sólido anaranjado y que posteriormente fue identificado como una mezcla de complejo con ligante libre, en una proporción 70:40.



Esquema 3.4. Síntesis de complejos de Pd(II) derivados de **18–22**.

Los complejos **24–27** fueron parcialmente solubles en acetonitrilo y solubles en DMSO y DMF, mientras que el complejo **28** presentó una solubilidad muy baja en estos disolventes. La estructura en estado sólido de los complejos **24–28** fue

determinada por análisis elemental y por IR; mientras que en solución fue establecida por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **24–27**.

3.5.1 Espectroscopía vibracional de los complejos metálicos **24–28**.

En la tabla 3.4 se muestran las frecuencias de vibración de tensión (ν) y flexión (δ) para las bandas de amida A, B, I y II así como la ν_{CN} del acetonitrilo coordinado a Pd(II) de los complejos **24–28**.

Tabla 3.4. Datos de IR de los compuestos **24–28** (ν , δ en cm^{-1}).

Complejo	Amida A y B	Amida I	Amida III	C≡N
24	3278	1590		2339
25	-----	1590	1298	2345
26	-----	1613	1275	2344
27	-----	1648	1269	2340
28	-----	1635, 1608	1284	-----

En los espectros de IR de los complejos **25–28** no fueron observadas las bandas de amida A, B y II, las cuales pertenecen a la vibración de tensión y de flexión del grupo NH, lo que indica que estos compuestos se coordinaron en su forma desprotonada a través de la formación de enlaces covalentes $\text{N}_{\text{amida}}-\text{Pd}$. La banda de amida I (vibración de tensión del grupo carbonilo) se observó desplazada a números de onda menores en el intervalo de 1648 a 1590 cm^{-1} ; con delta de frecuencias ($\Delta\nu$) de $\approx 108 \text{ cm}^{-1}$; por lo que se propone que este cambio a números de onda menores puede ser atribuido a una importante deslocalización electrónica en el grupo carboxamida que contribuye a que las formas amida-iminato (figura 3.19) se encuentren en equilibrio; lo anterior ha sido propuesto en complejos análogos conteniendo a compuestos derivados de **18**.^{26, 37} En **28** se observaron dos bandas de vibración de amida I en 1635 y 1608 cm^{-1} , desplazadas a números de onda menores con respecto a **22**; la observación de estas dos bandas sugirieron que **22** presenta un comportamiento coordinante hacia Pd(II) diferente al propuesto en **24–27**.

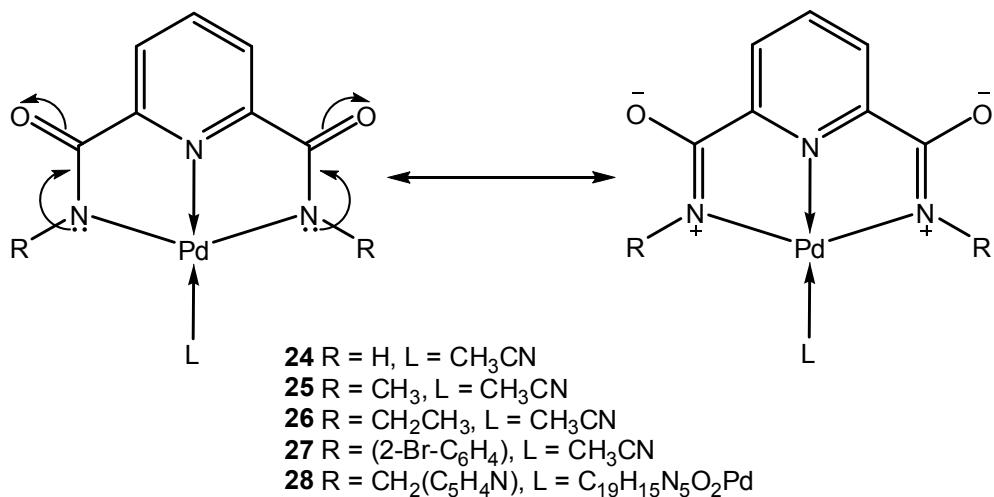
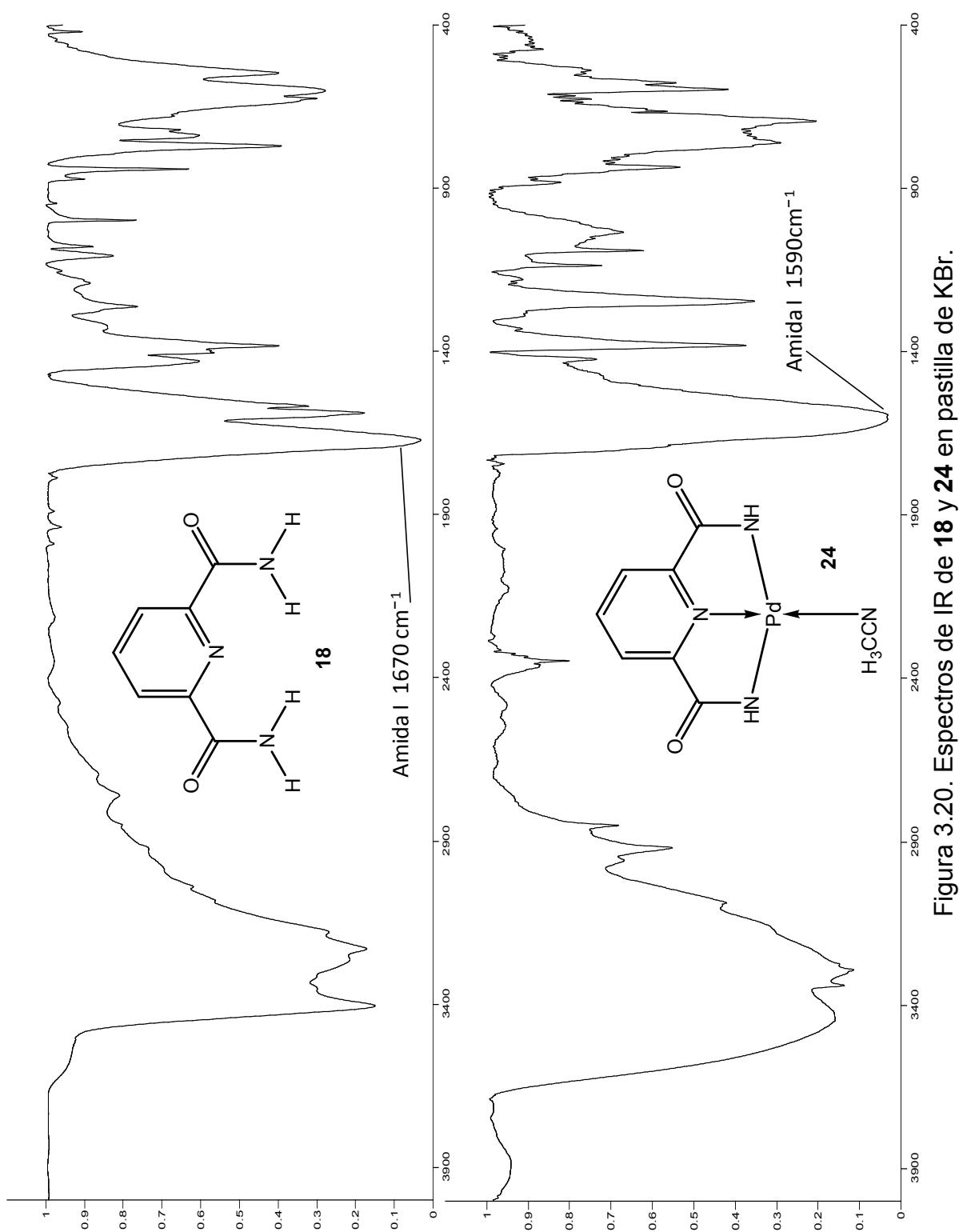


Figura 3.19. Contribuyentes de resonancia para los complejos **24–27**.

En los complejos **24–27** se observó además, una banda en el intervalo de 2345 a 2339 cm⁻¹; que se encuentra dentro del intervalo de complejos de Pd(II) descritos en la literatura conteniendo a la molécula de acetonitrilo dentro de su esfera de coordinación.⁶³ Mediante el análisis de las frecuencias observadas para los grupos amida y CN- en los complejos **24–27**, se propone que los compuestos libres se coordinaron de forma tridentada hacia Pd(II), formando enlaces covalentes N_{amida}–Pd y enlaces de coordinación N_{piridina}→Pd. En la figura 3.20 se muestra la comparación de los espectros de IR del compuesto libre **18** y su complejo de Pd(II) **24**.

Figura 3.20. Espectros de IR de **18** y **24** en pastilla de KBr.

3.5.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los complejos 24–27.

Los complejos **24–27** fueron caracterizados por ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. La asignación inequívoca para los complejos **25** y **26** se realizó con experimentos bidimensionales homo- y heteronucleares ^1H - ^1H COSY y ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC. En la figura 3.21 y en la tabla 3.5 se reportan los datos de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en soluciones de DMSO-d6. Debido a la baja solubilidad de **28** en DMSO-d6, este complejo no pudo ser analizado por RMN.

3.5.2.1 RMN de ^1H para los complejos 24–27.

En los espectros de ^1H de los complejos **24–26** se observaron dos señales en el intervalo para hidrógenos aromáticos, mientras que para el complejo **27** se observaron cinco señales en el intervalo de 7.62 a 7.12 ppm; es importante mencionar que en estos complejos no se observó la señal en el intervalo de 7.90 a 10.95 ppm perteneciente al grupo NH, por lo que se propone que los compuestos **18–21** se coordinaron en su forma desprotonada, formando enlaces covalentes con Pd(II). En estos espectros, la señal del protón H3 se observó como una señal triple en el intervalo de 8.38 a 8.15 ppm, para H2 fue observada una señal doble en el intervalo de 7.84 a 7.54 ppm. El protón del grupo NH presente en **24** se observó como una señal simple en 6.44 ppm. Por último, la señal perteneciente al metilo del acetonitrilo coordinado a Pd(II) se observó en un intervalo de 2.08 a 1.91 ppm. En la figura 3.22 se muestra la comparación de los espectros de ^1H del compuesto libre **18** y de su complejo de Pd(II) **24**.

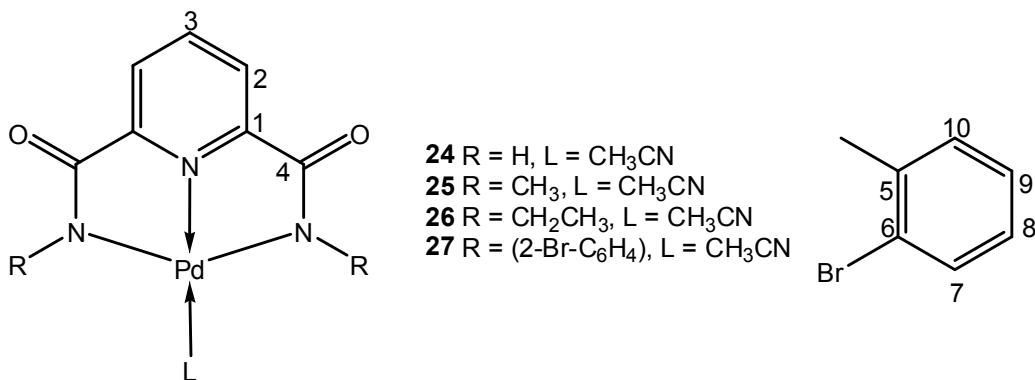


Figura 3.21. Numeración utilizada en ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **24–27**.

Tabla 3.5. Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **24–27** (δ en ppm) en DMSO_{-d_6} a 25°C.

Compuesto	δ de ^1H	δ de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
24	8.31 (t, 1H, H3, $^3J= 7.79$ Hz)	171.7 (C4)
	7.76 (d, 2H, H2, $^3J= 7.79$ Hz)	150.8 (C1)
	6.44 (s, 2H, NH)	143.1 (C3)
	1.91 (s, 3H, CH_3CN)	125.3 (C2) 118.2 (C≡N) 1.2 (CH_3CN)
25	8.15 (t, 1H, H3, $^3J= 7.80$ Hz)	169.7 (C4)
	7.54 (d, 2H, H2, $^3J= 7.80$ Hz)	152.4 (C1)
	2.70 (s, 6H, CH_3N)	141.6 (C3)
	2.08 (s, 3H, CH_3CN)	123.6 (C2) (C≡N) ^[a] 32.9 (CH_3N) 1.2 (CH_3CN)
26	8.15 (t, 1H, H3, $^3J= 7.97$ Hz)	168.8 (C4)
	7.54 (d, 2H, H2, $^3J= 7.97$ Hz)	152.8 (C1)
	3.08 (q, 4H, CH_2N , $^3J= 6.40$ Hz)	141.4 (C3)
	2.08 (s, 3H, CH_3CN)	123.9 (C2)
	1.06 (t, 6H, CH_3 , $^3J= 6.40$ Hz)	118.2 (C≡N) 39.3 (CH_2N) 15.6 (CH_3) 1.2 (CH_3CN)
27	8.38 (t, 1H, H3, $^3J= 7.75$ Hz)	167.1 (C4)
	7.84 (d, 2H, H2, $^3J= 7.75$ Hz)	151.4 (C1)
	7.62 (dd, 2H, H10, $^3J= 8.06$, $^4J= 1.00$ Hz)	145.4 (C5)
	7.30 (m, 4H, H7/H8)	140.3 (C3)
	7.12 (ddd, H9, $^3J= 8.06$, $^4J= 6.95$, $^5J= 2.15$ Hz)	132.3 (C10)
	2.07 (s, 3H, CH_3CN)	129.5 (C7) 128.0 (C8) 126.7 (C9) 125.8 (C2) 122.1 (C6) (C≡N) ^[a] 1.2 (CH_3CN)

^[a] señal del carbono del grupo C≡N no fue observada.

