



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**“Síntesis de complejos de Pd(II) del tipo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)(OR)\}]$,
 $R = H, CH_3$ ”**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

Presenta:

Uvaldo Hernández Balderas

Asesora:

Dra. Noemí Andrade López



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

Este trabajo se realizó con el financiamiento otorgado por el CONACyT con el proyecto de referencia CB-2007/81003 con la beca *Id* 14045.

Algunos de los resultados de este trabajo de tesis han sido presentados en el *4º Encuentro de Química Inorgánica 2009*, como parte del trabajo intitulado: “*Síntesis de complejos de Pd^{II} derivados del di-(2-piridil)metano*”, Toluca Edo. de México, México del 19 al 21 de agosto de 2009.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis y la caracterización en solución por resonancia magnética nuclear (RMN) de los complejos **3** y **4**, como productos de adición nucleofílica de agua y metanol al grupo carbonilo en el complejo de Pd(II) derivado de la di-(2-piridil)cetona (**2**), *figura 1.1*.

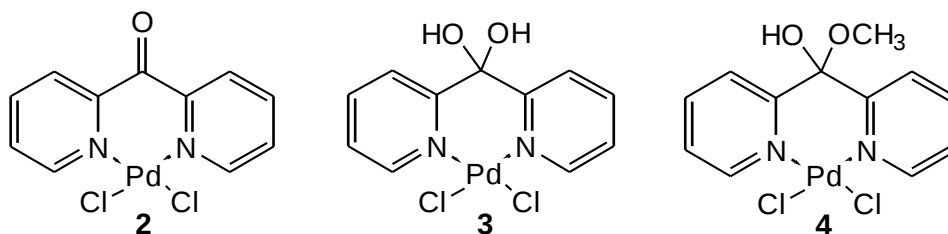


Figura 1.1. Estructura de los compuestos **2–4**.

En la primera parte de este trabajo, se describen los antecedentes relacionados con los complejos metálicos de tipo hemicetálico derivados de la di-(2-dipiridil)cetona, identificados principalmente en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal. Además, se mencionan brevemente, los diferentes modos de coordinación que la di-(2-piridil)cetona (**1**) presenta en sus derivados metálicos reportados.

En la segunda parte de esta tesis, se analizan los resultados obtenidos en solución utilizando la espectroscopía de RMN y relacionados con la identificación de los productos de reacción, así como con su caracterización estructural. En esta parte, se describe la formación de los complejos **2–4**, encontrándose que su obtención depende de las condiciones de temperatura y humedad presentes en el medio de reacción, siendo **3** el producto más estable a temperatura ambiente. El complejo **3** fue obtenido como un solvato de dimetilsulfóxido (DMSO) que se caracterizó además, por difracción de rayos X de monocristal.

ÍNDICE

2. ANTECEDENTES	1
2.1 Modos de coordinación de di-(2-piridil)dihidroxi metano y di-(2-piridil)hidroximetoximetano derivados de 1 .	3
2.1.1 Modos de coordinación del di-(2-piridil)dihidroxi metano	3
2.1.2 Modos de coordinación del di-(2-piridil)hidroximetoximetano.	4
2.2 Complejos metálicos del di-(2-piridil)dihidroxi metano.	5
2.3 Complejos metálicos del di-(2-piridil)hidroximetoximetano.	8
3. OBJETIVOS	10
4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS 2-4.	11
4.1. Síntesis y caracterización por RMN e IR del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2CO\}Cl_2]$ (2)	11
4.1.1 Caracterización en solución por RMN del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2CO\}Cl_2]$ (2)	12
4.1.2. Caracterización en estado sólido por infrarrojo de la mezcla de los complejos $[Pd\{(C_5H_4N)_2CO\}Cl_2]$ (2), $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)_2\}Cl_2]$ (3) y 1 .	15
4.2. Síntesis y caracterización por RMN e IR del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)_2\}Cl_2]$ (3).	16
4.2.1. Caracterización en solución por RMN del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)_2\}Cl_2]$ (3)	17
4.2.2. Caracterización en estado sólido por infrarrojo del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)_2\}Cl_2]$ (3)	25
4.3. Síntesis y caracterización por RMN e IR del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)(OCH_3)\}Cl_2]$ (4).	26
4.3.1. Caracterización en solución por RMN del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)(OCH_3)\}Cl_2]$ (4).	26
4.3.2. Caracterización en estado sólido por infrarrojo del complejo, $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)(OME)\}Cl_2]$ (4)	31

5. ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL DEL COMPLEJO	
3.2DMSO.....	32
5.1. Estructura molecular del compuesto 3.2DMSO.....	34
6. CONCLUSIONES.....	36
7. PARTE EXPERIMENTAL	37
7.1 Material y equipo.	37
7.2 Síntesis y caracterización de los compuestos 1–4.	37
8. BIBLIOGRAFÍA.....	40

2. ANTECEDENTES

Las cetonas son compuestos importantes en la naturaleza y en la industria química, debido a que en la naturaleza muchas sustancias necesarias para los seres vivos son de tipo cetónico y en la industria, se sintetizan grandes cantidades de cetonas que se usan como disolventes o como materias primas para la elaboración de otras sustancias de interés comercial¹.

Respecto a las propiedades químicas características de los compuestos de tipo cetónico, se sabe que la polarización del enlace doble del grupo carbonilo es debida a la mayor electronegatividad del átomo de oxígeno con respecto al átomo de carbono, lo que permite que este tipo de compuestos presenten reacciones de adición nucleofílica en el átomo de carbono carbonílico en presencia de nucleófilos como agua, alcoholes, aminas, iones hidroxilo, alcóxidos o hidruros, entre otros². Por ejemplo, los compuestos cetónicos en presencia de nucleófilos neutros como el agua dan lugar a la formación de 1,1-dioles llamados comúnmente *gem*-dioles o hidratos. Esta reacción de adición es reversible, debido a que por eliminación de agua se pueden regenerar las cetonas por lo que la posición del equilibrio entre las cetonas y los *gem*-dioles dependerá de las características estructurales de las cetonas; aunque en la mayoría de los casos el equilibrio puede favorecer a la forma ceto, *figura 2.1*.

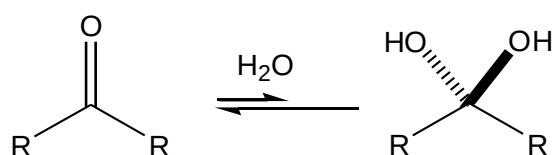


Figura 2.1. Equilibrio entre la forma ceto y *gem*-diol.

Algunos hidratos de cetonas que han podido ser aislados son los derivados de cetonas polihalogenadas³ o de tipo cíclico como es el hidrato de la ciclopropanona⁴, en donde sus sustituyentes pueden favorecer el ataque nucleofílico al átomo de carbono del grupo carbonilo, *figura 2.2*.

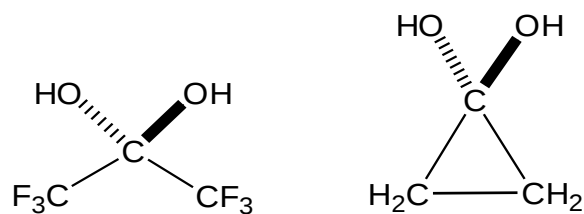


Figura 2.2. Estructura de *gem*-dioles estables.

La reacción de adición nucleofílica del agua a los compuestos cetónicos es un proceso lento que se cataliza en presencia de medios básicos o ácidos. En estas reacciones, por lo general no cambia la posición del equilibrio, pero si se modifica la velocidad de hidratación de las cetonas.

En ese contexto y respecto a la di-(2-piridil)cetona (**1**) se ha descrito la síntesis de nuevos ligantes potencialmente polidentados mediante la reacción de adición de diversos sustratos al grupo carbonilo⁵, entre los cuales se pueden incluir el agua y los disolventes próticos como el metanol y el etanol formando derivados del tipo *gem*-diol y hemicetálicos. Es necesario mencionar que los ligantes del tipo *gem*-diol y hemicetálicos neutros y aniónicos derivados de **1** han sido aislados en estado sólido no en su forma libre, sino coordinados con iones metálicos como Zn(II)⁶ y Cu(II)⁷, figura 2.3.

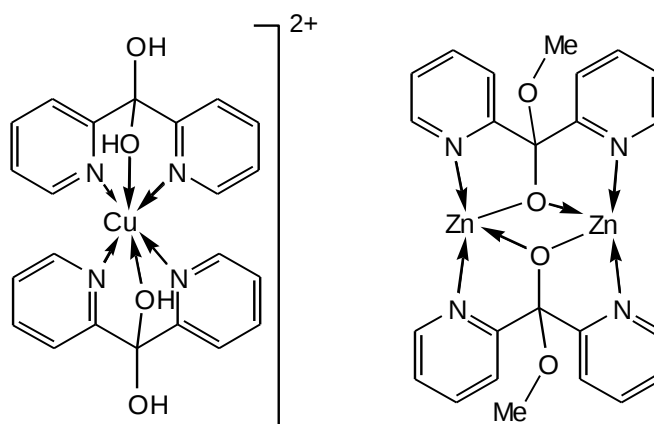


Figura 2.3. Derivados metálicos del tipo *gem*-diol y hemicetálicos, obtenidos a partir de **1** con diversos sustratos.

Por otra parte, la desprotonación de los hidroxilos de los grupos *gem*-diol o del hemicetal produce nuevos derivados cuya flexibilidad aumenta las posibilidades de coordinación metálica, formando complejos monometálicos o bimetálicos en donde el ligante aniónico muestra un comportamiento preferentemente bidentado o tridentado, ejemplos de lo anterior, son los complejos de Cu(II)⁸ y Sb(III)⁹, *figura 2.4*.

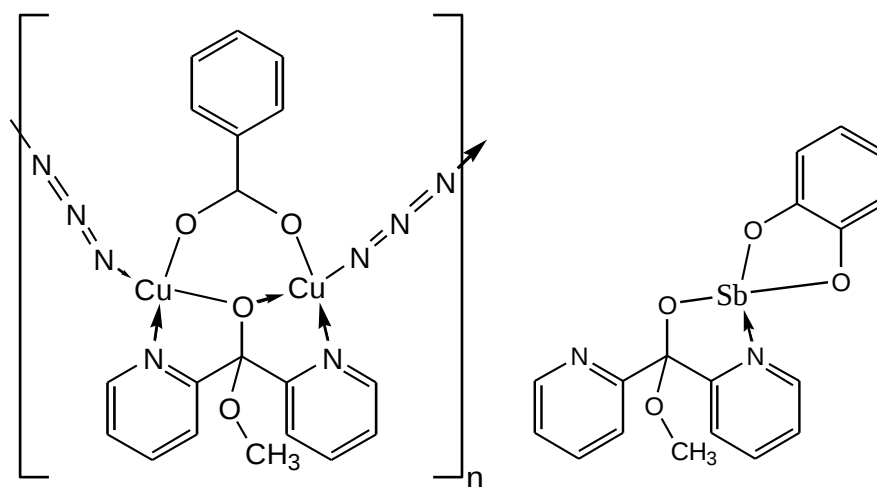


Figura 2.4. Complejos del tipo hemicetálico derivados de **1**.

2.1 Modos de coordinación del di-(2-piridil)dihidroximetano y del di(2piridil)hidroximetoximetano derivados de **1**.

2.1.1 Modos de coordinación del di-(2-piridil)dihidroximetano

Mediante análisis de rayos X de monocristal, se ha descrito que los derivados de **1** del tipo *gem*-diol, como el di-(2-piridil)dihidroximetano, tanto en su forma neutra como en la aniónica pueden coordinarse de diferentes formas a los centros metálicos, *figura 2.5*¹⁰.

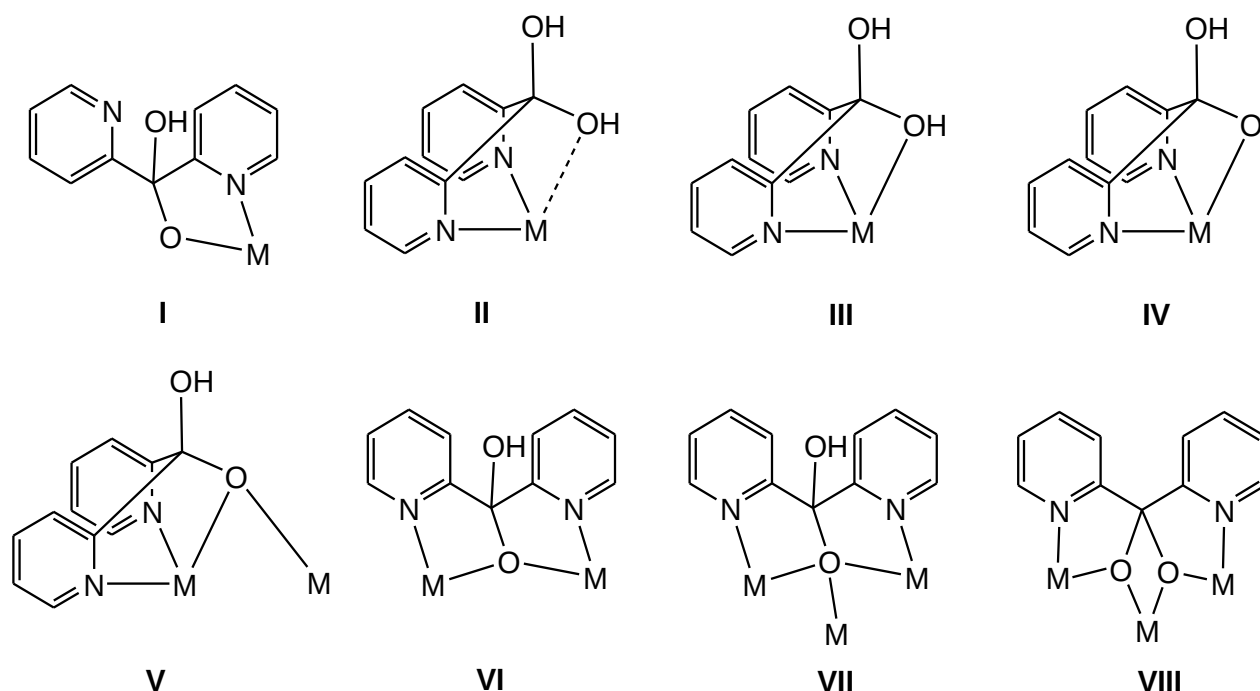


Figura 2.5. Algunos modos de coordinación del di-(2-piridil)dihidroximetano.

M = metales de transición.

