



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE Ni^{II} Y Pd^{II}
DERIVADOS DE DIPIRIDILDIIMINAS
TETRADENTADAS**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

P R E S E N T A

DAVID GEOVANI OLVERA MENDOZA

DIRECTOR:

DRA. NOEMÍ ANDRADE LÓPEZ

CO-DIRECTOR:

DR. JOSÉ ROBERTO PIOQUINTO MENDOZA

MINERAL DE LA REFORMA, HGO., JUNIO DE 2013.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Licenciatura en Química

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a el pasante de Licenciatura en Química, **David Geovani Olvera Mendoza** quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis de complejos de Ni^{II} y Pd^{II} derivados de dipiridildiiminas tetradentadas**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
PRIMER VOCAL:	Dra. Noemi Andrade López
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Verónica Salazar Pereda
TERCER VOCAL:	Dra. Susana Rojas Lima
SECRETARIO:	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
PRIMER SUPLENTE:	Dra. Gloria Sánchez Cabrera
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Simplicio González Montiel

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

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 18 de Junio de 2013.

M. en C. Araceli Sierra Zenteno.
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,
Colonia Carboveras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. 452 771 7172000 ext. 2218
asierra@uaeh.edu.mx



La presente tesis se realizó bajo la dirección de la **Dra. Noemí Andrade López** y la co-dirección del **Dr. José Roberto Pioquinto Mendoza** en el laboratorio 8 del área académica de química de la Universidad Autónoma de estado de Hidalgo.

Este trabajo de tesis fue realizado con apoyo del proyecto Conacyt-Ciencia Básica *"Estudio del comportamiento coordinante de ligantes dipiridínicos del tipo $[(C_5H_4N)_2Y(CH_2)_2YH]$ ($Y = NH, O, S$) hacia Pt^{II} y Pd^{II} . Efecto del grupo puente en el modo de coordinación". Ref. 81003.*

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

Encuentro de químico inorgánica Equi 2011 en la modalidad de cartel con el trabajo titulado Complejos mononucleares y dinucleares de Pd(II) y Ni(II) derivados de ligantes bis-(2-piridilmetilen)alquildiaminas. Guadalajara, Jal. México, junio 2011.

Este trabajo ha sido publicado en:

"Synthesis and structural characterization of mono- and dinuclear NiII and PdII complexes derived from tetradentate 1,7-bis-(pyridin-2-yl)-2,6-diaza-1,6-heptadiene."

J. Roberto Pioquinto-Mendoza, David G. Olvera-Mendoza, Noemí Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez, Rafael Moreno-Esparza, Marcos Flores-Álamo.

Journal of Coordination Chemistry, **66:14** (2013) 2477-2488

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a mis padres, por darme la vida, apoyarme, formarme como ser humano, ser el pilar de lo que soy hoy, a mi madre que siempre me ha apoyado e impulsado en mi la curiosidad hacia el mundo, a mi padre donde quiera que se encuentre por ayudarme a formar mi carácter, a mis hermanos Aline, Gustavo y Joseline por su incondicional apoyo en todos los momentos en que los necesite, ustedes son la base que me ha sostenido gracias por su apoyo, cariño y paciencia.

También quiero agradecer a la Doctora Noemi por darme la confianza para ser parte de su grupo de investigación, por permitirme realizar el trabajo que ahora rinde sus frutos, también a mis entonces compañeros de laboratorio por el apoyo brindado, especialmente a Pío por guiarme en el presente trabajo, al Doctor J.G.A.R. por los consejos y la confianza brindados, a Diego por las dudas que siempre ayudo a disipar, a Miguel, Carlos, Fer y Rigo por generar un agradable ambiente de trabajo en el laboratorio número 8.

A mi comité tutorial por sus consejos y observaciones.

A mis compañeros de clase de los cuales me llevo más que solo buenos recuerdos, me llevo su amistad que es además recíproca, incondicionalmente, a Miguel, Carlos, Yoarhy, Nacho, Chino, Ari, Rigo Viry, Sonia, Sergio, Pepe, Mariana gracias por haber compartido estos años llenos de aprendizaje.

También quiero agradecer a mis profesores, por todo lo que aprendimos de ustedes.

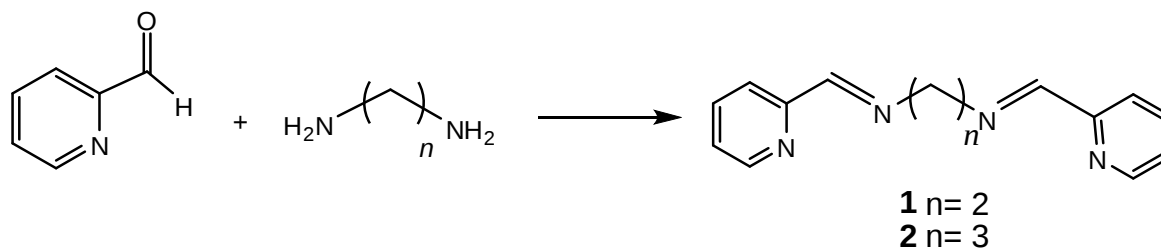
Por último y sabiendo que con palabras no será posible expresar la profunda gratitud que siento hacia todas las personas que me han apoyado y orientado, este logro es también en parte suyo, con amor admiración y respeto de verdad muchas gracias.

RESUMEN.

En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido de dos *bis*-piridildiiminas que son el 1,6-*bis*-(piridin-2-il)-2,5-diaza-1,5-hexadieno (**1**) y el 1,7-*bis*-(piridin-2-il)-2,6-diaza-1,6-heptadieno (**2**), así como la evaluación de su comportamiento coordinante hacia Ni^{II} y Pd^{II} utilizando técnicas espectroscópicas de análisis como el I.R. (infrarrojo), RMN (Resonancia Magnética Nuclear), difracción de rayos X de monocristal y análisis elemental.

En la primera parte de este trabajo, se describen los antecedentes generales relacionados con la estructura en solución y en estado sólido de algunos ligantes análogos a las *bis*-piridildiiminas como son las piridinas y piridiliminas; así como estudios relacionados con su comportamiento coordinante hacia metales de transición.

En la segunda parte se describe la síntesis del 1,6-*bis*-(piridin-2-il)-2,5-diaza-1,5-hexadieno (**1**) y del 1,7-*bis*-(piridin-2-il)-2,6-diaza-1,6-heptadieno (**2**), así como la determinación de su estructura en solución y en estado sólido utilizando técnicas espectroscópicas como I.R., RMN, difracción de rayos X de monocristal para **1** y análisis elemental



Esquema 1. Síntesis de las *bis*-2-piridiliminas **1** y **2**.

Por último, se reporta la evaluación del comportamiento coordinante de **1** y **2** a través de la síntesis, determinación y caracterización estructural por medio de I.R., RMN y análisis elemental de los complejos de Ni^{II} y Pd^{II} (**3–7**), así como por la

determinación de la estructura molecular de **4**, **6** y **7** por difracción de rayos X de monocristal, figura 1.1.

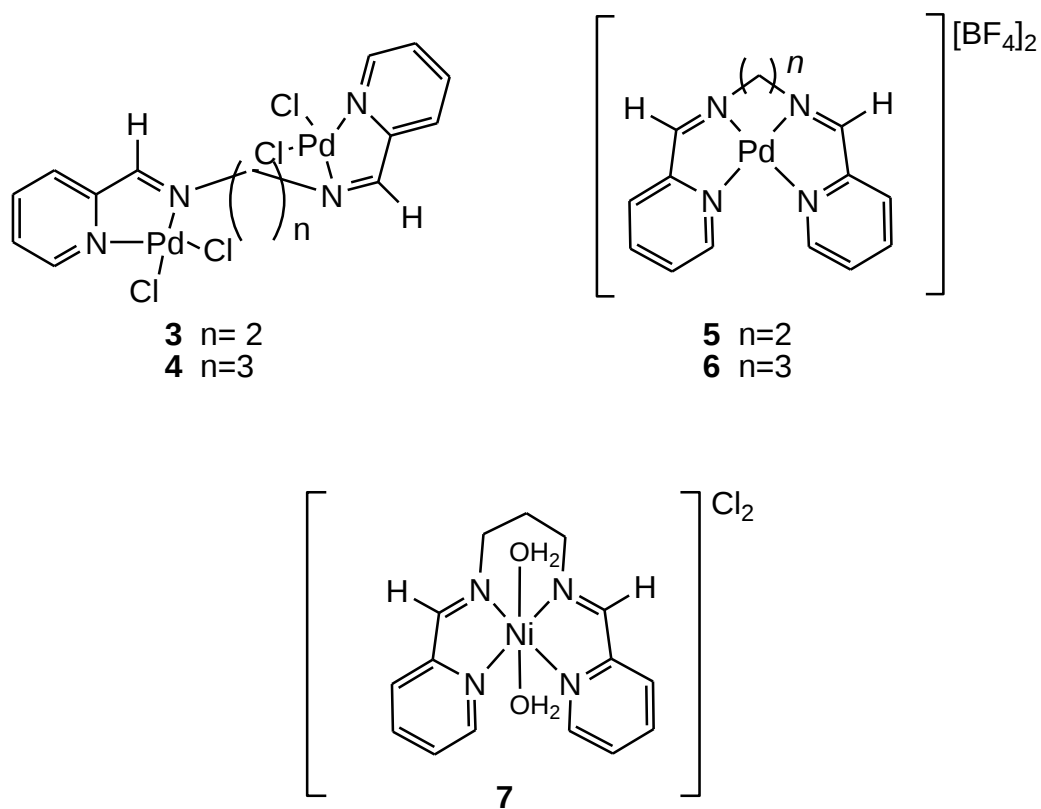


Figura 1.1. Estructura de los derivados de Ni^{II} y Pd^{II} de las *bis*-piridildiiminas **1** y **2**

Tabla de Contenido

TABLA DE ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIMBOLOS.	1
2. ANTECEDENTES.	2
2.1. Ligantes imínicos.	2
2.2. Complejos metálicos derivados de ligantes piridínicos.	4
2.3. Ligantes quelato.	8
2.3.1. Tamaño de los anillos formados.	8
2.3.2. Formación de enlaces π .	9
2.3.3. Tensión estérica.	9
2.4. Complejos metálicos derivados de ligantes piridilimínicos.	9
2.4.1. Modos de coordinación de ligantes piridilimínicos potencialmente tetradentados.	10
2.4.2. Interacciones intermoleculares.	11
3. OBJETIVO.	13
3.1. General.	13
3.2. Específico.	13
4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL 1,6-BIS-(PIRIDIN-2-IL)-2,5-DIAZA-1,5-HEXADIENO (1) Y DEL 1,7-BIS-(PIRIDIN-2-IL)-2,6-DIAZA-1,6-HEPTADIENO (2).	14
4.1. Caracterización en solución y estado sólido de 1 y 2 .	14
4.2. Caracterización de las bis-piridildiiminas 1 y 2 por RMN.	15
4.3. Difracción de rayos X de monocristal de 1 .	26
5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Ni^{II} y Pd^{II} DERIVADOS DE 1 Y 2.	29
5.1. Síntesis de los complejos de Ni ^{II} y Pd ^{II} derivados de 1 y 2 .	29
5.1.1. Síntesis de los complejos dinucleares de Pd ^{II} (3 y 4).	29
5.1.2. Síntesis de los complejos mononucleares de Pd ^{II} (5 y 6).	30
5.1.3. Formación del complejo mononuclear 7 de Ni ^{II} .	30
5.2. Caracterización en solución y estado sólido de los compuestos 3–7 .	31
5.2.1. Espectroscopía vibracional de los compuestos 3–7 .	31
5.2.2. Caracterización de los complejos 3-6 por RMN.	32
5.3. Difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 4, 6 y 7 .	42
5.3.1. Estructura molecular de 4 .	42
5.3.2. Estructura molecular de 6 .	43

5.3.3. Estructura molecular de $7 \cdot 3H_2O$	44
6. CONCLUSIONES.	53
7. PARTE EXPERIMENTAL.	54
7.1. Procedimiento general para la obtención de las diiminas 1 y 2	54
7.1.1. Síntesis de $C_{14}N_4H_{14}$ (1).	55
7.1.2. Síntesis de $C_{15}N_4H_{16}$ (2)	55
7.2. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (3 y 4).	55
7.2.1. Síntesis de $[Pd_2(C_{14}H_{14}Cl_4N_4)]$ (3).....	55
7.2.3. Síntesis de $[Pd_2(C_{15}H_{16}Cl_4N_4)]$ (4).....	56
7.3. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (5 y 6).	56
7.3.1. Síntesis de $[Pd(C_{14}N_4H_{14})][BF_4]_2$ (5).	56
7.3.2. Síntesis de $[Pd(C_{15}N_4H_{16})][BF_4]_2$ (6).....	57
7.4. Síntesis de $[Ni(C_{15}N_4H_{16})(H_2O)_2][Cl_2] \cdot 3H_2O$ (7).....	57
8. BIBLIOGRAFÍA	58

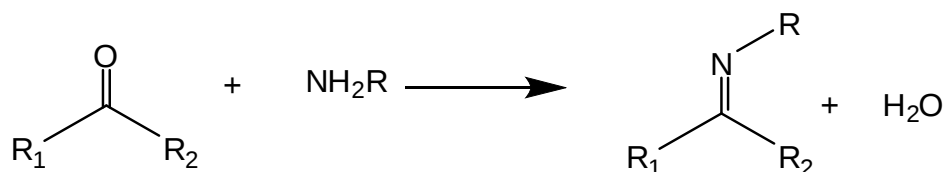
TABLA DE ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SIMBOLOS.

Σr_{cov}	Suma de los radios covalentes
Σr_{vw}	Suma de los radios de van der Waals
Á	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
DMSO- _{d6}	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
dt	Doble de triples
HSQC	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
I.R.	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Múltiple
mmol	Milimol
ν	Vibración de tensión
p. desc.	Punto de descomposición
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
q	Cuádruple
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN 1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN $^{13}C\{^1H\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono desacoplado a protón
s	Simple
t	Triple
td	Triple de dobles
t.a.	Temperatura ambiente
DMF	Dimetilformamida

2. ANTECEDENTES.

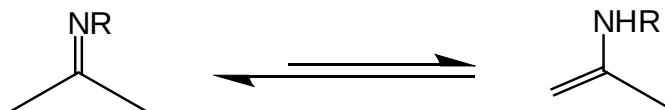
2.1. Ligantes imínicos.

Las iminas son compuestos nitrogenados que se obtienen como producto de la condensación de una amina primaria o de amoníaco con un aldehído y/o cetona. Si la imina es *N*-sustituida se conoce también como base de Schiff, esquema 2.1, [1].



Esquema 2.1. Síntesis de iminas.

De forma análoga a los aldehídos y cetonas, las iminas pueden presentar a temperatura ambiente el equilibrio imina-enamina, siendo la imina la especie predominante en el equilibrio, esquema 2.2, [2].



Esquema. 2.2. Equilibrio tautomérico imina-enamina.

Las piridinas son compuestos de tipo imínico y análogos heterocíclicos del benceno, en un donde una unidad C-H ha sido sustituida por un átomo de nitrógeno que contiene un par de electrones libres que no participa en la deslocalización electrónica como en el benceno y, que se encuentra disponible para la coordinación metálica, figura 2.1, [3].

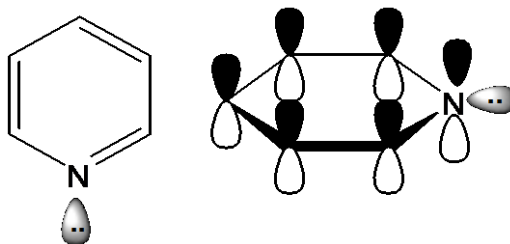
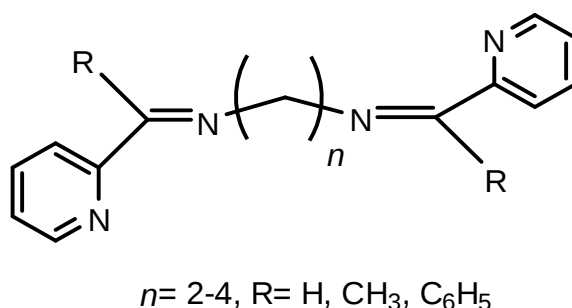


Figura 2.1 Estructura de la piridina.

Cuando las piridinas contienen en su estructura como sustituyentes grupos imínicos, dan lugar a la formación de nuevas bases de Schiff como las *bis-piridildiimininas*, figura 2.2, las cuales presentan una marcada tendencia a oligomerizarse originando nuevas especies moleculares que poseen una gran variedad de propiedades magnéticas, [4, 5].

Figura 2.2. Estructura de *bis*-piridildiimininas.

La estructura de las *bis*-piridildiimininas puede ser representada a través de los isómeros geométricos *E,E* (*syn, syn*), *E,Z* (*syn, anti*) y *Z,Z* (*anti, anti*), considerando la orientación de los sustituyentes en el grupo C=N con respecto a los metilenos contenidos en el grupo puente. En la figura 2.3, por ejemplo, se muestra la estructura de los estereoisómeros para el 1,6-*bis*-(piridin-2-il)-2,5-diaza-1,5-hexadieno, [4]. El predominio en estado sólido de los isómeros geométricos *E,E* en compuestos análogos de *bis*-piridildiimininas, se ha atribuido a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares, mientras que cuando se forman enlaces por puente de hidrógeno intramoleculares, por lo general el isómero favorecido es del tipo *E,Z*, [6].

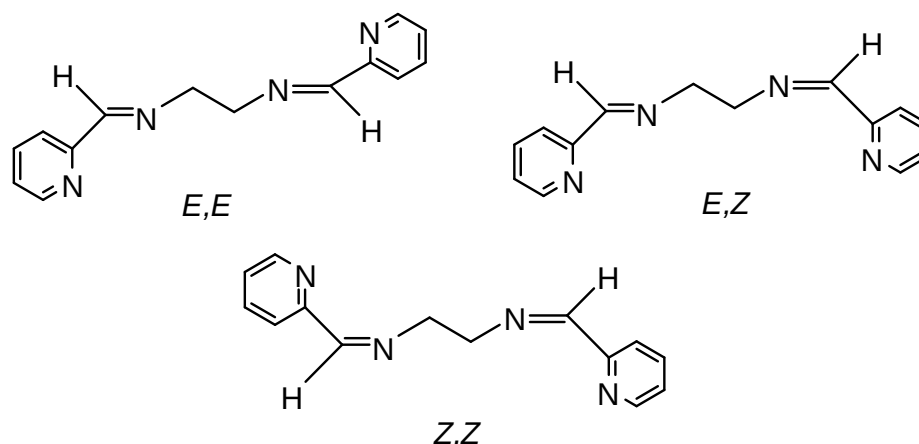


Figura 2.3. Estructura de los posibles isómeros geométricos en el 1,6-*bis*-(piridin-2-il)-2,5-diaza-1,5-hexadieno.

Las *bis*-piridildiiminas han sido ampliamente utilizadas en la química de coordinación de metales de transición, por su potencial comportamiento como ligantes tetradentados. Algunos de estos compuestos son utilizados como modelos biológicos debido a que estabilizan diferentes estados de oxidación y como han sido utilizados para la formación de complejos organometálicos, varios de éstos compuestos han sido estudiados en catálisis [4]. Así mismo, los complejos metálicos de las *bis*-piridildiiminas pueden formar polímeros con interesante propiedades eléctricas y térmicas, [4].

2.2. Complejos metálicos derivados de ligantes piridínicos.

Debido a que las piridinas contienen un par de electrones libres en el átomo de nitrógeno, esta molécula puede comportarse como base de Lewis y ha sido utilizada como un buen ligante hacia la coordinación metálica, por ejemplo, en la figura 2.4 se muestra la coordinación de dos moléculas de piridina hacia el ión Cu^{II} en el complejo $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$, [7-9].

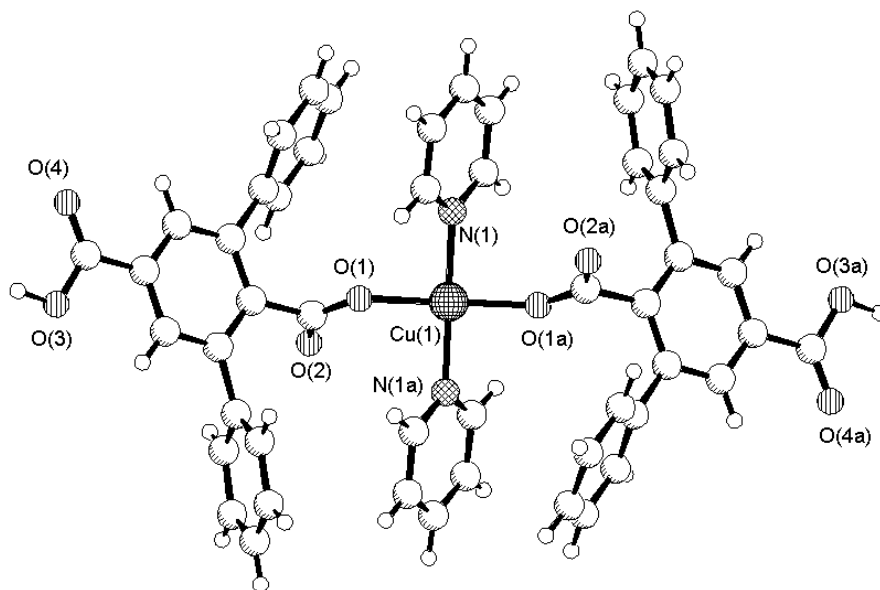


Figura 2.4. Estructura molecular del complejo
 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$.