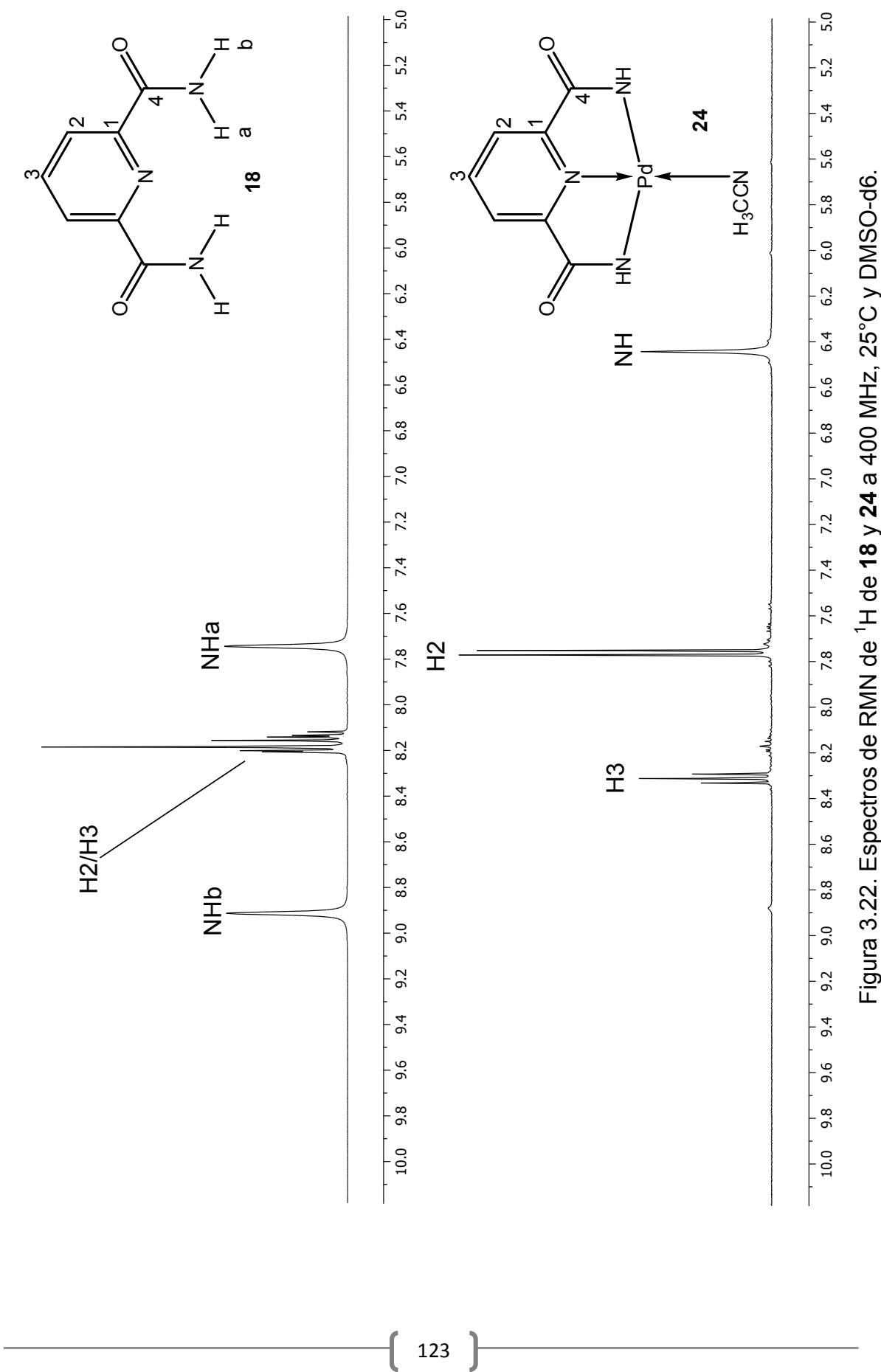


Figura 3.22. Espectros de RMN de ^1H de **18** y **24** a 400 MHz, 25°C y DMSO-d6.

3.5.2.2 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **24–27**.

En los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **24–26** se observaron cuatro señales en el intervalo de los carbonos aromáticos (171.7 a 123.6 ppm), mientras que para el complejo **27** se observaron 10 señales entre 167.1 y 122.1 ppm. En todos los complejos la señal desplazada a frecuencias más altas con respecto a los ligantes libres fue la asignada a C4, ($\delta = 171.7$ ppm para **24**, 169.7 ppm para **25**, 168.8 ppm para **26** y 167.1 ppm para **27**). El $\Delta\delta$ para esta señal fue de 6.1 a 5.2 ppm, este efecto puede ser atribuido a dos factores; el primero a la coordinación metálica a través de la formación de anillos quelato de cinco miembros y el segundo, a la posible deslocalización electrónica antes propuesta por infrarrojo, para el grupo carboxamida. Por otra parte, los carbonos del anillo piridínico C1 y C3 también mostraron desplazamientos significativos a frecuencias mayores con respecto a **18–21**, en donde el valor de $\Delta\delta$ se encontró en el intervalo de 4.0 a 1.2 ppm para C1 y de 3.4 a 0 ppm para C3. El carbono C5 de **27** se desplazó a frecuencias mayores respecto a su ligante libre, mostrando un $\Delta\delta$ de 9.5 ppm, su desplazamiento químico a frecuencias mayores es atribuido a la desprotección del bromo y a una posible donación electrónica de este fragmento hacia el grupo carbonilo. Los grupos CH_2N de **26** y CH_3N de **25** tuvieron $\Delta\delta$ de 5.6 y 7.0 ppm, respectivamente. En la figura 3.23 se muestra la comparación de los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **18** y **24**.

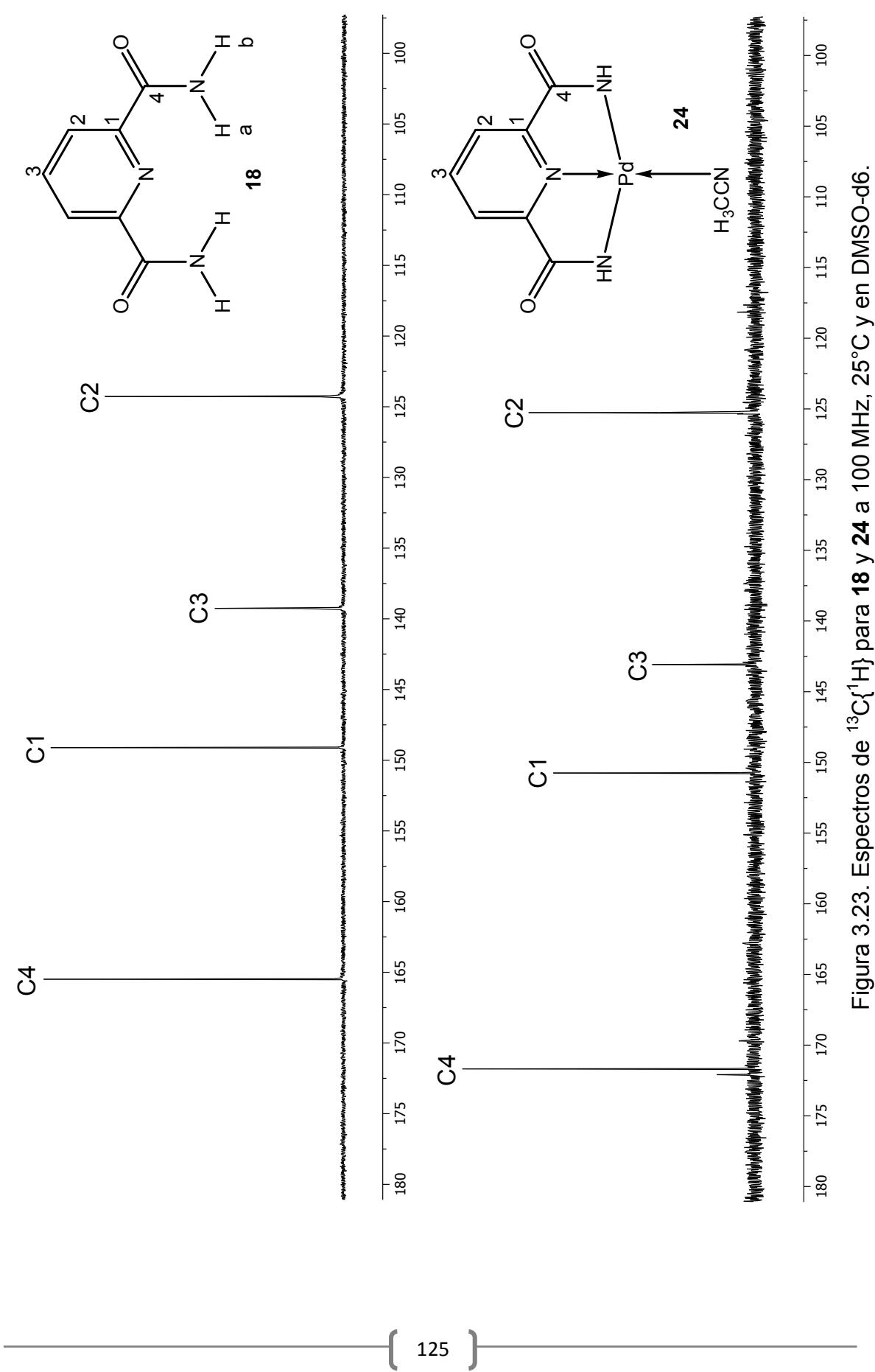


Figura 3.23. Espectros de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ para **18** y **24** a 100 MHz, 25°C y en DMSO-d6.

3.5.3 Espectrometría de masas de **28**.

El patrón de fragmentación de **28** mostró una relación masa/carga (m/z) de 451 u.m.a., con una abundancia isotópica del 60% (figura 3.24).

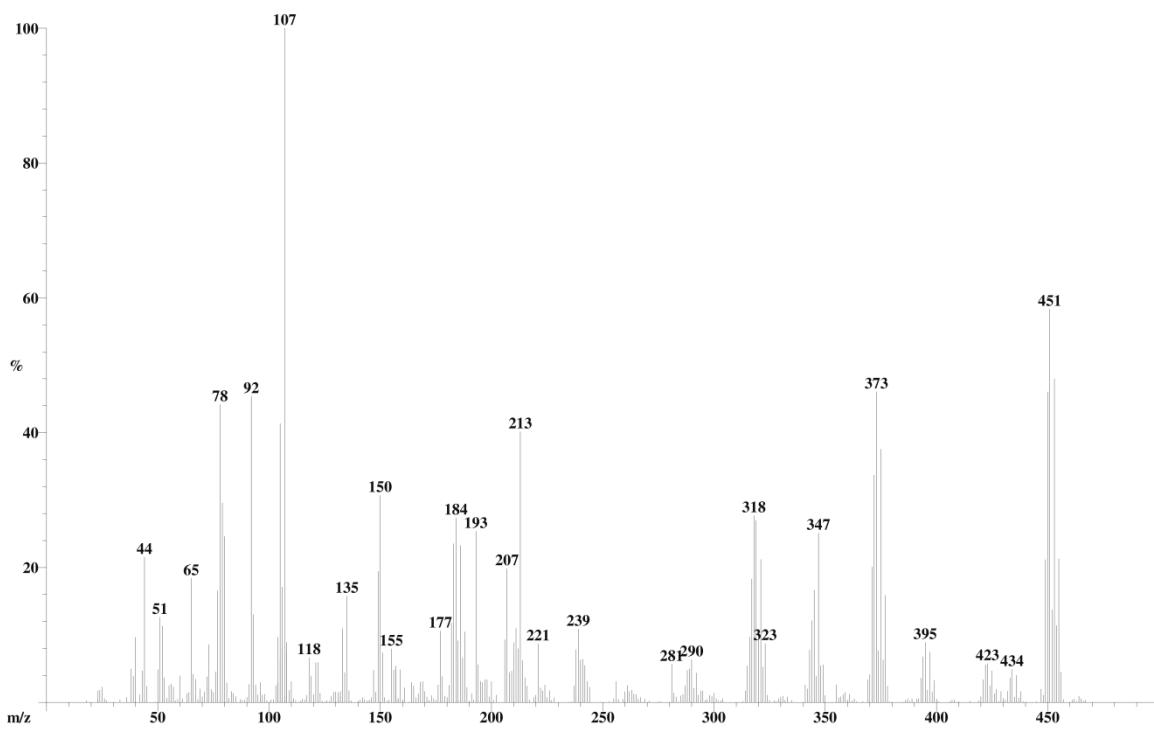


Figura 3.24. Espectro de masas de **28**.

El patrón de fragmentación isotópico experimental obtenido de **28** fue similar al calculado (figuras 3.25 y 3.26), sugiriendo que **28** posee la composición C₁₉H₁₅N₅O₂Pd. Considerando el análogo de Ni(II) reportado,²⁵ en donde el ligante muestra un comportamiento tetradentado y da lugar a la formación de tres anillos quelato de cinco miembros, en donde dos átomos de nitrógeno de los grupos carboxamida y dos átomos de nitrógeno piridina se coordinan al ión metálico, se proponen las estructuras probables de **28** en la figura 3.27.

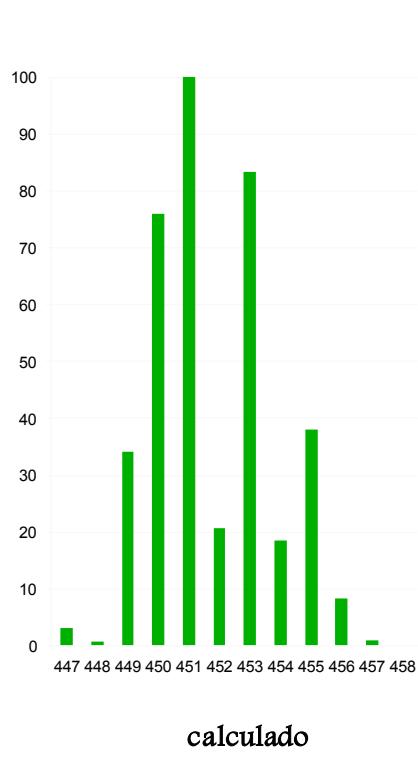


Figura 3.25. Espectro de masas calculado para **28**.

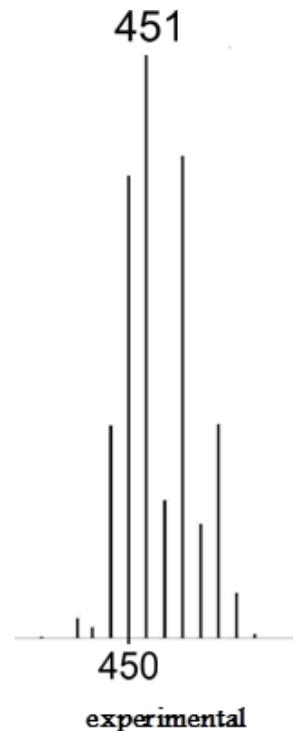


Figura 3.26. Espectro de masas experimental para **28**.

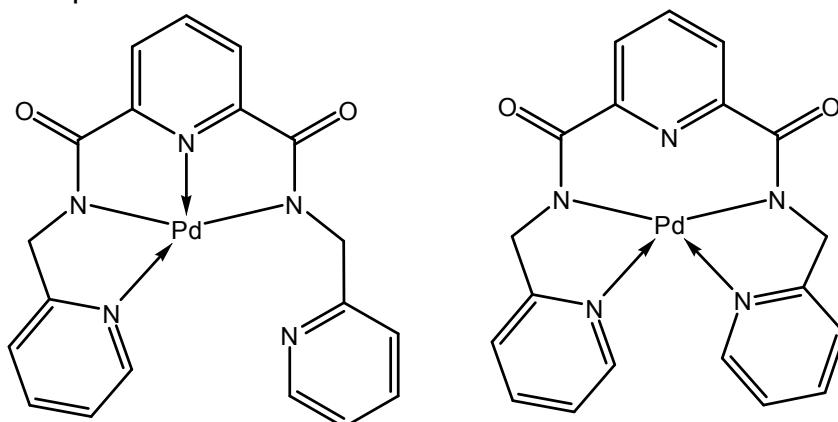


Figura 3.27. Estructuras probables para un compuesto de composición química $C_{19}H_{15}N_5O_2Pd$.