Por analogía con los ditioligantes, la nomenclatura propuesta por Haiduc basada en el número de centros metálicos y el número de interacciones metal-ligante^{11,12}, puede ser aplicada a estos modos de coordinación de tal manera que el modo **I** es monometálico biconectivo, los modos **II**, **III** y **IV** son monometálicos triconectivos, **V** y **VI** son bimetálicos tetraconectivos, **VII** es trimetálico pentaconectivo y **VIII** es trimetálico hexaconectivo.

2.1.2 Modos de coordinación del di-(2-piridil)hidroximetoximetano

Para el di-(2-piridil)hidroximetoximetano en sus formas neutra^{13,14} y aniónica^{8,9}, se han descrito al menos cinco modos de coordinación hacia centros metálicos, figura 2.6.

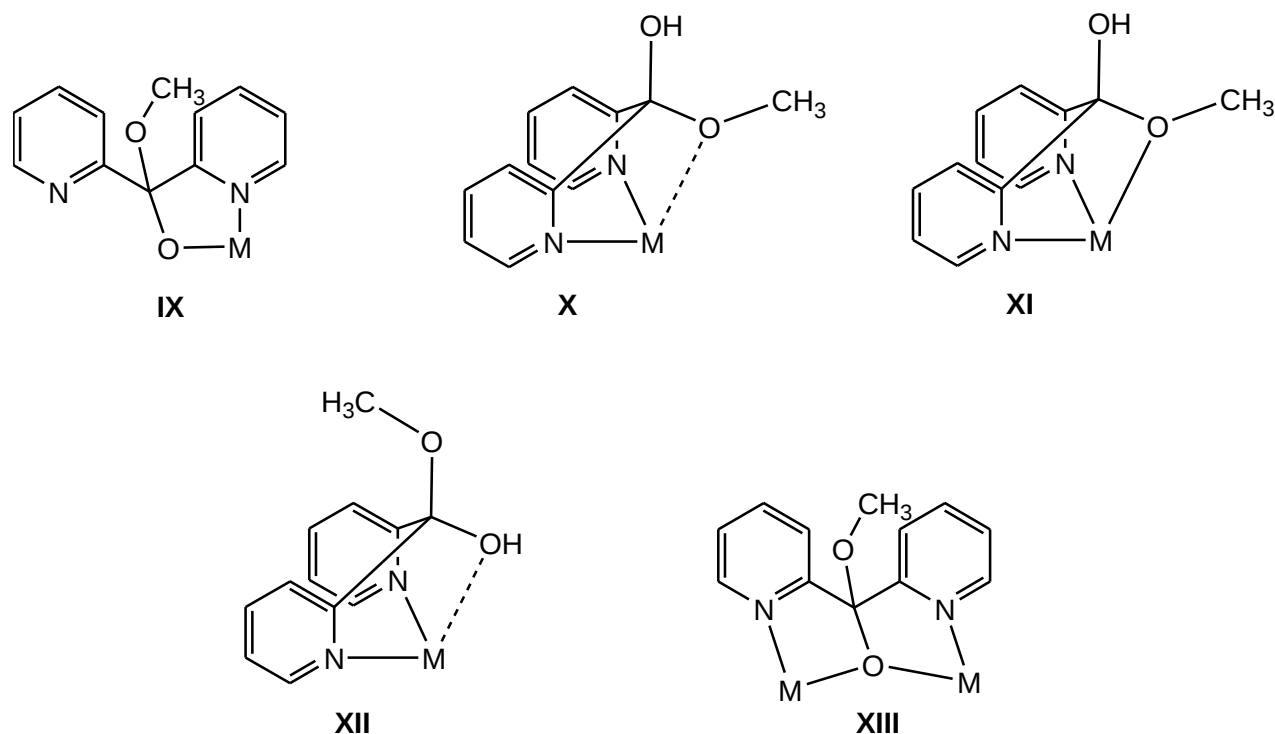


Figura 2.6. Algunos modos de coordinación del di-(2-piridil)hidroximetoximetano.

M = metales de transición.

En donde el modo **IX** es monometálico biconectivo, los modos **X**, **XI** y **XII** son monometálicos triconectivos y **XIII**, es bimetalico tetraconectivo.

2.2 Complejos metálicos del di-(2-piridil)dihidroximetano

En la literatura se ha descrito la formación de complejos de Re(I)^{15} , Cu(II)^{10} , Fe(III)^{16} , Bi(III)^{17} , Co(II)^{18} , Ni(II)^3 , Co(III)^3 , Pt(IV)^{19} , Au(II)^{20} y Pd(II)^{20} derivados del di-(2-piridil)dihidroximetano en su forma neutra y aniónica, los cuales han sido caracterizados por espectroscopía de infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal. En la mayoría de los compuestos anteriormente descritos, se ha encontrado que el ciclo de seis miembros formado por el átomo de carbono base del *gem*-diol, los dos átomos de carbono *ipso* de los anillos piridínicos, los dos átomos de nitrógeno piridínicos y el centro metálico, puede adoptar la conformación tipo silla o tipo bote. En los complejos metálicos del di-(2-piridil)dihidroximetano que presentan una conformación tipo bote en el anillo de seis miembros, se observa que uno de los átomos de oxígeno del *gem*-diol ocupa la quinta

posición de una geometría octaédrica en torno al centro metálico^{4,19,21,22}. Por ejemplo, en el complejo de $[\text{Cu}(\text{dpc} \cdot \text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})(\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ que consiste de unidades mononucleares en donde el ligante actúa como tridentado, presentando una coordinación fuerte a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y un enlace débil Cu–O con uno de los hidroxilos del *gem*-diol¹⁰ (modos II o III), en donde la distancia Cu–O es de 2.417 Å y 2.352 Å. La esfera de coordinación del cobre es completada por una segunda unidad del ligante o bien por otros ligantes, *figura 2.7*.

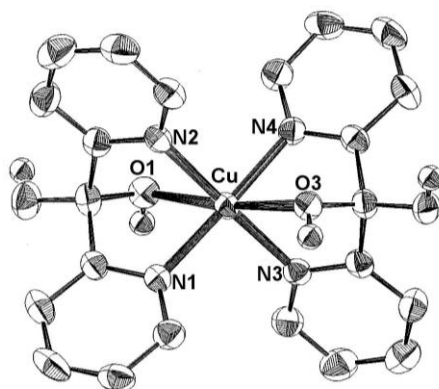


Figura 2.7. Complejo de Cu(II) del di-(2-piridil)dihidroximetano.

También han descrito complejos mononucleares de Cu(II) con el ligante aniónico di-(2-piridil)dihidroximetano, en donde el centro metálico se enlaza a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y un átomo de oxígeno del *gem*-diol desprotonado (modo IV)¹⁷, *Figura 2.8*.

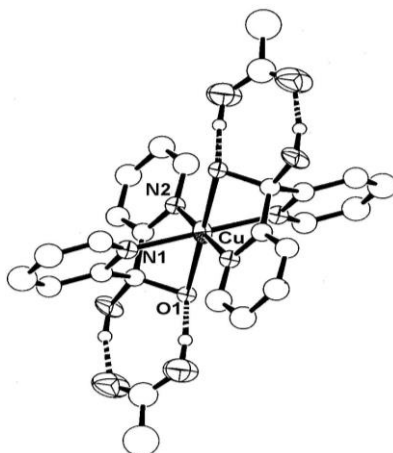


Figura 2.8. Complejo mononuclear de Cu(II) de la forma aniónica del di-(2-piridil)dihidroximetano.

En complejos polinucleares de Cu(II) derivados del di-(2-piridil)dihidroximetano se ha descrito que el ligante se une a dos o más centros metálicos mediante los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y un átomo de oxígeno del *gem*-diol desprotonado^{7, 10,17} (modos V, VI y VII), figura 2.9.

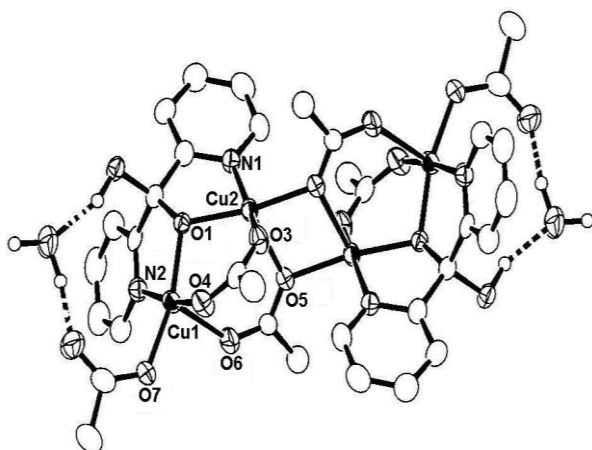


Figura 2.9. Complejo tetranuclear de Cu(II) derivado del di-(2-piridil)dihidroximetano.

Por otro lado, se ha observado que el di-(2-piridil)dihidroximetano se coordina hacia Ni(II), Co(II) y Co(III) en una relación estequiométrica ligante-metal 2:1, uniéndose a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y uno de los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilos de *gem*-diol (modo III)^{3,18}. Asimismo, existen ejemplos de complejos con Bi(III)¹⁷, Re(I)¹⁵, Fe(III)¹⁶, Mn(II)²³ en los que el di-(2-piridil)dihidroximetano se coordina en su forma aniónica hacia uno o más centros metálicos (modos I, IV, VII y VIII), figura 2.10.

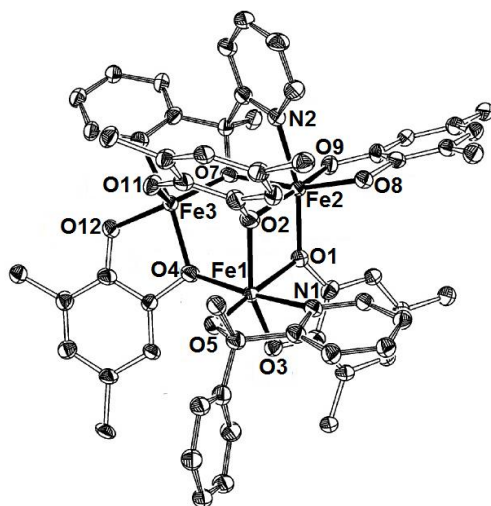


Figura 2.10. Complejo de Fe(III) del ligante aniónico del di-(2-piridil)dihidroximetano.

La síntesis de los complejos de Pt(IV)^{19} , Au(III)^{20} y Pd(II)^{20} derivados del di-(2-piridil)dihidroximetano ha sido descrita y su análisis por difracción de rayos X de monocristal indica que el ligante presenta un comportamiento tridentado frente a Pt(IV) , enlazándose al centro metálico mediante los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y uno de los átomos de oxígeno del *gem*-diol desprotonado (modo **IV**), mientras que con Au(III) y Pd(II) el di-(2-piridil)dihidroximetano actúa como ligante bidentado coordinándose al metal mediante los átomos de nitrógeno piridínico, presentando una interacción débil entre uno de los grupos hidroxilo del *gem*-diol y el centro metálico (modo **II**), en donde la distancia Pd-O que es de 2.824 Å, es mayor a la suma de radios covalentes Pd-O ($\Sigma r_{\text{cov.}} = 2.0 \text{ Å}$) pero menor a la suma de los radios de van der Waals ($\Sigma r_{\text{vdW.}} = 3.5 \text{ Å}$), figura 2.11.

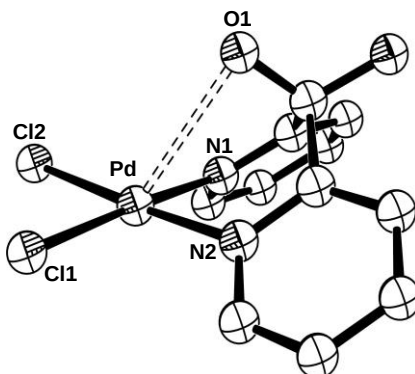


Figura 2.11. Complejo de Pd(II) del di-(2-piridil)dihidroximetano.

2.3 Complejos metálicos del di-(2-piridil)hidroximetoximetano

Las estructuras de rayos X de monocristal de complejos de Zn(II)^6 , Sb(III)^9 , $\text{Pd(II)}^{14,22}$, Fe(III)^{16} y $\text{Cu(II)}^{24,25}$ del di-(2-piridil)hidroximetoximetano han sido determinadas, en donde en la mayoría de ellas, el ligante presenta un comportamiento tridentado uniéndose al centro metálico mediante los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo o metoxilo.

En la literatura se han descrito complejos multinucleares con Zn(II)^6 , Fe(III)^{16} y Cu(II)^{24} en los que el di-(2-piridil)hidroximetoximetano se une a dos o más centros metálicos mediante los dos átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y el grupo hidroxilo desprotonado (modos **IX** y **XIII**). El derivado de Zn(II) del di-(2-piridil)hidroximetoximetano es un complejo

dinuclear en donde la coordinación del ligante se da a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo desprotonado (modo **XIII**); mientras que con Cu(II)²⁵ se reportan complejos mononucleares con un modo similar de coordinación.

Algunos derivados de Sb(III)⁹ y Pd(II)^{14,22} de di-(2-piridil)hidroximetoximetano han sido sintetizados. En el derivado de Sb(III) el ligante aniónico se enlaza de forma bidentada al átomo de antimonio a través de uno de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y el oxígeno del hidroxilo desprotonado (modo **IX**).

En el complejo de Pd(II) el ligante neutro se coordina al átomo metálico mediante los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos y presenta una interacción débil Pd...O de 2.945 Å con el átomo de oxígeno del grupo metoxilo, (modo **X**), *figura 2.12*.

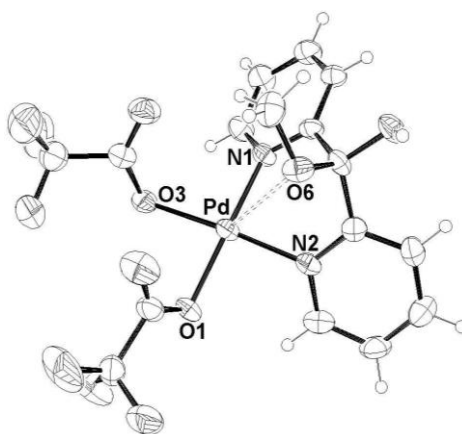


Figura 2.12. Complejo de Pd(II) del di-(2-piridil)hidroximetoximetano.

Con base en los antecedentes descritos y debido a que diversos productos de adición nucleofílica al átomo de carbono carbonílico de los complejos metálicos derivados de **1** han sido identificados en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal, en el presente trabajo se propone realizar el estudio en solución de los compuestos *gem*-diol y hemicetálicos de Pd(II) derivados de **1**, utilizando la resonancia magnética nuclear.