La versatilidad de las piridinas hacia la coordinación metálica ha originado que éstos compuestos hayan sido reportados como ligante mono-, bi-, tri- y tetradentados, [10-19]. Por ejemplo, el complejo $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{ClO}_4]_2$ se describe como un ligante monodentado, Figura 2.5a, [10]. En el complejo $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2][\text{AsF}_6]$, la piridina también fue descrita como un ligante monodentado que forma un compuesto dicoordinado a través de los átomos de nitrógeno de la 2-aminopiridina y con una geometría lineal distorsionada en la Ag^I , Figura 2.5b, [11].

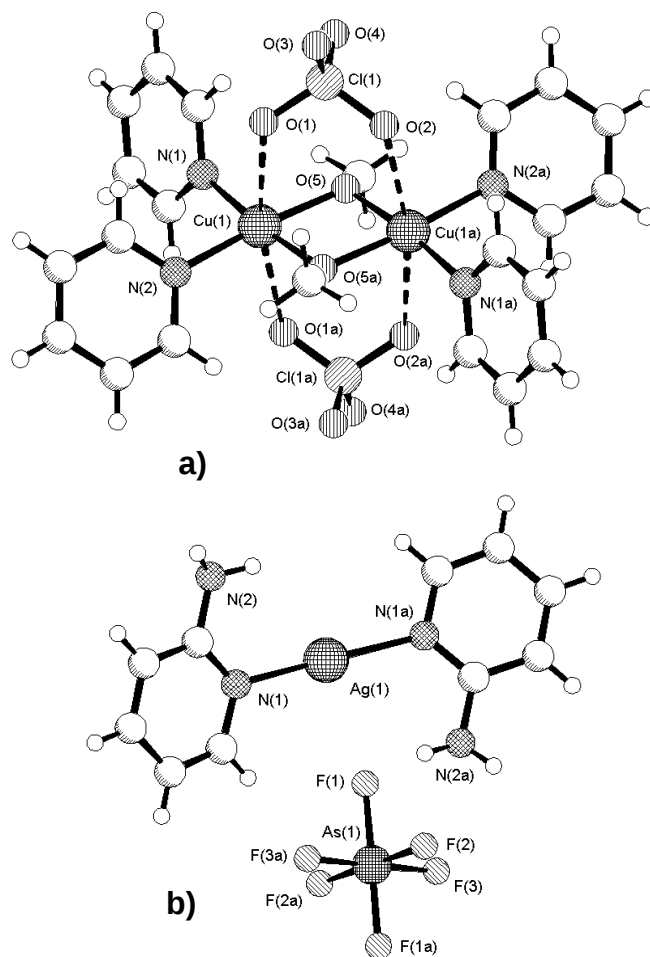


Figura 2.5. Complejos metálicos derivados de piridinas.
 a) $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4][\text{ClO}_4]_2$, b) $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2][\text{AsF}_6]$.

En los últimos años diversos complejos de Ni^{II} y Pd^{II} derivados de ligantes piridilimínicos han sido sintetizados y reportados, [20, 21]. En estos trabajos se ha descrito que estos ligantes forman complejos mononucleares donde el modo de coordinación es *N,N*-bidentado o *N,N,S*-tridentado, Figura 2.6. Sin embargo, en algunos complejos de Ni^{II} y Co^{II} derivados de piridiliminas se han reportado complejos dinucleares conteniendo ligantes cloro o bromo puente entre los centros metálicos, Figura 2.7, [21].

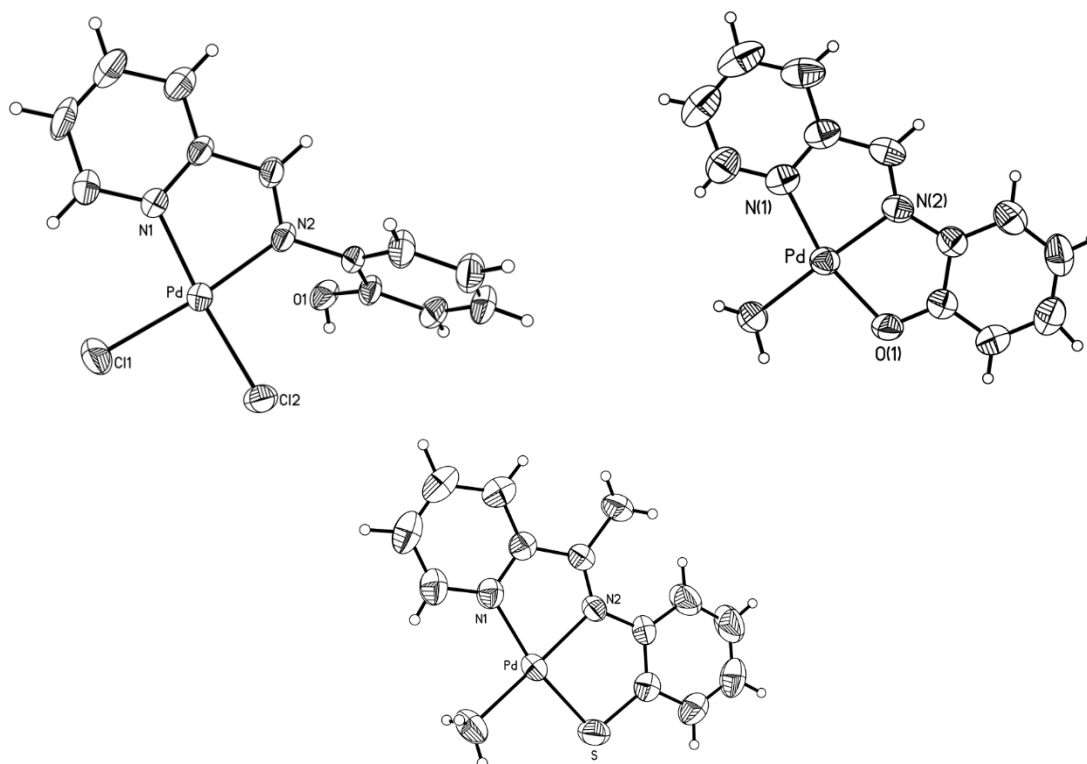


Figura 2.6. Estructura molecular de los complejos de $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CHN}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CHN}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O})(\text{CH}_3)]$ y $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{CCH}_3\text{N}(\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4\text{S})(\text{CH}_3)]$.

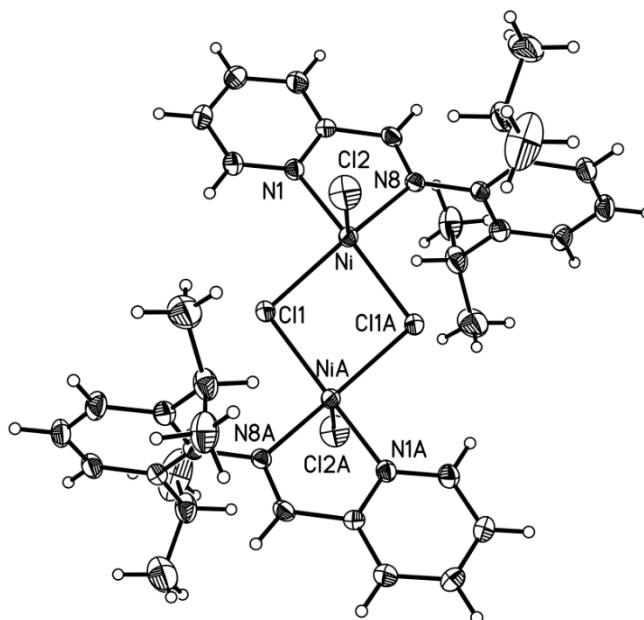


Figura 2.7. Complejo dinuclear de $[\text{Ni}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]$

2.3. Ligantes quelato.

Las bases de Schiff como las piridiliminas han sido descritas como uno de los grupos con mayor potencial donador de electrones y, debido a que su preparación es relativamente sencilla, representan una importante serie de agentes quelatantes [22, 4], Figura 2.8.

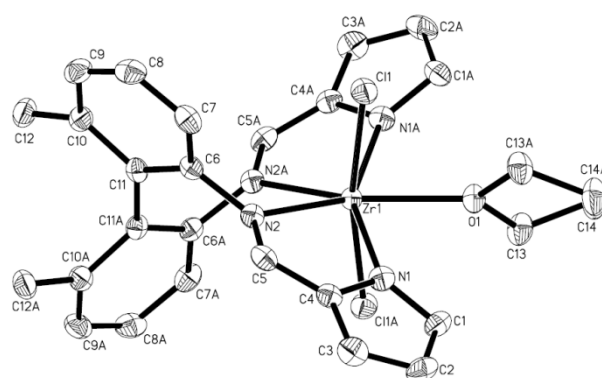


Figura 2.8. Estructura molecular de un complejo de Zr^{IV} derivado de un ligante piridilimínico.

Es conocido que la estabilidad de un complejo quelato es mayor a la de un complejo análogo no quelato, debido a que aumenta el número de uniones de enlaces hacia el centro metálico [23]. A diferencia de la estabilidad en complejos no quelatos que depende principalmente de las propiedades periódicas de los elementos metálicos, los principales factores que influyen en la estabilidad de un complejo quelato son:

- El tamaño de los anillos formados.
- La formación de enlaces π
- La tensión estérica.

2.3.1. Tamaño de los anillos formados.

La estabilidad de un complejo será mayor si el anillo resultante de la coordinación de un ligante n -dentado y un centro metálico es de cinco y/o seis miembros, siendo menor la estabilidad de los complejos cuando los anillos que se forman son

de un número diferente de miembros debido a que presentan mayor repulsión entre las nubes electrónicas [23].

2.3.2. Formación de enlaces π .

Este tipo de enlaces se genera cuando el centro metálico posee un elevado número de electrones d que pueden utilizar para formar enlaces π como en los grupos 7-12. Se ha propuesto que la estabilidad del complejo formado es mayor por el aumento del carácter covalente al formarse enlaces π [23].

2.3.3. Tensión estérica.

Por razones estéricas los grupos ligantes voluminosos forman complejos menos estables que los complejos formados por grupos más pequeños. Estas tensiones son debidas en algunos casos a la combinación de la geometría ligante y de la estereoquímica del complejo metálico [23].

2.4. Complejos metálicos derivados de ligantes piridilimínicos.

La capacidad coordinante de las piridilimininas ha sido probada en una gran variedad de metales como Cu^{II} [22, 24, 5], Fe^{II} [25], Co^{II} [21], Zr^{IV} [26], Pt^{II} [25, 27-29], Re [30], Mn^{II} [31], Pd^{II} [21, 32, 26, 33, 34, 27-29] y Ni^{II} [21, 26, 27, 35, 36]. La formación y determinación estructural de complejos de Ni^{II} conteniendo ligantes piridilimínicos polidentados ha sido reportada [24, 27, 35, 36]. En algunos trabajos se ha descrito el efecto del contraión como estabilizador de la carga del complejo catiónico, así como la formación de anillos quelatos conjugados de cinco y seis miembros. [22, 36], Figura 2.9.

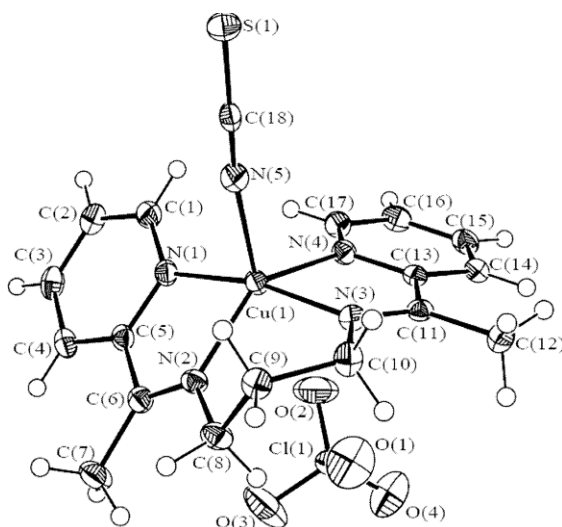


Figura 2.9. Estructura molecular del complejo $[\text{Cu}(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4)(\text{NCS})][\text{ClO}_4]$ estabilizado por grupos tiocianato y perclorato.

2.4.1. Modos de coordinación de ligantes piridilimínicos potencialmente tetradentados.

Mediante estudios de rayos X de monocristal se ha determinado la formación de complejos de coordinación en los que varía el número de átomos metálicos unidos a piridiliminas. En algunos estudios, se ha reportado la formación de complejos mono (Figura 2.10) y dinucleares (Figura 2.11) utilizando el mismo ligante pero variando la relación estequiométrica metal-ligante [26].

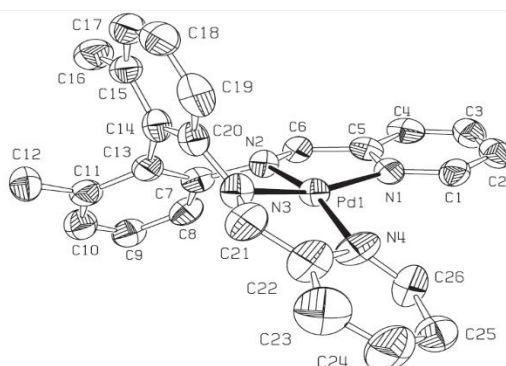
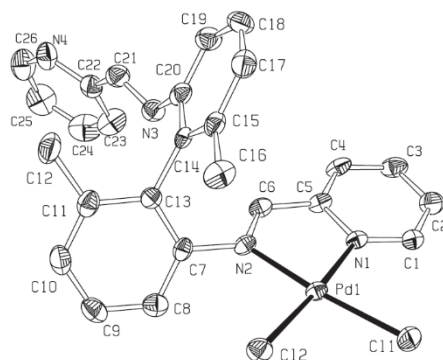


Figura 2.10. Estructura molecular del complejo mononuclear $[\text{Pd}(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4)][\text{BF}_4]_2$.



Los puentes de hidrógeno no convencionales han sido descritos en años recientes [38]. En estas interacciones el átomo D es un átomo de carbono, mientras que A es un átomo de mayor o igual electronegatividad (N, O, S, halógeno, C), de tal manera que se forman interacciones del tipo $C-H\cdots A$. La menor acidez de estos átomos de hidrógeno origina que la energía de enlace secundario sea menor a la de los puentes de hidrógeno clásicos. La existencia de estos enlaces se pone de manifiesto en estudios de difracción de rayos X de monocristal en donde se puede medir y evidenciar la distancia de enlace, siendo la interacción $C-H\cdots A$ mayor de 2 Å pero menor a la suma de los radios de van der Waals [39].

Las interacciones no covalentes por puente de hidrógeno son relevantes debido al papel que desempeñan en la química supramolecular. En los últimos años, los sistemas supramoleculares derivados de compuestos de coordinación han sido objeto de estudio, debido a la relación que tienen sus propiedades macroscópicas con su arreglo cristalino [40]. Así, la determinación de las fuerzas intermoleculares débiles tales como los puentes de hidrógeno no convencionales $C-H\cdots X$ ($X = O, N, Hal$), que aportan estabilidad y direccionalidad al empaquetamiento cristalino [41] y su estudio, ha permitido la identificación de patrones repetitivos comúnmente llamados “*sintones supramoleculares*” [42]. La preparación de *sintones supramoleculares* combinada con el desarrollo de la ingeniería de cristales ha sido enfocada al diseño de estructuras moleculares que puede contener la información necesaria para inducir propiedades cristalinas y funciones específicas a nivel supramolecular. Si bien es cierto que aún no es posible predecir y controlar una estructura cristalina [43], es evidente que los avances en el reconocimiento y control de nuevas interacciones no covalentes representará un progreso significativo para tal fin [44].

Con base en los antecedentes descritos, en el presente trabajo de tesis se propone evaluar el comportamiento coordinante de dos *bis*-piridildiiminas hacia Ni^{II} y Pd^{II} con la posibilidad de explorar la formación de complejos con potencial aplicación en catálisis, cuya estructura pueda ser estudiada en solución y en estado sólido.

3. OBJETIVO.

3.1. General.

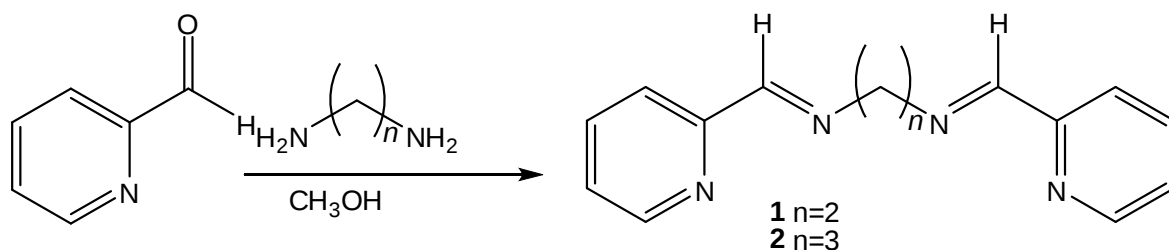
Evaluar el comportamiento coordinante de las piridildiiminas 1,6-bis-(piridin-2-il)-2,5-diaza-1,5-hexadieno (**1**) y 1,7-bis-(piridin-2-il)-2,6-diaza-1,6-heptadieno (**2**) hacia Ni^{II} y Pd^{II} , para determinar sus modos de coordinación con respecto al ion metálico a través de la obtención de los complejos sintetizados.

3.2. Específico.

- Sintetizar complejos metálicos de Ni^{II} y Pd^{II} derivados de **1** y **2**.
- Caracterizar los complejos obtenidos en solución y en estado sólido por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal para comparar los métodos de coordinación que presentan los ligantes **1** y **2**.

4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL 1,6-BIS-(PIRIDIN-2-IL)-2,5-DIAZA-1,5-HEXADIENO (**1**) Y DEL 1,7-BIS-(PIRIDIN-2-IL)-2,6-DIAZA-1,6-HEPTADIENO (**2**).

Las *bis*-piridildiiminas **1** y **2** fueron sintetizadas de acuerdo a métodos similares descritos en la literatura, esquema 4.1 [4, 45, 46]. Aunque estos compuestos han sido previamente reportados en reacciones de coordinación metálica, su caracterización estructural en solución de DMSO- d_6 por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y su estructura en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal, no han sido descritos. Por lo anterior, en esta tesis se realiza su asignación en DMSO- d_6 , para posteriormente realizar el estudio comparativo con sus derivados de Pd^{II} ; así como con los datos en estado sólido por IR para los derivados de Ni^{II} y Pd^{II} que fueron sintetizados.



Esquema 4.1. Síntesis de las *bis*-piridildiiminas **1** y **2**.

4.1. Caracterización en solución y estado sólido de **1** y **2**.

Los compuestos **1** y **2** fueron caracterizados por I.R. en pastilla de KBr. Sus bandas de vibración de tensión (ν) más características fueron las de los grupos metileno ($\text{CH}_2\text{-N}$) que se observaron en 2849 (para **1**) y en 2941 cm^{-1} (en **2**); para el compuesto **2** además fue identificada la $\nu(\text{C-H})$ del grupo CH_2 en 2926 cm^{-1} . Las $\nu(\text{C=N})$ de los grupos piridínico e imínico en ambos compuestos fueron asignadas a las bandas mostradas en 1649 y 1587 cm^{-1} .

4.2. Caracterización de las bis-piridildiiminas 1 y 2 por RMN.

En la tabla 4.1 se reportan los datos de RMN ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en solución de $\text{DMSO-}d_6$ para **1** y **2**, así como la numeración utilizada en estos compuestos.

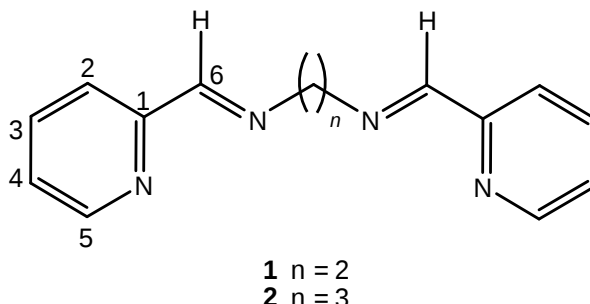


Tabla 4.1. Datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ) en ppm y $J_{\text{H-H}}$ en Hz para **1** y **2** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C .

Compuesto	δ de ^1H	δ de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
1	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)
2	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 (quintuplet, 2H, CH_2 , $^3J = 6.83$ Hz)	58.1 (CH_2N)
		31.5 (CH_2)

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran los espectros de RMN ^1H de **1** y **2**, en estos espectros se observaron en la región aromática cuatro señales como un sistema ABCD para los protones de ambos anillos de piridina. Los protones de los grupos CH_2N se observaron como una señal simple (s) ($\delta = 3.97$ ppm) en **1** y una triple de dobles (td) ($\delta = 3.71$ ppm) en **2**, indicando que los protones metilénicos al igual que los de piridina son magnéticamente equivalentes. En **2** adicionalmente los protones de los grupos CH_2 - se mostraron como un quintuplete en 2.01 ppm.