3.5.4 Difracción de rayos X de monocrystal de **25** y **28**.

Los complejo **25** y **28** fueron obtenidos como cristales amarillos, por evaporación lenta de una solución saturada de acetonitrilo y de una mezcla agua-acetona (6:4), respectivamente. En las tablas 3.6 y 3.7 se muestran los datos de solución y cristalográficos para **25** y **28**.

3.5.4.1 Estructuras moleculares de los complejos **25** y **28**.

En la figura 3.28 se muestra un modelo molecular preliminar para **25** en donde se observó que este compuesto se coordinó de manera tridentada en su forma desprotonada, formando dos anillos quelato de cinco miembros, en donde una molécula de acetonitrilo forma parte de la esfera de coordinación del átomo de Pd(II). En **28**, se observó la formación de un complejo dinuclear que contiene a dos moléculas de **22** coordinadas cada una a un átomo de Pd(II), el complejo fue centrosimétrico en donde se observa que la coordinación se lleva a cabo a través de los átomos de nitrógeno de los grupos carboxamida, de los nitrógenos de las piridinas centrales y dos átomos de nitrógeno de uno de los anillos de piridina enlazada al átomo de nitrógeno de la amida, figura 3.29.

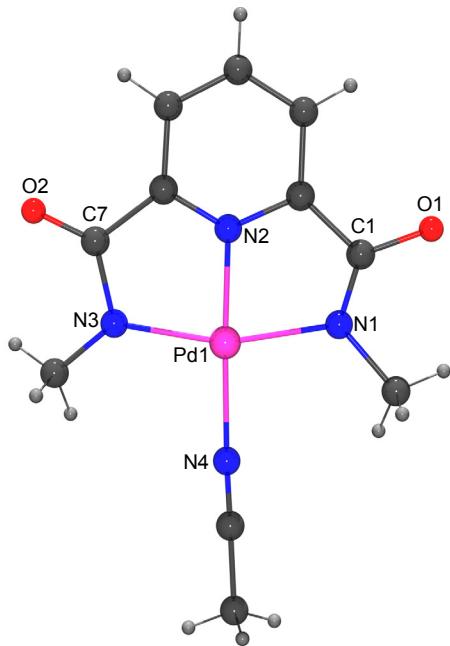


Figura 3.28. Modelo molecular preliminar para **25**.

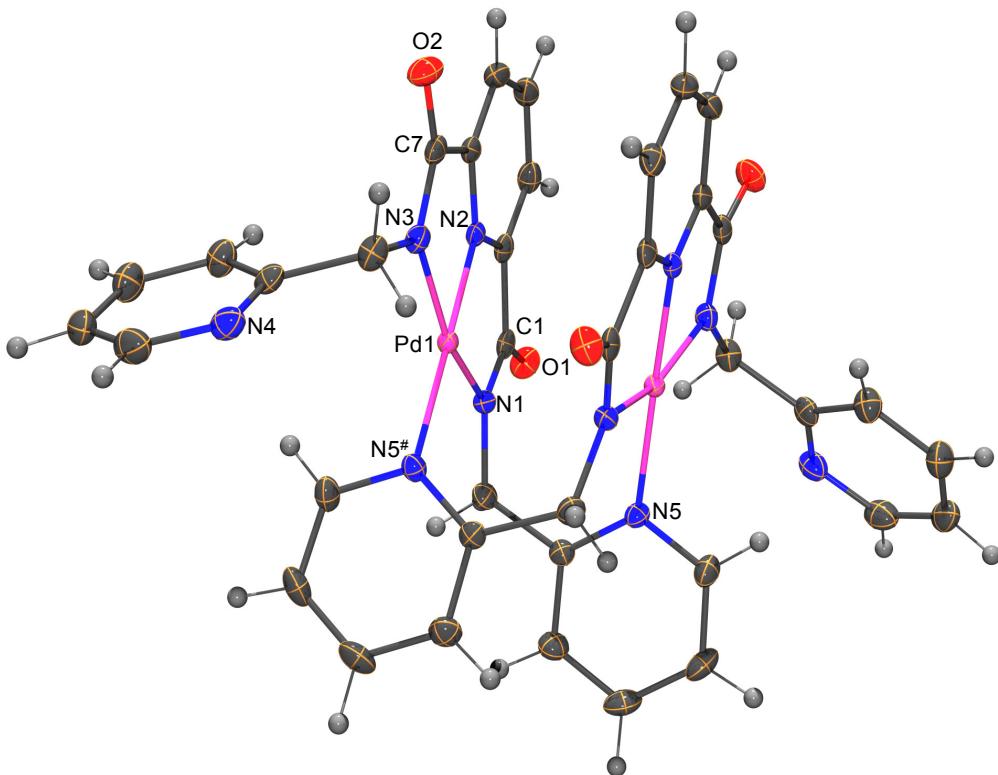


Figura 3.29. Estructura molecular del complejo dinuclear **28**.

En **25** y **28** la geometría local en torno al átomo metálico fue cuadrada distorsionada. Para **25** los ángulos de mordida $[N(2)-Pd(1)-N(1)]$ y $[N(2)-Pd(1)-N(3)]$ fueron de $79.3(5)$ y $82.6(5)^\circ$ y se encuentran dentro del intervalo reportado para complejos similares, conteniendo acetonitrilo coordinado al ion metálico,⁶³ sin embargo, fueron estadísticamente diferentes entre ellos. Los ángulos *trans* $[N(4)-Pd(1)-N(2)]$ y $[N(1)-Pd(1)-N(3)]$ en **25** fueron de $177.6(7)$ y $161.9(2)^\circ$ respectivamente, estos ángulos de enlace muestran una distorsión en el átomo de Pd(II). Para **28** los ángulos de mordida $[N(1)-Pd(1)-N(2)]$, $[N(2)-Pd(1)-N(3)]$ y $[N(1)-Pd(1)-N(5)\#]$ fueron de $80.86(7)$, $80.33(7)$ y $95.46(7)^\circ$ respectivamente. Así mismo, estos ángulos son similares a los reportados para complejos de Pd(II) conteniendo derivados análogos.^{28, 29, 30 31 34}

En **25**, la distancia de enlace $[Pd(1)-N(4)]$ de $2.019(3)$ Å se encuentra dentro del intervalo de complejos de Pd(II)⁶³ conteniendo acetonitrilo coordinado. Respecto a las distancias Pd–N; en **25** y **28** la distancia $Pd-N_{\text{piridina}}$ $[Pd(1)-N(2)]$ fue la más corta

siendo su valor de 1.932(4) y 1.9265(17) Å, respectivamente, mediante un análisis estadístico se determinó que las distancias de enlace Pd–N_{piridina} para los complejos **25** y **28** son similares. Respecto a las distancias Pd–N_{amida} [Pd(1)–N(1) y Pd(1)–N(3)] éstas fueron de mayor magnitud y de diferente magnitud [para **25** de 2.042(8) y 1.999(8) Å; aunque en el complejo **25** se favoreció la formación de enlaces covalentes entre N_{amida}–Pd. En **28**, las distancias de enlace N_{amida}–Pd fueron de 2.0284(18) y 2.0263(18) Å, es importante mencionar que mediante un estudio comparativo se determinó que estas distancias son muy semejantes a las descritas para complejos de Pd(II) isoestructurales^{28, 29, 30, 31, 34} y para complejos derivados de otros metales como Fe(III),^{38, 44, 45, 46} Ni(II),^{25, 26, 27, 28} Co(III),^{37, 38, 39, 40, 41, 42, 43} Cu(II)¹,^{22, 23, 24, 25} y Ru(III).^{47, 48} La diferencia en estas longitudes de enlace ha sido atribuida a que el átomo de nitrógeno de la piridina central forma parte de los dos anillos quelato de cinco miembros, los cuales poseen una deslocalización electrónica hacia los grupos carbonilos.

Así mismo, en **28** la distancia de enlace entre los átomos Pd(1)–N(5)[#] fue de 2.0690(18) Å, la cual es ligeramente más larga comparada con la distancia Pd–N_{piridina} descrita, esto podría sugerir que la piridina central posee una gran capacidad σ donadora. La distancia Pd(1)–Pd(1)[#] fue de 3.2230(3) Å y se encuentra entre de la suma de los radios covalentes Pd–Pd (2.62 Å) y la suma de los radios de van der Waals Pd–Pd (3.23 Å).

3.5.4.2 Estructuras cristalinas de **25** y **28**.

En la celda unitaria de **25** se observó un arreglo dimérico de tipo cabeza-cola entre dos moléculas del complejo, en donde la distancia Pd–Pd es de 3.519 Å. Esta distancia es ligeramente mayor a la suma de los radios de van der Waals Pd–Pd (3.26 Å) y menor a las reportadas para interacciones Pd–Pd (a 4.0 Å).^{64, 65} En la figura 3.30 se muestra el arreglo dimérico observado en la celda unitaria de **25**.

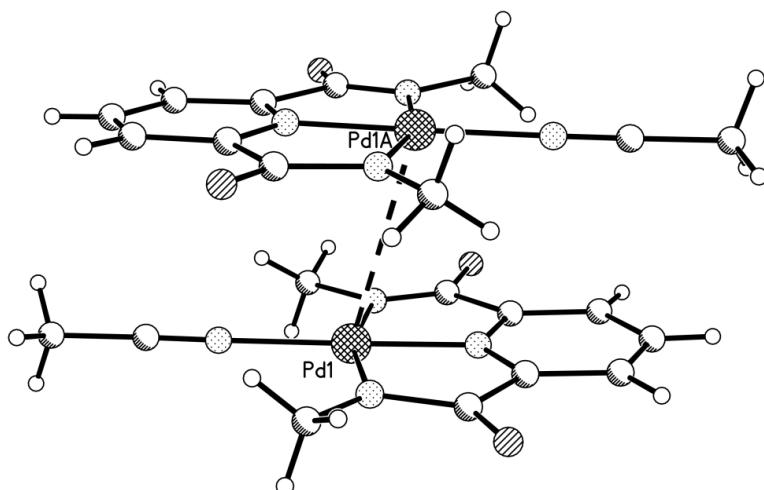


Figura 3.30. Arreglo dimérico en el complejo 25.

En **28**, debido a la presencia de los grupos carbonilo y a que en la estructura cristalina se observan moléculas de agua de solvatación, se observan puentes de hidrógeno intermoleculares en la celda unitaria, ver figura 3.31.

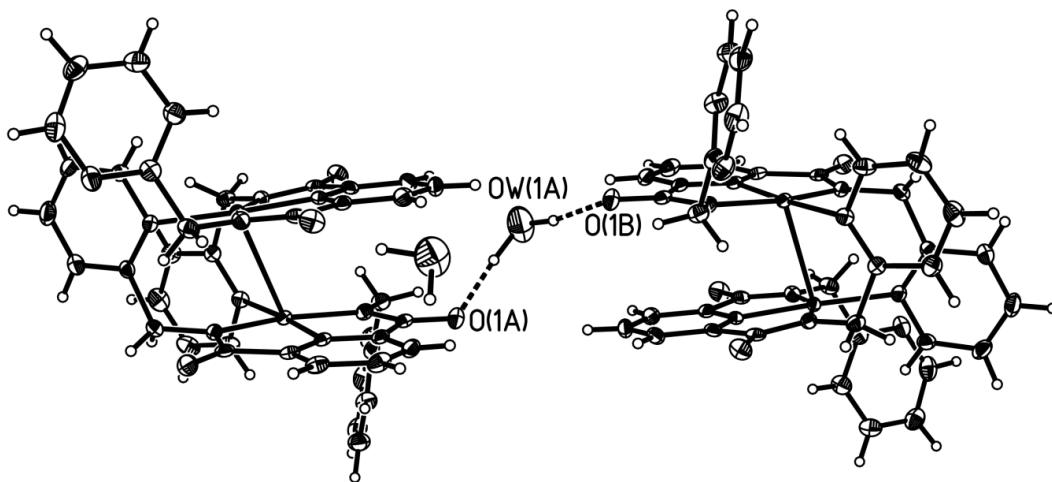


Figura 3.31. Puentes de hidrógeno intermoleculares en **28**.

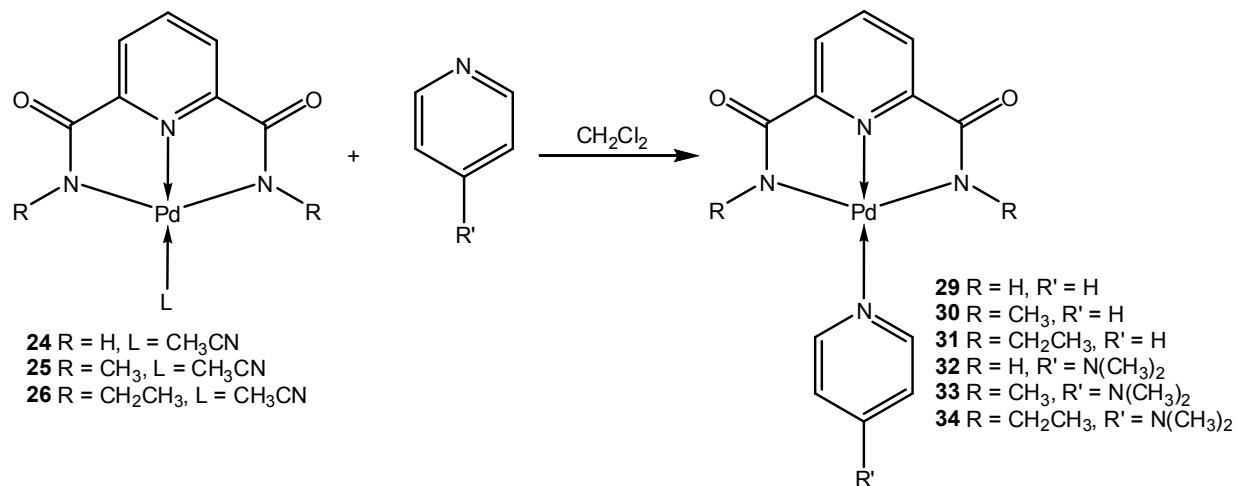
En la figura 3.31 se muestra además, el arreglo dimérico que involucra la participación de una molécula de agua con dos grupos carbonilo de **28**; las distancias interatómicas O(1A)–Ow(1A) y O(1B)–Ow(1A) fueron de 2.867(3) y 2.868(3) Å respectivamente; estas distancias interatómicas no fueron significativamente diferentes, y además, se encuentran dentro del intervalo para las descritas en

complejos de Co(II)⁶⁶ y Ni(II)²⁶ conteniendo a derivados análogos y moléculas de agua de solvatación. Con respecto a los ángulos de enlace Ow(1A)–H···O(1A) y Ow(1A)–H···O(1B) fueron de 176.06(32) y 165.43(24)° respectivamente, los cuales se encontraron dentro de los parámetros para complejos metálicos conteniendo grupos carboxamida y puentes de hidrógeno con agua.^{26, 66}

3.5.5 Determinación del intercambio del ligante acetonitrilo por otros ligantes fuertemente coordinantes en los complejos 24–26.