3. OBJETIVOS

Con base a los antecedentes presentados, el objetivo general del presente trabajo es:

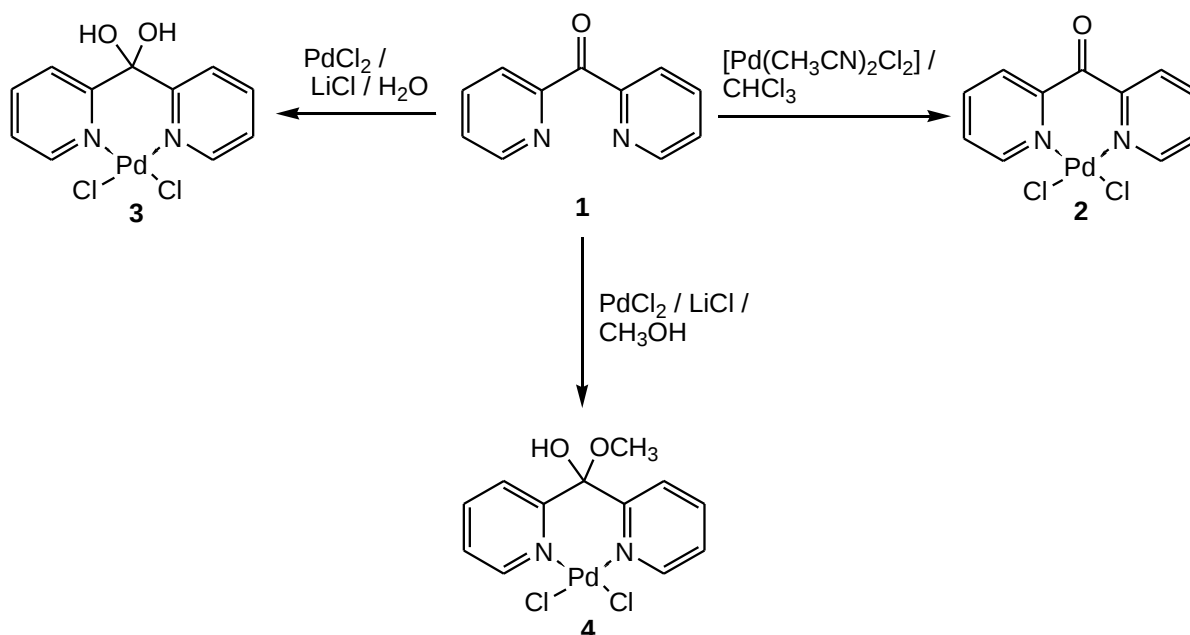
- ♦ Estudiar en solución los productos de la reacción de adición nucleofílica de agua y metanol al átomo de carbono carbonílico de la di-(2-piridil)cetona en presencia de Pd(II).

De lo anterior, se deriva el siguiente objetivo particular:

- Sintetizar los complejos de Pd(II) a partir de la reacción de complejación de la di-(2-piridil)cetona con PdCl₂ utilizando disolventes próticos como agua y metanol, para estudiar y determinar en solución por RMN, la estructura de las especies obtenidas.

4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS 2–4.

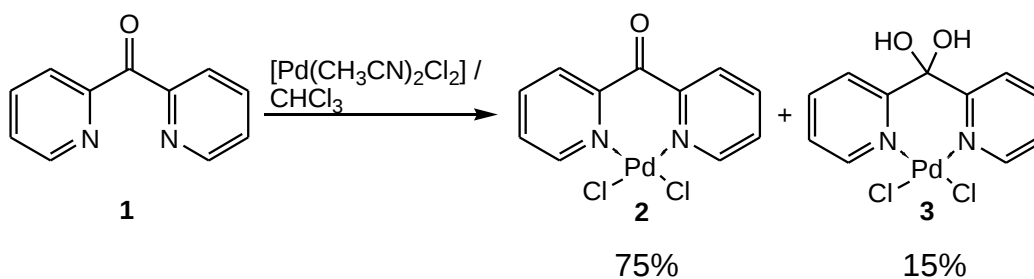
La preparación de los complejos **2–4** fue propuesta de acuerdo al método descrito en la literatura²⁰, como se muestra en el esquema 4.1.



Esquema 4.1. Metodología propuesta para la obtención de los complejos **2–4**.

4.1. Síntesis y caracterización por RMN e IR del complejo $[\text{Pd}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}\}\text{Cl}_2]$ (**2**)

La reacción equimolar de **1** con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ en cloroformo seco, con agitación constante y reflujo durante 24 h, dio un sólido amarillo que al ser analizado por RMN fue identificado como una mezcla de los compuestos **2**, **3** y materia prima, esquema 4.2.



Esquema 4.2. Reacción de **1** con $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$.

4.1.1 Caracterización en solución por RMN del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2CO\}Cl_2]$ (**2**).

El análisis de los espectros de RMN de 1H y ^{13}C (figuras 4.1 y 4.2) obtenidos en solución de $DMSO-d_6$ de la reacción descrita en el esquema 4.2, indicó la obtención de una mezcla de tres compuestos de los cuales los productos minoritarios correspondieron al ligante **1** libre (10%) y al complejo **3** (15%). El producto mayoritario fue identificado como **2** (75%). Los porcentajes fueron calculados a partir de la relación de integrales medidas en el espectro de 1H .

La asignación de las señales del complejo **2** se realizó por comparación con complejos de Pd(II) análogos¹³, identificándose cuatro señales en la región de protones aromáticos, por lo que se propone que los anillos piridínicos son magnéticamente equivalentes y que la coordinación con el centro metálico de Pd(II) se llevó a cabo a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos. Para **2** se asignó una señal doble en 9.08 ppm para los protones H6 y H12, una señal triple en 8.36 ppm asignada a H4 y H10, una señal doble con un desplazamiento de 8.17 ppm correspondiente a H3 y H9 y una señal doble de dobles en 7.91 ppm asignada a H5 y H11. Del espectro de ^{13}C de la solución del crudo de reacción se asignaron cinco señales para el compuesto **2**; en 154.3 ppm para C2 y C8, 148.8 ppm para C6 y C12, 142.2 ppm asignable a C4 y C10, 129.6 ppm para C5 y C11 y en 127.6 ppm para C3 y C9. La señal correspondiente al carbono del grupo carbonilo no fue observada en este espectro.

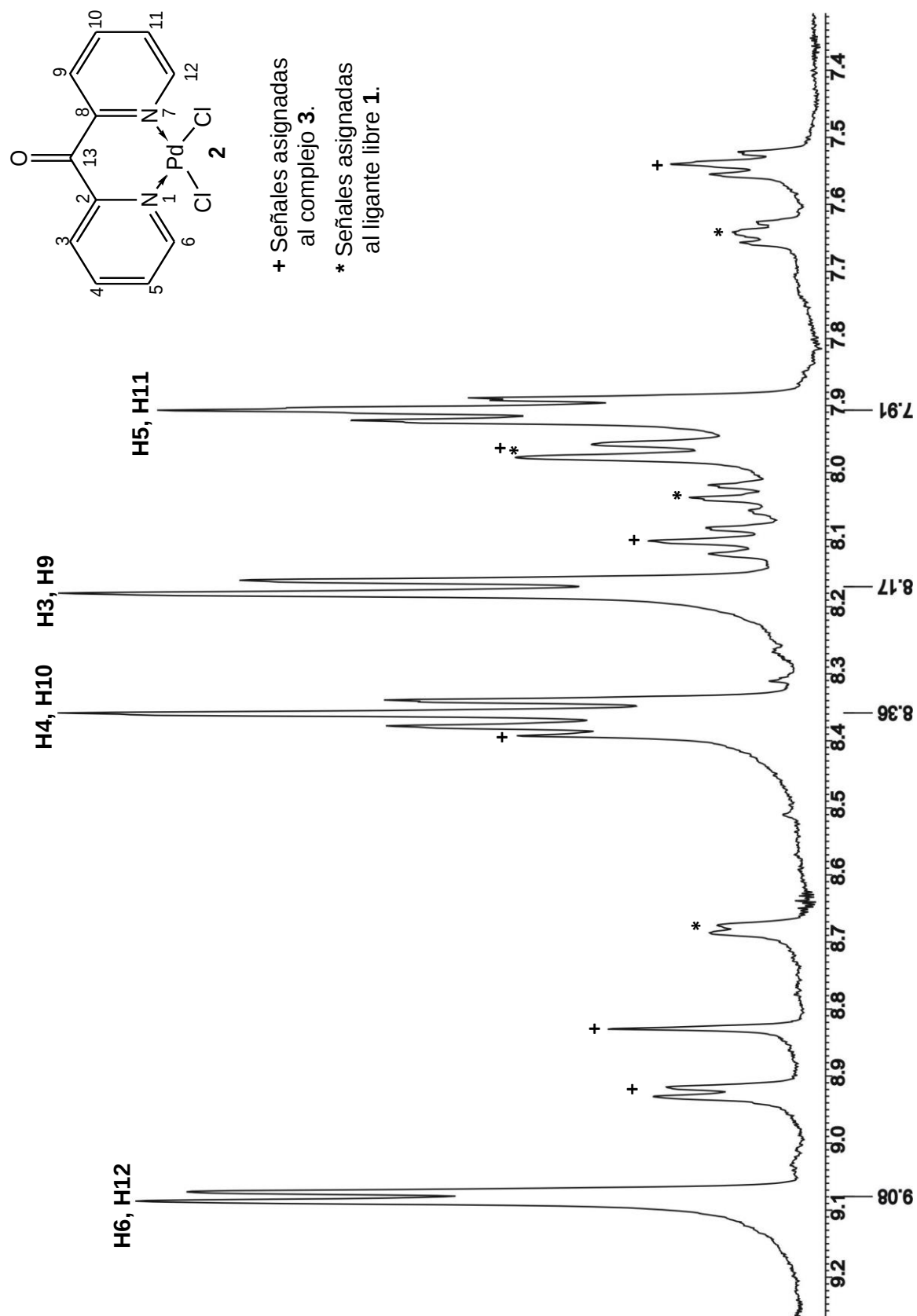


Figura 4.1. Espectro de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$ de la mezcla de reacción del esquema 4.2. El compuesto **2** en el espectro de ^1H se observa como el producto mayoritario.

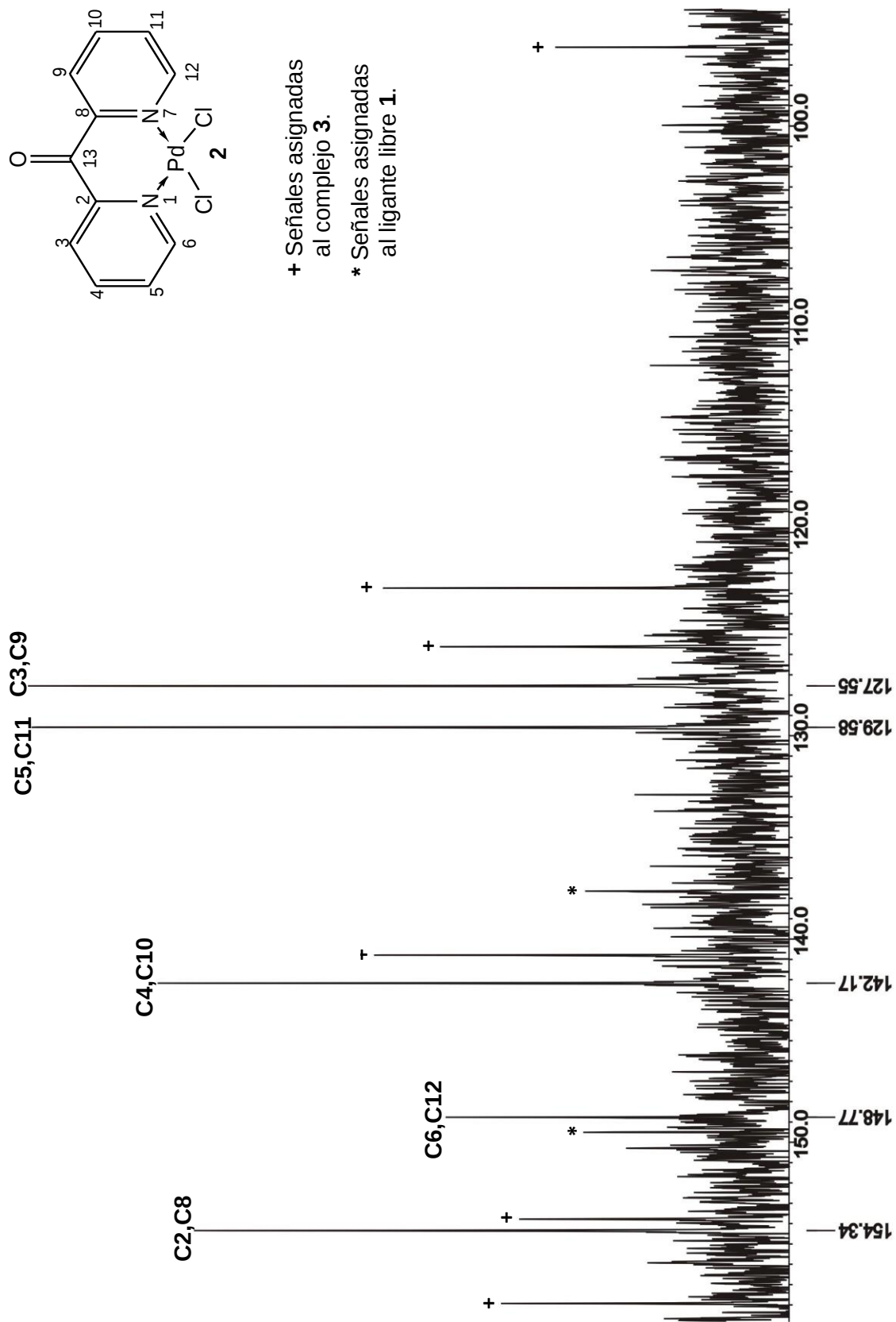


Figura 4.2. Espectro de ¹³C en DMSO-*d*₆ de la mezcla de reacción del esquema 4.2. En este espectro se observa a **2** como producto mayoritario.

4.1.2. Caracterización en estado sólido por infrarrojo de la mezcla de los complejos $[Pd\{(C_5H_4N)_2CO\}Cl_2]$ (**2**), $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)_2\}Cl_2]$ (**3**) y **1**.