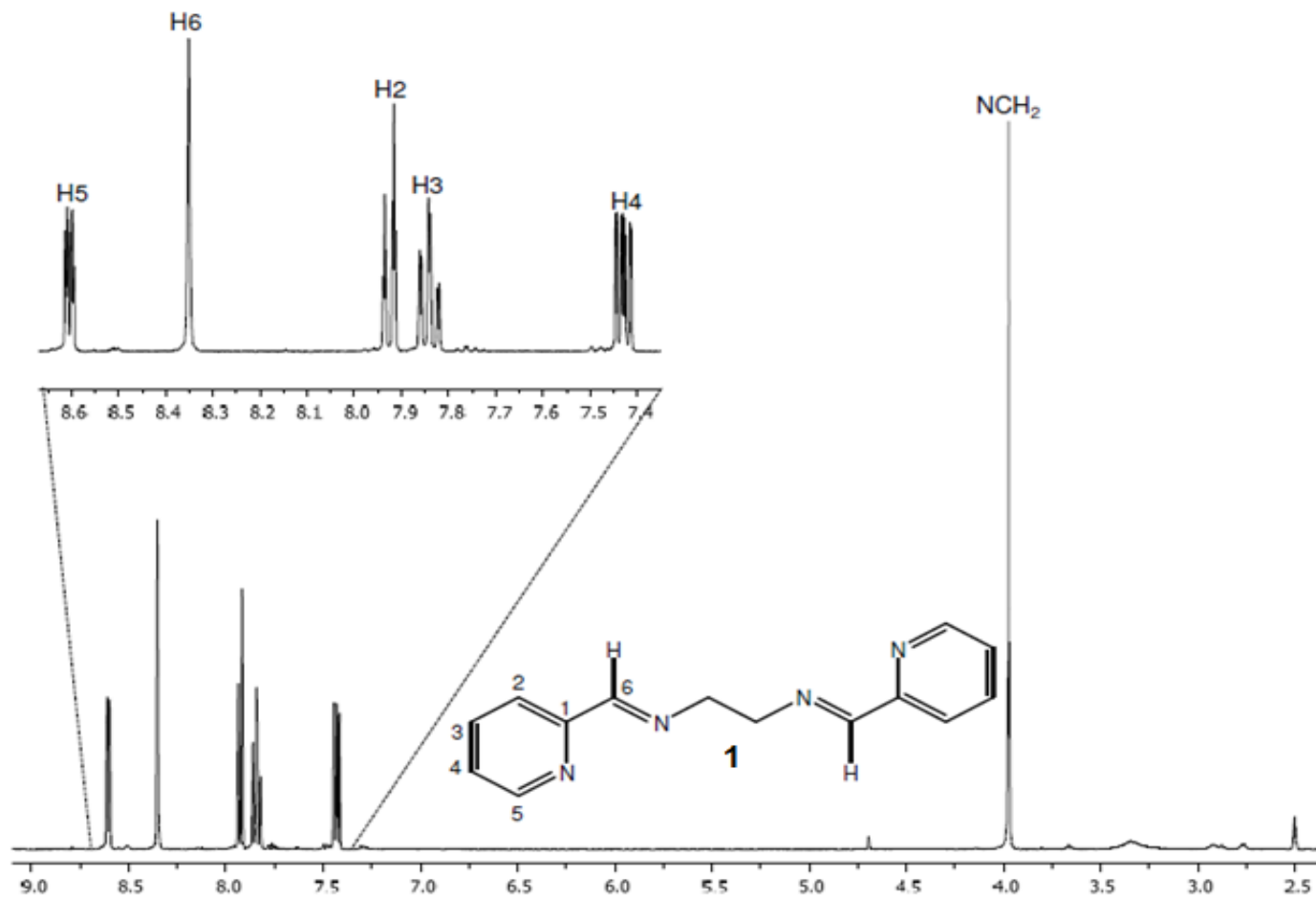


Figura 4.1. Espectro de RMN ^1H de **1** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C .

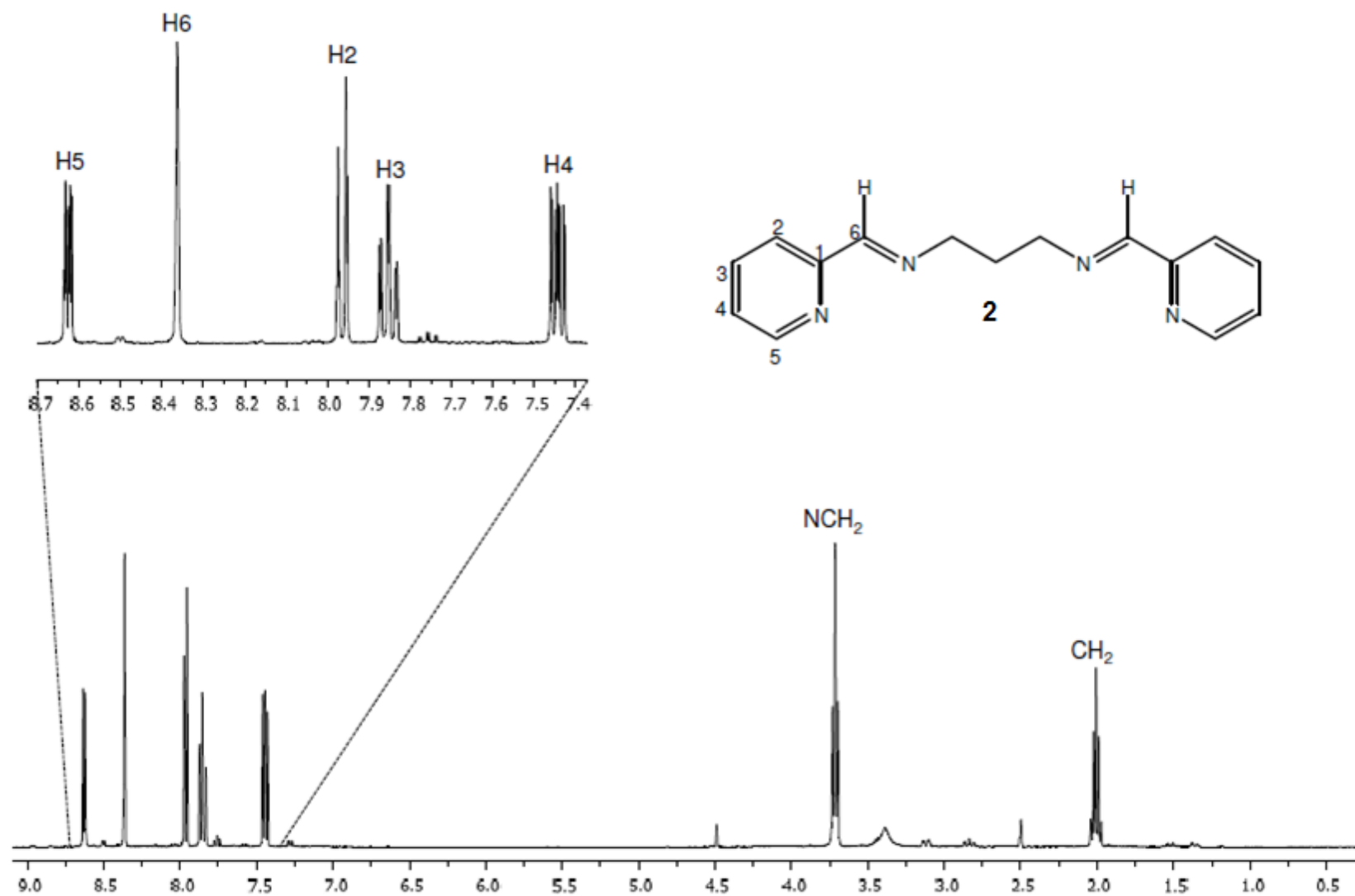


Figura 4.2. Espectro de RMN ^1H de **2** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C .

La observación en **1** y **2** de los protones metilénicos de los grupos CH₂N como magnéticamente equivalentes, se atribuye a que en solución de DMSO-*d*₆ pueden existir los isómeros geométricos *E,E*, *Z,Z* o un equilibrio entre ambos, figura 4.3, [4]. Debido a que no fueron observadas dos señales con δ diferente para los protones de los grupos CH₂N, se descartó la existencia en solución del isómero *E,Z*.

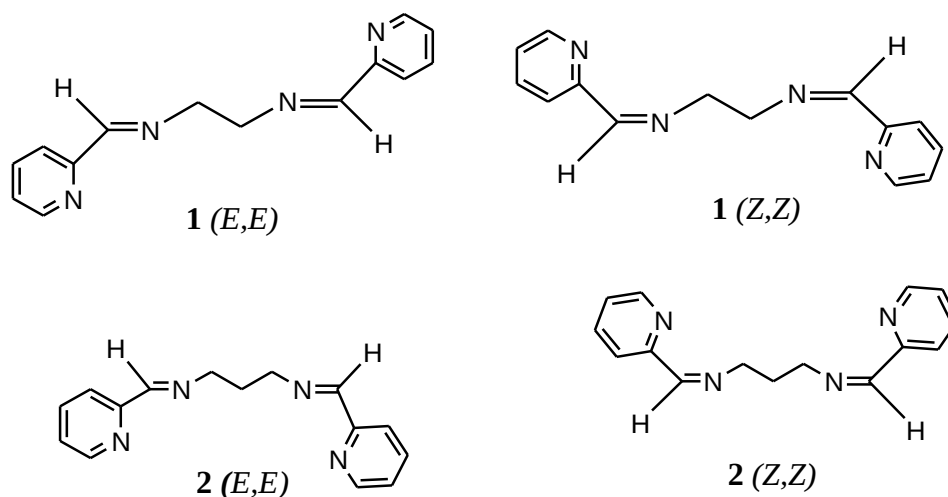


Figura 4.3. Estructura de los probables isómeros de **1** y **2** observados por RMN en solución de DMSO-*d*₆.

Considerando que el isómero *E,E* predomina cuando existen interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno [6] y, debido a que los compuestos **1** y **2** fueron caracterizados en un disolvente polar que favorece estas interacciones intermoleculares, además de que se requiere la conformación *E,E* para la formación de los derivados de Ni^{II} y Pd^{II} de **1** y **2**; se propone que en solución de DMSO-*d*₆ éste isómero debe ser predominante.

En **1** y **2** la señal más desplazada hacia frecuencias mayores fue asignada al átomo de hidrógeno H5, lo anterior se explica por la desprotección magnética que ejercen los átomos de nitrógeno piridínicos. Por otra parte, los protones identificados como H4 y H3 se observaron como una señal doble de doble de dobles (ddd) en un intervalo de desplazamiento químico (δ) de 7.85 a 7.43 ppm,

sus desplazamientos químicos pueden ser atribuidos a efectos de resonancia en el anillo de piridina, mientras que H2 se observó como una señal doble de dobles (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 podría ser explicado a la desprotección originada por su cercanía al enlace doble C=N del grupo imino [47]. Por último, el hidrógeno del fragmento imínico (H6) se observó en 8.34 (en **1**) y 8.36 (en **2**) ppm; el desplazamiento químico para este hidrógeno es atribuido al cono de desprotección que ejerce el enlace doble C=N del fragmento imínico, [47]. La asignación anteriormente descrita para los protones de los compuestos **1** y **2** fue corroborada posteriormente por espectros de correlación homonuclear ^1H - ^1H (COSY), ver figuras 4.4-4.6.

En los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **1** y **2** (figuras 4.7 y 4.8), la señal desplazada hacia frecuencias mayores se asignó al átomo de carbono C6, el cual se observó en 163.2 y 162.1 ppm, respectivamente. Los átomos de carbono de los anillos de piridina al igual que los átomos de hidrógeno se observaron como magnéticamente equivalentes, en el intervalo de 154.1 a 120.4 ppm; mientras que los carbonos del grupo N-CH₂ se observaron hacia frecuencias intermedias en 60.5 y 58.1 ppm. Por último, en **2** los grupos CH₂ fueron observados hacia frecuencias menores en 31.5 ppm., respectivamente.

La asignación de los átomos de carbono en **1** y **2** se confirmó con espectros de correlación bidimensional heteronuclear HSQC, como ejemplo en la figura 4.9 se muestra el espectro HSQC de **2**.

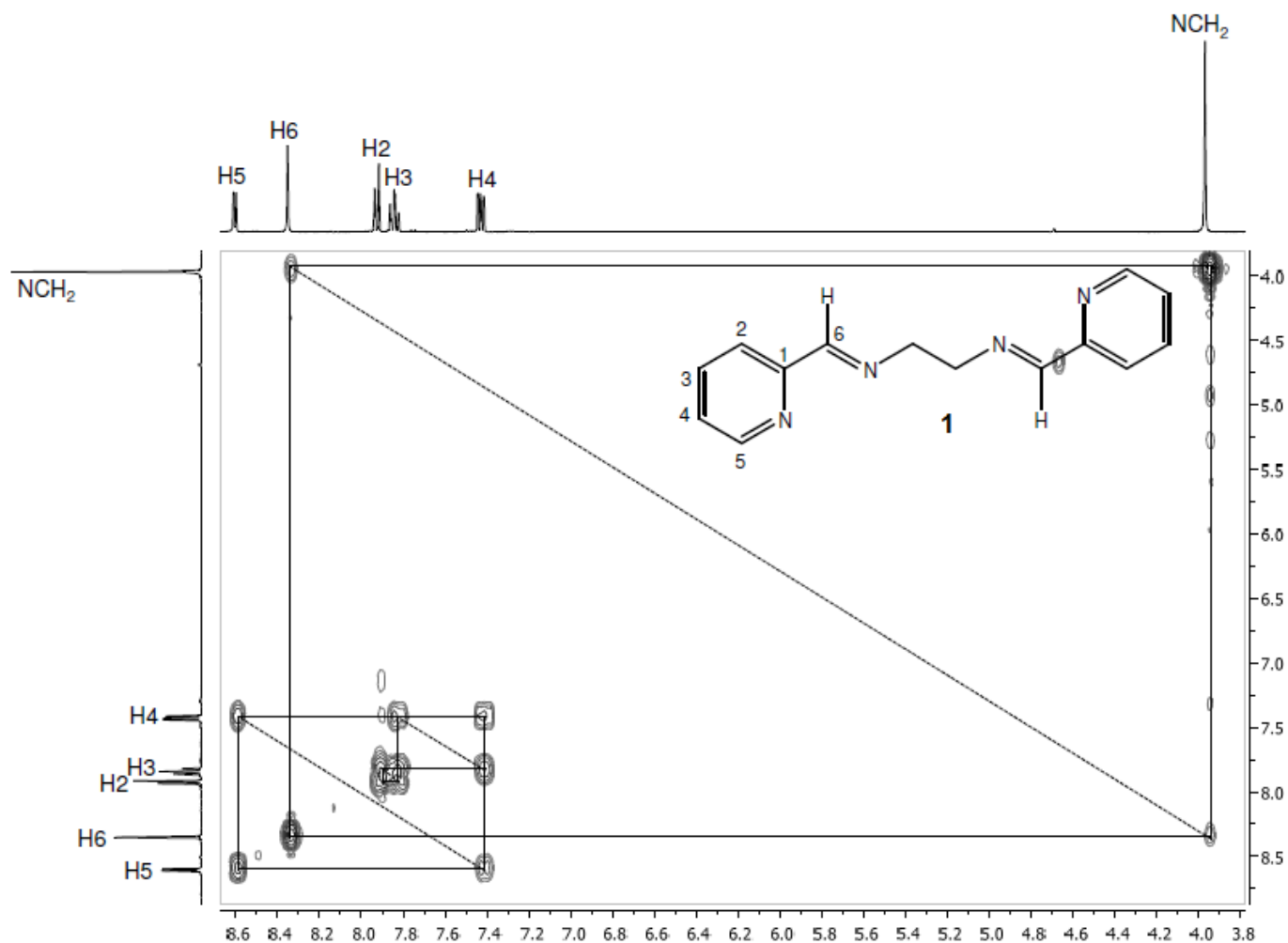


Figura 4.4. Espectro COSY de **1** en DMSO- d_6 a 25°C.

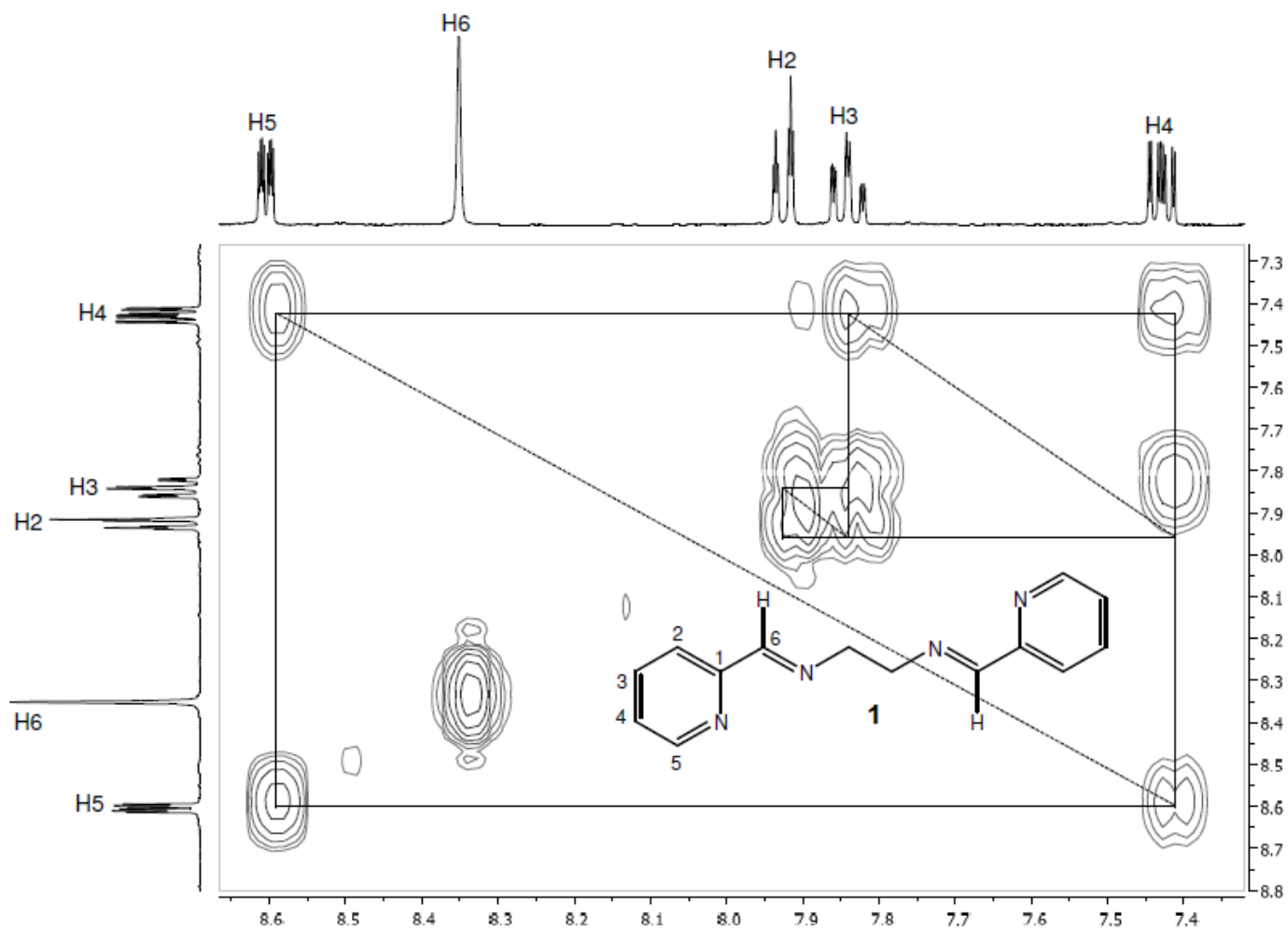


Figura 4.5. Ampliación del espectro COSY de **1** en DMSO- d_6 a 25°C.

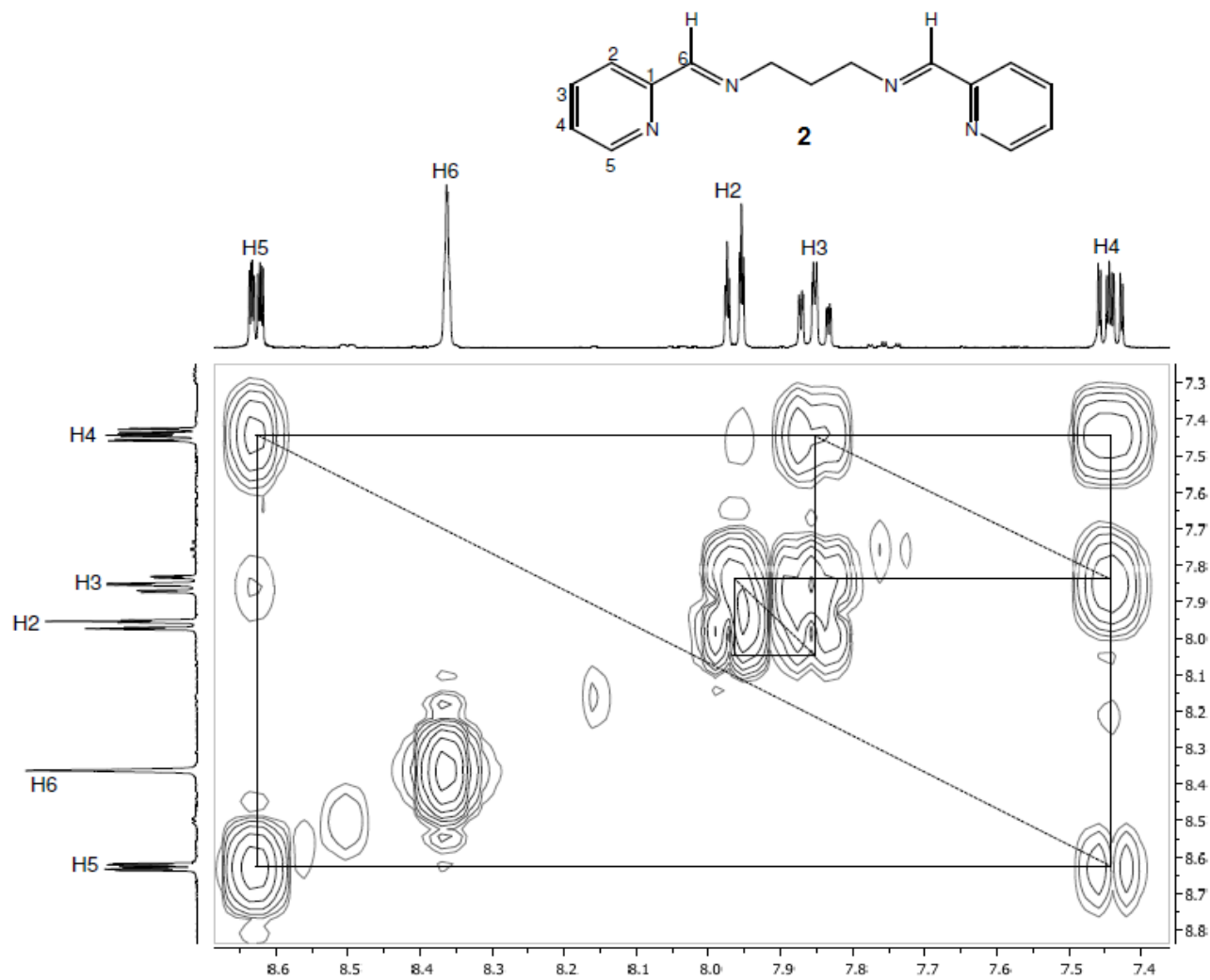


Figura 4.6. Ampliación del espectro COSY de **2** en DMSO-*d*₆ a 25°C.