3.5.5.1 Reacción de los complejos 24–26 en presencia de piridina.

Debido a que el análisis en solución de DMSO-d6 de los complejos 24–27, indica que el acetonitrilo coordinado se va perdiendo de la esfera de coordinación del ion Pd(II), en los compuestos 24–26 se estudiaron las reacciones de intercambio de este ligante en presencia de ligantes fuertemente coordinantes como piridina y 4-dimetilaminopiridina, (esquema 3.5).



Esquema 3.5. Desplazamiento de acetonitrilo por piridina y 4-dimetilaminopiridina en los complejos 24–26.

Los complejos 29–34 se obtuvieron como sólidos amarillos solubles en CH₂Cl₂ y CHCl₃ y fueron caracterizados por análisis elemental, IR, RMN de ¹H y ¹³C{¹H} y por difracción de rayos X de monocristal para 31 y 34.

En los espectros de IR de los complejos **29–31** se observó a la banda de amida I en el intervalo de 1615 a 1592 cm⁻¹. En los complejos **32–34** la banda de amida I no mostró cambio aparente con respecto a los compuestos libres; en estos complejos las bandas de amida A, B y II no fueron observadas como en sus análogos **24–26**.

Los espectros de RMN de los complejos **29–34** fueron obtenidos en soluciones de cloroformo deuterado. El análisis de los espectros de ¹H de **29–31** mostró tres señales adicionales en la región de protones aromáticos que fueron asignadas a los hidrógenos de la piridina coordinada; para los complejos **32–34** se observaron dos señales adicionales en la región aromática que se asignaron a los hidrógenos de la 4-dimetilaminopiridina (DMAP) coordinada a Pd(II), mientras que en la región alifática se observó una señal adicional en el intervalo de 3.10 a 3.12 ppm para los grupos metilo.

En los espectros de ¹³C{¹H} de **29–34** se observaron tres señales adicionales en el intervalo para carbonos de tipo *sp*². Adicionalmente para **32–34** se observó una señal en el intervalo de 40.0 a 39.0 ppm que fue asignada para los grupos metilo de la DMAP. En estos complejos, los carbonos del grupo amida etiquetados como C4, se observaron en un intervalo de desplazamiento muy cercano (δ = 172.0 a 170.5 ppm) y no mostraron variación significativa con respecto a los complejos **24–26**.

3.5.5.1.1 *Difracción de rayos X de monocrystal para 31 y 34.*

Los complejos **31** y **34** se obtuvieron como cristales amarillos por evaporación lenta de soluciones de dicloruro de metileno, los cuales fueron analizados por difracción de rayos X de monocrystal, en las tablas 3.6 y 3.7 se muestran los datos de solución y cristalográficos para estos complejos.

3.5.5.1.2 *Estructura molecular de 31 y 34.*

En las figuras 3.32 y 3.33 se muestra la estructura molecular de **31** y **34** en donde se observó que **20** se encuentra coordinado de forma tridentada a través de los átomos de nitrógeno de los grupos carboxamida favoreciéndose la formación de enlaces

covalentes, mientras que el átomo de nitrógeno de la piridina formó un enlace de coordinación. En estos complejos se confirmó la incorporación de las moléculas de piridina y de la DMAP a la esfera de coordinación del átomo de Pd(II). La geometría local en el átomo de Pd(II) fue cuadrada distorsionada como en el caso de los complejos **25** y **28**; en estos complejos los ángulos de mordida [N(1)–Pd(1)–N(2)] y [N(2)–Pd(1)–N(1)#] fueron de 80.41(5) y 80.41(5)° para **31**; mientras que para **34** los ángulos [N(1)–Pd(1)–N(2)] y [N(2)–Pd(1)–N(3)] fueron de 80.77(16) y 80.59(17)°. En **31** los ángulos en las posiciones *trans* [N(1)–Pd(1)–N(1)#] y [N(2)–Pd(1)–N(3)] fueron de 160.82(9) y 180.0° y para **34** fueron de 161.35(17)° [N(1)–Pd(1)–N(3)] y 179.58(17)° [N(2)–Pd(1)–N(4)]. La magnitud de estos ángulos muestra la distorsión de la geometría cuadrada sobre el ión de Pd(II).

En **31** las distancias de enlace [Pd(1)–N(1)], [Pd(1)–N(1)#] y [Pd(1)–N(2)] fueron de 2.0380(18), 2.0380(18) y 1.942(2) Å, mientras que en **34** las distancias [Pd(1)–N(1)], [Pd(1)–N(3)] y [Pd(1)–N(2)] fueron de 2.029(4), 2.028(4) y 1.914(4) Å, respectivamente; mediante el análisis estadístico de las distancias Pd–N, se determinó que las distancias Pd–N_{amida} fueron más largas que las distancias Pd–N_{piridina}, sugiriendo que el enlace N_{amida}–Pd está polarizado hacia los grupos carbonilo al igual que en los complejos **25** y **28**. Por otra parte, las distancias Pd–N de la piridina y de la DMAP coordinadas fueron de 2.050(2) y 2.034(4) Å.

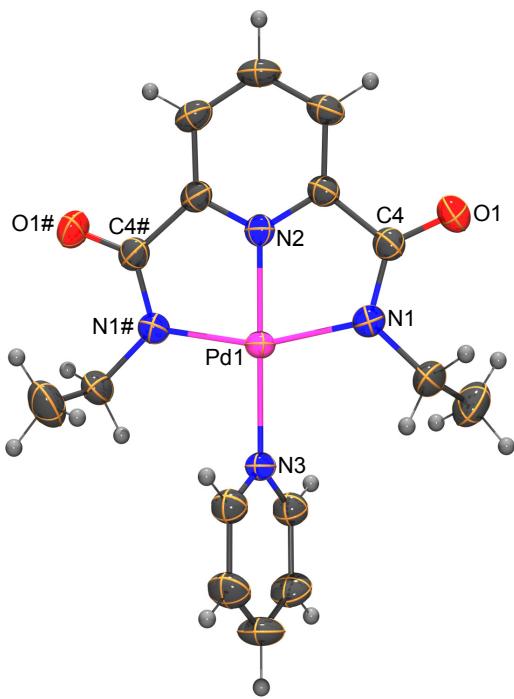


Figura 3.32. Estructura molecular del complejo 31.

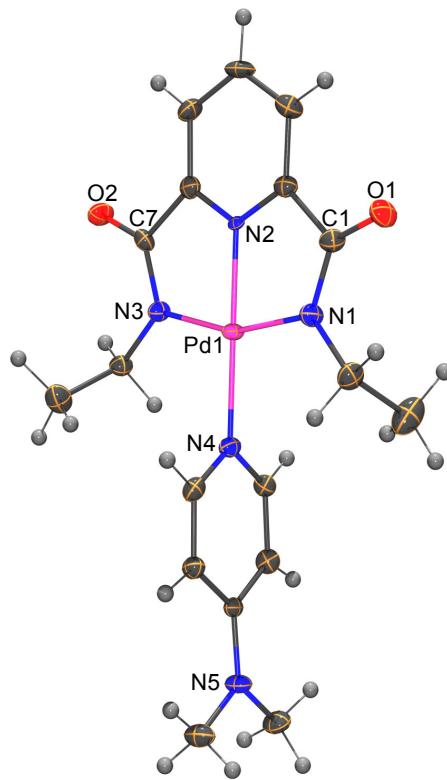
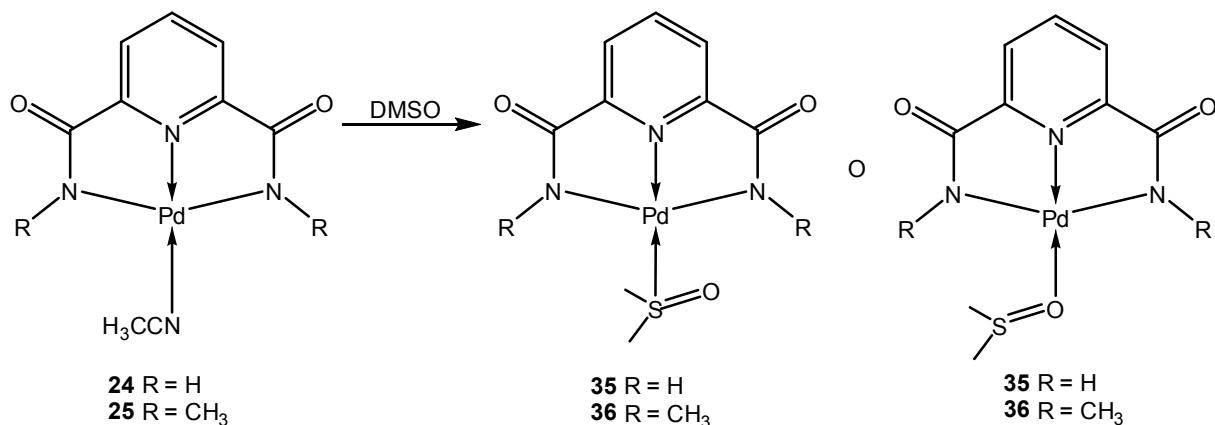


Figura 3.33. Estructura molecular del complejo 34 ORTEP al 50%.

Es interesante comentar que con los datos obtenidos en solución y estado sólido relacionados con el intercambio del ligante acetonitrilo por piridina y DMAP, se propuso que la disolución de los complejos **24** y **25** en dimetilsulfóxido (DMSO) daría resultados similares, en donde se podrían obtener complejos cuyas estructuras posibles se muestran en el esquema 3.6.



Esquema 3.6. Modos de coordinación probables del DMSO en los complejos **35** y **36**.

Los complejos **35** y **36** se obtuvieron como cristales amarillos por evaporación lenta de soluciones saturadas de DMSO.

En los espectros de IR para **35** y **36** se observó que la banda de amida I no mostró cambios significativos con respecto a los compuestos libres **24** y **25**. Sin embargo, en **35** una banda de intensidad media en 1090 cm⁻¹ fue observada que se asignó a la vibración del enlace S=O del DMSO, esta banda se observa desplazada a números de onda mayores con respecto al DMSO libre (1055 cm⁻¹). El análisis por IR es útil para la determinación del modo de coordinación del DMSO, ya que cuando el DMSO se coordina a través del átomo de oxígeno, la vibración del enlace S=O se desplaza a números de onda menores con respecto al DMSO libre, mientras que cuando el DMSO se coordina a través del átomo de azufre, la vibración del enlace S=O se desplaza a números de onda mayores con respecto al DMSO libre; por lo anterior se propone que en **35**, la molécula de DMSO se coordinó a través del átomo de azufre.⁶⁷ Para **36** el espectro de IR sugiere la incorporación de una molécula de agua a la esfera de coordinación del ión metálico, debido a que una banda ancha en 3454 cm⁻¹ fue observada, en este espectro no se observó la banda de vibración característica para el enlace S=O.

Por su parte los datos obtenidos por análisis elemental experimental para **35** indicaron la obtención de un complejo cuya composición química concuerda con las estructuras propuestas en el esquema 3.6, mientras que para **36** los datos obtenidos

son acordes con un compuesto cuya composición química contiene una molécula de agua.

Los espectros de **35** y **36** de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron determinados en soluciones de DMSO-d_6 . Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenidos para **35** y **36** no mostraron cambios significativos en la región aromática con respecto a los complejos **24** y **25**.

3.5.5.2 *Difracción de rayos X de monocrystal para **35** y **36**.*

Los datos de solución y cristalográficos de **35** y **36** se muestran en las tablas 3.6 y 3.7 y 3.8.

3.5.5.2.1 *Estructura molecular de los complejos **35** y **36**.*

El complejo **35** cristalizó en un sistema monoclínico en el grupo espacial $\text{P}1\ 21/\text{m}1$, en la celda unitaria para este complejo se observaron dos moléculas de **35** cristalográficamente independientes. En las figuras 3.34 y 3.35 se muestran ambas moléculas. Por su parte, el complejo **36** cristalizó en un sistema monoclínico en el grupo espacial $\text{P}1\ 21/\text{n}1$, en la figura 3.36 se muestra la estructura molecular de **36**.

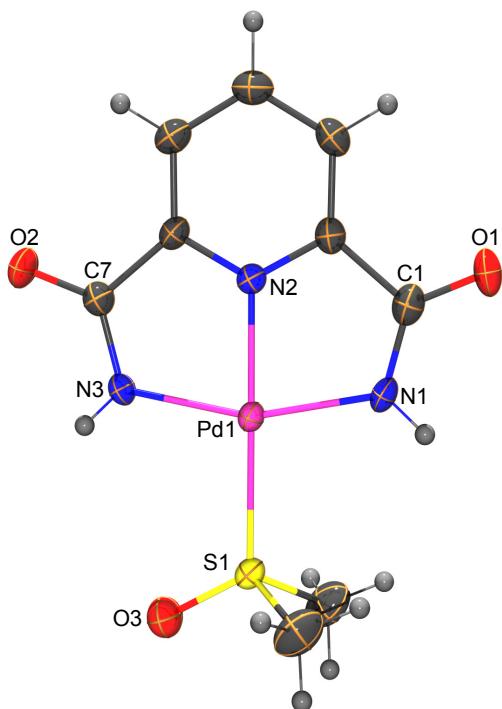


Figura 3.34. Estructura molecular de **35** (molécula A). Ortep al 50%.

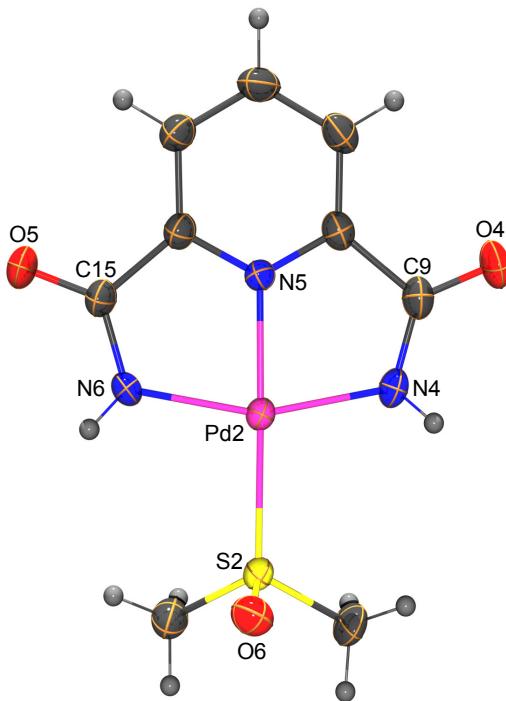


Figura 3.35. Estructura molecular de **35** (molécula B). Ortep al 50%.

En las estructuras moleculares A y B del complejo **35** se confirmó la incorporación de DMSO a la esfera de coordinación del centro metálico a través de la formación del enlace S→Pd.