El espectro de infrarrojo del sólido amarillo identificado como una mezcla de los complejos **2**, **3** y **1** (figura 4.3) muestra las bandas correspondientes a la ν C-H de los anillos piridínicos en 3068 cm^{-1} , una banda intensa en 1682 cm^{-1} asignada a la ν C=O del grupo carbonilo y una banda de intensidad media en 1591 cm^{-1} , correspondiente a la ν C=C de los anillos piridínicos.

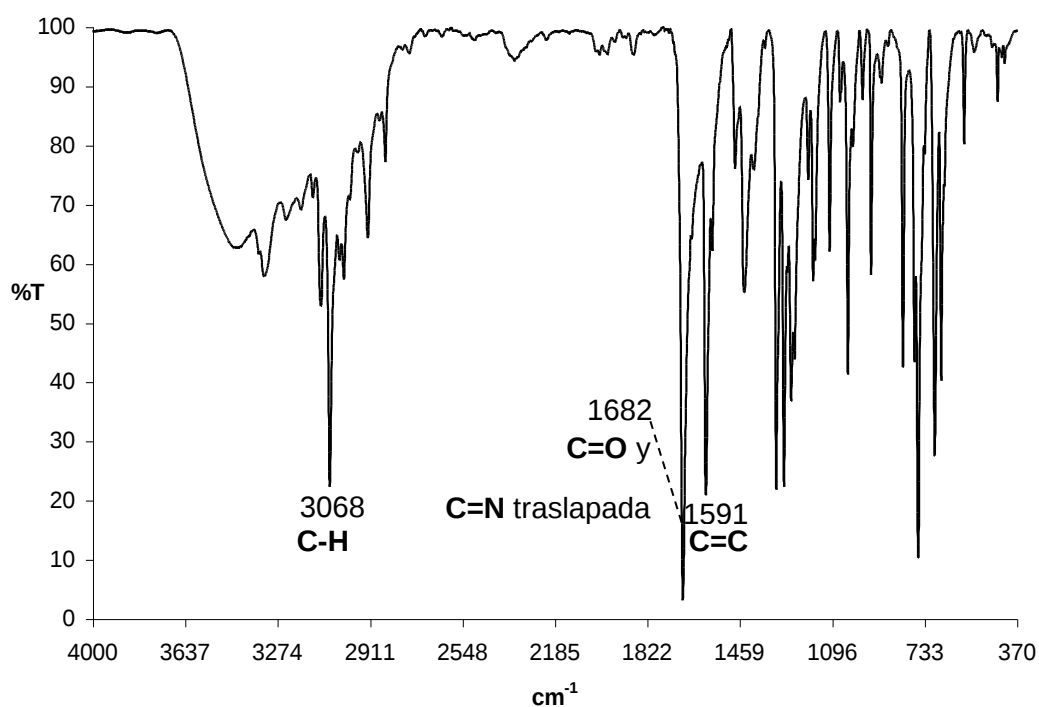


Figura 4.3. Espectro de infrarrojo (KBr) de la mezcla de reacción del esquema 4.2 que contiene a los complejos **2**, **3** y **1**.

Por otra parte, el espectro de infrarrojo de **1** mostró a la ν C-H en 3050 cm^{-1} , mientras que la ν del grupo C=O se observó en 1683 como una banda intensa, la ν de C=C se observó en 1582 cm^{-1} como una banda de intensidad media, *figura 4.4*. De la comparación de los espectros de IR de las figuras 4.3 y 4.4, se deduce que la ν del grupo C=O en el complejo **2** no presenta una modificación significativa con respecto al ligante libre **1**.

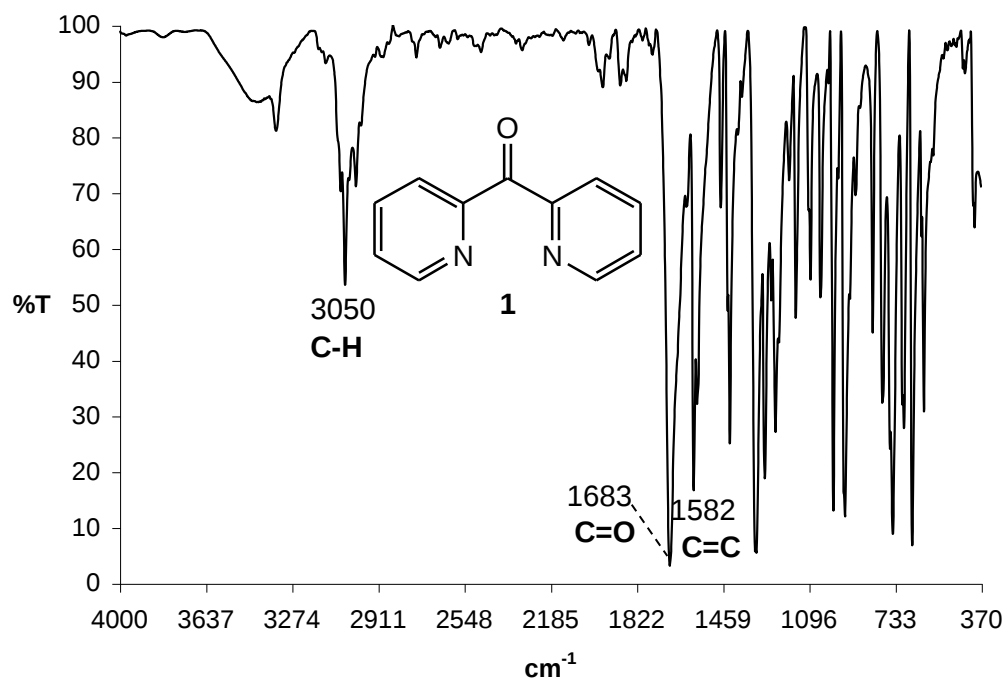
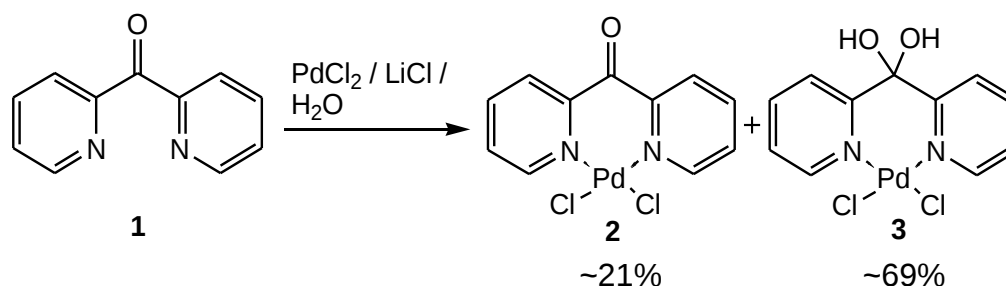


Figura 4.4 Espectro de infrarrojo (en película) de **1**.

4.2. Síntesis y caracterización por RMN e IR del complejo $[\text{Pd}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{C}(\text{OH})_2\}\text{Cl}_2]$ (**3**).

La reacción equimolar de **1** con PdCl_2 en presencia de un exceso de LiCl en solución de agua destilada y agitación durante diez minutos, dio un sólido amarillo que al ser analizado por RMN fue identificado como un mezcla de los complejos **2** y **3**, esquema 4.3.



Esquema 4.3. Reacción de **1** con PdCl_2 en presencia de LiCl y H_2O

4.2.1. Caracterización en solución por RMN del complejo $[\text{Pd}\{(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{C(OH)}_2\}\text{Cl}_2]$ (**3**).

El análisis del sólido amarillo obtenido de la reacción de **1** con PdCl_2 en presencia de LiCl y agua, caracterizado en solución de $\text{DMSO-}d_6$ por RMN indicó la presencia del ligante libre **1** (~3%), de los complejos **2** (~21%) y **3** (~69%); así como de un compuesto no identificado (~7%). Los porcentajes se obtuvieron de la medición de integrales en el espectro de ^1H .

Para el complejo **3** en RMN de ^1H , se identificaron seis señales en la región de protones aromáticos entre 8.92 ppm y 7.54 ppm, que se asignaron por comparación con complejos análogos¹³. Una señal doble de dobles en 8.92 ppm se asignó a H6 y H12, dos señales simples en 8.83 ppm y 8.39 ppm se asignaron a los grupos OH, una señal triple de dobles en 8.10 ppm se asignó a H4 y H10, una señal doble en 7.96 ppm fue asignada a H3 y H9 y una señal doble de dobles en 7.54 ppm se asignó a H5 y H11. Las dos señales simples observadas en 8.83 ppm y 8.39 ppm indican que los grupos OH no son magnéticamente equivalentes. Lo anterior podría atribuirse a que en solución el anillo quelato de seis miembros formado por los átomos N1, C2, C13, C8, N7 y Pd, podría presentar una conformación restringida de tipo bote originando desplazamientos químicos diferentes para los grupos OH en las posiciones tipo mástil y bauprés, *figura 4.5*

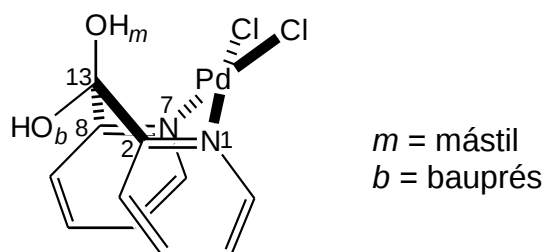


Figura 4.5. Estructura en solución propuesta para el complejo **3**.

El comportamiento espectroscópico anterior ha sido descrito en el anillo quelato de seis miembros en el complejo $[\text{Pd}\{(\text{H}_2\text{C}(5\text{-Me-Py})_2)\text{Me}_2\}]^{26}$, en donde se ha reportado la observación por ^1H a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y en solución de CDCl_3 , de dos señales con desplazamientos químicos diferentes para los átomos de hidrógeno del grupo CH_2 (4.61 y 4.03 ppm para los átomos de hidrógeno en posición tipo mástil y tipo bauprés, respectivamente), *figura 4.6*. Basándose en los datos anteriores, se realizó la asignación del grupo OH en posición mástil del complejo **3** en 8.83 ppm; mientras que la señal en 8.39 ppm se asignó al grupo OH en posición bauprés, *figura 4.7*.

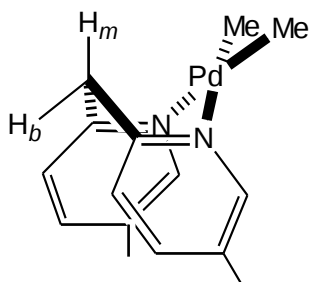


Figura 4.6. Estructura molecular del complejo $[\text{Pd}\{(\text{H}_2\text{C}(5\text{-Me-Py})_2)\text{Me}_2\}]$

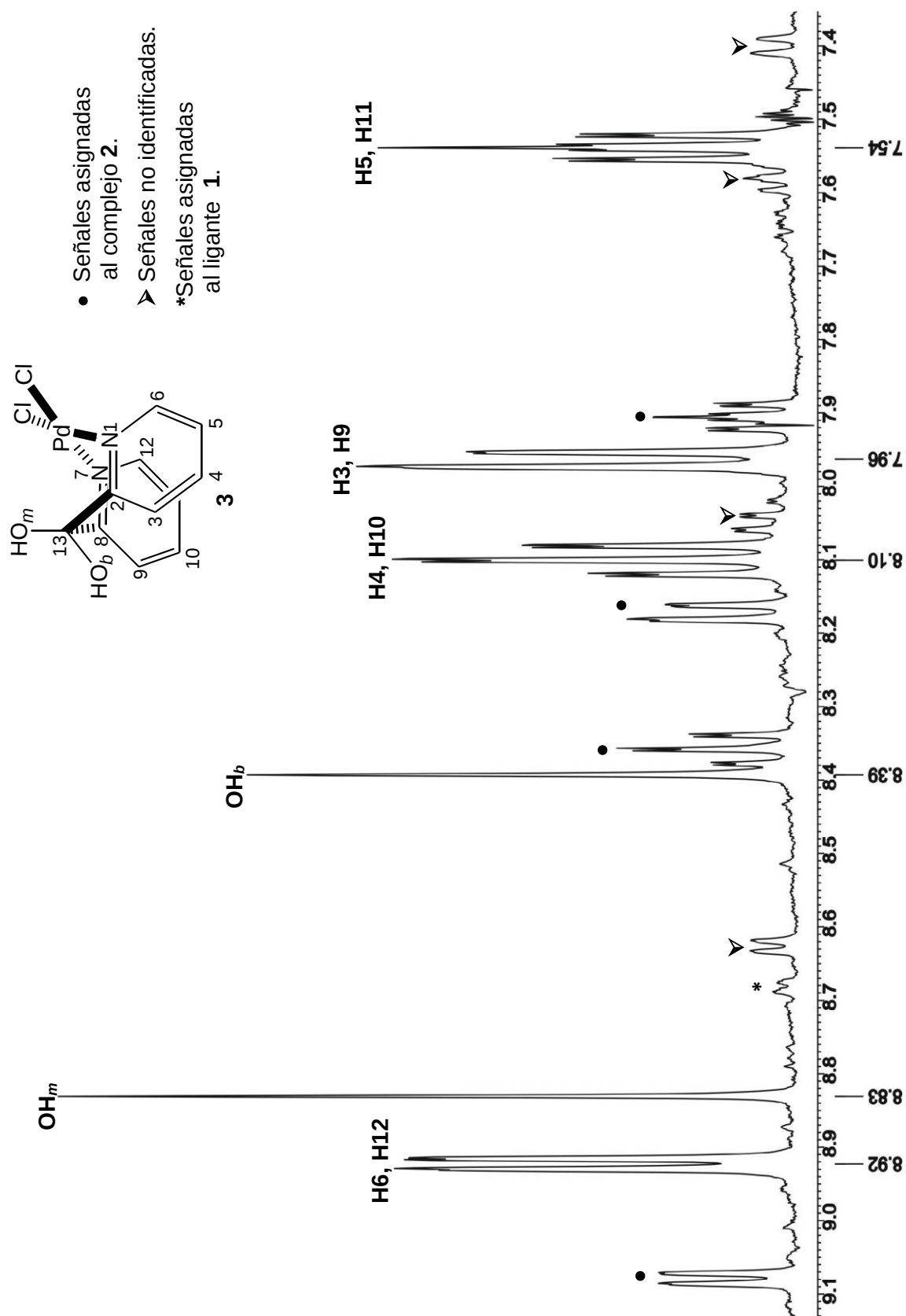
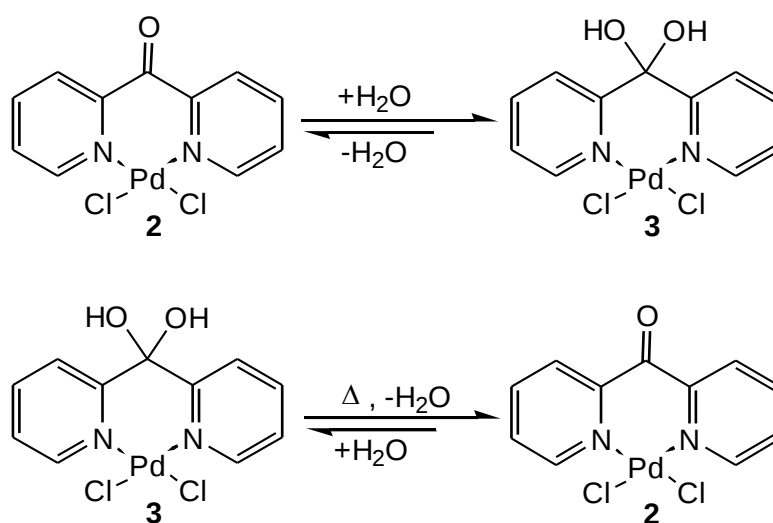


Figura 4.7. Señales asignadas para el compuesto **3** en el espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO}-d_6$, de la mezcla de reacción del esquema 4.3.