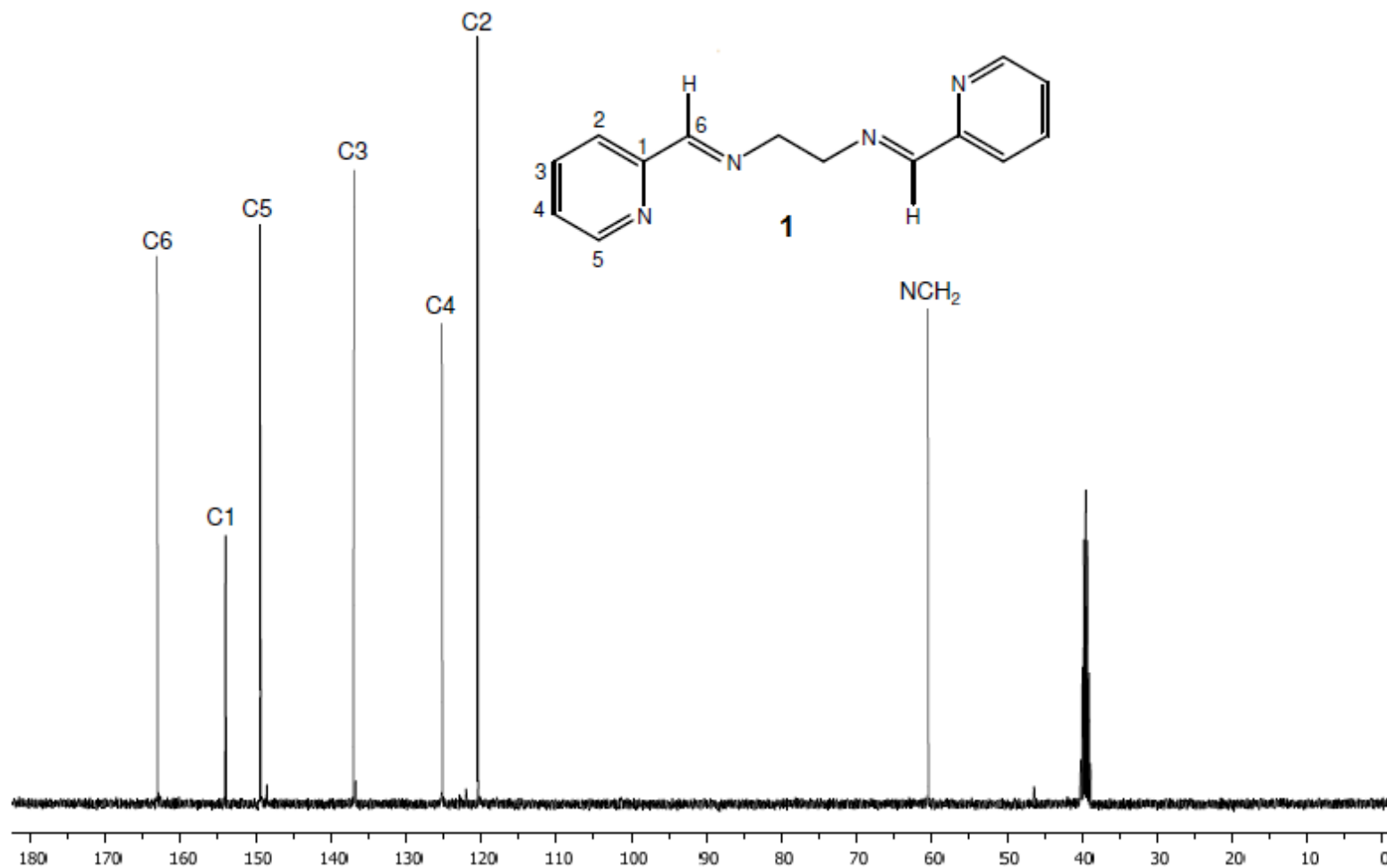


Figura 4.7. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C .

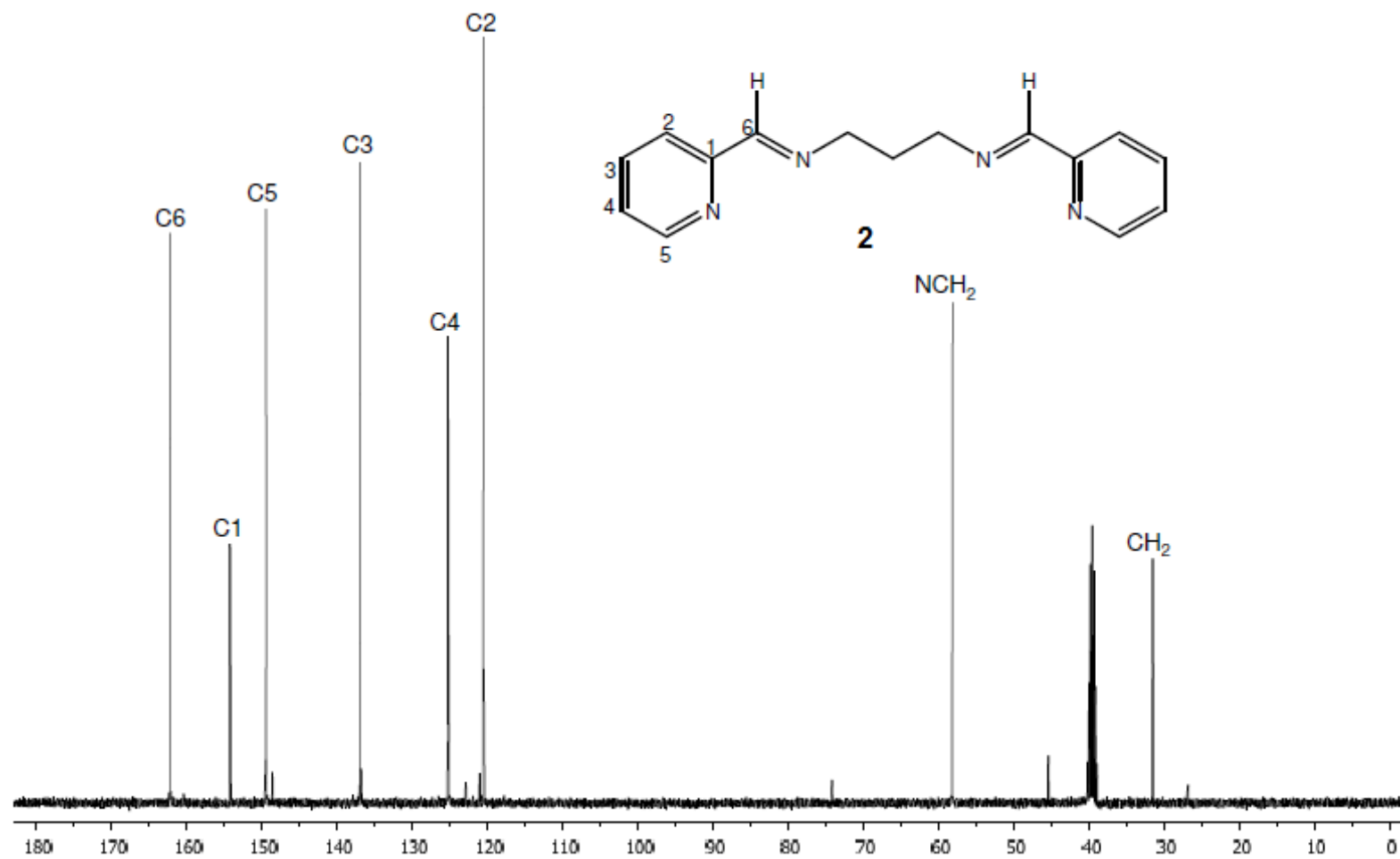


Figura 4.8. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C .

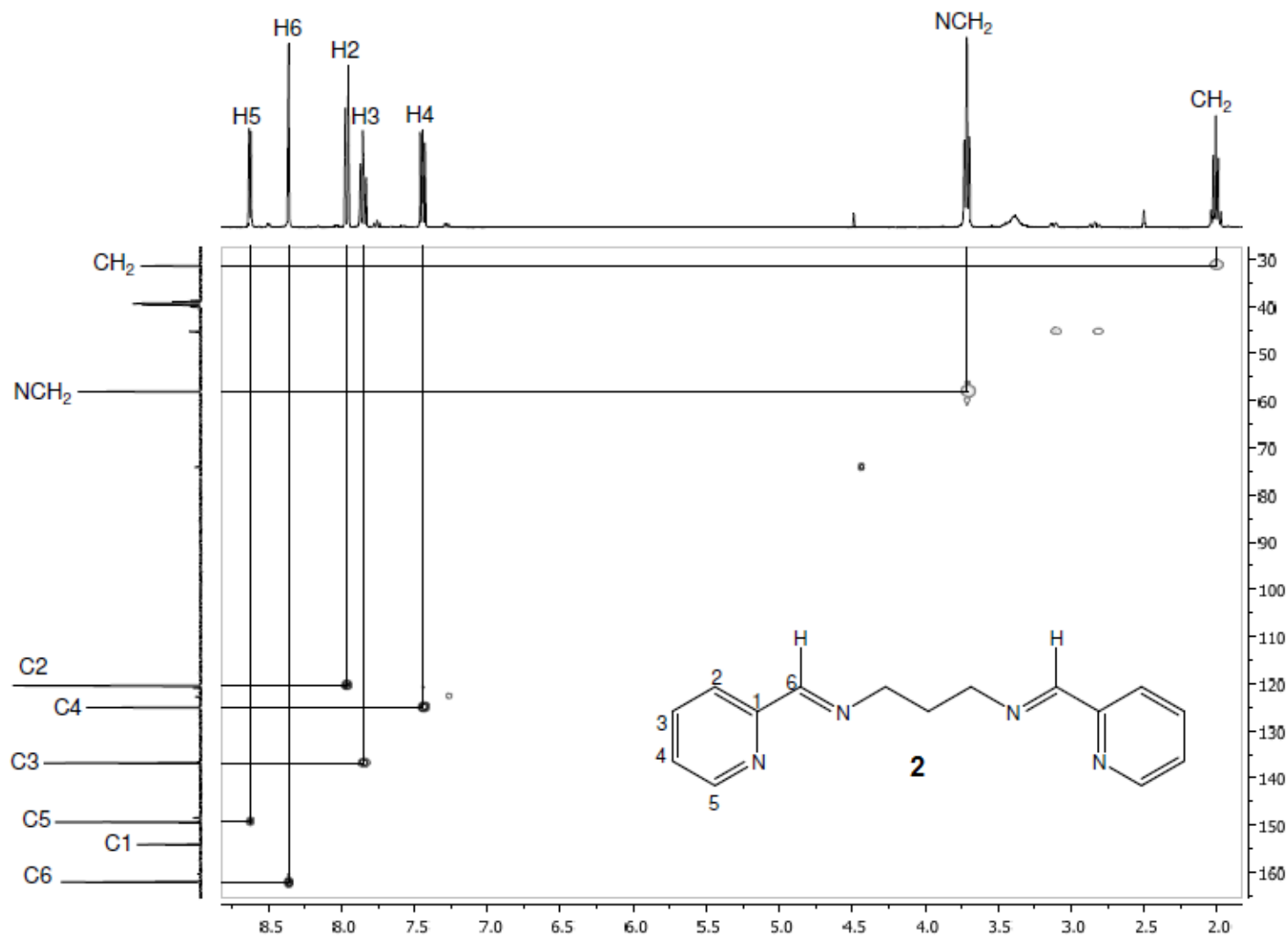


Figura 4.9. Espectro HSQC de **2** en DMSO-*d*₆ a 25°C.

4.3. Difracción de rayos X de monocristal de **1**.

El compuesto **1** se obtuvo como un sólido anaranjado, que por evaporación de una solución de hexano, dio lugar a la formación de cristales adecuados para su difracción de rayos X de monocristal. En las figuras 4.10 y 4.11 se muestran la estructura molecular de **1** y sus interacciones por puentes de hidrógeno, mientras que sus datos de cristalográficos y distancias y ángulos de enlace seleccionados se muestran en las tablas 4.2 y 4.3.

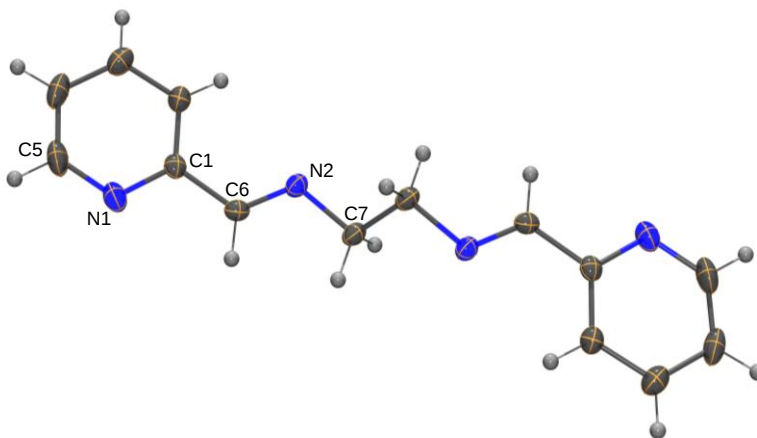
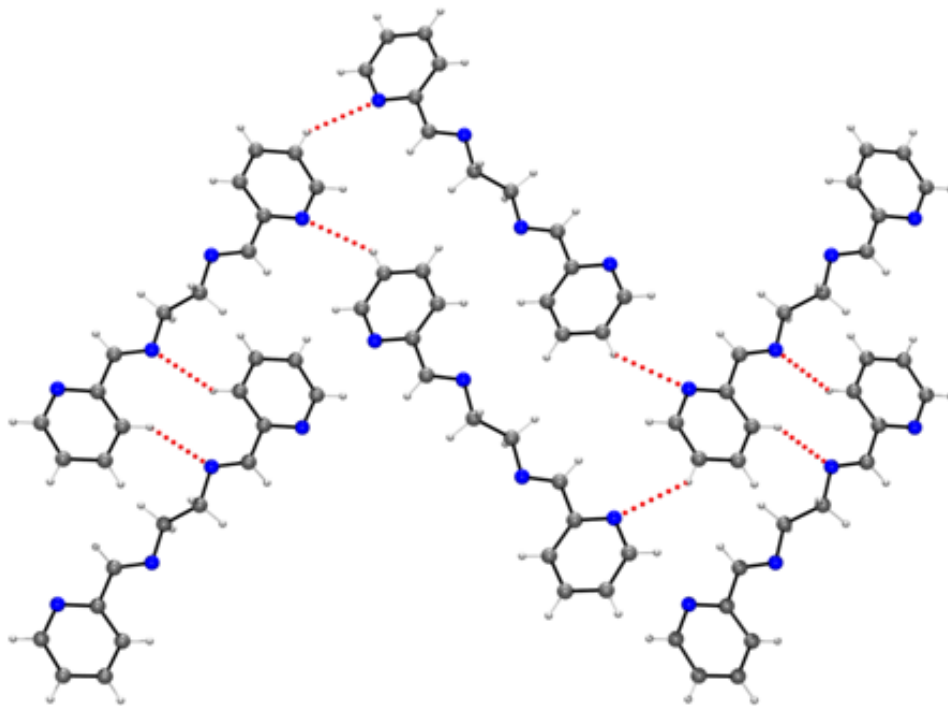


Figura 4.10. Estructura molecular de **1**.

La estructura molecular de **1** muestra la presencia del isómero *E,E* en estado sólido. Las distancias de enlace C=N_{imina} para **1** fueron de 1.2621(16) Å, mientras que sus ángulos C1-C6-N2 de 122.55(11) son similares a las reportados en la literatura para iminas análogas, [27].

Figura 4.11. Interacciones por puentes de hidrógeno en **1**

En la celda unitaria de **1** se observaron interacciones débiles por puentes de hidrógeno no clásicos del tipo C–H···N, figura 4.11, en donde las distancias interatómicas para C(4)····N(1) y C(2)····N(2) fueron de 3.582417(2) y 3.6522(16) Å, con ángulos de enlace para C(4)–(H4)····N(1) y C(2)–H(2)····N(2) de 143.9 y 148.4° respectivamente. Estas distancias interatómicas son menores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}, \text{N}) = 3.25 \text{ Å}$], [48].

Tabla 4.2 Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados para **1**.

Enlaces	Distancias [Å]
C(1)-N(1)	1.3409 (16)
C(5)-N(1)	1.3345 (17)
C(6)-N(2)	1.2621 (16)
Ángulos [°]	
C(1)-N(1)-C(5)	122.55 (11)
C(1)-N(2)-C(6)	116.67 (11)
C(6)-N(2)-C(7)	117.63 (10)

Tabla 4.3. Datos cristalográficos seleccionados para **1**.

1	
Fórmula	C ₁₄ H ₁₄ N ₄
Peso molecular	238.29
Tamaño del cristal (mm)	0.55 x 0.30 x 0.26
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 1 21/n 1
Dimensiones de celda	
a (Å)	4.617
b (Å)	20.316
c (Å)	6.929
α (°)	90
β (°)	105.30
γ (°)	90
V (Å ³)	626.9
Z	4
D _{calcd} (Mg/m ³)	2.525
μ (mm ⁻¹)	0.158
F(000)	504
GoF	1.108
T(K)	293(2)
θ (°)	3.06-26.06
Reflexiones colectadas	4296
Reflexiones únicas	1241
Corrección por absorción	Analítico
Método de solución	Directo
Reflexiones independientes	0.0188
(R_{int})	
R_1, WR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0427, 0.1051
R_1, WR_2 [todos los datos]	0.0488, 0.1080
Picos residuales (eÅ ³)	0.195 –0.407

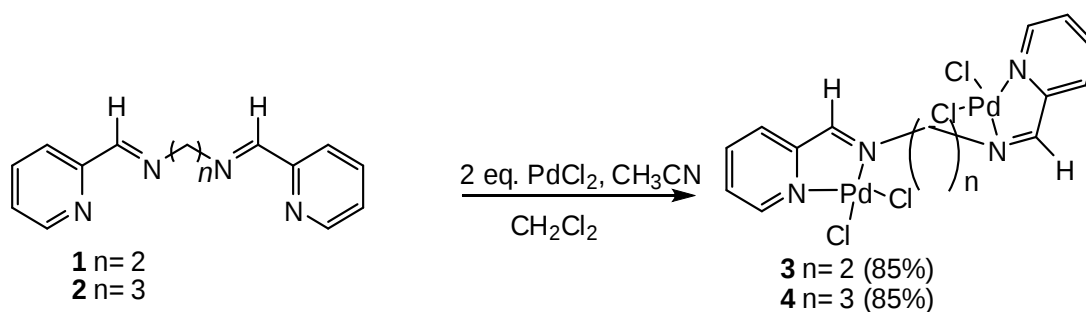
5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Ni^{II} y Pd^{II} DERIVADOS DE 1 Y 2.

5.1. Síntesis de los complejos de Ni^{II} y Pd^{II} derivados de 1 y 2.

La evaluación de la capacidad coordinante de las *bis*-piridildiiminas **1** y **2** hacia Pd^{II} dio como resultado la formación de los complejos **3-7**, estos complejos fueron obtenidos como sólidos estables a temperatura ambiente, sin embargo en solución dieron lugar a productos no identificados, los complejos de Pd^{II} derivados del ligante **2** fueron más estables en solución comparados con los complejos derivados del ligante **1**. Los complejos de Pd^{II} derivados de **2** cristalizaron a temperatura ambiente a partir de soluciones saturadas de DMSO-*d*₆ y acetonitrilo.

5.1.1. Síntesis de los complejos dinucleares de Pd^{II} (**3** y **4**).

Los complejos dinucleares de Pd^{II} (**3** y **4**) fueron preparados a partir de la reacción de las *bis*-piridildiiminas **1** y **2** con PdCl₂, en una relación molar 1:2 y utilizando acetonitrilo como disolvente, esquema 5.1.

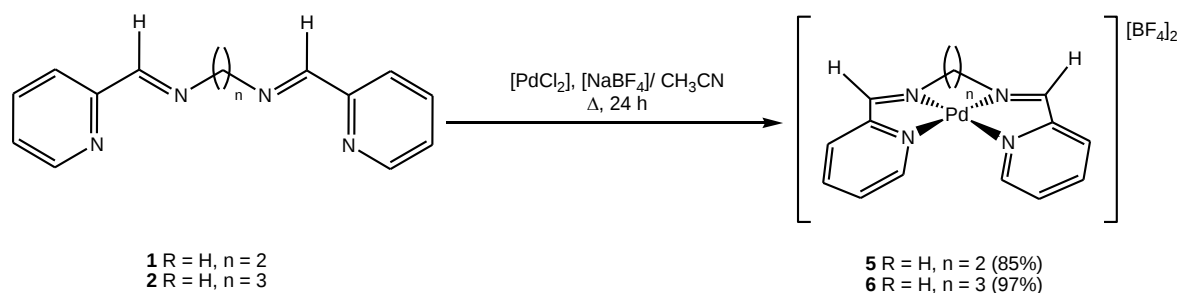


Esquema 5.1. Síntesis de los complejos dinucleares de Pd^{II} (**3** y **4**).