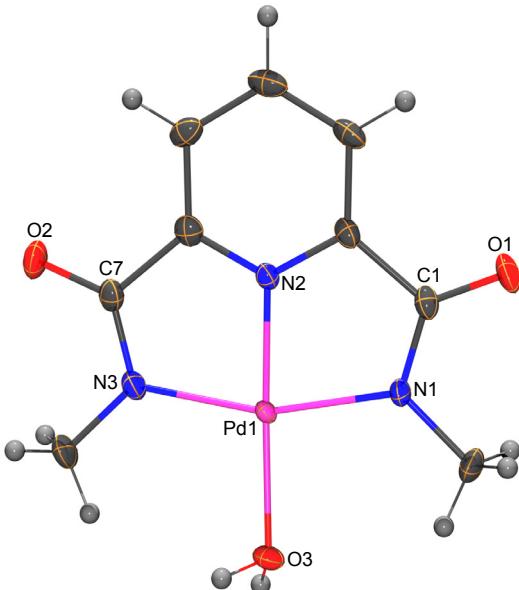


Figura 3.36. Estructura molecular de **36**. Ortep al 50%.

En la molécula A de **35**, se observó que el DMSO coordinado a través del átomo de azufre hacia Pd(II) se encuentra en el mismo plano que el enlace Pd(1)–N(3), mientras que en la molécula B el DMSO coordinado se encuentra de forma perpendicular al enlace Pd(2)–N(6).

La geometría local adoptada por el átomo de Pd(II) fue cuadrada distorsionada en las moléculas A y B de **35** y en **36**. Los ángulos en las posiciones *trans* [N(1)–Pd(1)–N(3)] y [N(2)–Pd(1)–S(1)] fueron de 159.92(17) y 179.65(11) $^{\circ}$ para **35** A, en **35** B fueron de 159.45(13) y 175.90(8) $^{\circ}$; mientras que en **36** fueron de 174.50(10) y 161.48(10) $^{\circ}$ para los ángulos [N(2)–Pd(1)–O(3)] y [N(1)Pd(1)–N(3)], respectivamente.

Los ángulos de mordida [N(1)–Pd(1)–N(2)] y [N(2)–Pd(1)–N(3)] en **35** A fueron de 80.17(16) y 79.75(16) $^{\circ}$, en **35** B fueron de 79.76(11) $^{\circ}$ para [N(4)–Pd(2)–N(5)] y de 79.70(12) $^{\circ}$ para [N(5)–Pd(2)–N(6)]; en **36** los ángulos [N(1)–Pd(1)–N(2)] y [N(2)–Pd(1)–N(3)] fueron de 80.64(10) y 80.94(10) $^{\circ}$, estos ángulos de enlace son muy similares a los observados en los complejos **25**, **28**, **31** y **34** y análogos a los descritos en la literatura^{28, 29, 30, 31, 34}. En **35** los ángulos de enlace exocíclicos [S(1)–Pd(1)–N(1)] y [S(1)–Pd(1)–N(3)] fueron de 100.18(13) y 99.90(12) $^{\circ}$, respectivamente.

En **36**, los ángulos *cis* [O(3)–Pd(1)–N(1)] y [O(3)–Pd(1)–N(3)] fueron de 96.78(10) y 101.74(10) $^{\circ}$, respectivamente; es importante resaltar que aunque en la literatura existen complejos de Pd(II) conteniendo a moléculas de agua dentro de la esfera de coordinación, estos son poco comunes.^{68, 69, 70, 71} La coordinación del ligante acuo al Pd(II) puede ser atribuida a un incremento en la dureza del átomo metálico, la cual podría ser promovida por una polarización del enlace Pd–N_{amida} hacia el grupo carbonilo.

En **35** y **36**, las distancias de enlace Pd–N_{piridina} también fueron más cortas que las distancias Pd–N_{amida}.

Con respecto a las distancia [Pd(1)–S(1)] y [Pd(2)–S(2)] en **35**, fueron de 2.2442(12) y 2.2524(8) Å y se observaron ligeramente más largas con respecto a las reportadas para complejos de Pd(II) conteniendo a DMSO coordinado,^{67, 72} lo que apoya la propuesta de que el átomo de nitrógeno de piridina posee una capacidad σ donadora, influyendo en la longitud del enlace S→Pd del DMSO que se encuentra en posición *trans*. En **36**, la distancia de enlace [Pd(1)–O(3)] fue de 2.056(2) Å y se encuentra dentro del intervalo de distancias Pd–O en complejos de Pd(II) conteniendo moléculas de agua coordinadas.^{68, 69}

3.5.5.2.2 Estructura cristalina de **35** y **36**.

En la figura 3.38 se muestra un arreglo por puentes de hidrógeno para el complejo **35** en donde se puede observar la formación de un anillo conformado por tres moléculas de agua (O8A, O7A y O8AA) y el átomo de oxígeno (O1); las distancias interatómicas O7A.....O8A, O1.....O8A fueron de 2.741(5), 2.847(4) Å, mientras que los ángulos interatómicos fueron de 170.03(4) y 172.93(5)°; estos datos son similares a los descritos en la literatura. Por otra parte, también se observó la formación de un anillo de ocho miembros conformado por los átomos de N4B, Pd2B, S2B, O6B, N4A, Pd2A y O6A en donde el átomo de O6 de la molécula de DMSO en donde el enlace S=O se encuentra de forma perpendicular con respecto al plano N(6)–Pd(2)–N(4) mostró una interacción por puente de hidrógeno con el fragmento N4B en donde la distancia interatómica entre ellos fue de 3.062(4) Å y un ángulo interatómico de N4–H4.....O6 173.57(3)°.

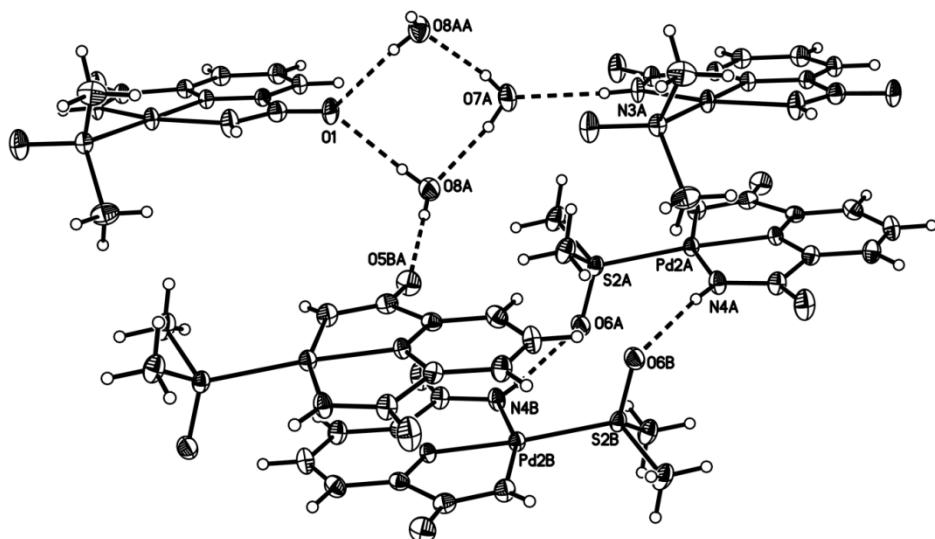


Figura 3.38. Red de puentes de hidrógeno presentes en el complejo **35**.

Además de estas interacciones se observó un arreglo dimérico que involucró a las dos moléculas que contiene la celda (molécula A y molécula B) cuya distancia Pd–Pd fue de 3.9178(3) Å y se encuentra dentro del intervalo para interacciones Pd–Pd descritas en la literatura,^{64, 65} figura 3.39. Es importante mencionar que la presencia de puentes de hidrógeno intermoleculares en la celda unitaria entre las moléculas de agua y los grupos carbonilo del complejo **35** apoyan la propuesta de una deslocalización electrónica a lo largo del grupo carboxamida, la cual fue discutida en el estudio de este tipo de complejos por medio del IR

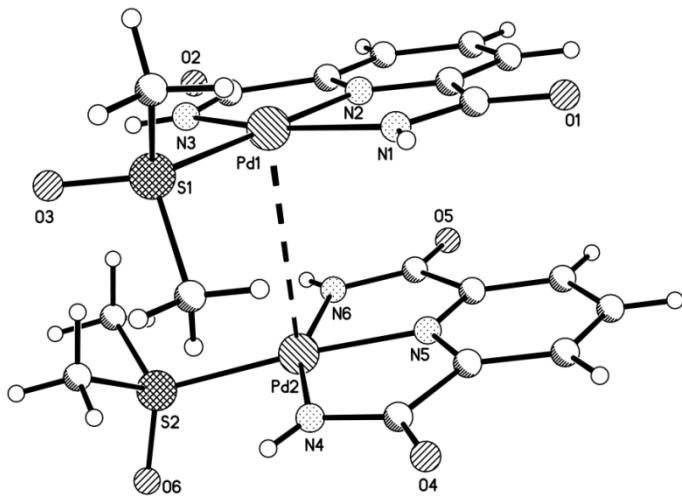


Figura 3.39. Arreglo dimérico para **35** observado en la celda unitaria.

El complejo **36** mostró interacciones por puentes de hidrógeno, en la figura 3.40 se ejemplifican estas interacciones.

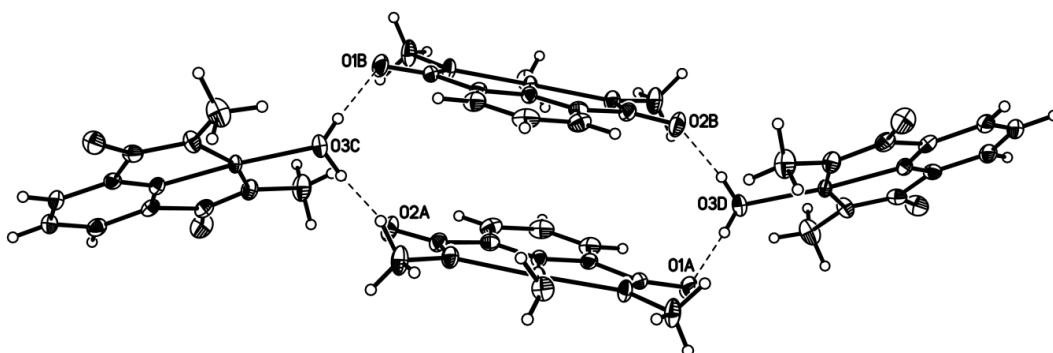


Figura 3.40. Arreglo por puentes de hidrógeno en el complejo **36**.

Las distancias y ángulos interatómicos observados en la celda del complejo **36** fueron de 2.600(3) y 2.603(2) Å y 172(4) $^{\circ}$; estos datos son similares a los encontrados en las interacciones del complejo **35**; al igual que en los complejos **28** y **35** en la celda unitaria para este complejo se observaron puentes de hidrógeno intermoleculares que involucran al ligante acuoso y los grupos carbonilo presentes en el complejo; esto apoya la propuesta de una deslocalización electrónica hacia el grupo carbonilo lo que trae como consecuencia una menor longitud y densidad de carga positiva en el átomo de nitrógeno de la amida y una mayor longitud y densidad de carga negativa sobre el átomo de oxígeno que favorece los puentes de hidrógeno intermoleculares.

Cuando el complejo **27** se disolvió en dimetilformamida (DMF), después de un mes se obtuvieron cristales anaranjados que fueron identificados como el producto **37** por IR, análisis elemental, RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y por difracción de rayos X de monocrystal.

En el espectro de IR de **37** se observaron dos bandas de vibración de amida I en 1648 y 1627 cm $^{-1}$, estas bandas de amida I sugieren la existencia de DMF

coordinada a Pd(II), debido a que esta se desplazó a números de onda menores con respecto a la DMF libre (1675 cm^{-1}).

En cuanto al análisis elemental experimental para **37**, este sugiere un compuesto cuya composición química concuerda con la estructura propuesta en la figura 3.41.

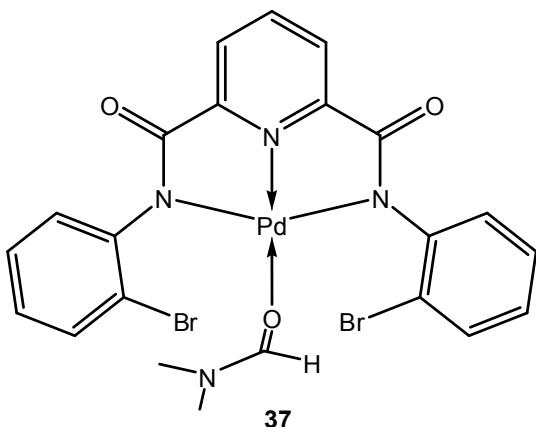


Figura 3.41. Estructura propuesta para el complejo **37**.

El compuesto **37** también fue caracterizado por ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en solución de DMSO- d_6 y su asignación inequívoca se realizó con base en experimentos bidimensionales homo- y heteronucleares ^1H - ^1H COSY, ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC y ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HMBC.

En el espectro de ^1H las señales de los hidrógenos de piridina como de los hidrógenos del grupo fenilo no mostraron cambios significativos respecto al complejo de partida **27**; sin embargo, en 7.95 ppm se observó una señal doble con una $^4J_{\text{CHO}-\text{CH}_3\text{a}} = 0.56$ Hz, que se asignó al hidrógeno de la DMF. Además se observó una señal simple en 2.89 ppm que se asignó a los protones de los metilos etiquetados como CH₃b, mientras que los protones de los metilos CH₃a se observaron en 2.73 ppm como una señal doble con una $^4J_{\text{CH}_3\text{a}-\text{CHO}} = 0.56$ Hz, debido al acoplamiento con el hidrógeno de la DMF.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **37**, las señales para los carbonos aromáticos no mostraron desplazamientos significativos con respecto a **27**, en 162.4 ppm se observó una señal que se asignó al grupo carbonilo de la DMF, mientras dos señales fueron observadas en 35.9 y 30.8 ppm para los carbonos CH₃b y CH₃a, respectivamente.

3.5.5.3 Difracción de rayos X de monocrystal para 37.

Para **37** fueron obtenidos cristales anaranjados, por evaporación lenta de una solución saturada de DMF, ver tablas 3.6 y 3.8.

3.5.5.3.1 Estructura molecular de **37**.

El complejo **37** cristalizó en el sistema triclínico dentro del grupo espacial P-1, en la celda unitaria para este complejo se observaron dos moléculas del complejo **37** cristalográficamente independientes, en las figuras 3.42 y 3.43 se muestran ambas moléculas.