Por otra parte, la observación en ^1H de los complejos **2** y **3** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ podría ser explicada a través de un sistema en equilibrio entre estos dos complejos, el cual ha sido descrito anteriormente por estudios realizados en ultravioleta visible (UV), en donde se ha determinado que la adición de agua al complejo **2** produce **3**, mientras que a altas temperaturas se favorece la formación de **2** por deshidratación de **3**²⁰, esquema 4.4.



Esquema 4.4. Equilibrio en solución entre los complejos **2** y **3**.

Para determinar si los complejos **2** y **3** son especies en equilibrio, se realizó un experimento de temperatura variable en ^1H en un intervalo de temperaturas de 23 °C a 100 °C, en $\text{DMSO-}d_6$. En el espectro de ^1H a temperatura ambiente (23°C) se observó la existencia del complejo **3** como producto mayoritario, mientras que **2** fue observado como el producto minoritario. Al aumentar la temperatura fue observándose que las señales de protón asignadas al compuesto **3** empezaron a disminuir en intensidad, hasta que a 100 °C, el compuesto **2** fue observado como el producto mayoritario. Sin embargo, es necesario mencionar que en este experimento al ir bajando la temperatura y alcanzar la temperatura ambiente, se observaron de nuevo las señales de ambos complejos, *figura 4.8*. Con estos resultados se propone que los complejo **2** y **3** son sistemas en equilibrio dependientes de la temperatura, en donde el proceso de deshidratación de **3** ocurre a temperaturas mayores a 70°C.

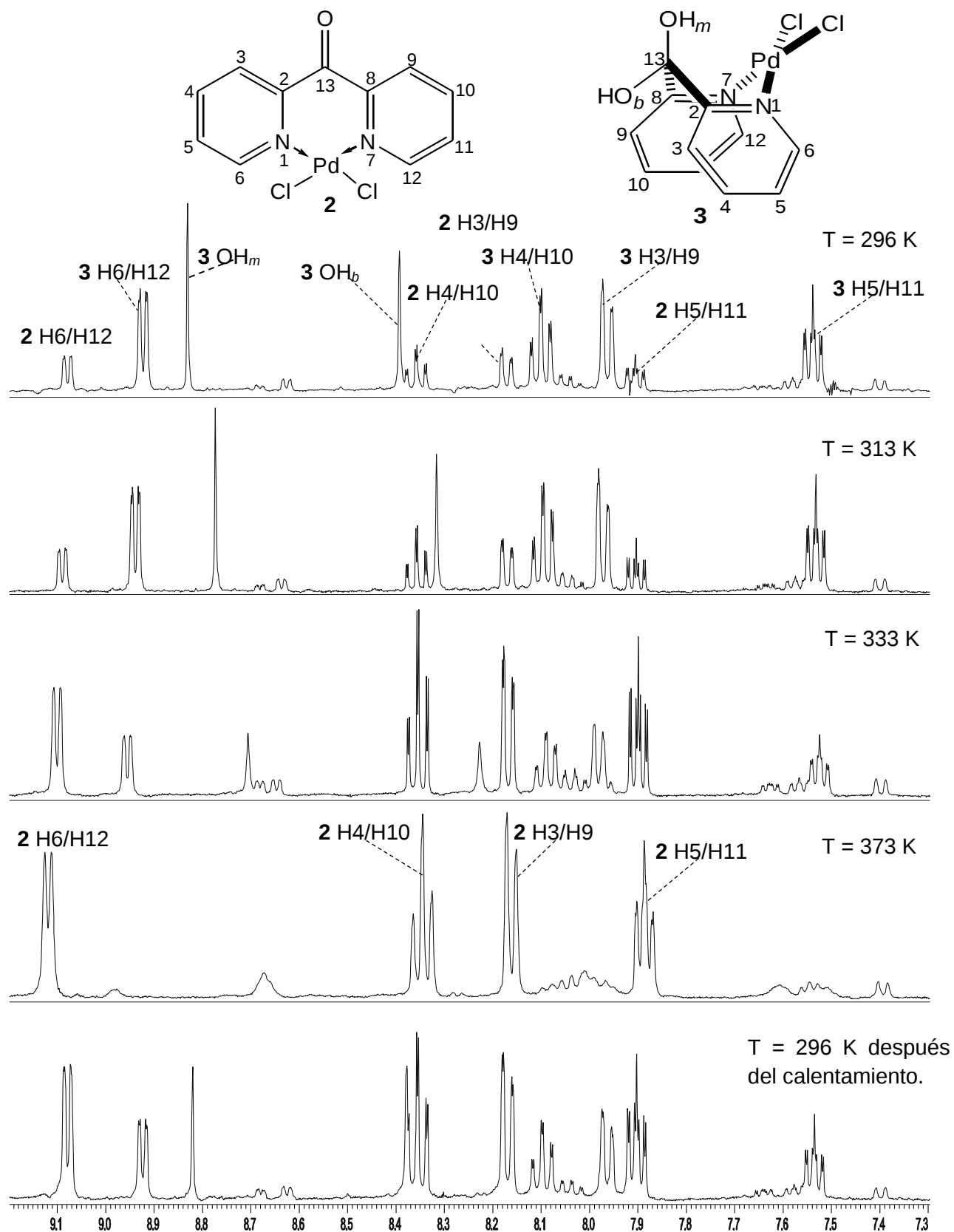


Figura 4.8. Espectros de ^1H de la mezcla de los productos **2**, **3** y **1** en $\text{DMSO}-d_6$ a diferentes temperaturas.

Con la finalidad de determinar la existencia o no de interacciones por enlaces por puente de hidrógeno en solución que pudieran participar en el predominio de una estructura anclada del complejo **3**, se midieron las variaciones de desplazamiento químico con respecto a la temperatura ($\Delta\delta/\Delta T$) de las señales de los grupos hidroxilo en solución de DMSO-*d*₆. Los valores obtenidos fueron de -3.4×10^{-3} ppm/K para el OH_m ($\delta = 8.83$ ppm), mientras que el OH_b ($\delta = 8.39$ ppm) mostró un valor de -4.4×10^{-3} ppm/K. Considerando que valores mayores a -4×10^{-3} ppm/K han sido atribuidos a interacciones por enlaces por puente de hidrógeno de tipo intermolecular²⁷, se propone que el grupo OH_b en solución de DMSO-*d*₆ puede presentar enlaces de hidrógeno intermoleculares al interaccionar con el par de electrones libres del átomo de oxígeno del disolvente formando interacciones del tipo OH_b...OS(CH₃)₂. Esta interacción podría ser uno de los factores que en solución, influyeran en el predominio de una estructura de tipo bote en el complejo **3**.

Sin embargo, el valor de $\Delta\delta/\Delta T$ de -3.4×10^{-3} ppm/K medido a partir de la señal del OH_m y comparado con los valores reportados para interacciones por enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares ($\Delta\delta/\Delta T < -3.0 \times 10^{-3}$ ppm/K²⁷); es difícil de interpretar debido a que es de mayor magnitud. Aún así, suponiendo que este valor pudiera ser atribuido a una interacción intramolecular muy débil, de existir ésta, daría lugar a la formación de un *pseudo*-ciclo de cuatro miembros por la interacción del par de electrones libres de un átomo de oxígeno del grupo OH_b con el átomo de hidrógeno del grupo OH_m, en donde la gran tensión anular de este *pseudo*-ciclo podría ser utilizada para explicar la debilidad de esta interacción, figura 4.9.

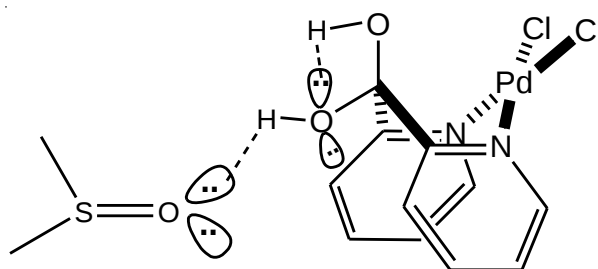


Figura 4.9. Interacciones por enlaces por puentes de hidrógeno propuesta en solución para el complejo **3**.

Con un experimento de deuteración en donde a la disolución de la mezcla de los complejos **2**, **3** con el ligante libre **1** en DMSO-*d*₆ se le añadieron tres gotas de agua deuterada, se evaluó la capacidad de intercambio de los protones de los grupos OH con respecto a deuterio, observándose después de la adición de agua deuterada, la desaparición completa de la señal del grupo OH_m (δ = 8.83 ppm) y la disminución en intensidad de la señal del OH_b (δ = 8.39 ppm). Estos datos apoyan la propuesta de que el OH_m, debido a que forma un puente de hidrógeno intramolecular débil, intercambia su protón por deuterio más rápido que el OH_b.

Una segunda propuesta para explicar la diferencia en la velocidad de intercambio con deuterio y relacionada además, con la observación de una conformación predominante de tipo bote en **3**, podría ser la existencia de una interacción débil del tipo *m*H-O...Pd²⁸ que además ha sido establecida en estado sólido para **3** por difracción de rayos X de monocristal²⁰, misma que aumentaría la acidez del hidrógeno del grupo OH_m aumentando su velocidad de intercambio con deuterio.

Con respecto al espectro de ¹³C de la mezcla de productos **2** y **3**, se asignaron cinco señales para el compuesto **3**; en 157.9 ppm para C2 y C8, en 153.8 ppm a C6 y C12, en 140.8 ppm a C4 y C10, en 125.6 ppm para C5 y C11, en 122.7 ppm para C3 y C9 y en 96.1 ppm para C13, *figura 4.10*. La asignación de cuatro señales en ¹H y cinco señales en ¹³C sugiere que los anillos piridínicos son magnéticamente equivalentes implicando que la coordinación con Pd(II) se da a través de los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos. La asignación en RMN de ¹H y ¹³C para el compuesto **3** se realizó por comparación con compuestos análogos¹³.



4.2.2. Caracterización en estado sólido por infrarrojo del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)_2\}Cl_2]$ (**3**).

El espectro de infrarrojo del producto de la mezcla de reacción de **1** con $PdCl_2$ en presencia de $LiCl$ en agua destilada, mostró bandas características del complejo **3** en 3354 cm^{-1} y 3262 cm^{-1} asignables a la ν O-H; así mismo en 1682 cm^{-1} se observó una banda de intensidad media que fue asignada a la vibración $C=O$ del complejo **2**, en tanto que la ν $C=C$ se observó en 1602 cm^{-1} , en 1034 cm^{-1} fue observada la ν C-O.

La espectroscopía de infrarrojo de los cristales identificados por difracción de rayos X de monocristal como el complejo **3**, muestra dos bandas intensas en 3354 cm^{-1} y 3262 cm^{-1} para el grupo OH libre y el grupo OH que se propone que presenta una interacción del tipo $H-O\cdots Pd$ respectivamente; estas bandas se asignaron por comparación con reportes previos encontrados en complejos de $Cu(II)^{10}$, $Co(II)$ y $Ni(II)^{18}$ del ligante en su forma *gem*-diol. En 1641 cm^{-1} se observó la ν del grupo $C=N$ de los anillos piridínicos, en 1591 cm^{-1} se observó una banda de intensidad media que se asignó a la ν $C=C$ de los anillos piridínicos, mientras que la vibración de tensión C-O se observó en 1034 cm^{-1} , *figura 4.11*.

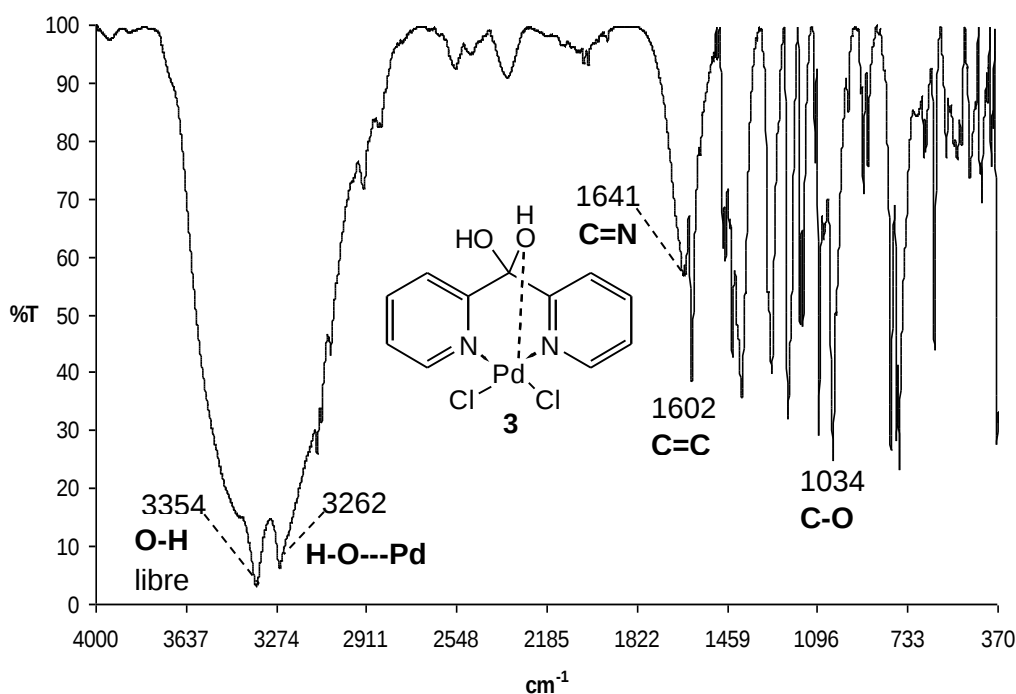
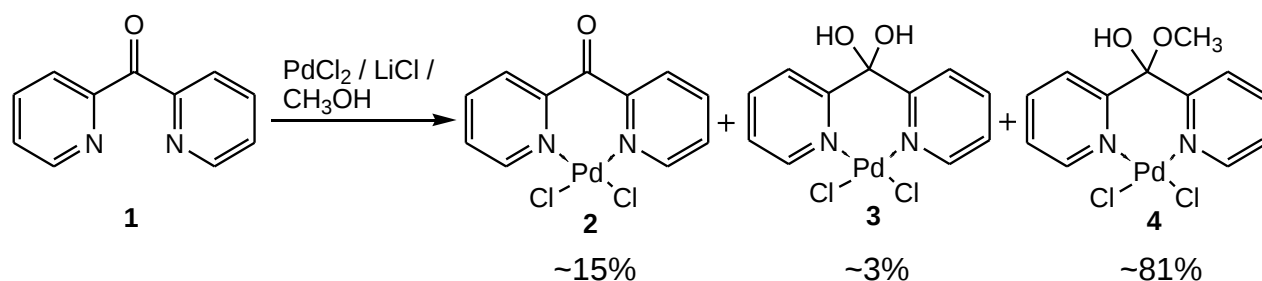


Figura 4.11. Espectro de infrarrojo (KBr) de los cristales del complejo $[Pd(C_5H_4N)_2C(OH)_2]$ (**3**).