Los complejos **3** y **4** se obtuvieron como sólidos amarillos estables a temperatura ambiente por varios meses. Estos compuestos fueron caracterizados por análisis elemental, IR, RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, mientras que el compuesto **4** fue caracterizado además, por difracción de rayos X de monocristal.

5.1.2. Síntesis de los complejos mononucleares de Pd^{II} (5 y 6).

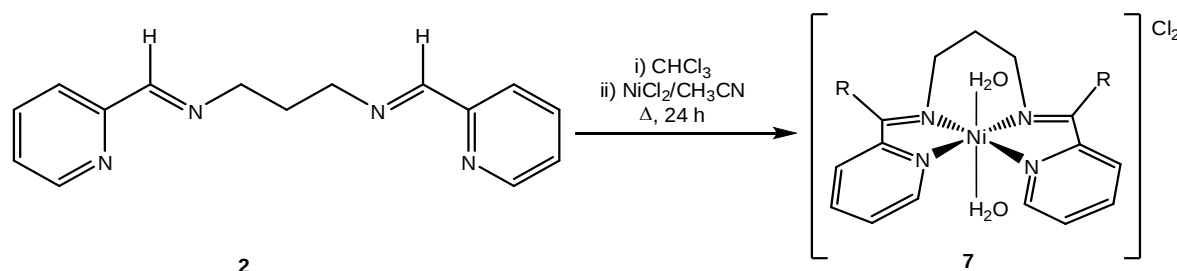
Para la formación de **5** y **6** se hizo reaccionar a los ligantes **1** y **2** con el [PdCl₂] y [NaBF₄] utilizando reflujo de acetonitrilo, ver esquema 5.2. Los complejos **5** y **6** se obtuvieron como sólidos de color beige.



Esquema 5.2. Síntesis de complejos mononucleares de Pd^{II} (5 y 6).

5.1.3. Formación del complejo mononuclear 7 de Ni^{II}.

Se propuso obtener a los compuestos mononucleares de Ni^{II} derivados de los ligantes **1** y **2** utilizando la metodología propuesta en el esquema 5.3 y otras reportadas para análogos de Ni^{II} [27, 49], sin embargo, solamente el complejo **7** se obtuvo como un sólido estable de color verde, soluble en acetonitrilo, DMSO y DMF. Este compuesto se caracterizó por análisis elemental, IR y por difracción de rayos X de monocristal. Respecto al compuesto derivado del ligante **1**, la determinación posterior del producto de reacción por análisis elemental mostró la obtención de una mezcla de productos de reacción que no pudieron ser identificados.



Esquema 5.3. Metodología utilizada para la obtención del compuesto **7**.

5.2. Caracterización en solución y estado sólido de los compuestos 3–7.**5.2.1. Espectroscopía vibracional de los compuestos 3–7.**

Los complejos sintetizados **3–7** fueron caracterizados por infrarrojo, en la tabla 5.1 se muestran las frecuencias de vibración de tensión (ν) de los grupos $C=N_{\text{imina}}$ y $C=N_{\text{piridina}}$ para los ligantes libres **1** y **2** y sus complejos derivados de Ni^{II} y Pd^{II} .

Tabla 5.1. Frecuencias vibracionales ν (cm^{-1}), para los compuestos **3–7** y sus complejos metálicos.

Compuesto	$C=N_{\text{imina}}$	$C=N_{\text{piridina}}$
1	1649	1587
3	1652	1623
5	1628	1600
Compuesto	$C=N_{\text{imina}}$	$C=N_{\text{piridina}}$
2	1649	1587
4	1632	1609
6	1639	1602
7	1640	1599

La comparación de los espectros de I.R. de los complejos de Pd^{II} y Ni^{II} con respecto a **1** y **2**, muestra que las $\nu_{C=N(\text{imina})}$ en los complejos **3–7** son las que se desplazan hacia frecuencias menores. Este efecto se ha atribuido en compuestos similares de Pd^{II} y Ni^{II} a la coordinación metálica [49, 50]. Es interesante mencionar que en los complejos de Pd^{II} **3–6** la $\nu_{C=N(\text{piridina})}$, se desplazó a números de onda mayores con respecto a los compuestos libres **1** y **2**; se propone que el desplazamiento de las $\nu_{C=N(\text{piridina})}$ hacia frecuencias mayores puede ser originado por una mayor conjugación de este enlace hacia los fragmentos $-C_5H_4N$, que a su vez fortalece el carácter de enlace doble del grupo $C=N$ del grupo imino. En la figura 5.1 se muestran los espectros de IR de los complejos de Pd^{II} **4** y **6**.

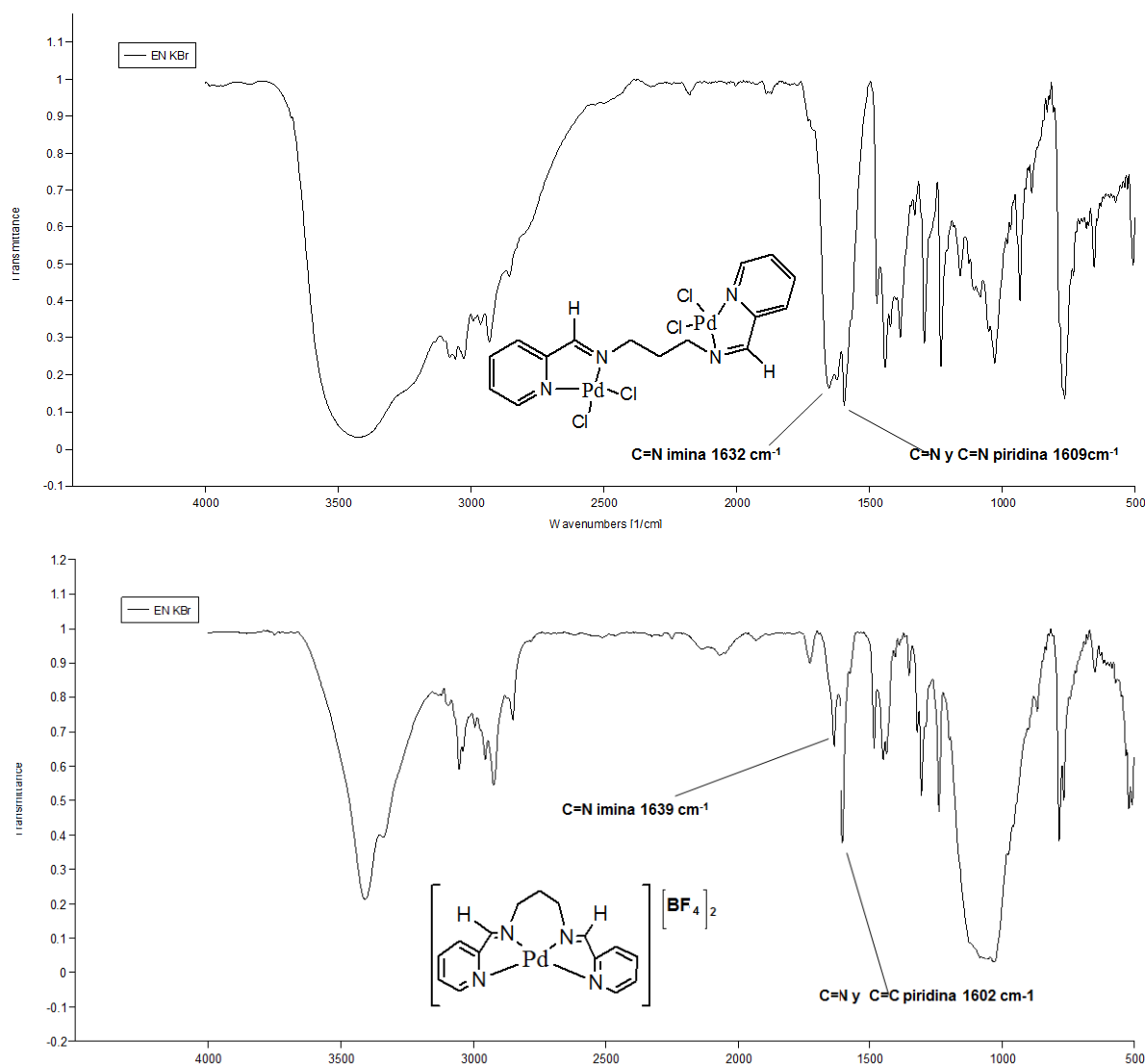


Figura 5.1 Espectros de IR de 4 y 6.

5.2.2. Caracterización de los complejos 3-6 por RMN.

5.2.2.1. RMN de 1H para los compuestos 3-6.

El análisis de los espectros de 1H de los complejos 3 y 5 de Pd^{II} en solución de dimetilsulfóxido, indicó que estos compuestos son menos estables en solución comparados con los complejos 4 y 6. Lo anterior se dedujo del cambio de coloración de las soluciones que inicialmente fueron de color amarillo para 3 y 5 a soluciones de color verde, así como al mayor número de señales observadas en

los espectros de **3** y **5**. El complejo **3** fue el producto que después de veinte minutos presentó un número mayor de señales, por lo se propone que es el de menor estabilidad en dimetilsulfóxido, figuras 5.3 y 5.4.

Asimismo, las disoluciones de **4** y **6** permanecieron de color amarillo en un tiempo aproximado de tres horas, por lo que en sus espectros, éstos se observaron como los productos principales en solución, figura 5.2.

En los espectros de RMN ^1H para los complejos **3-6** en $\text{DMSO-}d_6$, los átomos de hidrógeno de los anillos de piridina e imina presentaron desplazamientos químicos diferentes a los compuestos libres **1** y **2**; con estos datos se propone la obtención de complejos quelato que contienen anillos de cinco y seis miembros con una estructura como la que se muestra en los esquemas 5.1 y 5.2; en los espectros de RMN de ^1H de estos complejos 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 **3** y **4** el protón H5 se observó a frecuencias mayores con respecto a H6, mientras que en **5** y **6** la señal de H6 se desplazó a frecuencias mayores respecto a H5. La mayor desprotección de los hidrógenos de imina (H6) en **5** y **6** con respecto a **3** y **4** puede ser atribuido a una mayor polarización de los enlaces $\text{Pd-N}_{\text{imina}}$ en los complejos **5** y **6**. Por otra parte, el protón H2 en **3**, **4**, **5** y **6** se observó desplazado hacia frecuencias mayores respecto a los compuestos libres **1** y **2**, con valores de $\Delta\delta$ en el intervalo de 0.35 a 0.21 ppm, esta desprotección puede ser atribuida a efectos de resonancia presentes en el anillo de piridina que desprotegen a esta posición. En la figura 5.1 se muestra la comparación de los espectros de RMN ^1H para **2**, **4** y **6**.

Para el complejo **7** no se obtuvieron espectros de RMN por la naturaleza magnética de los derivados de Ni^{II} .

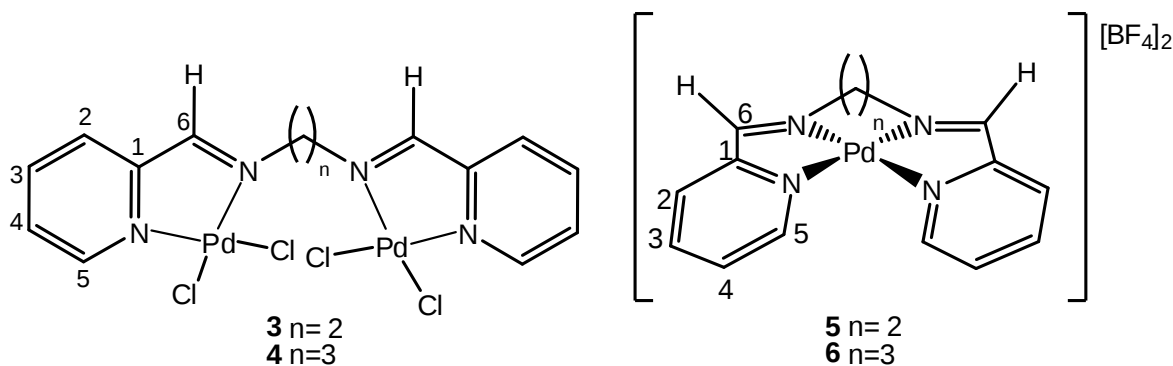


Tabla 5.2. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **3–6** a 400 MHz en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C.

Compuesto	δ de ^1H	δ de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$
3	8.98 (d, 2H, H5) 8.73 (s, 2H, H6) 8.40 (ddd, 2H, H3) 8.17 (d, 2H, H2) 7.92 (ddd, 2H, H4) 3.99 (s, 4H, CH_2N)	174.6 (C6) 155.8 (C1) 150.1 (C5) 141.4 (C3) 128.9 (C4) 128.7 (C2) 56.6 (CH_2N)
4	8.87 (t, 2H, H6, $^4J=1.92$ Hz) 8.85 (dd, 2H, H5, $^3J=5.37$, $^4J=1.48$ Hz) 8.38 (td, 2H, H3, $^3J=7.83$, $^4J=1.48$ 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_2N) 1.84 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	171.2 (C6) 154.5 (C1) 150.7 (C5) 142.0 (C3) 129.1 (C4) 128.5 (C2) 54.4 (CH_2N) 28.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)
5	8.68 (t, 2H, H6, $^4J=1.71$ Hz) 8.57 (dd, 2H, H5, $^3J=5.40$, $^4J=1.47$ Hz) 8.37 (td, 2H, H3, $^3J=7.84$, $^4J=1.47$ Hz) 8.13 (dd, 2H, H2, $^3J=7.84$, $^4J=1.46$ Hz) 7.90 (ddd, 2H, H4, $^3J=7.84$, $^3J=5.40$, $^4J=1.46$ Hz) 3.98 (td, 4H, CH_2N , $^3J=6.23$, $^4J=1.71$ Hz)	168.5 (C6) 158.8 (C1) 150.5 (C5) 142.1 (C3) 129.5 (C4) 128.7 (C2) 59.0 (CH_2N)
6	8.96 (t, 2H, H6, $^4J=1.47$ Hz) 8.94 (dd, 2H, H5, $^3J=5.38$, $^4J=0.98$ Hz) 8.54 (td, 2H, H3, $^3J=7.82$, $^4J=0.98$ Hz) 8.32 (dd, 2H, H2, $^3J=7.82$, $^4J=1.47$ Hz) 8.04 (ddd, 2H, H4, $^3J=7.82$, $^3J=5.38$, $^4J=1.47$ Hz) 3.88 (m, 4H, CH_2N) 2.20 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)	173.3 (C6) 154.7 (C1) 151.8 (C5) 143.2 (C3) 129.6 (C4) 129.5 (C2) 54.8 (CH_2N) 28.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$)

El espectro de RMN ^1H de **3** después de 20 minutos en solución de $\text{DMSO-}d_6$ muestra la formación de un segundo complejo, cuyas señales por comparación con las obtenidas en RMN ^1H para el complejo **5**, sugieren la formación del complejo análogo **3'**. En la figura 5.2 se muestran las señales que se proponen para **3** y **3'**.

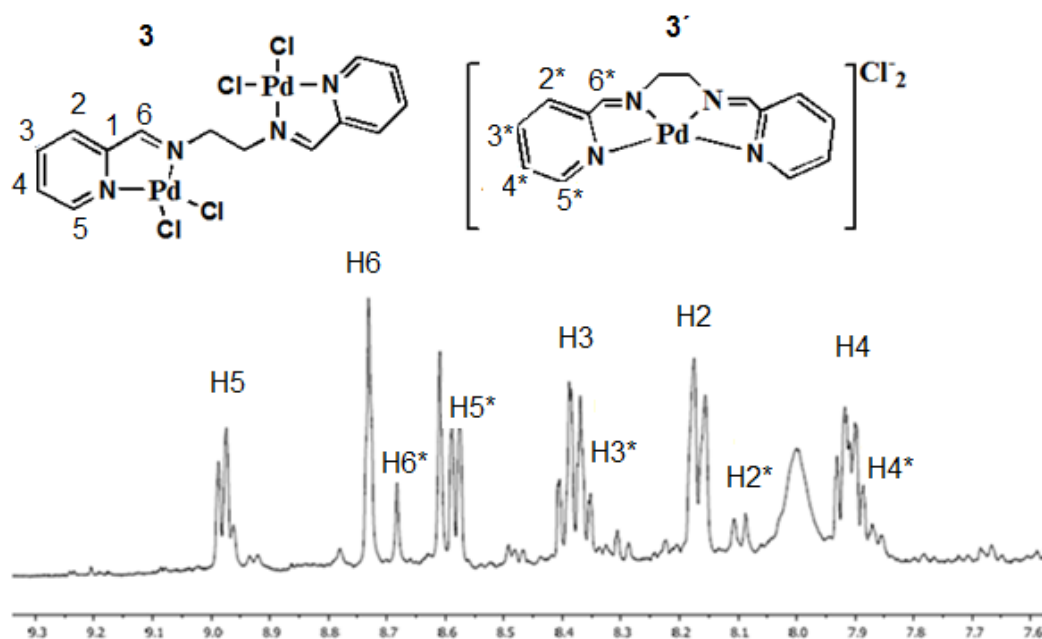


Figura 5.2. Ampliación de la región aromática del espectro de RMN ^1H de **3** y **3'** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C .

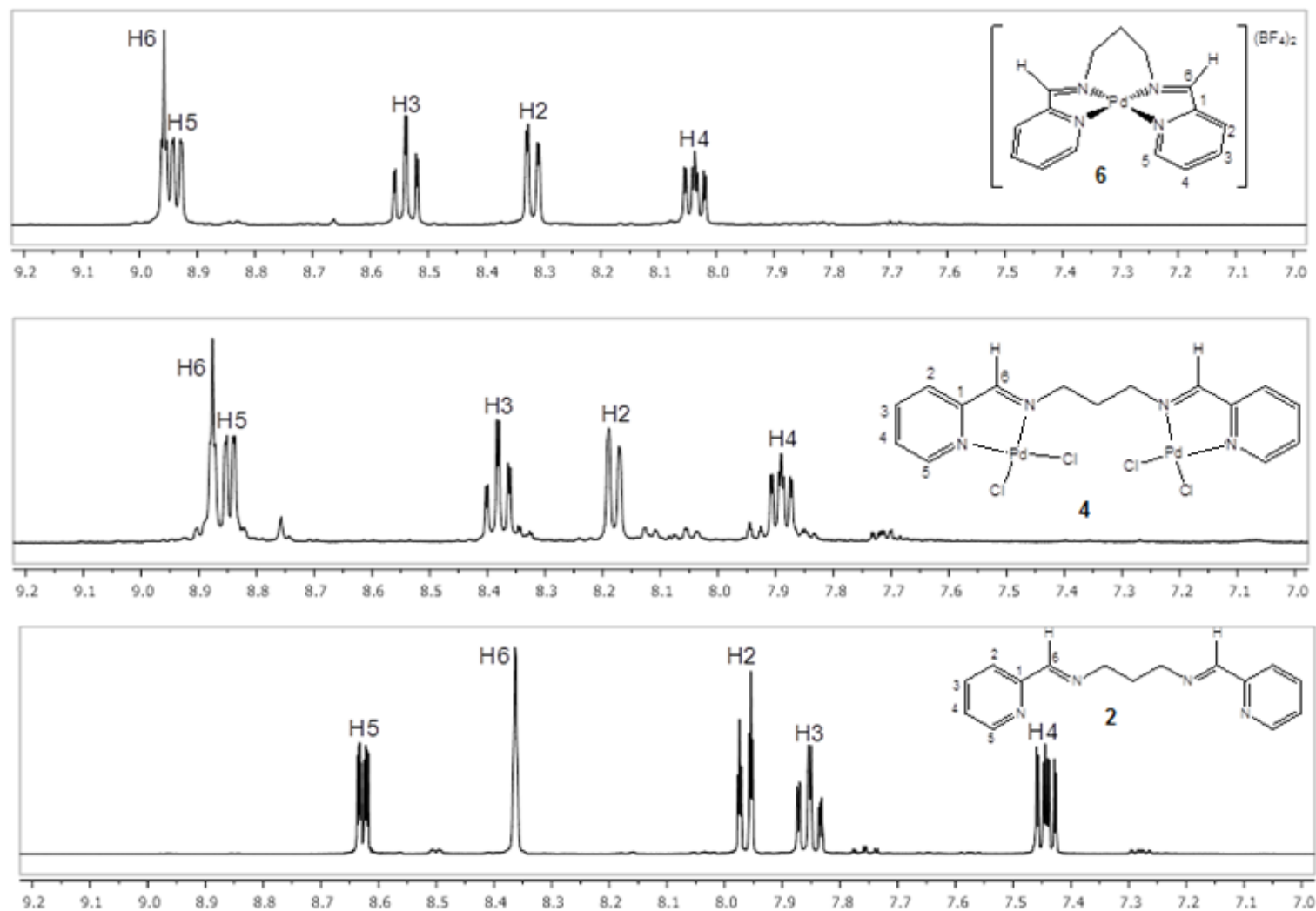


Figura 5.3 Comparación de los espectros de RMN ^1H de **2** y sus complejos de Pd^{II} **4** y **6** en $\text{DMSO}-d_6$ a 25°C .