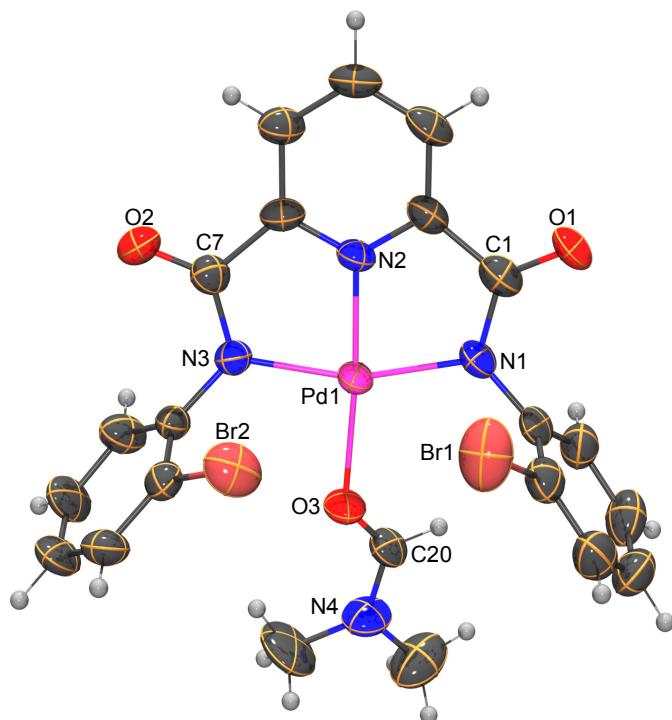


Figura 3.42. Estructura molecular de **37** (molécula A). Ortep al 50%.

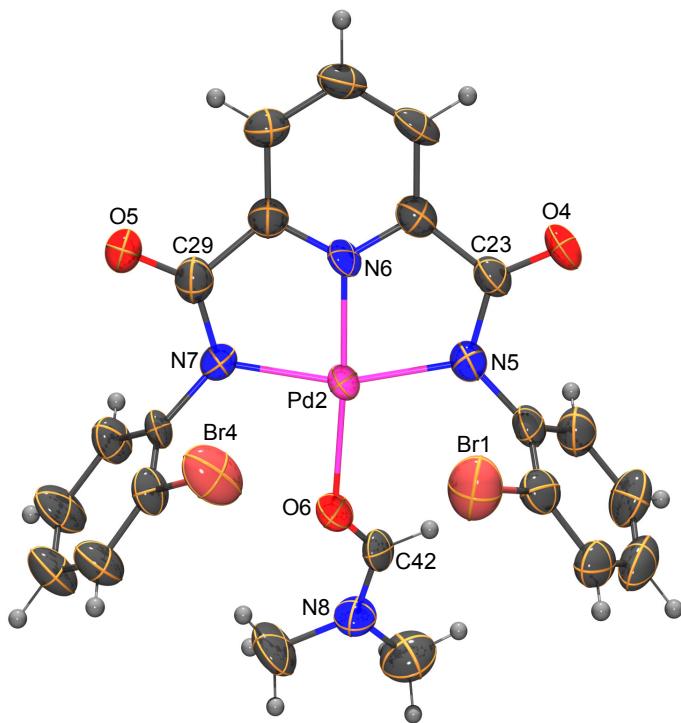


Figura 3.43. Estructura molecular de **37'** (molécula B). Ortep al 50%.

En las estructuras moleculares del complejo **37** se confirmó la incorporación de la molécula de DMF a la esfera de coordinación del átomo de Pd(II) a través de la formación del enlace O→Pd. Tanto para el caso de la molécula A como para la molécula B se observó cierta diferencia entre las longitudes de enlace N–Pd debido a que los nitrógenos son de grupos funcionales diferentes; en estas moléculas las distancias de enlace que mostraron mayor longitud fueron las de Pd(1)–N(1) y Pd(1)–N(3) con longitudes de enlace en el intervalo de 2.025(6) y 2.037(6) Å mientras que la distancia de enlace Pd–N_{piridina} Pd(1)–N(2) y Pd(2)–N(6) fueron de 1.918(5) y 1.923(5) Å; estas distancias de enlace Pd–N cumplen con la tendencia observada para los complejos anteriormente descritos. Por su parte, las distancias de enlace Pd(1)–O(3) y Pd(2)–O(6) fueron de 2.053(5) y 2.063(5) Å respectivamente. Respecto a los ángulos de enlace en las posiciones *trans* N_{piridina}–Pd–O_{DMF} y N_{amida}–Pd–N_{amida} fueron de 175.2(2), 175.7(2), 162.0(2) y 161.5(2)° respectivamente, mientras que los ángulos de mordida N_{piridina}–Pd–N_{amida} se encontraron en el intervalo

de 80.3(2) y 81.4(2) $^{\circ}$. Los ángulos de enlace exocíclicos O_{DMF}–Pd–N_{amida} fueron de 94.8(2) y 103.6(2) $^{\circ}$.

Tabla 3.6. Datos cristalográficos seleccionados para los complejos de Pd(II) **25, 28, 31, 34, 35, 36 y 37**.

	25	28	31	34	35	36	37
Formula	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ Pd	C ₃₈ H ₃₂ N ₁₀ O ₅ Pd ₂	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ Pd	C ₁₈ H ₂₃ N ₅ O ₂ Pd	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₄ PdS	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₃ Pd	C ₂₂ H ₁₈ Br ₂ N ₄ O ₃ Pd
Peso molecular	338.65	921.56	404.74	447.83	365.70	315.61	652.62
Tamaño del cristal (mm)	0.48 x 0.16 x 0.14	0.53 x 0.31 x 0.09	0.68 x 0.37 x 0.19	1.0 x 0.38 x 0.14	0.85 x 0.48 x 0.19	0.19 x 0.07 x 0.03	0.32 x 0.25 x 0.14
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	C 1 2 1	C 1 2/c 1	C 1 2/c 1	P c a n	P 1 21/m 1	P 1 21/n 1	P-1
a (Å)	15.2406 (12)	16.9817 (6)	11.9873 (8)	15.315	8.5526 (2)	7.2133 (2)	9.773 (4)
b (Å)	12.4101 (4)	17.4270 (3)	13.9797 (6)	10.749	20.7351 (7)	10.8627 (3)	13.548 (5)
c (Å)	6.9853 (4)	14.2894 (5)	9.8973 (6)	22.428	10.5867 (3)	14.0000 (4)	18.467 (7)
α (°)	90	90	90	90	90	90	87.600 (8)
β (°)	114.900 (9)	125.368 (5)	98.898 (6)	90	98.598 (3)	100.529 (2)	88.830 (8)
γ (°)	90	90	90	90	90	90	71.822 (8)
V (Å ³)	1198.37 (12)	3448.38 (18)	1638.62 (16)	3692.1	1856.34 (9)	1078.51 (5)	2321.0 (15)
Z	8	4	4	8	6	4	4
D _{calcd} (Mg/m ³)	3.754	0.288	1.641	1.442	0.974	1.944	1.868
μ (mm ⁻¹)	3.096	0.513	1.147	1.018	1.602	13.889	4.274
F(000)	1344	272	816	1640	504	624	1272
Goodness of fit (GOF on F ²)	1.133	1.059	1.106	1.054	1.113	1.066	0.912
T(K)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	293 (2)	295 (2)
θ(°)	3.35-26.05	3.50-26.37	3.25-26.37	13.39-26.06	3.03-26.37	5.19-68.08	1.10-26.05
Reflexiones colectadas	4177	12582	13825	26931	29418	6706	15463
Reflexiones únicas	2259	3521	1676	3648	3903	1971	9080
Corrección por absorción	Analítico	Analítico	Analítico	Analítico	Analítico	Analítico	Analítico
Método de solución	Directos	Directos	Directos	Directos	Directos	Directos	Directos
Reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	0.0192	0.0230	0.0367	0.0557	0.0427	0.0253	0.0532
<i>R</i> ₁ , WR ₂ [<i>>2σ(I)</i>]	0.0232, 0.0607	0.0210, 0.0479	0.0197, 0.0472	0.0420, 0.1148	0.0305, 0.0634	0.0220, 0.0536	0.0525, 0.1309
<i>R</i> 1, WR2 [todos los datos]	0.0252, 0.0613	0.0271, 0.0509	0.0232, 0.0492	0.0684, 0.1315	0.0365, 0.0662	0.0264, 0.0552	0.1069, 0.1472
Diferencia entre en pico máximo y el mínimo (eÅ ³)	0.471/-0.518	0.415/-0.393	0.297/-0.323	0.996/-0.495	0.691/-0.598	0.347/-0.475	0.877/-1.610

Tabla 3.7. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para los complejos de Pd(II) **25, 28, 31, 34** y **36**.

complejo	Distancia de enlace (Å)				
	25	28	31	34	36
L	CH ₃ CN	Pd ₁ C ₁₉ H ₁₅ N ₅ O ₂	Piridina	DMAP	H ₂ O
Pd(1)–N(1)	2.042(8)	2.0284(18)	2.0380(18)	2.029(4)	2.018(2)
Pd(1)–N(2)	1.932(4)	1.9265(17)	1.942(2)	1.914(4)	1.918(2)
Pd(1)–N(3)	1.999(8)	2.0263(18)	2.0380(18)	2.028(4)	2.030(3)
Pd(1)–L	2.019(3)	2.0690(18)	2.050(2)	2.034(4)	2.056(2)
Pd–Pd	3.519	3.2230(3)	---	---	---
Ángulos de enlace (°)					
N(2)–Pd(1)–N(1)	79.3(5)	80.86(7)	80.41(5)	80.77(16)	80.62(10)
N(2)–Pd(1)–N(3)	82.6(5)	80.33(7)	80.41(5)	80.59(17)	80.94(10)
N(3)–Pd(1)–N(1)	161.9(2)	161.18(7)	160.82(9)	161.35(17)	161.48(10)
N(2)–Pd(1)–L	177.6(7)	175.75(7)	180.0	179.58(17)	174.50(10)

Tabla 3.8. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para los complejos de Pd(II) **35, 35', 37** y **37'**.

complejo	Distancia de enlace (Å)			
	35	35'	37	37'
L	DMSO	DMSO	DMF	DMF
Pd(1)–N(1)	2.031(4)	---	2.025(6)	---
Pd(1)–N(2)	1.955(4)	---	1.918(5)	---
Pd(1)–N(3)	2.013(4)	---	2.028(6)	---
Pd(2)–N(4)	---	2.018(3)	---	---
Pd(2)–N(5)	---	1.960(3)	---	2.043(6)
Pd(2)–N(6)	---	2.025(3)	---	1.923(5)
Pd(2)–N(7)	---	---	---	2.037(6)
Pd–L	2.2442(12)	2.2524(8)	2.053(5)	2.063(5)
Pd–Pd	3.918	3.918	---	---
Ángulos de enlace (°)				
N(2)–Pd(1)–N(1)	80.17(16)	---	81.4(2)	---
N(2)–Pd(1)–N(3)	79.75(16)	---	80.8(2)	---
N(3)–Pd(1)–N(1)	159.92(17)	---	162.0(2)	---
N(5)–Pd(2)–N(4)	---	79.76(11)	---	---
N(5)–Pd(2)–N(6)	---	79.70(12)	---	81.3(2)
N(6)–Pd(2)–N(4)	---	159.45(13)	---	---
N(7)–Pd(2)–N(6)	---	---	---	80.3(2)
N(7)–Pd(2)–N(5)	---	---	---	161.5(2)
N(2)–Pd(1)–L	179.65(11)	---	175.2(2)	---
N(5)–Pd(2)–L	---	175.90(8)	---	---
N(6)–Pd(2)–L	---	---	---	175.7(2)

3.6 Conclusiones.

- Con los experimentos de temperatura variable obtenidos por RMN de ^1H en solución de dimetilsulfóxido, se estableció la existencia de interacciones por puentes de hidrógeno intra- e intermoleculares en los compuestos **18** y **19**, mientras que para **20** y **22** las interacciones determinadas fueron únicamente de tipo intermolecular.
- Bajo las condiciones de reacción utilizadas los compuestos **18–23** mostraron un comportamiento preferentemente N,N,N tridentado hacia Pd(II), con la obtención de complejos metálicos conteniendo dos anillos quelato de cinco miembros.
- Los complejos de Pd(II) **24–27** en soluciones polares de dimetilsulfóxido, piridina, 4-dimetilaminopiridina y dimetilformamida, presentaron reacciones de intercambio del ligante acetonitrilo, originando la obtención de los complejos tridentados **31–37**.

3.7 Parte experimental.

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro FT- 200 Perkin Elmer en el intervalo de 4,000 a 400 cm⁻¹, en pastillas de KBr. Los espectros de RMN de una y dos dimensiones se obtuvieron en espectrómetros Jeol GSX 400 y Varian VNMRS 400 utilizando como disolvente el DMSO-d6. Los espectros de ¹H y ¹³C{¹H} fueron adquiridos a 399.78 y 100.53 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos de estos núcleos se reportan con respecto a la frecuencia interna del tetrametilsilano (TMS). La estructura cristalina **37** fue determinada en un difractómetro CCD SMART 6000 y las estructuras cristalinas de **25**, **28**, **31**, **34**, **35** y **36** fueron determinadas a temperatura ambiente en un difractómetro CCD X Calibur modelo Gemini. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados en un software SMART. Las estructuras de **25**, **28**, **31**, **34**, **35**, **36** y **37** fueron resueltas por métodos directos usando el paquete de software SHELXTL NT versión 5.1. Los átomos diferentes a hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente. La posición de los átomos de hidrógeno fueron fijados con un parámetro de distribución isotrópico común.

3.7.1. Piridín-2,6-dicarboxamida (**18**).

El ligante **18** fue adquirido (marca Aldrich) y fue analizado por espectroscopia de IR, RMN de ¹H y ¹³C{¹H}. p. f. 317°C. IR (KBr) cm⁻¹: ν = (NH₂) 3407 (f), 3231 (f); (CH aromáticos) 2982 (m); (CO) 1671 (f); (C=C) 1588 (f).

3.7.2. Método general para la síntesis de los ligantes **19–23**.

Para la preparación de **19–23**, a una solución de dicloruro de piridín-2,6-dicarboxamida (C₇H₃O₂Cl₂) en 35 mL de cloroformo (CHCl₃) se le agregó la amina *N*-sustituida correspondiente, la reacción se dejó en un baño de hielo por un periodo de 30 minutos, posteriormente se dejó a refluo durante 5 horas. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a presión reducida, el sólido obtenido se disolvió en 20 mL de agua destilada y se neutralizó con K₂CO₃. Finalmente fue extraído con 3 porciones de 20 mL de diclorometano y el disolvente fue eliminado a presión

reducida formándose sólidos de color blanco para **19–21** y **23** y un sólido beige para **22**.

3.7.2.1. Síntesis de *N²,N⁶-dimetilpiridín-2,6-dicarboxamida* (**19**).

2.00 g (9.80 mmoles) de dicloruro de piridín-2,6-dicarboxamida, 14.71 ml (29.41 mmoles) de metilamina 2M en metanol, sólido blanco. 1.76 g (93%), p. f. 180-182 °C. Análisis elemental calculado para (C₉H₁₁N₃O₂) C, 56.0; H, 5.7; N, 21.8. Encontrado C, 55.9; H, 5.7; N, 19.7. IR (KBr) cm⁻¹: ν = Amida A y B 3296; amida I 1656; amida II 1542; amida III 1244; amida IV 737; amida V 680; amida VI 551; amida VII 222.