4.3. Síntesis y caracterización por RMN e IR del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)(OCH_3)\}Cl_2]$ (**4**).

La reacción equimolar de **1** con $PdCl_2$ en presencia de un ligero exceso de $LiCl$ en solución en metanol seco y agitación constante durante 24 horas, dio como producto un sólido amarillo cuyo análisis por RMN en solución en $DMSO-d_6$ indicó la obtención de los complejos **2**, **3** y **4**, esquema 4.5.



Esquema 4.5. Reacción de **1** con $PdCl_2$ en presencia de $LiCl$ y CH_3OH .

4.3.1. Caracterización en solución por RMN del complejo $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OH)(OCH_3)\}Cl_2]$ (**4**).

El espectro de RMN de 1H de la mezcla de reacción del esquema 4.5 (figura 4.12), indicó la presencia de los complejos **2** (~15%) y **3** (~3%) como productos minoritarios y **4** (~81%) como mayoritario. Los porcentajes se obtuvieron de la medición de integrales en el espectro de 1H .

Para el compuesto **4**, en el espectro de 1H se identificaron cinco señales con desplazamientos químicos entre 8.93 ppm y 7.60 ppm; una señal doble en 8.93 ppm fue asignada a H6 y H12, una señal simple en 8.77 ppm para el grupo OH, una señal triple de dobles en 8.16 ppm para H4 y H10, una señal doble en 7.99 ppm se asignó a H3 y H9 y una señal doble de dobles en 7.60 ppm correspondió a los protones H5 y H11. No fue posible observar la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo CH_3 debido a que en el intervalo de desplazamiento en que se espera esta señal (3 ppm – 4 ppm) se observó una señal muy intensa de agua que contiene el $DMSO-d_6$ utilizado.

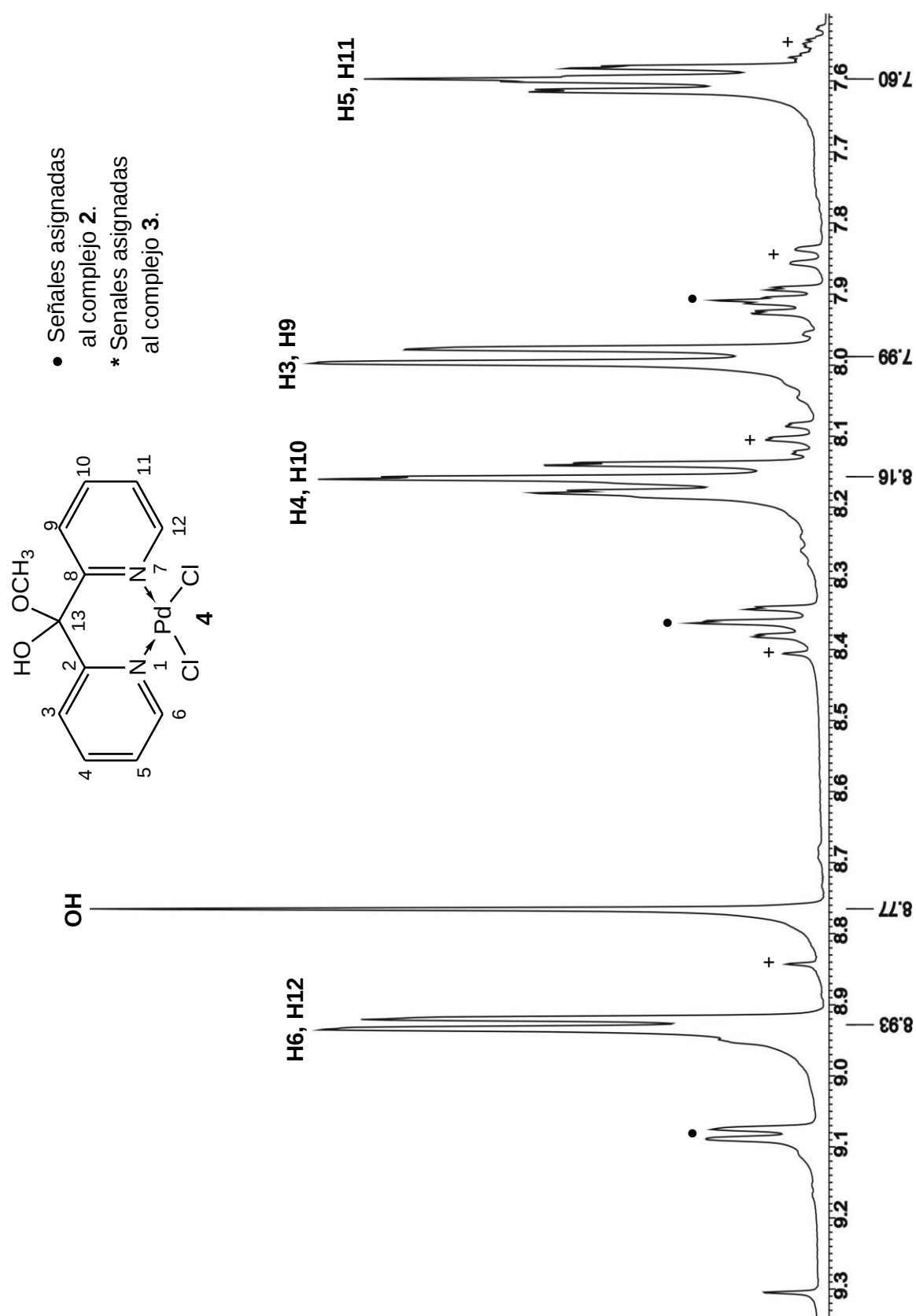


Figura 4.12. Espectro de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ de la mezcla de **2**, **3** y **4**. Las señales asignadas a **4** lo muestran como el producto mayoritario.

Es necesario mencionar que cuando el tiempo de la reacción del esquema 4.5 se varió a 30 minutos, la proporción de los productos **2**, **3** y **4**, fue de ~36%, ~5% y 58%, respectivamente. Los porcentajes fueron obtenidos de la medición de integrales en el espectro de ^1H .

Para el compuesto **4** se identificaron cinco señales en la región de aromáticos en el espectro de ^1H , cuyas diferencias en sus desplazamientos químicos no fueron significativas con relación a las identificadas para el mismo compuesto en la mezcla de productos obtenidos después de veinticuatro horas de agitación; una señal doble en 8.93 ppm asignada a H6 y H12, una señal simple en 8.75 ppm para el grupo OH, una señal triple de dobles en 8.16 ppm para H4 y H10, una señal doble en 7.99 ppm se asignó a H3 y H9 y una señal doble de dobles en 7.60 ppm correspondió a los protones H5 y H11. En el espectro de ^1H de ésta mezcla se observó la señal correspondiente a los hidrógenos del grupo CH_3 en 3.39 ppm, *figura 4.13*.

En el espectro de ^{13}C de la mezcla de productos obtenida después de treinta minutos de agitación, se asignaron siete señales para el complejo **4**; en 155.2 ppm para C2 y C8, en 154.2 ppm para C6 y C12, en 141.1 ppm asignada a C4 y C10, en 126.2 ppm a C5 y C11, en 123.9 ppm para C3 y C9, en 99.9 ppm para C13 y en 51.0 ppm para el carbono de OCH_3 , *figura 4.14*. La asignación en RMN de ^1H y ^{13}C para el compuesto **4** se realizó por comparación con compuestos análogos¹³.

Cuando la mezcla de los productos **2**, **3** y **4** permaneció en solución durante quince días, se observó, mediante RMN de ^{13}C que el compuesto **4** se transforma en **2** y **3**. En el espectro de esta mezcla de productos, se logró observar la señal correspondiente al carbono del grupo carbonilo (C13) para **2** en 185.7 ppm.

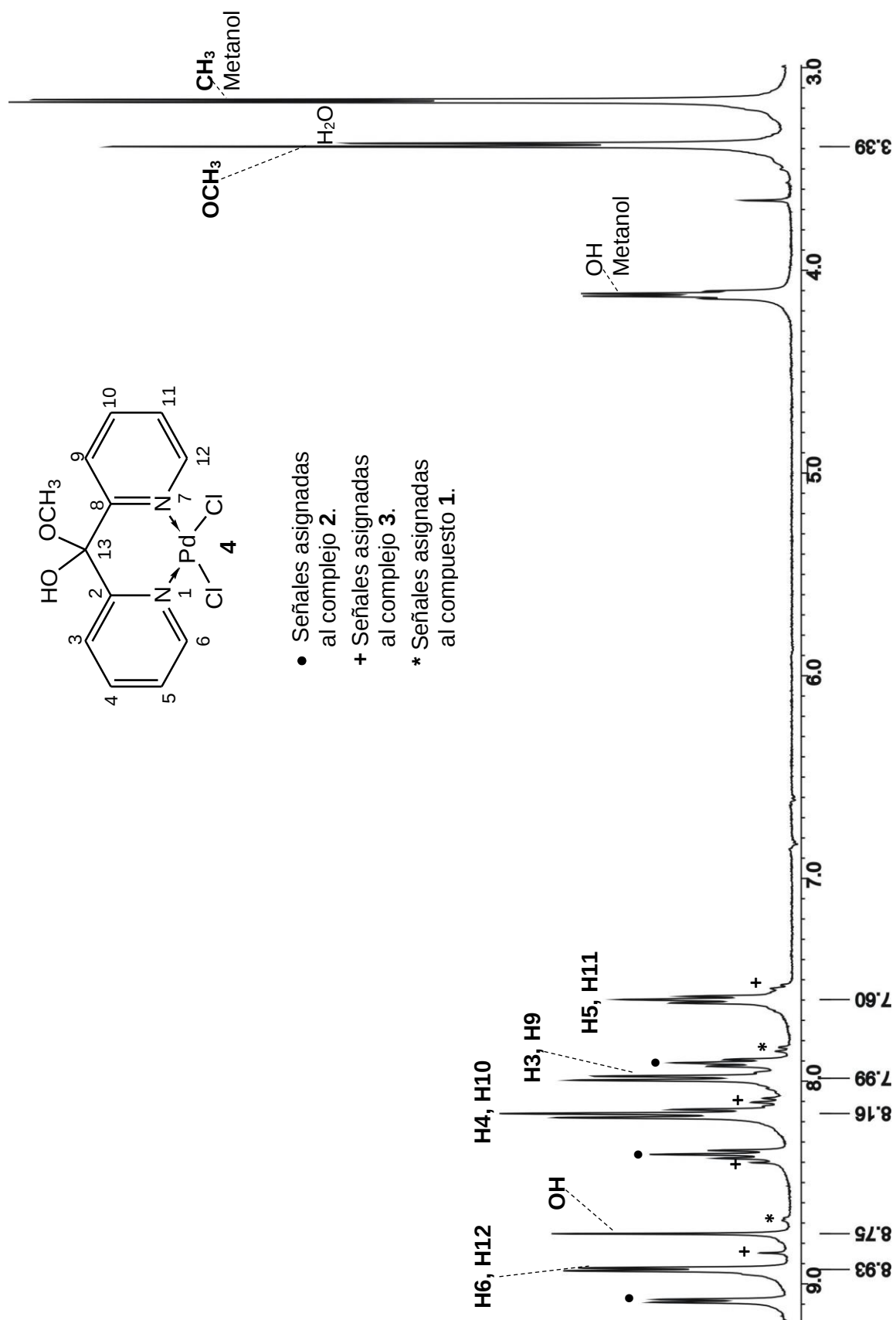


Figura 4.13. Espectro de ¹H en DMSO-d₆ de la mezcla de **2**, **3** y **4**. Las señales asignadas a **4** lo muestran como el producto mayoritario.