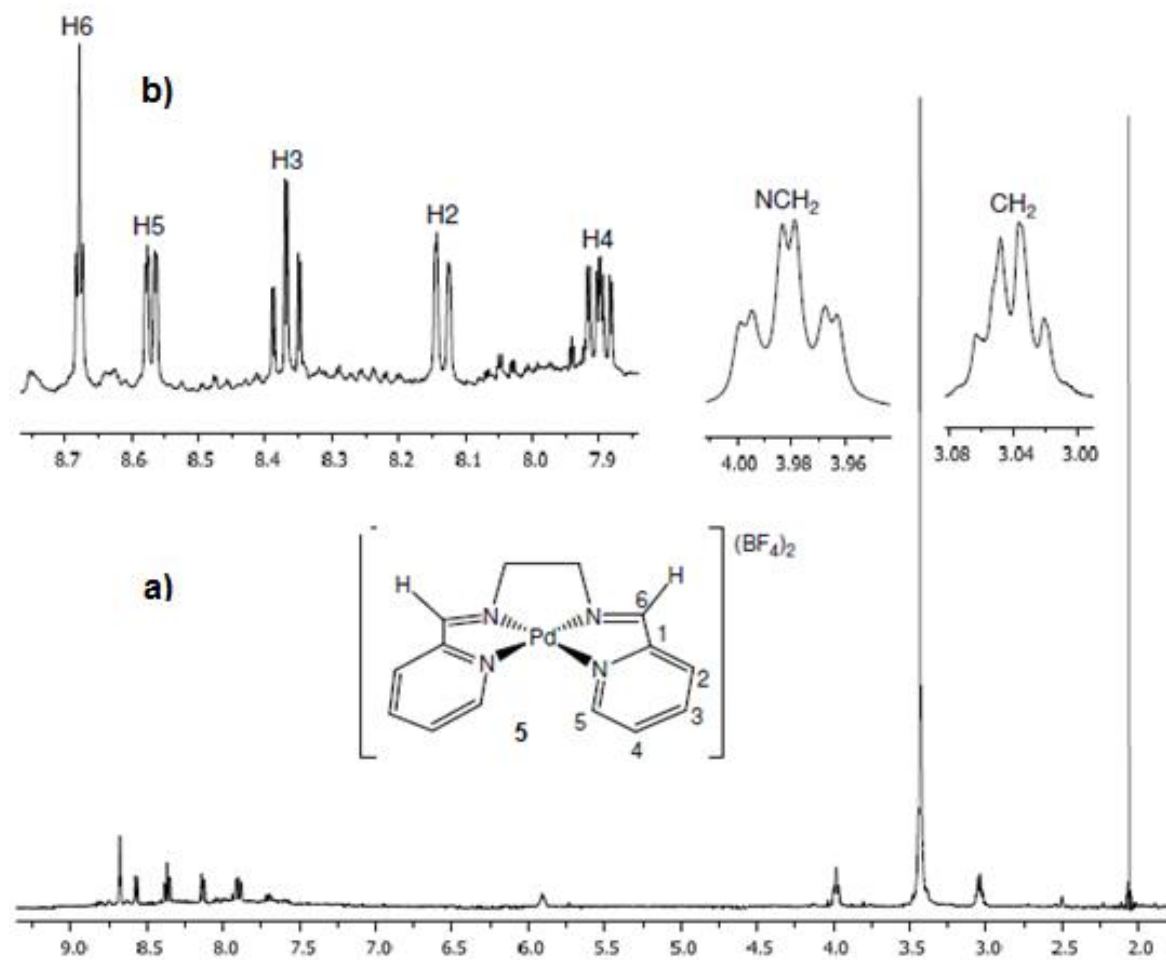


Figura 5.4. a) Espectro de RMN ^1H de **5** en $\text{DMSO}-d_6$ a 25°C . b) Ampliación de la región aromática del espectro de RMN ^1H de **5**.

5.2.2.2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos 3–6.

En los compuestos **4–6** la asignación de los átomos de carbono se hizo con experimentos de correlación heteronuclear $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (HSQC), mientras que la asignación de **3** (figura 5.5) se hizo por comparación con **4**. Es necesario comentar que al disolver el compuesto **3** en $\text{DMSO}-d_6$ forma una solución de color amarillo y después de veinte minutos, esta solución cambia a color verde, como puede observarse en su espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se muestra una mezcla de **3** y otro compuesto que por comparación de sus δ con **5** (figura 5.6), se propone como el producto **3'**.

En los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **3- 6** se observaron seis señales en el intervalo de 174.2 a 128.5 ppm. En todos los complejos, las señales de los carbonos imínicos (C6) fueron las más desplazadas hacia frecuencias mayores con respecto a los compuestos libres **1** y **2**, en donde el valor del $\Delta\delta$ se encontró en el intervalo de 11.2 a 5.3 ppm. Los compuestos **5** y **6** presentaron una mayor desprotección que puede ser explicada por la mayor acidez en el átomo metálico de estos complejos, originada por su mayor ionicidad. Asimismo, se propone que la desprotección de C6 es originada por la formación del anillo quelato de cinco miembros. En **3-6** 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 8.2 ppm, mientras que C3 y C4 mostraron $\Delta\delta$ en el intervalo de 6.2 a 4.4 ppm y de 4.5 a 3.6 ppm respectivamente. C1 también se desplazó a frecuencias mayores mostrando valores de $\Delta\delta$ de 4.8 a 0.6 ppm. En la figura 5.7 se muestran los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **2, 4** y **6**.

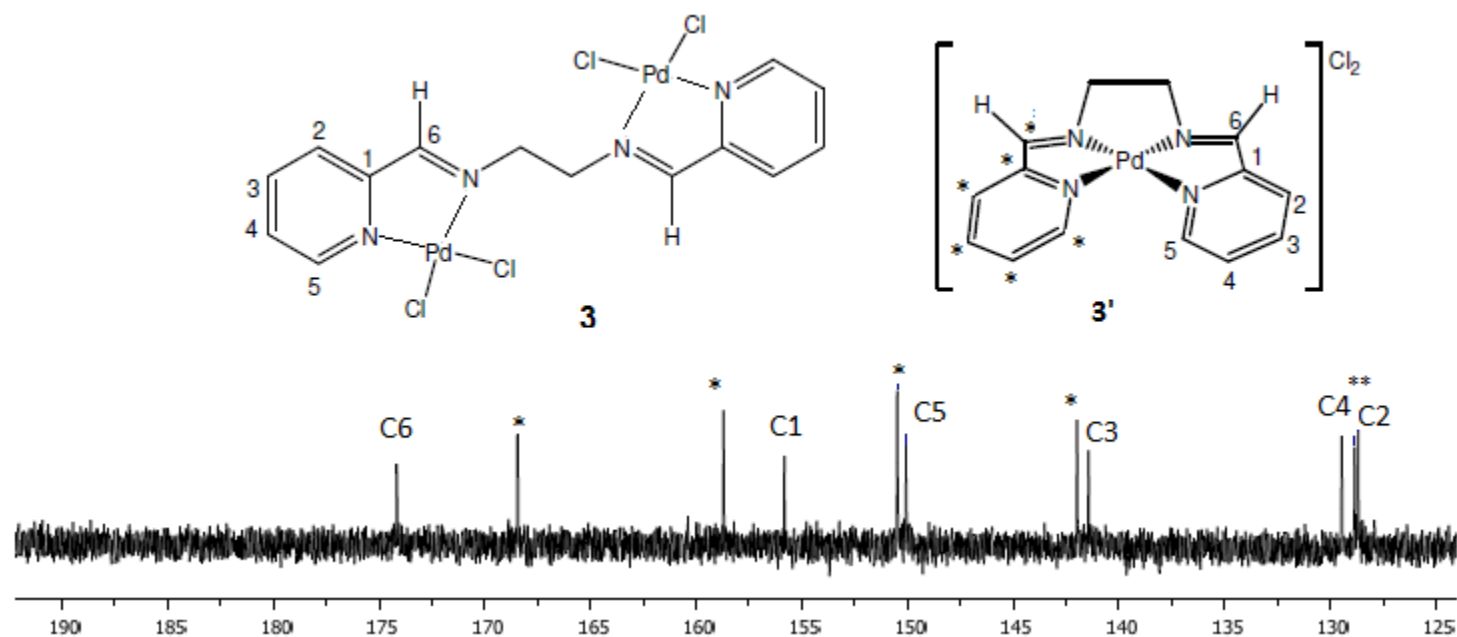


Figura 5.5. Ampliación de la región aromática del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3** y **3'** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C.

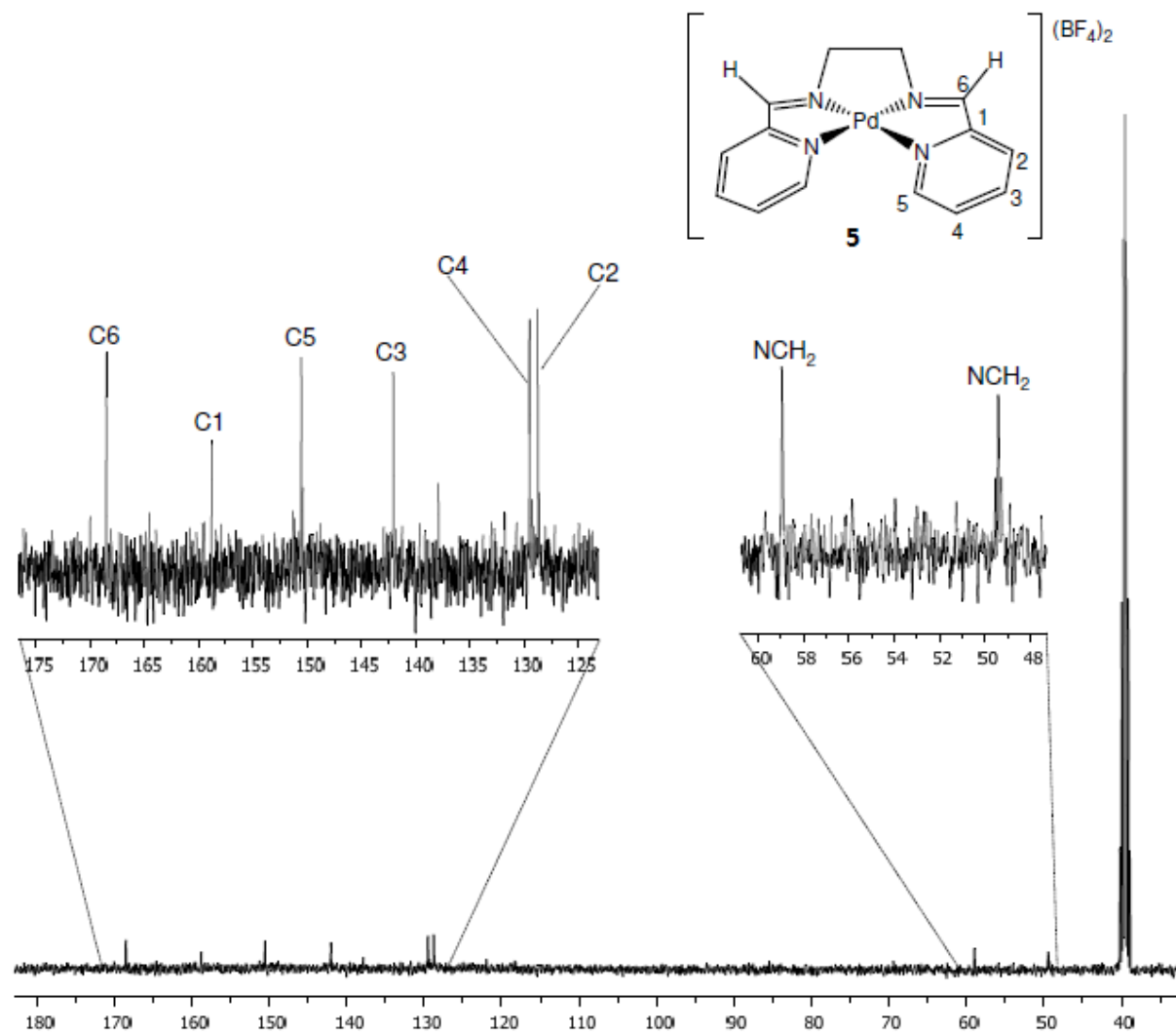


Figura 5.6. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **5** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C .

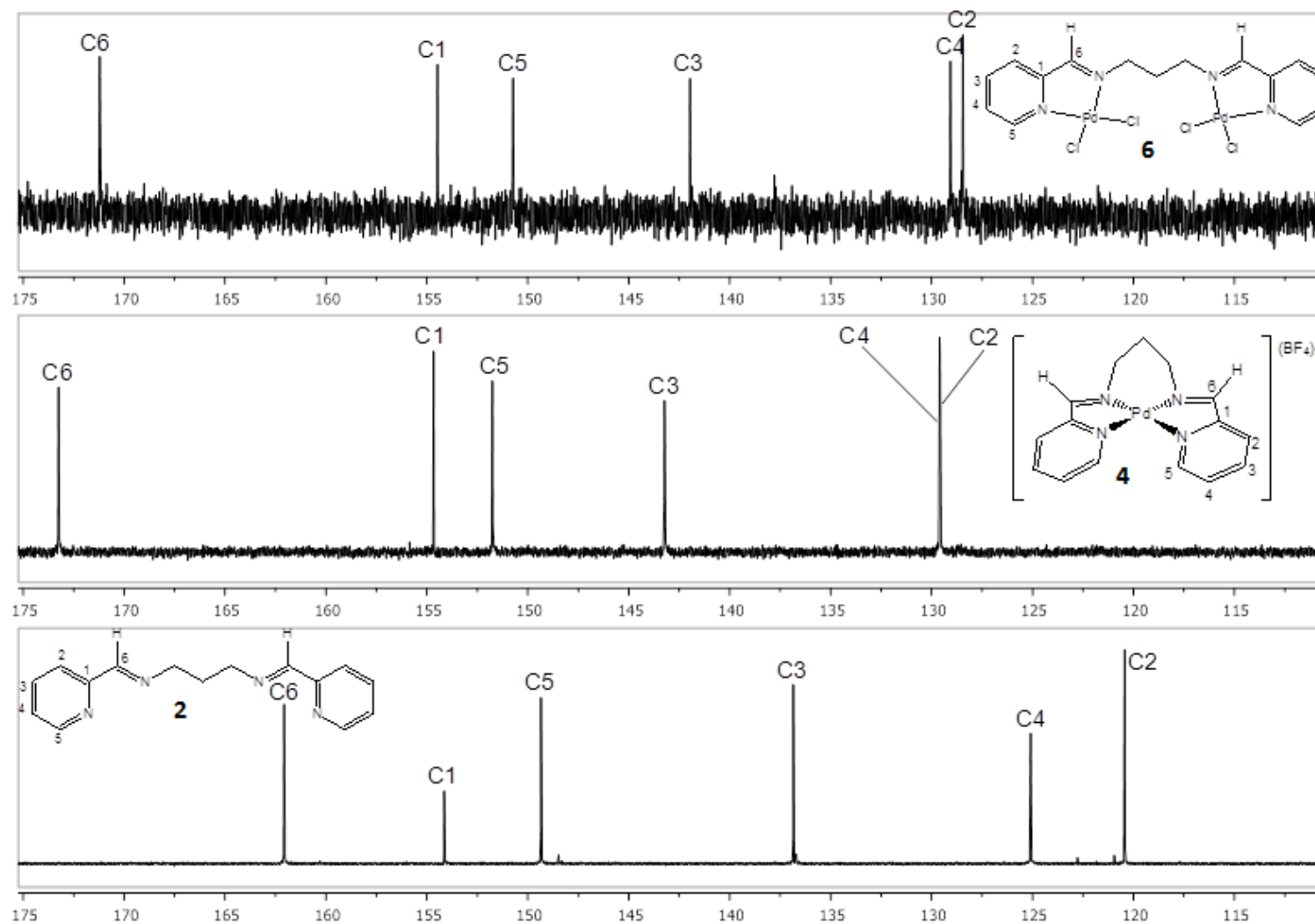


Figura 5.7. Comparación de los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **2** y sus complejos de Pd^{II} **4** y **6** en $\text{DMSO-}d_6$ a 25°C .

5.3. Difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 4, 6 y 7.

Los datos cristalográficos para los complejos **4**, **6** y **7** se muestran en la tabla 5.3, mientras que las distancias y ángulos de enlace seleccionados son mostrados en la tabla 5.4.

El complejo **6** pertenece al grupo C_2 , en la celda unitaria las cadenas $-CH_2CH_2CH_2-$ presentan desorden, mientras que los átomos de paladio y los carbonos metilénicos centrales ocupan una posición especial. El complejo **7** cristaliza como un solvato con tres moléculas de agua. Las estructuras cristalinas en estado sólido para **4-7** fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal. En los complejos **6** y **7**, el ligante **2** muestra un modo de coordinación tetradentado con la formación de dos anillos quelato de cinco y uno de seis miembros, donde los átomos de nitrógeno de piridina e imina se coordinan al átomo metálico. En **4**, el ligante **2** presenta dos átomos de paladio puente y muestra un modo de coordinación bidentado.

5.3.1. Estructura molecular de 4.

En la figura 5.8 se muestra la estructura molecular de **4**. En este complejo, **2** presenta puentes con dos átomos de paladio y cada fragmento piridilimina muestra un modo de coordinación bidentado hacia cada ion de Pd^{II} , formando un complejo dinuclear. La geometría local alrededor de cada centro metálico es cuadrada distorsionada. En este complejo, las distancias de enlace $Pd-N_{piridina}$ y $Pd-N_{imina}$ son significativamente iguales y similares a las descritas en otros complejos derivados de *bis*-piridiliminas [32]. Las distancias $Pd-Cl$ se encuentran en el intervalo de 2.2797(18) a 2.2943(17) Å y son similares a las reportadas para otros *cis*-dicloropaladio^{II} complejos [34, 51, 52]. Los ángulos de mordida [$N(1)-Pd(1)-N(2)$ y $N(3)-Pd(2)-N(4)$] fueron de 80.4(2) y 80.5(2)°, respectivamente, mientras que los ángulos *trans* para $N(1)-Pd(1)-Cl(1)$, $N(2)-Pd(1)-Cl(1)$, $N(3)-Pd(2)-Cl(3)$ y $N(4)-Pd(2)-Cl(4)$ fueron observados en el

intervalo de 172.01(15) a 176.08(16)°; estos datos son consistentes con una geometría cuadrada alrededor de los iones de Pd^{II}.

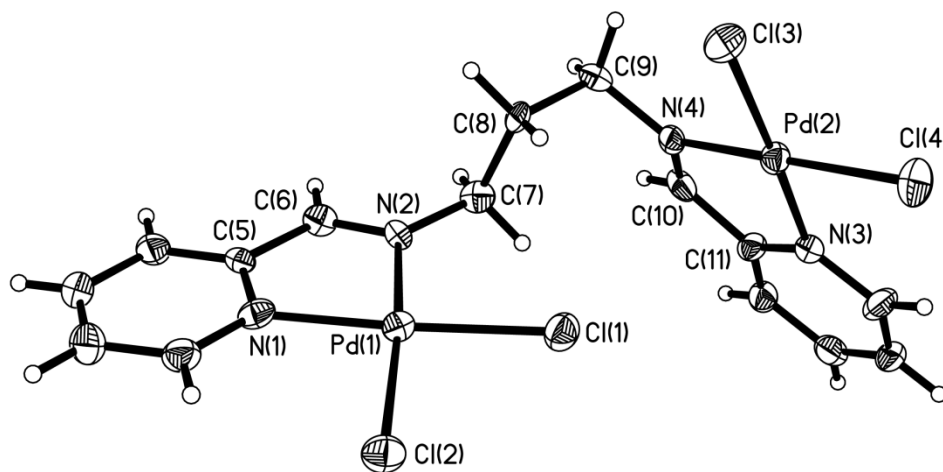


Figura 5.8. Estructura molecular de **4**.

5.3.2. Estructura molecular de **6**.

La estructura molecular de **6** es mostrada en la figura 5.8.

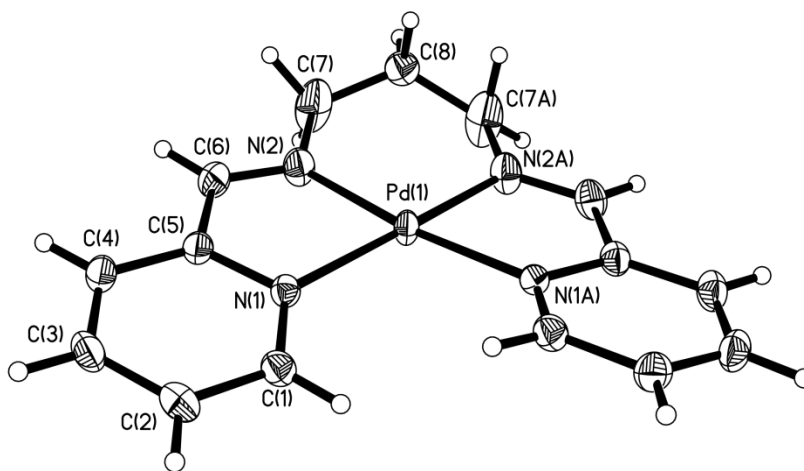


Figura 5.9. Estructura molecular de **6**. Por claridad los aniones [BF₄]⁻ han sido omitidos.

En **6**, el ligante **2** muestra un comportamiento tetradentado hacia Pd^{II} con la formación de dos anillos quelato de cinco miembros y un anillo quelato de seis miembros. La geometría local alrededor del átomo de Pd^{II} es cuadrada distorsionada, la distancia más cercana con los aniones tetrafluoroborato es de 3.400 Å. Debido a su simetría C_2 ambos anillos quelato de cinco miembros muestran los mismos ángulos de mordida $\text{N}(1)\text{--Pd}(1)\text{--N}(2)$ de $[80.10(9)^\circ]$, mientras que para el anillo quelato de seis miembros el ángulo de mordida fue de $95.00(13)^\circ$; asimismo, el ángulo en posición *trans* $\text{N}(2)\text{--Pd}\text{--N}(2)$ fue de $173.56(8)^\circ$ y es consistente con la geometría local en el centro metálico. Sus distancias de enlace $\text{Ni}\text{--N}_{\text{piridina}}$ son mayores que las distancias $\text{Ni}\text{--N}_{\text{imina}}$. En la figura 5.9 se muestra que la estructura cristalina de **6** se encuentra estabilizada por interacciones débiles $\text{C}\text{--H}\cdots\text{F}$.