3.7.2.2. Síntesis de *N²,N⁶-diethylpiridín-2,6-dicarboxamida* (**20**).

2.00 g (9.80 mmoles) de dicloruro de piridín-2,6-dicarboxamida, 14.71 mL (29.41 mmoles) de etilamina 2M, sólido blanco. 1.63 g (75%), p. f. 153-156 °C. Análisis elemental calculado para (C₁₁H₁₅N₃O₂) C, 59.7; H, 6.8; N, 19.0. Encontrado C, 59.6; H, 6.8; N, 18.5. IR (KBr) cm⁻¹: ν = Amida A y B 3327, 3282; amida I 1678, 1649; amida II 1534; amida III 1234; amida IV 744; amida V 682; amida VI 539; amida VII 197.

3.7.2.3. Síntesis de *N²,N⁶-bis(2-bromofenil)piridín-2,6-dicarboxamida* (**21**).

1.00 g (4.90 mmoles) de dicloruro de piridín-2,6-dicarboxamida, 1.86 g (10.78 mmoles) de 2-bromoanilina, 1.09 g (10.7 mmoles) de trietilamina, sólido blanco. 2.01 g (83%), p. f. 193-195 °C. Análisis elemental calculado para (C₁₉H₁₃Br₂N₃O₂) C, 48.0; H, 2.8; N, 8.8. Encontrado C, 47.9; H, 2.6; N, 8.9. IR (KBr) cm⁻¹: ν = Amida A y B 3362, 3343; amida I 1698; amida II 1533; amida III 1289; amida IV 763; amida V 745; amida VI 589; amida VII 203.

3.7.2.4. Síntesis de *N²,N⁶-bis(2-pidilmetil)piridín-2,6-dicarboxamida* (**22**).

2.00 g (9.80 mmoles) de dicloruro de piridín-2,6-dicarboxamida, 2.22 mL (21.56 mmoles) de 2-aminometilpiridina, sólido beige. 2.76 g (81%), p.f. 121-123 °C. Análisis elemental calculado para (C₁₉H₁₇N₅O₂·H₂O) C, 62.5; H, 5.2; N, 19.2. Encontrado C,

62.6; H, 5.0; N, 19.2. IR (KBr) cm^{-1} : ν = Amida A y B 3350, 3297; amida I 1683, 1664; amida II 1543; amida III 1260; amida IV 774; amida V 755; amida VI 560; amida VII 209.

3.7.2.5. Síntesis de N^2N^6,N^6 -tetrabencilpiridín-2,6-dicarboxamida (23).

0.30 g (1.47 mmol) de dicloruro de piridín-2,6-dicarboxamida, 638 mg (3.23 mmol) de dibencilamina, sólido blanco. 0.36 g (46%), p. f. 91–92 °C.

3.7.3. Método general para la síntesis de los complejos (24–27).

A una mezcla de acetato de paladio (II) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ en 20 mL de acetonitrilo, se le adicionó una solución del compuesto **18** en 10 mL de CH_3OH caliente mientras que los compuestos **19–21** se disolvieron en acetonitrilo. La reacción se realizó a temperatura ambiente y agitación constante durante 5 horas. Posteriormente las mezclas de reacción fueron filtradas obteniéndose un sólido verde para **24**, sólidos amarillos para **25** y **26** y un sólido anaranjado para **27**.

3.7.3.1. Acetonitrilo(Piridín-2,6-dicarboxamidato)paladio(II) (**24**).

100 mg (0.45 mmol) de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ en 10 mL de acetonitrilo, 68 mg (0.45 mmol) de piridín-2,6-dicarboxamida **18** en 20 mL de metanol, sólido verde. 99 mg (83%) p. f. 250 °C (dec). IR (KBr) cm^{-1} : ν = amida A y amida B 3278; amida I 1590.

3.7.3.2. Acetonitrilo(N^2N^6 -dimetilpiridín-2,6-dicarboxamidato)paladio(II) (**25**).

100 mg (0.45 mmol) de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ en 10 mL de acetonitrilo, 86 mg (0.45 mmol) de N^2,N^6 -dimetilpiridín-2,6-dicarboxamida **19** en 10 mL de acetonitrilo, cristales amarillos en forma de agujas. 140 mg (93%), p. f. 215 °C (dec). Análisis elemental calculado para $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O})$: C, 38.0; H, 3.8; N, 16.1. Encontrado: C, 38.0; H, 3.5; N, 15.8. IR (KBr) cm^{-1} : ν = amida A y amida B ausencia; amida I 1592 (f); amida II ausencia; amida III 1298; amida IV 755; amida V 674; amida VI 580.

3.7.3.3. Acetonitrilo(*N²N⁶-diethylpiridín-2,6-dicarboxamido*)paladio(II) (26).

100 mg (0.45 mmol) de Pd(CH₃CO₂)₂ en 10 mL de acetonitrilo, 99 mg (0.45 mmol) de *N²,N⁶-diethylpiridín-2,6-dicarboxamida* **20** en 10 mL de acetonitrilo, sólido amarillo. 153 mg (94%) p. f. 194 °C (dec). Análisis elemental calculado para (C₁₁H₁₅N₃O₃Pd): C, 38.4; H, 4.4; N, 12.2. Encontrado: C, 37.6; H, 4.0; N, 11.0. IR (KBr) cm⁻¹: ν = amida A y amida B ausencia; amida I 1613; amida II ausencia; amida III 1275; amida IV 749; amida V 677; amida VI 582.

3.7.3.4. Acetonitrilo [*N²N⁶-bis(2-bromofenil)piridín-2,6-dicarboxamido*]paladio(II) (27).

100 mg (0.45 mmol) de Pd(CH₃CO₂)₂ en 5 mL de acetonitrilo, 212 mg (0.45 mmol) de *N²,N⁶-bis(2-bromofenil)piridín-2,6-dicarboxamida* **22** en 25 mL de cloroformo, sólido anaranjado. análisis de la relación de radios en RMN de ¹H, mezclado con **21** [21:27] (72:38). IR (KBr) cm⁻¹: ν = amida A y amida B ausencia; amida I 1648; amida II ausencia; amida III 1269; amida IV 746; amida V 699; amida VI 535.

3.7.3.5. [*N²N⁶-bis(2-2-piridilmetil)piridín-2,6-dicarboxamido*]dipaladio(II) (28).

100 mg (0.45 mmol) de Pd(CH₃CO₂)₂ en 10 mL de acetonitrilo, 154 mg (0.45 mmol) de *N²,N⁶-bis(2-piridilmetil)piridín-2,6-dicarboxamida* **21** en 10 mL de acetonitrilo, sólido verde. 294 mg (83%), p. f. 240 °C (dec). Análisis elemental calculado para (C₃₈H₃₀N₁₀O₄Pd·2H₂O): C, 48.6; H, 3.6; N, 14.9. Encontrado: C, 48.3; H, 3.5; N, 14.8. IR (KBr) cm⁻¹: ν = amida A y amida B ausencia; amida I 1636, 1608; amida II 1566; amida III 1284; amida IV 760; amida V 711; amida VI 538; amida VII 222.

3.7.4. Método general para la síntesis de los complejos (29–31).

A una suspensión de los complejos **24–27** en 20 mL de diclorometano, se le adicionó una solución de piridina en 5 mL de diclorometano. La reacción se realizó a temperatura ambiente y agitación constante durante 24 horas. Posteriormente las mezclas de reacción fueron filtradas obteniéndose sólidos amarillos para **29–31**.

3.7.4.1. Piridil(piridín-2,6-dicarboxamidato)paladio(II) (29).

30 mg (0.096 mmol) de **24** en 20 mL de diclorometano, 7.81 μ L (0.096 mmol) de piridina en 5 mL de diclorometano, sólido amarillo. 30 mg (90%), p. f. 278 °C (dec). RMN de ^1H en CDCl_3 δ en ppm: 8.55 (m, 2H, H5); 8.09 (t, 1H, H3, $^3J_{\text{H}3-\text{H}2}=7.79$ Hz); 7.98 (m, 1H, H7); 7.82 (d, 2H, H2, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3}=7.79$ Hz); 7.53 (m, 2H, H6). RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ en CDCl_3 δ en ppm: 172.8 (C4); 152.0 (C5); 151.8 (C1); 140.9 (C3); 139.6 (C7); 126.4 (C2); 125.6 (C6). Análisis elemental calculado para ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$): C, 41.3; H, 2.9; N, 16.1. Encontrado: C, 39.5; H, 3.8; N, 13.4. IR (KBr) cm^{-1} : ν = amida A 3272, amida I 1595; amida III 1296.

3.7.4.2. Piridil(N^2N^6 -dimetilpiridín-2,6-dicarboxamidato)paladio(II) (30).

30 mg (0.089 mmol) de **25** en 20 mL de diclorometano, 7.16 μ L (0.089 mmol) de piridina en 5 mL de diclorometano, cristales amarillos. 32 mg (96%), p. f. 210 °C (dec). RMN de ^1H en CDCl_3 δ en ppm: 9.03 (m, 2H, H5); 8.01 (t, 1H, H3, $^3J_{\text{H}3-\text{H}2}=7.80$ Hz); 7.68 (d, 2H, H2, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3}=7.80$ Hz); 7.64 (m, 2H, H6); 2.55 (s, 6H, CH_3N). RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ en CDCl_3 δ en ppm: 170.8 (C4); 152.5 (C1); 152.1 (C5); 140.5 (C3); 139.2 (C7); 126.4 (C6); 124.0 (C2); 33.3 (CH_3N). Análisis elemental calculado para ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$): C, 39.0; H, 3.5; N, 12.1. Encontrado: C, 40.9; H, 4.3; N, 12.4. IR (KBr) cm^{-1} : ν = amida A y amida B ausencia; amida I 1592; amida III 1298; amida IV 755; amida V 674; amida VI 580.

3.7.4.3. Piridil(N^2N^6 -dietilpiridín-2,6-dicarboxamidato)paladio(II) (31).

30 mg (0.082 mmol) de **26** en 20 mL de diclorometano, 6.61 μ L (0.082 mmol) de piridina en 5 mL de diclorometano, cristales amarillos. 31 mg (94%), p. f. 228 °C (dec). RMN de ^1H en CDCl_3 δ en ppm: 8.96 (m, 2H, H5); 8.01 (m, 1H, H7); 7.99 (t, 1H, H3, $^3J_{\text{H}3-\text{H}2}=7.80$ Hz); 7.71 (d, 2H, H2, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3}=7.80$ Hz); 7.62 (m, 2H, H6); 2.94 (q, 4H, CH_2N , $^3J_{\text{CH}2\text{N}-\text{CH}3}=7.08$ Hz); 0.85 (t, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{CH}3-\text{CH}2\text{N}}=7.08$ Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ en CDCl_3 δ en ppm: 170.5 (C4); 153.2 (C1); 152.0 (C5); 140.6 (3); 139.5 (C7); 126.5 (C6); 124.3 (C2); 40.6 (CH_2N); 15.9 (CH_3). Análisis elemental calculado para ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$): C, 47.5; H, 4.5; N, 13.8. Encontrado: C, 47.4; H, 4.5; N, 12.8. IR

(KBr) cm⁻¹: ν = amida A y amida B ausencia; amida I 1615; amida II ausencia; amida III 1275; amida IV 749; amida V 677; amida VI 582.

3.7.5. Método general para la síntesis de los complejos (32–34).

A una suspensión de los complejos **24–27** en 20 mL de diclorometano, se le adicionó una solución de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) en 5 mL de diclorometano. La reacción se realizó a temperatura ambiente y agitación constante durante 24 horas. Posteriormente las mezclas de reacción fueron filtradas obteniéndose sólidos amarillos para **29–31**.

3.7.5.1. 4-dimetilaminopiridil(piridín-2,6-dicarboxamidato)paladio(II) (**32**).

30 mg (0.096 mmol) de **24** en 20 mL de diclorometano, 11.8 mg (0.096 mmol) de 4-dimetilaminopiridina. 34 mg (90%), p. f. 298 °C (dec). RMN de ¹H en CDCl₃ δ en ppm: 8.05 (t, 1H, H₃, ³J_{H3-H2}= 7.79 Hz); 7.91 (d, 2H, H₅, ³J_{H5-H6}= 7.79 Hz); 7.80 (d, 2H, H₂, ³J_{H2-H3}= 7.79 Hz); 6.52 (d, 2H, H₆, ³J_{H6-H5}= 7.21 Hz); 3.10 (s, 6H, CH₃N). RMN de ¹³C{¹H} en CDCl₃ δ en ppm: 173.0 (C4); 155.0 (C7); 152.3 (C1); 150.6 (C5); 140.4 (C3); 129.0 (C2); 107.7 (C6); 39.6 (CH₃N). Análisis elemental calculado para (C₁₄H₁₅N₅O₂Pd): C, 42.93; H, 3.86; N, 17.88. Encontrado: C, 41.1; H, 4.6; N, 15.4. IR (KBr) cm⁻¹: ν = amida A 3274; amida I 1618; amida II 1542; amida III 1292; amida IV 730; amida V 698; amida VI 598.

3.7.5.2. 4-dimetilaminopiridil(N²N⁶-dimetilpiridín-2,6-dicarboxamidato)paladio(II) (**33**).

50 mg (0.15 mmol) de **25** en 20 mL de diclorometano, 18 mg (0.15 mmol) de 4-dimetilaminopiridina, cristales amarillos. 60 mg (97%), p. f. 230 °C (dec). RMN de ¹H en CDCl₃ δ en ppm: 8.28 (d, 2H, H₅, ³J_{H5-H6}= 7.24 Hz); 7.93 (t, 1H, H₃, ³J_{H3-H2}= 7.81 Hz); 7.65 (d, 2H, H₂, ³J_{H2-H3}= 7.81 Hz); 6.62 (d, 2H, H₆, ³J_{H6-H5}= 7.24 Hz); 3.10 (s, 6H, CH₃N_{py}); 2.60 (s, 6H, CH₃N). RMN de ¹³C{¹H} en CDCl₃ δ en ppm: 171.5 (C4); 154.8 (C7); 152.9 (C1); 150.4 (C5); 140.3 (C3); 123.8 (C2); 108.2 (C6); 39.5 (CH₃N_{py}); 33.6 (CH₃N). Análisis elemental calculado para (C₁₆H₁₉N₅O₂Pd): C, 45.8; H, 4.6; N, 16.7.

Encontrado: C, 46.5; H, 4.8; N, 15.2. IR (KBr) cm^{-1} : ν = amida I 1602); amida II ausencia; amida III 1292; amida IV 751; amida V 669; amida VI 573.

3.7.5.3. 4-dimetilaminopiridil(N^2N^6 -diethylpiridín-2,6-dicarboxamido)paladio(II) (34).