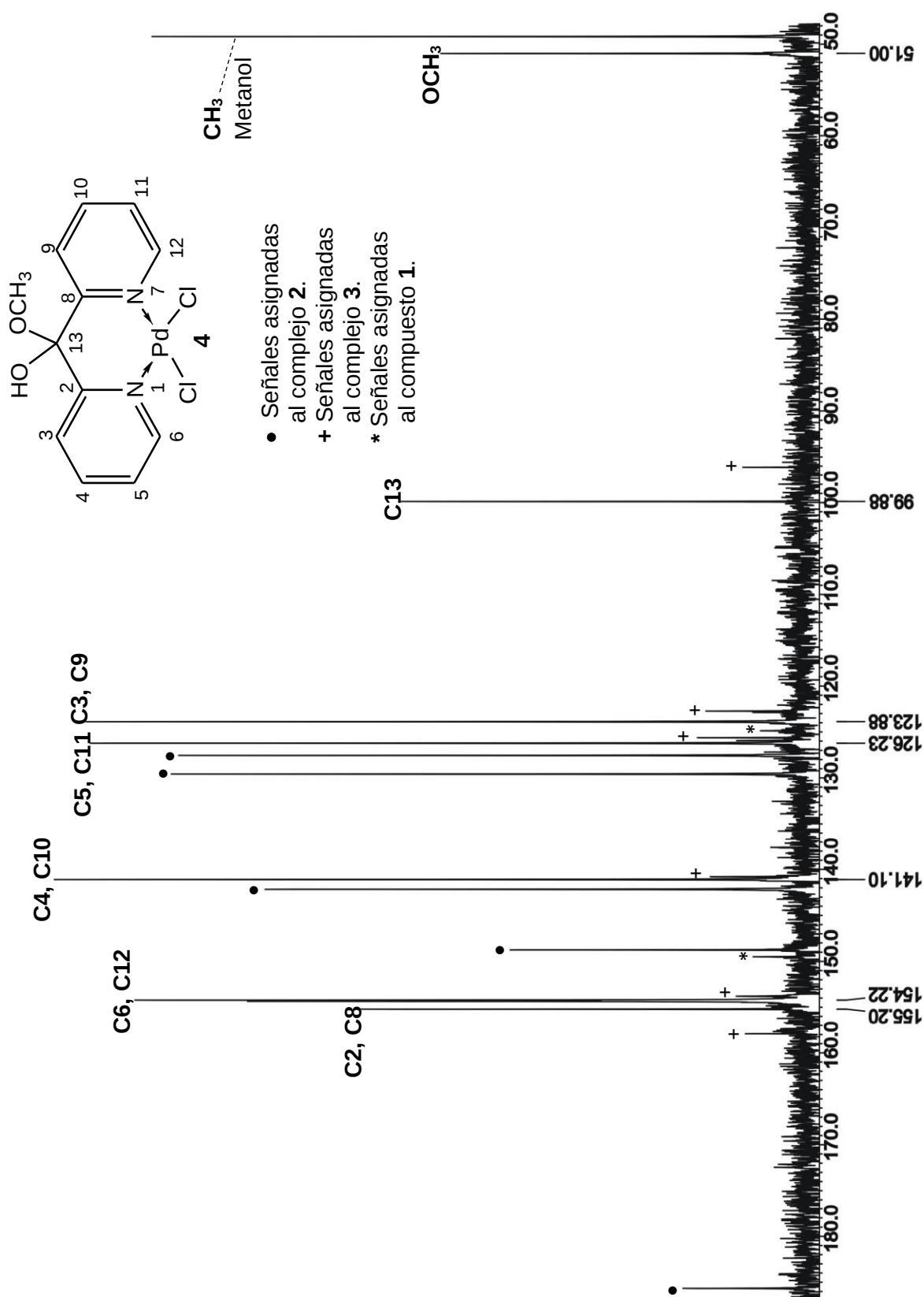


Figura 4.14. Espectro de ^{13}C en $\text{DMSO-}d_6$ de la mezcla de productos (**2**, **3** y **4**) agitando 30 minutos la mezcla de reacción. Las señales asignadas a **4** lo muestran como el producto mayoritario.

4.3.2. Caracterización en estado sólido por infrarrojo del complejo, $[Pd\{(C_5H_4N)_2C(OHOMe)\}Cl_2]$ (**4**).

En el espectro del producto de la reacción de **1** con $PdCl_2$ en presencia de un exceso de $LiCl$ en metanol seco y veinticuatro horas de agitación, se observaron las bandas características en 3276 cm^{-1} correspondiente a ν O-H, en 2927 cm^{-1} asignable a ν C-H, en 1601 cm^{-1} asignada a la ν C=C de los anillos piridínicos y en 1054 cm^{-1} asignada a ν C-O. En este espectro no se observó la banda correspondiente a la vibración de tensión C=O que se esperaba en 1682 cm^{-1} si los compuestos **1** o **2** estuvieran presentes en el crudo de reacción, figura 4.15.

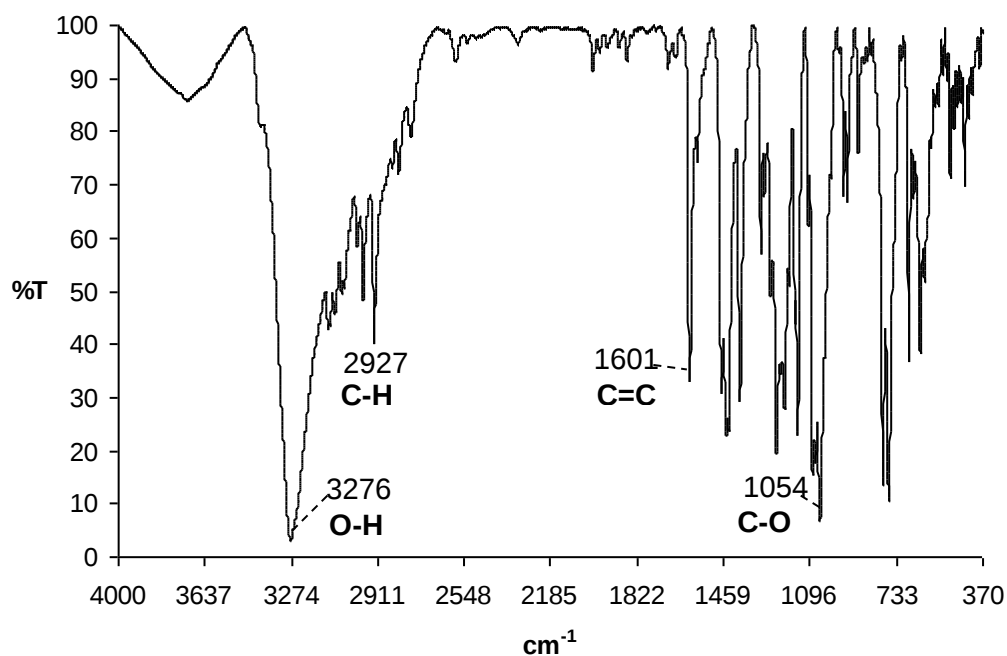


Figura 4.15. Bandas identificadas en el espectro de infrarrojo (KBr) para el compuesto **4**.

5. ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL DEL COMPLEJO 3·2DMSO

La estructura molecular del compuesto **3** fue previamente reportada por G. Annibale et. al.²⁰, como un compuesto neutro y libre de moléculas de disolvente. En este trabajo se reporta la estructura cristalina y molecular del compuesto **3** como un solvato de dimetilsulfóxido (DMSO), los datos cristalográficos se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos para el compuesto **3**·2DMSO.

Compuesto	3·2DMSO
Fórmula	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ PdS ₂
Mr [g/mol]	535.77
Tamaño del cristal [mm]	0.6 x 0.5 x 0.4
F(000)	540
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a [Å]	9.418(3)
b [Å]	9.857(3)
c [Å]	13.151(4)
α [°]	96.39(2)
β [°]	92.28(3)
γ [°]	92.28(3)
V [Å ³]	1078.0(6)
Z	2
ρ _{calc.}	1.651
μ [mm ⁻¹]	1.324
Rango de θ [°]	2.34 a 28.00
Reflexiones colectadas	6070
Reflexiones únicas	5141
Método de solución	Directos
R _{int.}	0.0401
R1; wR2 [I > 2 sigma (I)]	0.0367, 0.1021
R1; wR2 [todos los datos]	0.0385, 0.1034

En la celda unitaria del compuesto **3·2DMSO** (figura 5.1) se observaron tres diferentes interacciones intermoleculares, la primera del tipo H···Cl formada entre un átomo de cloro (Cl1) y el átomo de hidrógeno piridínico (H5) a 2.797 Å, la segunda del tipo H···O entre el átomo de hidrógeno del grupo OH en posición mástil y el oxígeno de una molécula de DMSO con una distancia de 1.861 Å y la tercera del mismo tipo que la segunda pero entre el átomo de hidrógeno del grupo OH en posición bauprés y una segunda molécula de DMSO. En los tres casos la distancia entre los átomos que interaccionan es mayor a la suma de sus radios covalentes pero menor a la suma de los radios de van der Waals, figura 5.2.

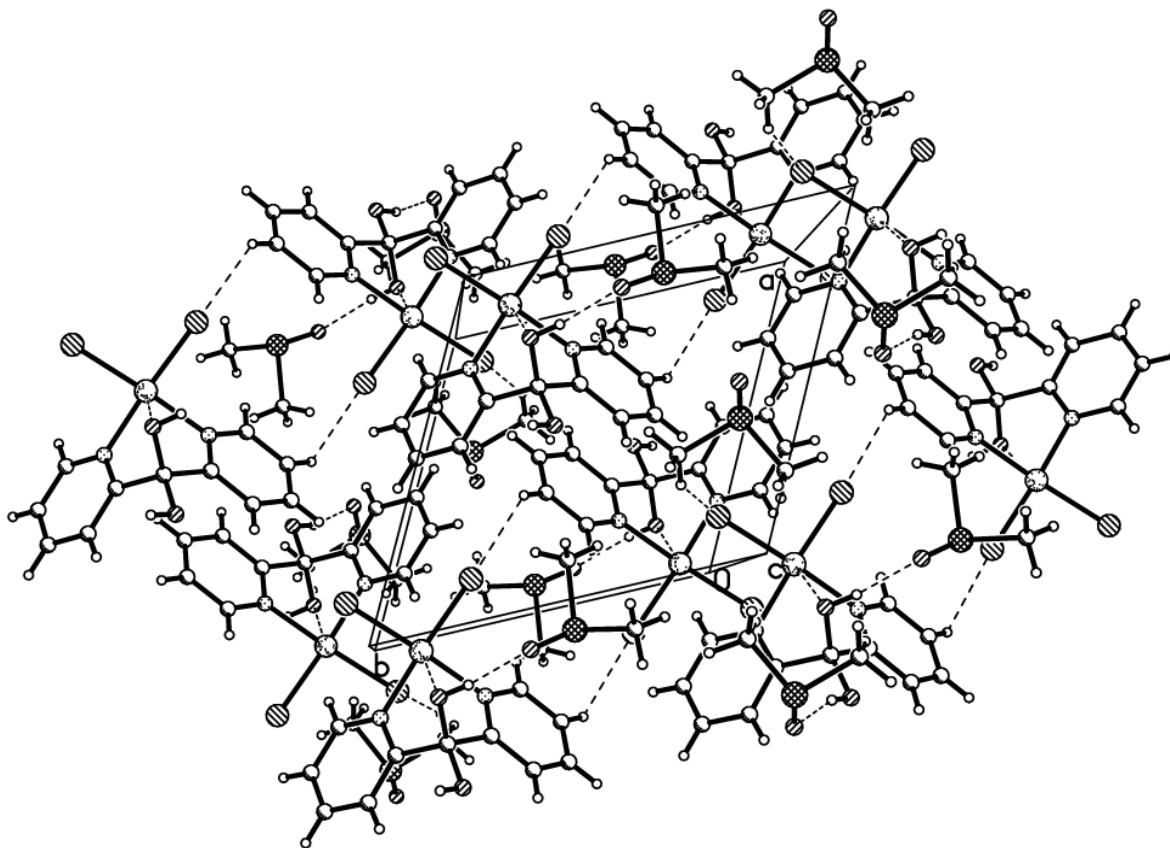


Figura 5.1. Celda unitaria del compuesto **3·2DMSO**.

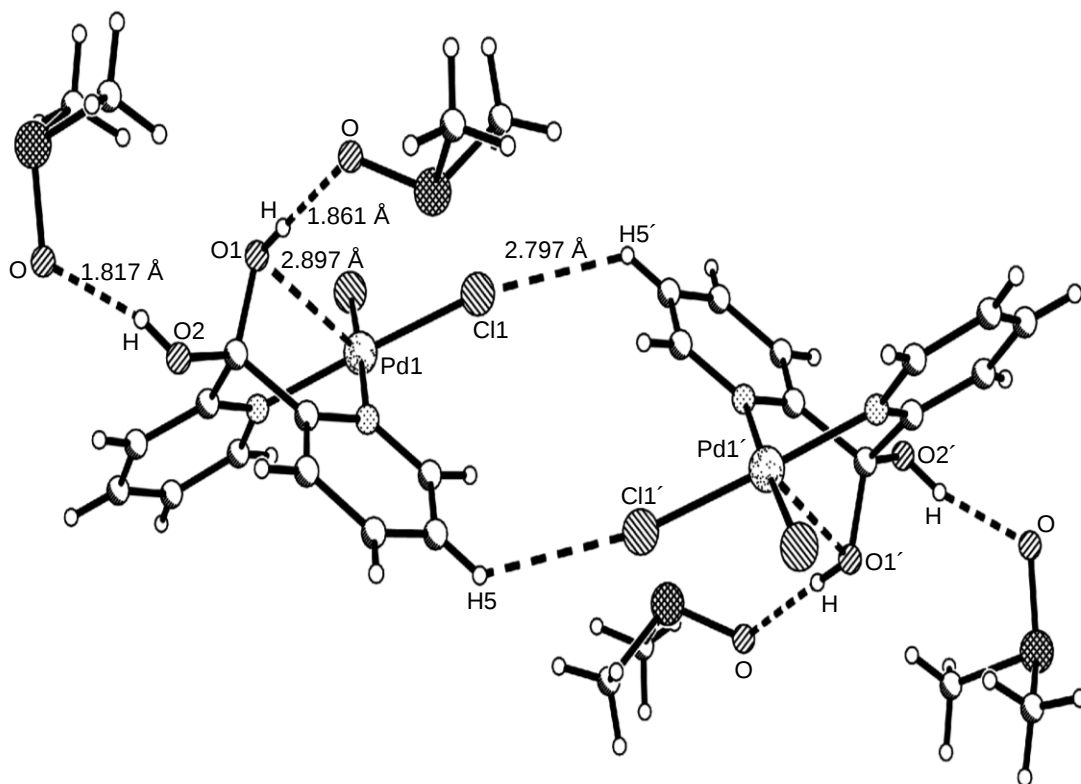


Figura 5.2. Interacciones intermoleculares presentes en **3·2DMSO**.

5.1. Estructura molecular del compuesto **3·2DMSO**

En la *figura 5.3* se muestra la estructura molecular del complejo **3·2DMSO**.

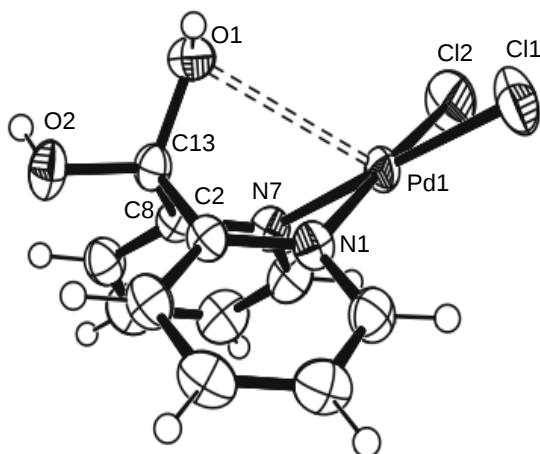


Figura 5.3. Estructura molecular del complejo **3·2DMSO**. Se omiten las moléculas de DMSO

En la tabla 5.2 se muestra las distancias de enlace y ángulos relevantes de las estructuras del complejo **3** libre y como solvato de DMSO.