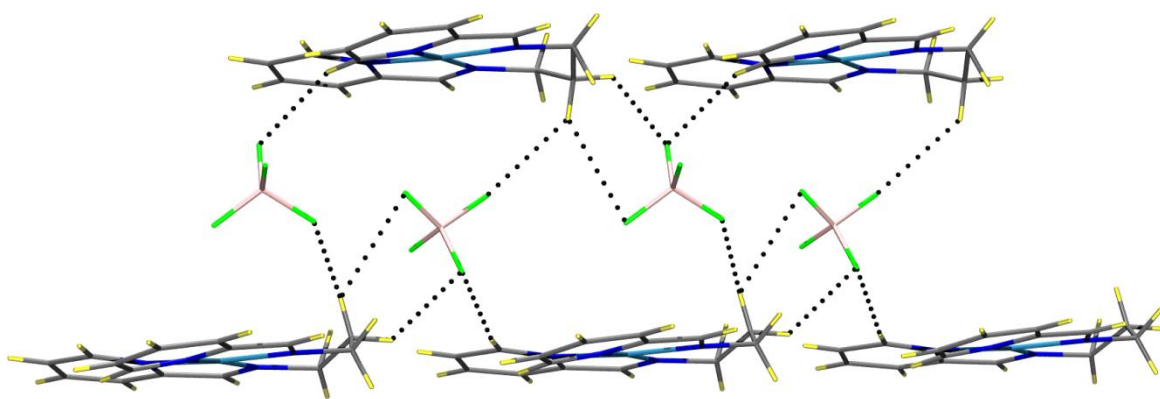
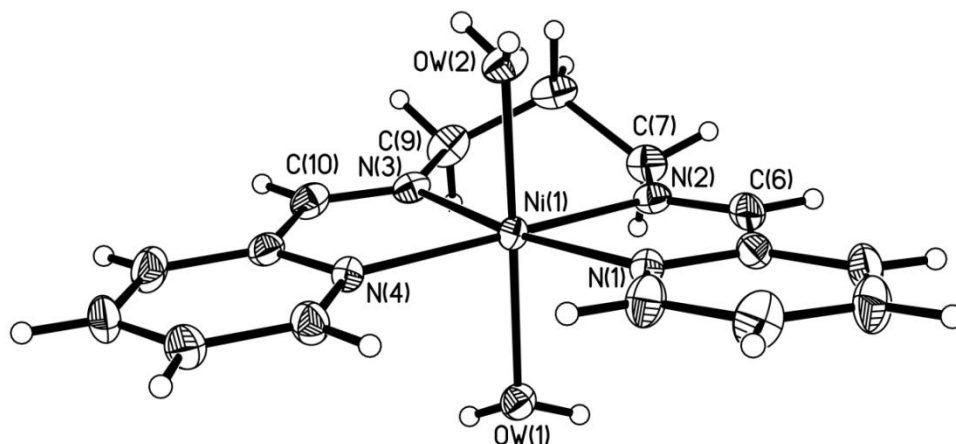


Figura 5.10. Interacciones por puente de hidrógeno $\text{C}\text{--H}\cdots\text{F}$ en **6**.

5.3.3. Estructura molecular de $7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

En la estructura molecular de $7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, figura 5.11, se muestra al complejo catiónico de Ni^{II} que está estabilizado por dos aniones cloruro. La geometría observada alrededor del átomo de Ni^{II} hexacoordinado, es octaédrica distorsionada con dos moléculas de agua coordinadas al ion metálico en posición *trans* con un ángulo $[\text{O}(1)\text{--Ni}(1)\text{--O}(2)]$ de $177.79(6)^\circ$.

Figura 5.11. Estructura molecular de $7 \cdot 3H_2O$.

Las distancias de enlace Ni–N_{piridina} [2.1154(14) y 2.1096(15) Å] son significativamente mayores a las distancias de enlace Ni–N_{imina} [2.0453(15) y 2.0508(14) Å]. El acortamiento de la distancia de enlace Ni–N_{imina} ha sido atribuido a la habilidad π aceptora del átomo de nitrógeno imínico, el cual promueve una interacción $d(\text{metal}) \rightarrow \pi(\text{C}=\text{N}_{\text{imina}})$ [49], que puede ser favorecida por el átomo de nitrógeno piridínico que se encuentra en este compuesto en posición *trans*. Con respecto a las longitudes de enlace Ni–OH₂, éstas son significativamente diferentes [2.0639(14) y 2.1150(13) Å], posiblemente a su participación en una red de diferentes enlaces por puente de hidrógeno; estas distancias son similares a las reportadas para acuocomplejos de Ni^{II} análogos [27]. Los diferentes ángulos de mordida muestran el tamaño de los anillos quelato formados; para los dos anillos quelato de cinco miembros los ángulos fueron de 79.59(6) y 79.61(6)°, mientras que para el anillo quelato de seis miembros el ángulo de mordida fue de 93.00(6)°.

La estructura cristalina de $7 \cdot 3H_2O$ muestra una red de enlaces de hidrógeno intrincada con moléculas de agua de hidratación y con aniones cloruro, figura 5.12. En esta red, el intervalo de las distancias O---O y O---Cl fue de 2.648(2) a 2.746(2) Å y de 3.0826(15) a 3.204(2) Å, respectivamente; estas interacciones no covalente son más cortas que la suma de los radios de van der Waals para estos átomos

$[\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{O}, \text{O}) = 3.04 \text{ \AA}$ y $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{O}, \text{Cl}) = 3.27 \text{ \AA}]$ [48]. En la figura 5.12 se muestra un arreglo de moléculas del complejo **7** trihidratado y conectado por enlaces de hidrógeno direccionales.

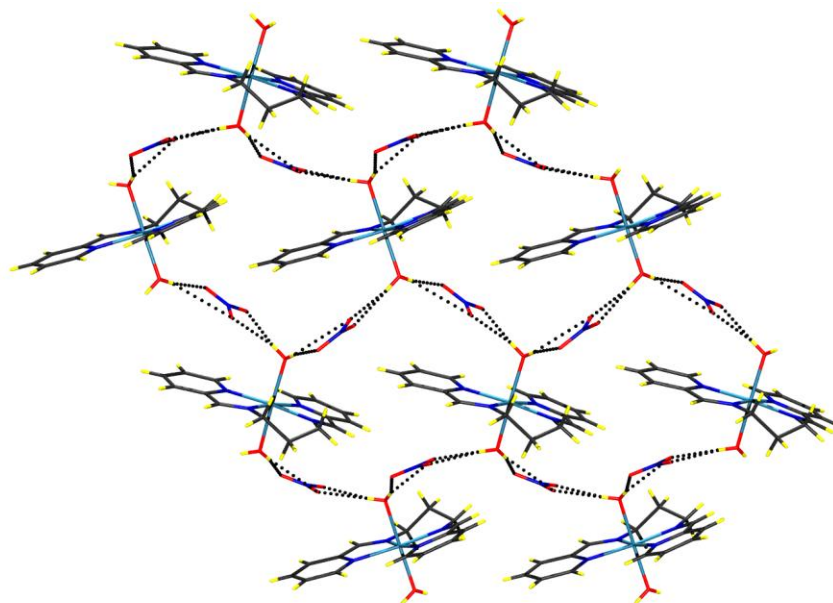


Figura 5.12. Puentes de hidrógeno en la red cristalina en el complejo **7**·3H₂O.

Las dos moléculas de agua coordinadas al átomo de Ni^{II} se encuentran en dos diferentes arreglos intermoleculares centrosimétricos. En este complejo, para describir las interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno, se utilizó el método de análisis de descriptores gráficos [53]. De este análisis se identificaron diez distintos enlaces de hidrógeno, que se etiquetaron en orden alfabético de la *a* a la *j* (tabla 5.5), figura 5.13. De tal forma que en este método, el descriptor $\mathbf{R}_6^4(12)$ indica que se ha identificado un anillo de seis miembros en donde participan doce átomos, conteniendo cuatro átomos donadores de hidrógeno.

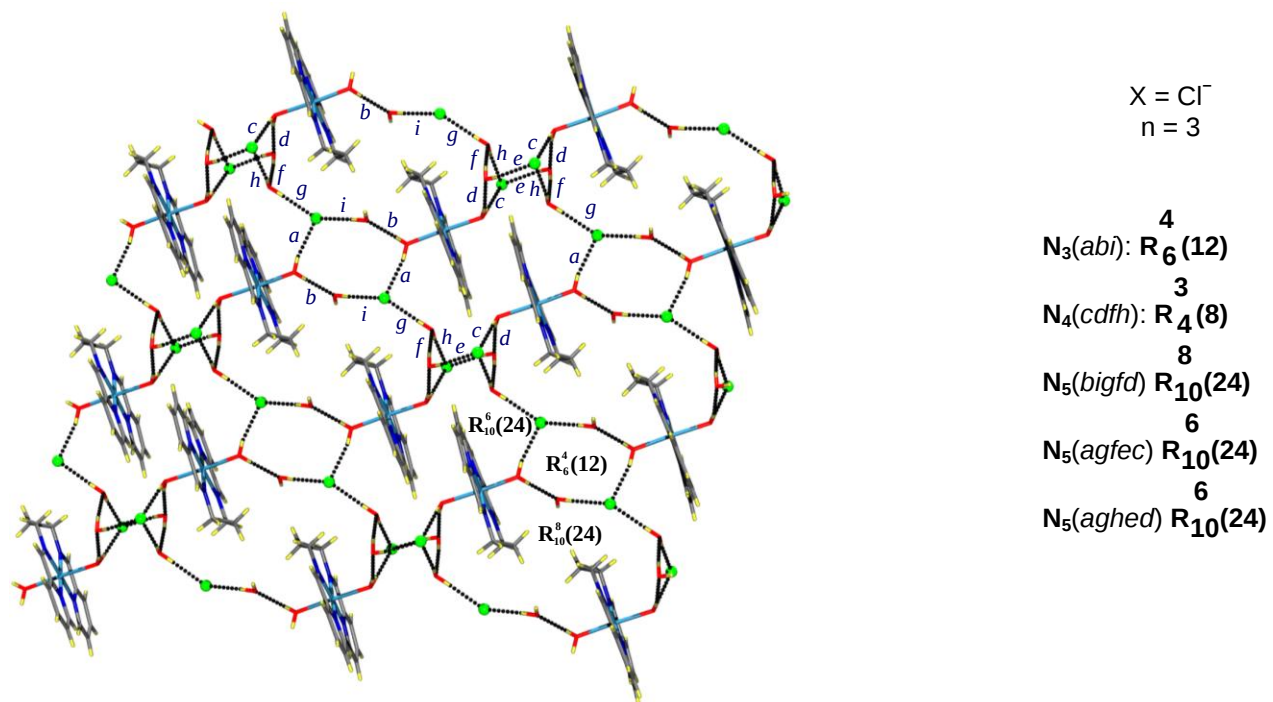


Figura 5.13. Enlaces de hidrógeno en la red del complejo $7 \cdot 3H_2O$ y sus descriptores gráficos

El patrón topológicamente característico del arreglo incluye descriptores gráficos que describen la formación de anillos del tercer, cuarto, quinto y sexto nivel. En la figura 5.14 se muestra la asignación de algunos de estos descriptores. Para una mejor visualización de los descriptores gráficos, el fragmento 2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}=\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}=\text{CH}(2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$ que corresponde al ligante libre **2** fue suprimido). En el rearreglo cristalino de este complejo se observa que las moléculas de agua de hidratación y los aniones cloruro forman capas plegadas con algunos anillos que tienen diferentes tamaños y conformaciones. Estas capas están conectadas además, por el vector $\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}-\text{H}_2\text{O}$ que a su vez da lugar a la formación de multicapas.

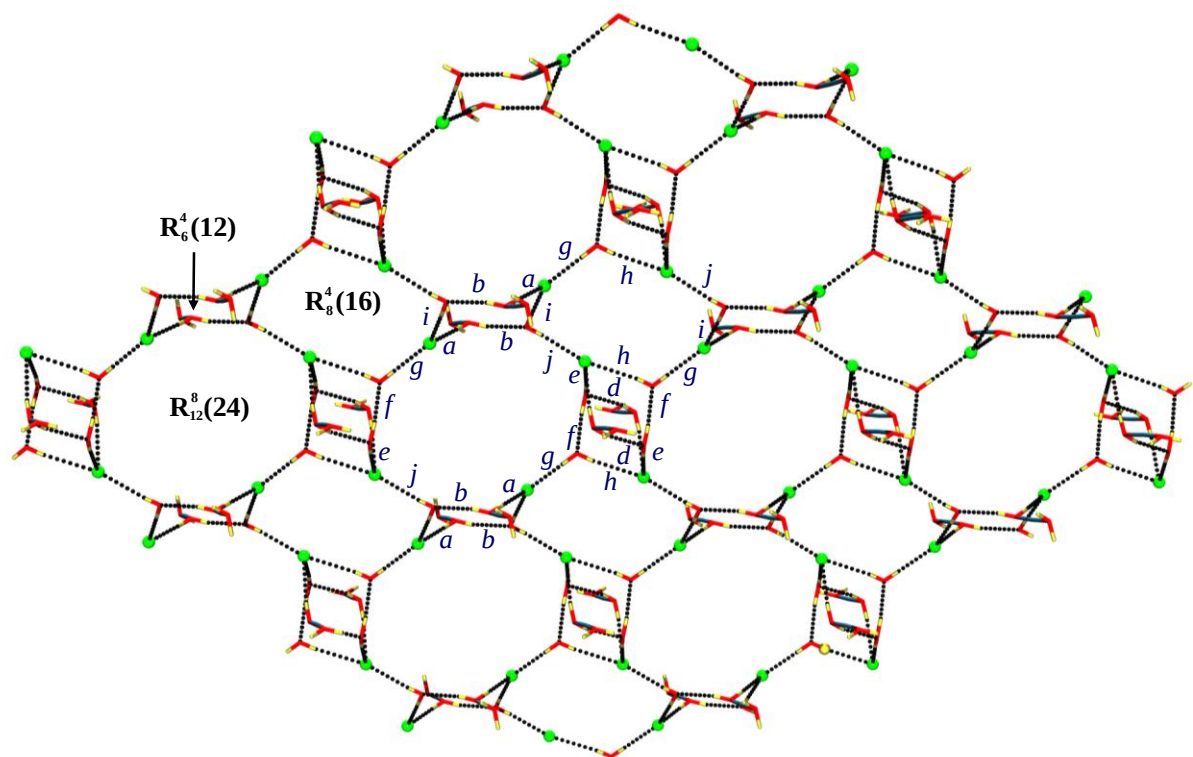


Figura 5.14. Enlaces de hidrógeno en el complejo $7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (por claridad el ligante **2** fue suprimido).

Por último, es necesario comentar que la comparación del empaquetamiento cristalino del complejo $7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con complejos similares de Ni^{II} , del tipo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\mathbf{2})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2 \cdot (\text{X} = \text{NO}_3^- \text{ y } \text{ClO}_4^-)$ [54] muestra que mientras los aniones cloruro forman capas plegadas, los aniones nitrato y clorato forman ramificaciones que contienen enlaces de hidrógeno de tres centros bifurcados que no son cristalográficamente equivalentes.

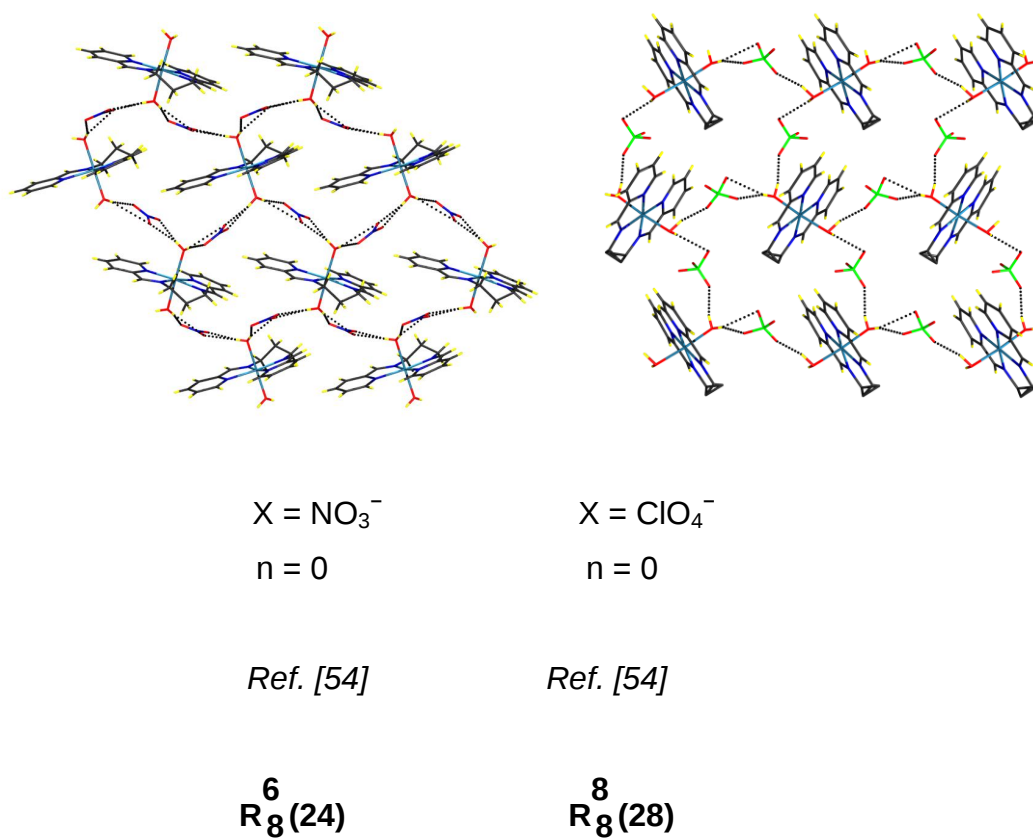


Figura 5.15 Enlaces de hidrogeno en la red de los complejos $[\text{Ni}^{\text{II}}(\mathbf{2})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$
($\text{X} = \text{NO}_3^- \text{ y } \text{ClO}_4^-$)

Tabla 5.3 Datos cristalográficos para los compuestos 4, 6 y 7.

	4	6	7
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
Peso molecular	532.34	606.92	472.01
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
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Triclínico
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1
a (Å)	14.1898(5)	10.2590(3)	9.3262(4)
b (Å)	10.0285(3)	12.8066(3)	10.0632(4)
c (Å)	13.3513(5)	14.5304(4)	11.4789(5)
α (°)	90	90	85.301(3)
β (°)	105.997(4)	90	88.715(4)
γ (°)	90	90	75.128(4)
V (Å ³)	1826.35(11)	1909.04(8)	1037.72(8)
Z	4	4	2
D _{calcd} (Mg/m ³)	1.936	2.112	1.511
μ (mm ⁻¹)	1.105	2.450	1.225
F(000)	1048	1176	492
GoF	1.064	1.003	1.052
T(K)	293(2)	293(2)	293(2)
θ(°)	3.71 - 26.05	3.44 - 26.06	3.46 - 26.06
Reflexiones colectadas	5922	14509	7478
Reflexiones únicas	1817	3759	4099
Corrección por absorción	Analítico	Analítico	Analítico
Método de solución	Directo	Directo	Directo
Reflexiones independientes (R _{int})	0.0314	0.0743	0.0216
R ₁ , WR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0259, 0.0609	0.0364, 0.0798	0.0260, 0.0646
R ₁ , WR ₂ [todos los datos]	0.0286, 0.0622	0.0529, 0.0855	0.0327, 0.0662
Parámetro de Flack	---	---	0.00(15)
Picos residuales (eÅ ³)	0.594/ -0.462	1.197/ -0.863	0.345/ -0.273

Tabla 5.4. Distancias [Å] y Ángulos de enlace [°] seleccionados para **4**, **6** y **7**.

	4 M = Pd	6 M = Pd	7·3H₂O M = Ni
M–N(1)	2.059(2)	2.035 (6)	2.1154(14)
M–N(2)	1.991(2)	2.014(5)	2.0453(15)
M–N(3)		2.028(5)	2.0508(14)
M–N(4)		2.030(5)	2.1096(15)
M–Cl(1)	---	2.2936(18)	---
M–Cl(2)	---	2.2942(17)	---
M–Cl(3)	---	2.2897(17)	---
M–Cl(4)	---	2.2798(18)	---
M–(O1)	---	---	2.0639(14)
M–(O2)	---	---	2.1150(13)
C(6)–N(2)	1.266(3)	1.283(8)	1.261(2)
C(10)–N(3)		1.266(8)	1.263(2)
N(1)–M–N(2)	80.10(9)	80.4 (2)	79.59(6)
N(2)–M–N(3)	---	---	93.00(6)
N(2)–Pd(1)–N(2A)	95.00(13)		
N(3)–M–N(4)		80.5 (2)	79.61(6)
N(2A)–Pd(1)–N(1A)	80.10(9)		
N(1)–M–N(3)	---	---	171.67(6)
N(2)–M–N(4)	---	---	171.98(6)
N(2A)–Pd(1)–N(1)	173.56(8)	---	---
N(1)–M–N(4)	---	---	107.99(6)
N(1A)–Pd(1)–N(1)	105.09(11)		
N(1)–M–Cl(1)	---	175.13(16)	
N(2)–M–Cl(2)	---	172.01(15)	
N(3)–M–Cl(3)	---	176.08(16)	
N(4)–M–Cl(4)	---	172.04(16)	
Cl(1)–M–Cl(2)	---	90.53(7)	
Cl(3)–M–Cl(4)	---	95.57(16)	
O1–M–O2	---	---	

Tabla 5.5. Enlaces de hidrógeno en la estructura cristalina de $7 \cdot 3H_2O$.