50 mg (0.14 mmol) de **26** en 20 mL de diclorometano, 17 mg (0.14 mmol) de 4-dimetilaminopiridina, cristales amarillos. 68 mg (95%), p. f. 225 °C (dec). RMN de ^1H en CDCl_3 δ en ppm: 8.29 (d, 2H, H5, $^3J_{\text{H}5-\text{H}6}$ = 7.20 Hz); 7.95 (t, 1H, H3, $^3J_{\text{H}3-\text{H}2}$ = 7.80 Hz); 7.68 (d, 2H, H2, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3}$ = 7.80 Hz); 6.61 (d, 2H, H6, $^3J_{\text{H}6-\text{H}5}$ = 7.20 Hz); 3.12 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{N}_{\text{py}}$); 2.99 (q, 4H, CH_2N , $^3J_{\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_3}$ = 7.07 Hz); 0.89 (t, 6H, CH_3N , $^3J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{N}}$ = 7.07 Hz). RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ en CDCl_3 δ en ppm: 170.5 (C4); 154.7 (C7); 153.1 (C1); 150.3 (C5); 140.2 (C3); 124.0 (C2); 108.2 (C6); 40.5 (CH_2N); 39.5 ($\text{CH}_3\text{N}_{\text{py}}$); 15.8 (CH_3). Análisis elemental calculado para ($\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2\text{Pd}$): C, 48.3; H, 5.2; N, 15.6. Encontrado: C, 49.4; H, 5.2; N, 14.9. IR (KBr) cm^{-1} : ν = amida I 1621; amida II ausencia; amida III 1271; amida IV 724; amida V 681; amida VI 576.

3.7.5.4. Dimetilsulfóxido(piridín-2,6-dicarboxamido)paladio(II) (35).

El complejo **24** se disolvió en DMSO, después de 2 meses se obtuvieron cristales amarillos. p. f. 305–307 °C (dec). Análisis elemental calculado para ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{SPd}\cdot\text{H}_2\text{O}$) C, 29.56; H, 3.58; N, 11.49. Encontrado: C, 29.3; H, 3.3; N, 11.5. IR (KBr) cm^{-1} : ν = amida A 3245 (mf); amida I 1619, 1601; amida II 1474; amida III 1264; amida IV 773; amida V 757; amida VI 596; 1090 (S=O_{dmso}).

3.7.5.5. Acuo(N^2,N^6 -dimethylpiridín-2,6-dicarboxamido)paladio(II) (36).

El complejo **25** se disolvió en dimetilsulfóxido (DMSO) y después de 15 días se obtuvieron cristales amarillos. p. dec. 207 °C. RMN de ^1H en $\text{DMSO}_{-\text{d}6}$ δ en ppm: 8.16 (t, 1H, H3, $^3J_{\text{H}3-\text{H}2}$ = 7.91 Hz); 7.56 (d, 2H, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3}$ = 7.91 Hz); 3.65 (br, 2H, H_2O); 2.68 (s, 6H, CH_3N). RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ en $\text{DMSO}_{-\text{d}6}$ δ en ppm: 170.3 (C4); 152.9 (C1); 143.2 (C3); 125.5 (C2); 34.3 (CH_3N). Análisis elemental calculado para ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{Pd}$) C, 34.2; H, 3.5; N, 13.3. Encontrado C, 34.2; H, 3.4; N, 13.0. IR (KBr) cm^{-1} : ν = amida I 1591; amida II ausencia; amida III 1277; amida IV 756; amida V 674; amida VI 579.

3.7.5.6. *N,N-dimetilformamida(N²,N⁶-bis(2-bromofenil)piridín-2,6-dicarboxamidato)paladio(II) (37).*

El complejo **28** se disolvió en *N,N*-dimetilformamida (DMF) y después de un mes se obtuvieron cristales anaranjados. p. dec. 197 °C. RMN de ¹H en DMSO-d₆ δ en ppm: 8.34 (t, 1H, H3, ³J_{H3-H2}= 7.83 Hz); 7.95 (d, 1H, CHO_{DMF}, ⁴J_{CHO-CH₃N}= 0.56 Hz); 7.85 (d, 2H, H2, ³J_{H2-H3}= 7.83 Hz); 7.62 (dd, 2H, H10, ³J_{H10-H9}= 7.98, ⁴J_{H10-H8}= 1.19 Hz); 7.31 (m, 4H, H8/ H7); 7.12 (ddd, 2H, H9, ³J_{H9-H10}= 7.98, ³J_{H9-H8}= 6.92, ⁴J_{H9-H7}= 2.14 Hz); 2.89 (s, 3H, NCH₃); 2.73 (d, 3H, CH₃N, ⁴J_{CH₃N-CHO}= 0.56 Hz). RMN de ¹³C{¹H} en CDCl₃ δ en ppm: 167.2 (C4); 162.4 (CHO); 151.5 (C1); 145.5 (C5); 142.3 (C3); 132.4 (C10); 129.5 (C7); 128.0 (C8); 126.8 (C9); 125.9 (C2); 122.1 (C6); 35.9 (CH₃N); 30.8 (CH₃N-CHO). Análisis elemental calculado para (C₂₂H₁₈Br₂N₄O₃Pd) C, 40.5; H, 2.8; N, 8.6. Encontrado C, 40.7; H, 2.8; N, 8.4. IR (KBr) cm⁻¹: ν = amida A y amida B ausencia; amida I 1648, 1627 (DMF); amida II ausencia; amida III 1308; amida IV 758; amida V 738; amida VI 550.

3.8 Bibliografía.

- ¹ S. L. Jain, P. Bhattacharyya, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. A. Crayston, J. D. Woollins, Dalton Trans. (2004) 862–871.
- ² V. M. Rotello, S. Thayumanavan, 2008, *Molecular recognition and polymers: Control of Polymer Structure and Self-Assembly*. Wiley, United States of America.
- ³ S. H. Gellman, G. P. Dado, C.-B. Liang, B. R. Adam, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1164–1173.
- ⁴ D. T. McQuade, S. L. McKay, D. R. Powell, S. H. Gellman, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 8528–8532.
- ⁵ J. Kong, S. Yu, Acta Biochim. et Biophys Sinica 39 (2007) 549–559.
- ⁶ F. J. Martinez-Martinez, A. Ariza-Castolo, H. Tlahuext, M. Tlahuextl, R. Contreras, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. (1993) 1481–1485.
- ⁷ Y. Benchabane, G. Boyer, S. Humbel, I. Alkorta, J. Elguero, J. Molec. Struct. 928 (2009) 132–137.
- ⁸ R. Kaminski, W. Schilf, P. Cmoch, T. Dziembowska, K. Wozniak, J. Phys. Org. Chem. 22 (2009) 857–871.
- ⁹ N. Özdem, O. Dayan, B. C. Etinkaya, C. Akgül, Spectrochim. Acta, Part A 86 (2012) 614–624.
- ¹⁰ H. Suezawa, K.-Y. Tsuchiya, E. Tahara, M. Hota, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61 (1988) 4057–4065.
- ¹¹ Y. Pérez, A. L. Johnson, P. R. Raithby, Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online E62 (2006) m2359–m2360.
- ¹² T. Le Borgne, J.-M. Bénech, S. Floquet, G. Bernardinelli, C. Aliprandini, P. Bettens, C. Piguet, Dalton Trans. (2003) 3856–3868.
- ¹³ S. Tanase, P. Marques Gallego, R. de Gelder, W. Tian Fu, Inorg. Chim. Acta 360 (2007) 102–108.
- ¹⁴ M. P. Brandi-Blanco, D. Choquesillo-Lazarte, C. G. García-Collado, J. M. González-Pérez, A. Castiñeas, J. Niclós-Gutiérrez, Inorg. Chem. Commun. 8 (2005) 231–234.

- ¹⁵ K. B. Gudasi, S. A. Patil, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. S. Patil, *J. Serb. Chem. Soc.* 71 (5) (2006) 529–542.
- ¹⁶ P. Kapoor, A. P. Singh Pannu, M. Sharma, M. Singh Hundal, R. Kapoor, M. Corbella, N. Aliaga-Alcalde, *J. Molec. Struct.* 981 (2010) 40–45.
- ¹⁷ K. B. Gudasi, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, M. S. Patil, S. A. Patil, *Transition Met. Chem.* 30 (2005) 569–574.
- ¹⁸ P. Kapoor, A. Kumar, J. Nistandira, P. Venugopalan, *Transition Met. Chem.* 25 (2000) 465–469.
- ¹⁹ R. Kapoor, A. Kataria, A. Pathak, P. Venugopalan, G. Hundal, P. Kapoor, *Polyhedron* 24 (2005) 1221–1231.
- ²⁰ R. Kapoor, A. Pathak, P. Kapoor, P. Venugopalan, *Polyhedron* 25 (2006) 31–38.
- ²¹ P.-Y. Cheng, C.-Y. Chen, H. Man Lee, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 1840–1846.
- ²² F. A. Chavez, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1410–1412.
- ²³ A. K. Patra, M. Ray, R. Mukherjee, *Polyhedron* 19 (2000) 1423–1428.
- ²⁴ D. S. Marlin, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 7003–7008.
- ²⁵ N. W. Alcock, G. Clarkson, P. B. Glover, G. A. Lawrence, P. Moore, M. Napitupulu, *Dalton Trans.* (2005) 518–527.
- ²⁶ A. K. Patra, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 1388–1393.
- ²⁷ E. van der Beuken, A. Meetsma, H. Kooijman, A. L. Spek, B. L. Feringa, *Inorg. Chim. Acta* 264 (1997) 171–183.
- ²⁸ Y. Pérez, A. L. Johnson, P. R. Raithby, *Polyhedron* 30 (2011) 284–292.
- ²⁹ T. Moriuchi, S. Bandoh, Y. Miyaji, T. Hao, *J. Organomet. Chem.* 599 (2000) 135–142.
- ³⁰ T. Moriuchi, S. Bandoh, M. Kamikawa, T. Hao, *Chem. Lett.* (2000) 148–149.
- ³¹ T. Moriuchi, M. Kamikawa, S. Bandoh, T. Hao, *Chem. Commun.* (2002) 1476–1477.
- ³² X. Shen, T. Moriuchi, T. Hao, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 4733–4736.

-
- ³³ D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *Chem. Commun.* (2005) 4919–4921.
- ³⁴ D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Di Colo, G. Guglielmetti, L. Labella, F. Marchetti, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 127–135.
- ³⁵ T. Moriuchi, X. Shen, T. Hao, *Tetrahedron* 62 (2006) 12237–12246.
- ³⁶ W.-C. Hung, L.-Y. Wang, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 267–270.
- ³⁷ F. A. Chavez, C. V. Nguyen, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6282–6291.
- ³⁸ M. Ray, D. Ghosh, Z. Shin, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 3568–3572.
- ³⁹ F. A. Chavez, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 6323–6327.
- ⁴⁰ F. A. Chavez, J. M. Rowland, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9015–9027.
- ⁴¹ J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3553–3554.
- ⁴² L. A. Tyler, J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5751–5761.
- ⁴³ A. Ali, G. Hundal, R. Gupta, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 1308–1319.
- ⁴⁴ D. S. Marlin, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 3258–3260.
- ⁴⁵ D. S. Marlin, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chim. Acta* 297 (2000) 106–114.
- ⁴⁶ J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3247–3259.
- ⁴⁷ M. Dasgupta, S. Nag, G. Das, M. Nethaji, S. Bhattacharya, *Polyhedron* 27 (2008) 139–150.
- ⁴⁸ S. M. Redmore, C. E. F. Rickard, S. J. Webb, L. J. Wright, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4743–4748.

-
- ⁴⁹ L. Chen, H. He, H. Peng, *Acta Crystallogr., Sect E: Struct. Rep. Online* **E66** (2010). o405.
- ⁵⁰ J. Garric, J.-M. Léger, I. Huc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 1954–1958.
- ⁵¹ I. Huc, V. Maurizot, H. Gornitzka, J.-M. Léger, *Chem. Commun.* (2002) 578–579.
- ⁵² J. L. Sessler, E. Katayev, G. Dan Pantos, Yuri A. Ustynyuk, *Chem. Commun.* (2004) 1276–1277.
- ⁵³ A Dorazco-González, H. Höpfl, F. Medrano, A. K. Yatsimsky, *J. Org. Chem.* **75** (2010) 2259–2273.
- ⁵⁴ C. Dolain, V. Maurizot, I. Huc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 2738–2740.
- ⁵⁵ V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 2798–2809.
- ⁵⁶ T. Moriuchi, M. Nishiyama, K. Yoshida, T. Ishikawa, T. Hao, *Org. Lett.* **3** (2001) 1459–1461.
- ⁵⁷ D. Haldar, H. Jiang, J.-M. Léger, I. Huc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 5483–5486.
- ⁵⁸ A. Acocella, A. Venturini, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 2362–2367.
- ⁵⁹ V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, M. J. Krische, J.-M. Lehn, *Nature* **407** (2000) 720–723.
- ⁶⁰ E. Berni, B. Kauffmann, C. Bao, J. Lefevre, D. M. Bassani, I. Huc, *Chem. Eur. J.* **13** (2007) 8463–8469.
- ⁶¹ D. S. Marlin, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Molec. Struct.* **554** (2000) 211–223.
- ⁶² T. J. Bartczak, Z. M. Michalska, B. Ostaszewski, P. Sobota, K. Strzelec, *Inorg. Chim. Acta* **319** (2001) 229–234.
- ⁶³ R. Nesper, P. Pregosin, K. Püntener, M. Wörle, A. Albinati, *J. Organomet. Chem.* **507** (1996) 85–101.
- ⁶⁴ P. Pratihar, S. Jha, T. K. Mondal, G. Mustafa, C. Sinha, *Polyhedron* **26** (2007) 4328–4344.
- ⁶⁵ W. Zhang, X. Tang, H. Ma, W.-H. Sun, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2830–2836.

-
- ⁶⁶ G. A. McLachlan, S. J. Brudenell, G. D. Fallon, R. L. Martin, L. Spiccia, E. R. T. Tiekkink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 439–447.
- ⁶⁷ T. Al-Allaf, P. Castan, R. Turpin, S. Wimmer, G. Bernardinelli, *Transition Met. Chem.* 17 (1992) 579–582.
- ⁶⁸ S. P. Khranenko, I. A. Baidina, S. A. Gromilov, *J. Struct. Chem.* 48 (2007) 1152–1155.
- ⁶⁹ B. F. M. Kimmich, W. J. Marshall, P. J. Fagan, E. Hauptman, R. M. Bullock, *Inorg. Chim. Acta* 330 (2002) 52–58.
- ⁷⁰ C. Bartolomé, P. Espinet, L. Vicente, F. Villafaña, *Organometallics* 21 (2002) 3536–3543.
- ⁷¹ J. Ruiz, F. Florenciano, C. Vicente, M. C. Ramírez de Arellano, G. López, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 73–75.
- ⁷² J. Vicente, A. Arcas, J. M. Fernández-Hernández, D. Bautista, *Organometallics* 20 (2001) 2767–2774.