Tabla 5.2 distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) más relevantes para el complejo **3** como solvato de DMSO y libre.

	C₁₁H₁₀Cl₂N₂O₂Pd²⁰	C₁₁H₁₀Cl₂N₂O₂Pd·2DMSO
Pd1-N1	2.014(6)	2.023(2)
Pd1-N7	2.032(6)	2.026(2)
Pd1-Cl1	2.301(3)	2.2994(11)
Pd1-Cl2	2.296(3)	2.2919(10)
N1-Pd1-N7	87.1(2)	86.02(9)
N1-Pd1-Cl1	90.0(2)	90.80(7)
Cl1-Pd1-Cl2	91.0(1)	91.72(5)
Cl2-Pd1-N7	91.9(2)	91.44(7)

En ambos casos, los complejos **3** y **3·2DMSO** constan de moléculas neutras en las cuales el átomo de paladio presenta una geometría cuadrada, en donde la suma de los ángulos internos en torno al átomo de paladio es de 360°. En estos complejos se observa un comportamiento bidentado hacia Pd(II), encontrándose la formación de anillos quelato de seis miembros que presentan una conformación de tipo bote, en donde existen interacciones intramoleculares O...Pd de 2.824 Å²⁰ para **3** y a una distancia ligeramente mayor, 2.897 Å, para **3·2DMSO**. En estos complejos la interacción O...Pd se forma a través del átomo metálico con el átomo de oxígeno del grupo OH en posición tipo mástil, esta interacción intramolecular es mayor a la suma de los radios covalentes Pd-O ($\Sigma r_{cov.} = 2.0$ Å) y menor a la suma de los radios de van der Waals ($\Sigma r_{vdW.} = 3.5$ Å). Con respecto a las distancias de enlace N→Pd y Cl–Pd medidas en el complejo **3·2DMSO**, éstas son análogas a las reportadas en **3** (ver tabla 5.2). El ángulo de mordida del ligante en el complejo **3·2DMSO** es de 86.02°, mientras que en el complejo libre **3** es de 87.1°.

6. CONCLUSIONES

De los datos obtenidos en solución utilizando la RMN, se concluye lo siguiente:

-Los complejos **2** (mayoritario) y **3** (minoritario) fueron los productos obtenidos de la reacción de complejación de **1** con PdCl₂ en cloroformo seco. Se propone que **3** se obtiene de la posterior reacción de adición del agua (contenida en el DMSO-*d*₆) al átomo de carbono carbonílico en el complejo **2**.

-Del experimento de temperatura variable de ¹H y de la observación de los complejos **2** (como producto minoritario) y **3** (como producto mayoritario) como productos de las reacciones de complejación de **1** con PdCl₂ en presencia de agua, se concluye que los complejos **2** y **3** son especies que en solución existen en equilibrio, en donde **2** es la especie predominante a altas temperaturas.

-El complejo **4** se obtiene como una especie poco estable en solución, que en presencia de trazas de humedad da lugar a la formación del complejo **3**.

-Los espectros de ¹H del complejo **3** sugieren que en el anillo quelato de seis miembros, se mantiene una conformación restringida de tipo bote. Estos datos son similares a los encontrados por difracción de rayos X de monocristal en el complejo **3**, cristalizado como un solvato de dimetilsulfóxido y con el complejo **3** reportado que cristalizó sin disolvente²⁰. Los datos en solución y en estado sólido para el complejo **3** como solvato de dimetilsulfóxido, indican la presencia de interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno que se forman con el átomo de hidrógeno del grupo OH_b y con el par de electrones libres del átomo de oxígeno del dimetilsulfóxido. A esta interacción se le atribuye principalmente el predominio de una conformación anclada en solución y en estado sólido.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Material y equipo.

Los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron. Los disolventes utilizados fueron secados de acuerdo a métodos reportados²⁹. Los puntos de descomposición se determinaron en un aparato Mel-Temp II y se reportan sin corregir. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 FT-IR en un intervalo de 4000-370 cm^{-1} en pastilla de KBr o en película. Los espectros de RMN se determinaron en un espectrómetro Eclipse 400 marca Jeol a una frecuencia de ^1H (399.78 MHz) y ^{13}C (100.53 MHz), utilizando como disolvente $\text{DMSO-}d_6$. La estructura molecular y cristalina obtenida mediante difracción de Rayos X de monocristal se determinó por medio de un difractómetro Siemens Bruker P4. La estructura del compuesto **3**·2DMSO fue resuelta por el método de Patterson, utilizando el paquete de programas Shelxtl³⁰.

7.2 Síntesis y caracterización de los compuestos 1–4.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}$ (**1**).

El ligante **1** fue utilizado como se recibió (marca Aldrich).

P. f. 53-55 °C. RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ 8.68 (d, 2H, H₆, H₁₂, J = 4.76 Hz), 8.01-7.96 (m, 4H, H₃, H₉, H₄, H₁₀), 7.61 (td, 2H, H₅, H₁₁, J = 4.76 Hz, 1.33 Hz) ppm. RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$), δ 194.2 (CO), 154.8 (C₂, C₈), 149.5 (C₆, C₁₂), 137.4 (C₄, C₁₀), 127.2 (C₅, C₁₁), 124.9 (C₃, C₉) ppm. IR (en película, cm^{-1}): 3050 (ν C-H), 1683 (ν C=O), 1582 (ν C=C).

Síntesis de $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}]$ (**2**).

A una solución de **1** (0.050 g, 0.272 mmol) en 15 mL de cloroformo seco se le agregó $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (0.070 g, 0.272 mmol). El sistema de reacción se reflujoó durante 24 h, posteriormente la mezcla obtenida se filtró. El sólido filtrado se lavó tres veces con 5 mL de cloroformo anhidro obteniéndose un sólido amarillo que al ser analizado por RMN indicó la obtención del compuesto **2** como producto mayoritario y **3** y **1** como productos minoritarios. Desc. 205 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3068 (ν C-H), 1682 (ν C=O), 1591 (ν C=C).

Datos de RMN del compuesto **2**: RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ 9.08 (d, 2H, H6, H12, $J = 5.49$ Hz), 8.36 (t, 2H, H4, H10, $J = 7.69$ Hz), 8.17 (d, 2H, H3, H9, $J = 7.69$ Hz), 7.91 (dd, 2H, H5, H11, $J = 7.69$ Hz, 5.49 Hz) ppm. RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 154.3 (C2, C8), 148.8 (C6, C12), 142.2 (C4, C10), 129.6 (C5, C11), 127.6 (C3, C9) ppm.

Síntesis de $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{C}(\text{OH})_2]$ (**3**)

En un matraz balón, se hicieron reaccionar (0.104 g, 0.559 mmol) de **1** con LiCl (0.050 g, 1.168 mmol) y (0.100 g, 0.563 mmol) de PdCl_2 disueltos en 10 mL de agua. Posteriormente, la suspensión resultante se agitó durante diez minutos y el precipitado formado se separó por filtración. El sólido filtrado fue lavado tres veces con 5 mL de agua fría obteniéndose un polvo amarillo claro, que al disolverse en $\text{DMSO-}d_6$, dio lugar a la formación de cristales de color naranja. También se observó la formación de cristales color naranja a partir de las aguas madre de las que se filtró el sólido. En ambos casos, al analizarse los cristales por RMN fueron identificados dos compuestos, **2** como minoritario y **3** como mayoritario. El polvo amarillo obtenido como producto se descompone a 178°C . IR (KBr, cm^{-1}): 3354 y 3264 (ν OH), 1682 (ν C=O), 1602 (ν C=C), 1034 (ν C-O).

Datos de RMN del compuesto **3**: RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ 8.92 (dd, 2H, H6, H12, $J = 5.49$ Hz, 1.46 Hz), 8.83 (s, 1H, OH_m), 8.39 (s, 1H, OH_b), 8.10 (td, 2H, H4, H10, $J = 7.69$ Hz, 1.46 Hz), 7.96 (d, 2H, H3, H9, $J = 7.69$ Hz), 7.54 (dd, 2H, H5, H11, $J = 7.69$ Hz, 5.49 Hz) ppm. RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 157.9 (C2, C8), 153.8 (C6, C12), 140.8 (C4, C10), 125.6 (C5, C11), 122.7 (C3, C9), 96.1 (C13). IR (KBr, cm^{-1}): 3354 y 3262 (ν OH libre y OH con interacción $\text{O}\cdots\text{Pd}$), 1641 (ν C=N), 1602 (ν C=C), 1022 (ν C-O).

Síntesis de $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{C}(\text{OHOCH}_3)]$ (4**)**

A una solución de **1** (0.104 g, 0.559 mmol) en 3 mL de metanol seco se le adicionó una solución de LiCl (0.050 g, 1.168 mmol) y PdCl_2 (0.100 g, 0.563 mmol) en 20 mL de metanol seco. La reacción se dejó en agitación constante durante veinticuatro horas. La suspensión resultante fue filtrada y el sólido obtenido se lavó tres veces con 5 mL de metanol frío, obteniéndose como producto de reacción un sólido amarillo. Desc. 255 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 3276 (ν OH), 2927 (ν C-H), 1601 y 1467 (ν C=C), 1054 (ν C-O). Mediante el análisis por RMN de una solución del producto, se observó la existencia de **1** y **2** como productos minoritarios y **4** como producto mayoritario.

Datos de RMN del compuesto **4**: RMN ^1H ($\text{DMSO-}d_6$): δ 8.93 (d, 2H, H6, H12, $J = 5.86$ Hz), 8.77 (s, 1H, OH), 8.16 (td, 2H, H4, H10, $J = 7.69$ Hz, 1.46 Hz), 7.99 (d, 2H, H3, H9, $J = 7.69$ Hz), 7.60 (dd, 2H, H5, H11, $J = 7.69$ Hz, 5.86 Hz). RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ 155.2 (C2, C8), 154.2 (C6, C12), 141.1 (C4, C10), 126.2 (C5, C11), 123.9 (C3, C9), 99.9 (C13), 51.0 (OCH_3) ppm.

8. BIBLIOGRAFÍA

¹ <http://www.scribd.com/doc/19156595>

² L. G. Wade, Jr. (1993), "Química Orgánica" 2ª edición, Pearson Educación. México.

³ S. O. Sommerer, J. D. Baker, W. P. Jensen, A. Hamza, R. A. Jacobson *Inorg. Chim. Acta* (1993), **19**, 173.

⁴ O. J. Parker, S. L. Aubol, G. L. Breneman, *Polyhedron* (2000), **19**, 623.

⁵ B.-H. Ye, X.-M. Chen, *Chinese J. Struct. Chem.* (2004), **23**, 242.

⁶ E. Katsoulakou, N. Lalioti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi-Zaupá, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun* (2002), **5**, 719.

⁷ Z. Serna, M. G. Barandika, R. Cortés, M. K. Urtiaga, M. I. Arriortua, *Polyhedron* (1998), **18**, 249.

⁸ T. C. Stamatatos, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* (2008), **47**, 7969.

⁹ G. Alonzo, N. Bertazzi, F. Maggio, F. Benetollo, G. Bombieri, *Polyhedron* (1996), **15**, 4269.

¹⁰ V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, S. Poschalidou, A. E. Tsohos, E. G. Bakalbassis, A. Terzis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* (1997), **36**, 3996.

¹¹ I. Haiduc, D. B. Sowerby, S. F. Lu, *Polyhedron* (1995), **14**, 3389.

¹² F. Pérez, Tesis de licenciatura, CIQ – UAEH, México (2001).

¹³ M. G. Rodríguez, Tesis de licenciatura, CIQ – UAEH, México (2006).

¹⁴ B. Milani, G. Mestroni, E. Zangrando, *Croatia Chem. Acta* (2001), **74**, 851.

¹⁵ M. Bakir, J. A. M. Mackenzie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1997), 3571.

¹⁶ A. K. Boudalis, F. Dahan, A. Bousseksou, J.-P. Tuchagues, S. P. Perlepes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (2003), 3411.

¹⁷ S. R. Breeze, S. Wang, J. E. Greedan, N. P. Raju, *Inorg. Chem.* (1996), **35**, 6944.

¹⁸ B. Ji, D. Deg, Z. Wang, X. Liu, S. Miao, *Struc. Chem.* (2008), **19**, 619.

¹⁹ N. Crowder, S. J. Garcia, R. L. Burr, J. M. North, M. H. Wilson, B. L. Conley, P. E. Fanwick, P. S. White, K. D. Sienerth, R. M. Granger, *Inorg. Chem.* (2004), **43**, 72.

-
- ²⁰ G. Annibale, L. Canovese, L. Cattalini, G. Natile, M. Biagini-Cingi, A.-M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1980), 2280.
- ²¹ F. S. Delgado, F. Lahoz, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Crystal Growth & Design* (2008), **8**, 3219.
- ²² J. Steel, C. J. Sumby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2003), 4505.
- ²³ C. J. Millos, P. Kyritsis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, A. Escuer, S. P. Perlepes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (2005), 501.
- ²⁴ A. N. Papadopoulos, V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* (1996), **35**, 559.
- ²⁵ V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, S. Poschalidou, A. E. Tsohos, E. G. Bakalbassis, A. Terzis, S. P. Perlepe, *Inorg. Chem.* (1997), **36**, 5270.
- ²⁶ C. T. Burns, R. F. Jordan, *Organometallics* (2007), **26**, 6727.
- ²⁷ F. J. Martínez-Martínez, A. Ariza-Castolo, H. Tlahuext, M. Tlahuext, R. Contreras, *J. Chem. Soc. Perkin Trans* (1993), 1481.
- ²⁸ P. K. Byers, A. J. Canty, *Organometallics* (1990), **9**, 210.
- ²⁹ W. L. F. Armarego, D. D. Perrin (1999), *"Purification of laboratory chemicals"* 4^a edición, Butterworth Heinemann. Gran Bretaña.
- ³⁰ Bruker Analytical X-ray Systems. SMART: Bruker Molecular Analysis Research Tool V. 5.057 c (1997-98); Bruker, Analytical X ray Systems. SHELXTL-NT Version 5.10, 1999.