D-H---A interacción	d(D-H)	d(H---A)	d(D---A)	$\angle(DHA)$	Código de simetría usado para generar átomos	Nivel
O(1)-H(1A)---Cl(1)	0.80(2)	2.30(2)	3.0826(15)	167(2)	-x+1,-y,-z+1	a
O(1)-H(1B)---O(5)	0.78(2)	1.88(3)	2.648(2)	168(2)	-x,-y+1,-z+1	b
O(2)-H(2A)---Cl(2)	0.88(3)	2.32(3)	3.1899(16)	171(2)	-x+1,-y+1,-z+1	c
O(2)-H(2B)---O(3)	0.78(2)	1.98(2)	2.746(2)	167(2)	-x+1,-y+ equivalentes 1,-z+1	d
O(3)-H(3A)---Cl(2)	0.76(2)	2.40(2)	3.1584(17)	172(2)	-x+1,-y+1,-z+1	e
O(3)-H(3B)---O4	0.88(3)	1.84(3)	2.711(2)	174(2)	x,y,z	f
O(4)-H(4A)---Cl(1)	0.84(3)	2.25(3)	3.085(2)	179(2)	x,y,z	g
O(4)-H(4B)---Cl(2)	0.74(3)	2.47(3)	3.204(2)	172(3)	x,y,z	h
O(5)-H(5A)---Cl(1)	0.89(3)	2.25(3)	3.1346(19)	177(2)	-x+1,-y+1,-z+2	i
O(5)-H(5B)---Cl(2)	0.73(3)	2.41(3)	3.1342(19)	175(3)	x,y,z	j

a) Los átomos O-H se refinaron en diferentes mapas de densidad electrónica; los átomos C-H fueron fijados al átomo pesado.

6. CONCLUSIONES.

Nuevos derivados de Ni^{II} y Pd^{II} del 1,6-*bis*-(piridin-2-il)-2,5-diaza-1,5-hexadieno (**1**) y el 1,7-*bis*-(piridin-2-il)-2,6-diaza-1,6-heptadieno (**2**) fueron sintetizados. Las estructuras moleculares de los complejos **4**, **6** y **7** mostraron dos modos de coordinación de los compuestos libres **1** y **2** hacia los centros metálicos con la formación de anillos quelato de cinco y seis miembros, los cuales demostraron la amplia versatilidad coordinante de **1** y **2** debido a que formaron complejos monucleares de Ni^{II} and Pd^{II} y complejos dinucleares de Pd^{II} .

La obtención de **6** y **7** como complejos de mayor estabilidad en solución y en estado sólido respecto a **5** se atribuye a la menor tensión estérica que presentan los primeros, mientras que la mayor estabilidad del complejo **4** respecto al **3** se propone es causada por un efecto del volumen de los anillos formados y la mayor posibilidad de rotación del primero respecto del segundo.

En estado sólido en los complejos **4**, **6** y **7**, la presencia de átomos donadores de hidrógeno y átomos electronegativos favorecen en el empaquetamiento cristalino la formación de interesantes asociaciones supramoleculares, las cuales se propone que influyen también en la estabilidad de estos complejos.

7. PARTE EXPERIMENTAL.

Los reactivos utilizados fueron usados tal como se recibieron. Los disolventes fueron secados utilizando técnicas Schlenk. Los puntos de fusión y descomposición fueron determinados en un aparato Mel-Temp II y se reportan sin corregir. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en pastilla de KBr utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer System 2000 FT-IR en un intervalo de 4000-370 cm^{-1} . Los espectros de RMN fueron determinados en un espectrómetro Varian VNMRS 400 a una frecuencia de ^1H (399.78 MHz) y ^{13}C (100.53 MHz) utilizando como disolvente $\text{DMSO-}d_6$. Los desplazamientos químicos de estos núcleos se reportan con respecto a la frecuencia interna del tetrametilsilano (TMS). Los espectros de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ se adquirieron a 128.32 y 376.33 MHz utilizando como referencia la frecuencia interna de $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ y CHF_3 , respectivamente. La estructura cristalina de **1**, **4**, **6** y **7** fue determinada 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 **1** y los complejos **4**, **6** y **7** fueron resueltas por métodos directos usando el paquete de software SHELXTL NT versión 5.1. Los átomos diferentes a hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. La posición de los átomos de hidrógeno fueron fijados con un parámetro de distribución isotrópico común.

7.1. Procedimiento general para la obtención de las diiminas **1** y **2**.

Para la obtención de **1** se hizo reaccionar una solución de 2-piridincarboxaldehído en 20 mL de metanol con la 1,2-diaminoetano, utilizando una relación molar 2:1, mientras que para la preparación de **2** se utilizó a la di-2-piridilcetona disuelta en 20 mL de metanol que se hizo reaccionar con la 1,3-diaminopropano 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 **1** se obtuvo como un sólido anaranjado, que

posteriormente fue recristalizado en hexano formando cristales de color amarillo. **2** se obtuvo como un aceite de color anaranjado.

7.1.1. Síntesis de $C_{14}N_4H_{14}$ (1**).**

107 mg (9.33 mmol) de 1,2-diaminoetano, 60.1 mg (4.67 mmol) de 2-piridilcarbaldehído. Rendimiento 101.2 mg (92 %). P. f. 49-50°C. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($CH_{aromáticos}$) 3054, 3009 (m); (CH_2-N) 2849 (m); ($C=N_{imina}$) 1649 (m); ($C=N_{piridina}$) 1587 (f); ($C=C$) 1568 (f). Análisis elemental calculado para $C_{14}N_4H_{14}$: C, 70.57; H, 5.92; N, 23.51. Encontrado: C, 70.10; H, 5.81; N, 23.26.

7.1.2. Síntesis de $C_{15}N_4H_{16}$ (2**)**

107.1 mg (9.33 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 74.13 mg (4.67mmol) de 1,3-diaminopropano. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($CH_{aromáticos}$) 3054, 3009; (CH_2) 2926 (m); (m); (CH_2-N) 2841 (m); ($C=N_{imina}$) 1649 (m); ($C=N_{piridina}$) 1587 (f); ($C=C$) 1567 (f).

7.2. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (3** y **4**).**

A una solución de $PdCl_2(CH_3CN)_2$ en 25 mL de diclorometano se le agregó una solución de las diiminas correspondientes (**1** y **2**) en una relación molar 2:1, en 10 mL de diclorometano formándose una suspensión amarilla para **2** y una suspensión anaranjada para **3**, que posteriormente se agito durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción, el exceso de disolvente se evaporó a presión reducida.

7.2.1. Síntesis de $[Pd_2(C_{14}H_{14}Cl_4N_4)]$ (3**.)**

49 mg (0.19 mmol) de $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$, 48 mg (0.38 mmol) de **1**. Sólido de color amarillo. Rendimiento 95.7 mg 85%. p.f. 200-204 °C. IR (KBr, ν en cm^{-1}): ($CH_{aromáticos}$) 3059, 3027 (m); (CH_2) 2851 (m), (CH_2-N) 2932 (m); ($C=N_{imina}$) 1628 (m); ($C=N_{piridina}$) 1600 (f); ($C=C$) 1595 (f). Análisis elemental calculado para: $C_{14}H_{14}Cl_4N_4Pd_2$: C, 28.36; H, 2.38; N, 9.45. Encontrado: C, 28.60; H, 3.09, N, 9.20.

IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3059, 3027 (m); ($\text{CH}_2\text{-N}$) 2932 (m); ($\text{C=N}_{\text{imina}}$) 1628 (m); ($\text{C=N}_{\text{piridina}}$) 1623 (f); (C=C) 1595 (f).

7.2.3. Síntesis de $[\text{Pd}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4)](4)$.

145 mg (0.56 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 252.30 mg (0.28 mmol) de **2**. Rendimiento 98.5mg (85.%). p.f. 208 °C. Sólido de color anaranjado. Análisis elemental calculado para $\text{Pd}_2\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4$: C, 29.68; H, 2.66; N, 9.23. Encontrado: C, 29.87; H, 2.59, N, 8.97. IR (KBr, ν en cm^{-1}): ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3038, 3021 (m); (CH_2) 2940 (m), ($\text{CH}_2\text{-N}$) 2850 (m); ($\text{C=N}_{\text{imina}}$) 1632 (m); ($\text{C=N}_{\text{piridina}}$) 1609 (f); (C=C) 1609 (f). Cristales de color anaranjado fueron obtenidos de una solución saturada de DMSO- d_6 .

7.3. Procedimiento general para la síntesis de los compuestos (5 y 6).

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 **5** y una suspensión de color café para **6**. Las mezclas de reacción obtenidas se agitaron durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción, el exceso de disolvente se evaporó a presión reducida.

7.3.1. Síntesis de $[\text{Pd}(\text{C}_{14}\text{N}_4\text{H}_{14})][\text{BF}_4]_2$ (5).

100 mg (0.39 mmol) de $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, 85mg (0.776 mmol) de $\text{Na}[\text{BF}_4]$, 93 mg (0.39 mmol) de **1**. Sólido de color beige. Rendimiento 107 mg (53.%) P.f. 165°C. IR (KBr, ν en cm^{-1}): ($\text{CH}_{\text{aromáticos}}$) 3092, 3026 (m); (CH_2) 2851 (m); ($\text{C=N}_{\text{imina}}$) 1628 (m); ($\text{C=N}_{\text{piridina}}$) 1600 (f); (C=C) 1595 (f). RMN de $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm, DMSO- d_6 a 25°C): 3.42. RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm, DMSO- d_6 a 25°C): -148.28.

7.3.2. Síntesis de $[Pd(C_{15}N_4H_{16})][BF_4]_2$ (6).

100 g (0.39 mmol) de $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$, 0.085 g (0.85 mmol) de $Na[BF_4]$, y 0.098 g (0.39 mmol) de **2**. Sólido de color beige. Rendimiento: 172 mg (85%). p. dec. $170^\circ C$. IR (KBr, ν en cm^{-1}): ($CH_{aromáticos}$) 3052, 2955 (m); (CH_2) 2921 (m); (CH_2-N) 2851 (m); ($C=N_{imina}$) 1639 (m); ($C=N_{piridina}$), ($C=C$) 1602 (m). El sólido obtenido fue disuelto en acetonitrilo y por evaporación lenta del disolvente se obtuvieron cristales incoloros. Análisis elemental para $C_{15}H_{16}N_4B_2F_8Pd$: C, 33.84 H, 3.03; N, 10.52. Encontrado: C, 34.13; H, 3.02; N, 10.18. RMN de $^{11}B\{^1H\}$ (δ en ppm, $DMSO-d_6$ a $25^\circ C$): 3.43. RMN de $^{19}F\{^1H\}$ (δ en ppm, $DMSO-d_6$ a $25^\circ C$): -148.16.

7.4. Síntesis de $[Ni(C_{15}N_4H_{16})(H_2O)_2][Cl_2] \cdot 3H_2O$ (7).

0.38 g (1.59 mmol) de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ fueron disueltos en 20 mL de acetonitrilo caliente, a la suspensión resultante se le agregó una solución de 0.20 g (0.79 mmol) de **2** en 15 mL del acetonitrilo. La suspensión resultante cambió de forma inmediata a una solución verde. Posteriormente la mezcla de reacción se agitó y refluyó durante 24 horas. Al término de la reacción la solución se filtró y por eliminación lenta del disolvente de reacción, se obtuvieron cristales de color verde. 347 mg (93%). P. dec. $228^\circ C$. Análisis elemental calculado para $C_{15}H_{26}Cl_2N_4O_5Ni$: C, 38.17; H, 5.55; N, 11.87. Encontrado C, 38.39; H, 5.45; N, 11.74. IR (KBr): ν en cm^{-1} = ($CH_{aromáticos}$) 3050, 3009 (m); (CH_2) 2918 (m); (CH_2-N) 2850 (m); ($C=N_{imina}$) 1640 (m); ($C=N_{piridina}$), ($C=C$) 1599 (m).

8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] L. Fabrizzi, A. Poggi, *Transition Metal in Supramolecular Chemistry*, Kluwer Academic Publisher, (1994), 153–169.
- [2] G. Solomons, *Química Orgánica* (2007), 2ª edición, Limusa, México.
- [3] T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, J. E. Zachara, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 8859.
- [4] S. Gourbatsis, S. P. Perlepes, N. Hadjiliads, *Transition Met. Chem.* **15** (1990) 300.
- [5] S. Gourbatsis, N. Hadjilias, *Transition Met. Chem.*, (1998) 599-604.
- [6] G. R. Willey, M. G. B. Drew, *Acta Cryst. C.* **41** (1985) 589.
- [7] D. A. Dickie, G. Schatte, M. C. Jennings, H. A. Jenkins, S. Y. L. Khoo, J. A. C. Clyburne, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 1646
- [8] R. Dreos, P. Siega, S. Scagliola, L. Randaccio, G. Nardin, C. Tavagnacco, M. Bevilacqua, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3936.
- [9] C. C. Gatto, E. S. Lang, A. Kupfer, A. Hagenbach, D. Wille, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 735.
- [10] W. Jing, T. Wiang-Liang, *Acta Cryst. Sec. E.* **60** (2004) m1223
- [11] Y. Hai-Lang, Y. Zhong-Lou, Z. Hai-Lang, *Acta Cryst. Sec. E.* **60** (2004) m1215.
- [12] S. K. Ghosh, J. Ribas, P. K. Bharadwaj, *Cryst. Eng. Comm.* **6** (2004) 250.
- [13] Y. Mekmouche, S. Ménage, J. Pécaut, C. Lebrun, L. Reilly, V. Schuenemann, Trautwein, M. Fontecave, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 3163.
- [14] L. A. Tyler, J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **42** (2003) 5751.
- [15] A. K. Patra, M. J. Rose, K. A. Murphy, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4487.
- [16] M. Hirotsu, R. Endo, T. Yoshimura, T. Cono, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4406.
- [17] E. Bermejo, A. Castineiras, I. García-Santos, D. X. West, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 1096.
- [18] C. Sommer, H. Nöth, W. Ponikwar, W. Beck, *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* **59** (2004) 639.
- [19] F. Fridgen, W. A. Hermann, G. Erickerling, A. M. Santos, F. E. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 2752.

- [20] A. Bacchi, M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Pelagatti, S. Ugolotti, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 2179.
- [21] T. V. Laine, M. Klinga, M. Leskelä, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 959.
- [22] S. Brajagopal, J. Chakraborty, C. R. Choudhury. S. K. Dey, S. R. Batten, P. Jensen. G. P. A. Yap, S. Mitra, *Struct. Chem.* **18** (2007) 33-41.
- [23] F. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación* (1980), 2ª edición, Editorial Reverté, España.
- [24] J. Lad, S. Harrisson, G. Mantovani, D. M. Haddleton, *Dalton Trans.* (2003) 4175.
- [25] V. C. Gibson, R. K. O. Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* (2003) 2824.
- [26] M. Kettunen, *Copolymerization of Higher Olefins with Carbon Monoxide by Pd(II) Catalysts and Design of Nickel, Palladium, and Zirconium Complexes with Nitrogen-Based Ligands* (2004), Universidad de Helsinki, Finlandia.
- [27] N. Andrade-López, T. A. Hanna, J. G. Alvarado-Rodriguez, A. Luqueño-Reyes, B. A. Martinez-Ortega, D. Mendoza-Espinoza, *Polyhedron* **29** (2010) 2304.
- [28] F. D. Blanca. G. Bandoll. A. Dolmella, S. Antonaroll, B. Croclani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2002) 212.
- [29] B. P. Buffin, E. B. Fonger, A. Kundu, *Inorg Chim. Acta* **355** (2003) 340.
- [30]] M. Shiotsuke, H. Koumura, Y. Suwaki, M. Asai, H. Tatemitsu, T. Ozawa, H. Masuda, *Trans. Met. Chem.* **34** (2009) 353.
- [31] B. Shi-Qiang, G. En-Quin, H. Zheng, F. Chen-Jie, Y. Yan-Feng, Y. Chun-Hua, *Eur. J. Inorg Chem.* (2006) 407.
- [32] M. Kettunen, C. Vedder, H. Brintzinger, I. Mutikainen, M. Leskela, T. Repo, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1081.
- [33] R. Chen, J. Bacsá, S. Mapolie, *Inorg Chem. Commun.* **5** (2002) 724.
- [34] J. Yorke, C. Dent, A. Decken, A. Xia, *Inorg Chem. Commun* **13** (2010) 54.
- [35] M. Habib, T. K. Karmakar, G. Aromí, J. Ribas-Ariño, H. Fun, S. Chantrapromma, S. K. Chandra, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 4109.
- [36] R. N. Patel, K. K Shukla, A. Sing, M Choudhary, D. K. Patel J. N. Gutierrez, D. C. Lazarte, *Trans. Met. Chem.* **34** (2009) 239.

- [37] http://iesdolmendesoto.org/zonatic/el_enlace_quimico/enlace/fuerzas_intermoleculares.html. Fecha de consulta 20-Junio-2013
- [38] F. Sánchez-Viesca, I. Nicolás, M. Berros, *Rev. Especializada en Químico-Biológicas* **7** (2007) 61.
- [39] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *Chem. Soc. Rev.* **27** (1998) 163.
- [40] D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* **98** (1998) 1375.
- [41] C., B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* (1993) 397.
- [42] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2311.
- [43] J. D. Dunitz, *Chem. Comm.* (2003) 545.
- [44] C., B. Aakeröy, N. R. Champness, C. Janiak, *Cryst. Eng. Comm.* **12** (2010) 22.
- [45] J. Eriksen, P. Goodson, A. Hazell, D. J. Hodgson, K. Michelsen, O. Mønsted, J. C. Rasmussen, H. Toflund, *Acta Chem. Scand.* **53** (1999) 1083.
- [46] S. Pal, S. Pal, *Polyhedron* **22** (2003) 867.
- [47] A. Van Putten, J. W. Pavlik, *Tetrahedron* **27** (1971) 3007.
- [48] W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, 2nd Ed, p. 214, Academic Press Inc, USA (1993).
- [49] S. Banerjee, J. Gangopadhyay, C.-Z. Lu, J.-T. Chen, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2533.
- [50] A. Bacchi, M. Carcelli, L. Gabba, S. Ianelli, P. Pelagatti, G. Pelizzi, D. Rogolino, *Inorg. Chim. Acta* **342** (2003) 229.
- [51] 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.
- [52] D. Tzimopoulos, S. Brenna, A. Czapik, M. Gdaniec, A. Ardizzoia, P. D. Akrivos, *Inorg. Chim. Acta* **383** (2012) 105.
- [53] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1555.
- [54] R.-L. Zhang, J.-S. Zhao, P. Yang, Q.-Z. Shi, *J. Chem. Crystallogr.* **40** (2010) 357.

Synthesis and structural characterization of mono- and dinuclear Ni^{II} and Pd^{II} complexes derived from tetradentate 1,7-bis-(pyridin-2-yl)-2,6-diaza-1,6-heptadiene

J. ROBERTO PIOQUINTO-MENDOZA†, DAVID G. OLVERA-MENDOZA†
 NOEMÍ ANDRADE-LÓPEZ*†, JOSÉ G. ALVARADO-RODRÍGUEZ†
 RAFAEL MORENO-ESPARZA† and MARCOS FLORES-ÁLAMO†

†Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,
 Hgo, México

‡Facultad de Química (UNAM), Ed. B. Ave. Universidad 3000, Coyoacán, México

(Received 7 December 2012; in final form 22 March 2013)

The reaction of Schiff base 1,7-bis-(pyridin-2-yl)-2,6-diaza-1,6-heptadiene (L) with either NiCl₂·6H₂O or [Pd^{II}Cl₂(CH₃CN)₂]/Na[BF₄] in 1:1 stoichiometry yielded mononuclear ionic complexes, *trans*-[Ni^{II}(L)(H₂O)₂]Cl₂·3H₂O (1·3H₂O) and [Pd^{II}(L)](BF₄)₂ (2), respectively; the reaction of L with [Pd^{II}Cl₂(CH₃CN)₂] in 1:2 ratio yielded dinuclear *cis*-[Pd^{II}₂(μ-L)Cl₄] (3). Complexes 1–3 were characterized by vibrational spectroscopy and X-ray diffraction; diamagnetic 2 and 3 were also characterized by NMR in solution. The molecular structures of 1 and 2 displayed tetradentate coordination of L with formation of two five-membered and one six-membered chelate rings for both complexes. In 3, L showed bidentate coordination mode for each pyridylimine toward Pd^{II}. Complex 1 has distorted octahedral geometry around Ni^{II} and an extended hydrogen-bond network; distorted square planar geometry around Pd^{II} in 2 and 3 was observed.

Keywords: Ni^{II} and Pd^{II} complexes; Schiff ligands; X-ray structures; Hydrogen-bond network

1. Introduction

A number of studies of compounds derived from pyridyl- and *bis*-(pyridyl)imine ligands have been carried out related with anticancer [1–4] and antimicrobial [3, 5] properties and for DNA-binding complexes [6–8]. In addition, several palladium complexes of pyridylimines have been used in Suzuki cross-coupling reactions [9], in norbornene [10] and acetylene [11] polymerization, in ethylene oligomerization [12], and in olefin cyclopropanation reactions [13]. Other palladium complexes of pyridylimines have been widely used in material sciences [14] because of their magnetic [14–17] and luminescent [18–20] properties. In environmental studies, pyridyl ligands have been utilized for trapping heavy metals such as Hg^{II} [18], Cd^{II} [18, 21], and Pb^{II} [21]. Some pyridylimines [22] and their Ag^I, Zn^{II}, and Cd^{II} [23] derivatives have been utilized in the design of new π–π molecular aggregates. For pyridylimines containing a spacer between two pyridylimine fragments,

*Corresponding author. Email: nandrade@uah.edu.mx