



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

---

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Centro de Investigaciones Químicas

Estudio del comportamiento coordinante de la  
2,2'-dipiridil-*N*-etilimina hacia metales del grupo 10

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

Presenta:

P.D.Q. Adriana Luqueño Reyes

Asesora:

Dra. Noemí Andrade López

Pachuca de Soto, Hgo.

Noviembre 2006

Este trabajo de tesis fue presentado en el *XLI Congreso Mexicano de Química* con el trabajo intitulado “Derivados de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) de la di-(2-piridil)-*N*-etilimina”, México, D.F., 24-28 de Septiembre del 2006.

El presente trabajo de tesis 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 (UAEH).

Este trabajo se realizó con el financiamiento otorgado por el CONACYT “*Estudio de la coordinación de derivados dipiridínicos con metales representativos de los grupos 1 y 2*” Ref. J35085-E, con la beca *Id 7229*.

*Adriana Luqueño Reyes*

Parte de este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Síntesis Inorgánica del Departamento de Química de la Texas Christian University (TCU), bajo la supervisión y el apoyo de la Dra. Tracy A. Hanna y con la codirección del Q. Bernat Abeit Martínez Ortega

**ÍNDICE**

	Pág.
<b>ÍNDICE</b>	i
<b>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b>	iv
<b>ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS</b>	vi
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2. ANTECEDENTES</b>	3
2.1. Piridina.	3
2.2. Ligantes piridínicos.	7
2.2.1. Clasificación de ligantes piridínicos	7
2.2.2. Ligantes monopiridínicos.	7
2.2.3. Ligantes dipiridínicos.	9
2.2.4. Ligantes tripiridínicos.	12
2.2.5. Ligantes tetrapiridínicos.	13
<b>3. OBJETIVOS</b>	17
<b>4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA 2,2'-DIPIRIDIL-<i>N</i>-ETILIMINA (2)</b>	18
4.1. Síntesis de la 2,2-dipiridil- <i>N</i> -etilimina (2).	18
4.2. Caracterización espectroscópica del compuesto <b>2</b> .	18
4.2.1. Espectroscopía en el I.R. del compuesto <b>2</b> .	18
4.2.2. Espectrometría de masas del compuesto <b>2</b> .	19
4.2.3. Resonancia Magnética Nuclear del compuesto <b>2</b> .	19

4.2.3.1. Resonancia Magnética de $^1\text{H}$ del compuesto <b>2</b> .	19
	Pág.
4.2.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ del compuesto <b>2</b> .	21
4.2.3.3. Resonancia Magnética Nuclear en dos dimensiones del compuesto <b>2</b> .	23
4.3. Difracción de rayos X de monocristal del compuesto <b>2</b> .	26
<b>5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Pd (II), Pt(II) y Ni(II), DERIVADOS DE LA 2,2'-DIPIRIDIL-N-ETILIMINA (2)</b>	29
5.1. Síntesis de los complejos <b>3-5</b> .	29
5.2. Caracterización espectroscópica de los complejos <b>3-5</b> .	30
5.2.1. Espectroscopía en el I.R. de los complejos <b>3-5</b> .	30
5.2.2. Espectrometría de masas de los complejos <b>3-5</b> .	32
5.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de las complejos <b>3</b> y <b>4</b> .	32
5.2.3.1. Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ de los complejos <b>3</b> y <b>4</b> .	32
5.2.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ de los complejos <b>3</b> y <b>4</b> .	35
5.3. Estudio de Difracción de Rayos X de monocristal de los complejos <b>3-5</b> .	39
<b>6. CONCLUSIONES</b>	46
<b>7. PARTE EXPERIMENTAL</b>	48
7.1. Condiciones y equipos experimentales utilizados.	48
7.2. Caracterización de la 2,2'-dipiridilcetona ( <b>1</b> ).	48
7.3. Síntesis de la 2,2'-dipiridil-N-etilimina ( <b>2</b> ).	49
7.4. Síntesis de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) derivados de <b>2</b> .	50
7.4.1. Dicloro[2,2'-dipiridil-N-etilimina]paladio ( <b>3</b> ).	50
7.4.2. Dicloro[2,2'-dipiridil-N-etilimina]platino ( <b>4</b> ).	50
7.4.3. Dicloruro de [diacuobis(2,2'-dipiridil)-N-etilimina]níquel(II) ( <b>5</b> ).	51
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	52

	Pág.
<b>9. ANEXOS</b>	<b>58</b>
9.1.1. Anexo 1. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å} \times 10^3$ ), para $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ ( <b>2</b> ).	58
9.1.2. Anexo 2. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å} \times 10^3$ ), para $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$ ( <b>3</b> ).	59
9.1.3. Anexo 3. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å} \times 10^3$ ), para $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pt}$ ( <b>4</b> ).	60
9.1.4. Anexo 4. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å} \times 10^3$ ), para $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{NiO}_2$ ( <b>5</b> ).	61

**ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**

Å	Ángstrom ( $10^{-10}$ m)
$\Delta G_c$	Energía de coalescencia
c	Señal cuádruple
COLOC	Siglas en inglés Correlation Long-Range Coupling
COSY	Siglas en inglés Correlation Spectroscopy
d	Señal doble
$\delta$	Desplazamiento químico
dppe	Difenilfosfinetano
EM-IE	Espectrometría de masas por impacto electrónico
HETCOR	Siglas en inglés; Heteronuclear Chemical Shift Correlation
Hz	Hertz
I.R.	Espectroscopía de Infrarrojo
$J$	Constante de acoplamiento
KJ	Kilojoules
m	Señal múltiple
m/z	Relación masa carga
$M^+$	Ion molecular
MS-FAB <sup>+</sup>	Siglas en inglés; Mass Spectrometry-Fast Atom Bombardent
$\nu$	Vibración de tensión
NOESY	Siglas en inglés Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
°C	Grados centígrados
ORTEP	Siglas en inglés; Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot

ppm	Partes por millón
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado de protón
RMN $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$	Resonancia Magnética Nuclear de protón o carbono trece
s	Señal sencilla
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles

## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

		Pág.
Figura 1.1.	Ligantes 2,2'-dipiridínicos derivados de <b>1</b> .	1
Figura 1.2.	Estructura de la dipiridina <b>2</b> en estado sólido.	2
Figura 1.3.	Complejos de Pd(II), Pt(II) y Ni(II) derivados de <b>2</b> .	2
Figura 2.1.	a) Estructura de la piridina, b) Estructura electrónica de la piridina.	3
Figura 2.2.	Estructura molecular del complejo $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_\infty$ .	4
Figura 2.3.	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) $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2](\text{AsF}_6)$ , c) $[\text{Ru}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{NO})(\text{Cl})]$ .	5
Figura 2.4.	a) Mecanismo propuesto para la activación del enlace C-H de la piridina, y b) Estructura de rayos-X del complejo $[\text{Y}\{\eta^2-(\text{C},\text{N})\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}\}-(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]_2$ .	6
Figura 2.5.	Estructuras moleculares de monopiridinas metálicas de Ti(IV) y Pd(II).	8
Figura 2.6.	Fragmento del complejo polimérico $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{3-C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_2(\text{3-C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ .	8
Figura 2.7.	Estructura de dipiridinas.	9
Figura 2.8.	Estructura molecular de complejos 2,2'-dipiridínicos de Cu(II) y Zn(II).	10
Figura 2.9.	Isómeros de la 2,2'-dipiridina.	11
Figura 2.10.	Complejo de Pd(II) derivado de la 1,10-fenantrolina.	12
Figura 2.11.	Complejos de Fe(III), Ni(II) y Zn(II) derivados de ligantes tripiridínicos.	13
Figura 2.12.	Complejo de $[\text{Fe}_2\{\text{N}-(6\text{-CH}_3\text{-2-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2\}_2(\text{C}_3\text{H}_6)]$ .	14
Figura 2.13.	Complejo de $[\text{Ag}_4(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6)_2(\text{NO}_3)_4]$ .	15
Figura 2.14.	Complejo de $[\text{Ru}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ .	16
Figura 3.1.	Estructura de las dipiridinas <b>1</b> y <b>2</b> .	17

	Pág.
Figura 4.1.	Esquema para la obtención de la dipiridina <b>2</b> . 18
Figura 4.2.	Espectro de I.R. del compuesto <b>2</b> en KBr. 19
Figura 4.3.	Ampliación del espectro de $^1\text{H}$ de la zona de aromáticos del compuesto <b>2</b> en $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente. 20
Figura 4.4.	Espectro de $^{13}\text{C}$ del compuesto <b>2</b> en $\text{DMSO-}d_6$ a temperatura ambiente. 21
Figura 4.5.	Confórmeros predominantes en solución para la 2,2'-dipiridil- <i>N</i> -metilimina. 23
Figura 4.6.	Asignación por RMN de la 2,2'-dipiridil- <i>N</i> -etilimina <b>2</b> . 24
Figura 4.7.	Ampliación del espectro coloc obtenido con una $J = 8$ Hz para el compuesto <b>2</b> en $\text{DMSO-}d_6$ y a temperatura ambiente. 25
Figura 4.8.	Estructura molecular del compuesto <b>2</b> (ORTEP al 50% de probabilidad). 27
Figura 4.9.	Estructura molecular de la 2,2'-dipiridil- <i>N</i> -metilimina (ORTEP al 50% de probabilidad). 28
Figura 5.1.	Esquema para la síntesis de los complejos <b>3-5</b> . 29
Figura 5.2.	Espectro de I.R. del complejo <b>3</b> en KBr. 30
Figura 5.3.	Espectro de I.R. del complejo <b>4</b> en KBr. 31
Figura 5.4.	Espectro de I.R. del complejo <b>5</b> en KBr. 31
Figura 5.5.	Espectro de $^1\text{H}$ del complejo <b>4</b> en $\text{DMSO-}d_6$ . 34
Figura 5.6.	Espectro de $^{13}\text{C}$ del complejo <b>4</b> en $\text{DMSO-}d_6$ . 36
Figura 5.7.	Espectro de correlación homonuclear $^1\text{H}/^1\text{H}$ del complejo <b>4</b> en $\text{DMSO-}d_6$ . 37
Figura 5.8.	Espectro de correlación heteronuclear $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ del complejo <b>4</b> en $\text{DMSO-}d_6$ . 38
Figura 5.9.	Dímero del complejo <b>3</b> . 39
Figura 5.10.	Dímero del complejo <b>4</b> . 40
Figura 5.11.	Celda unitaria del complejo <b>5</b> . 41

	Pág.
Figura 5.12. Estructura molecular del complejo <b>3</b> (ORTEP al 50% de probabilidad).	43
Figura 5.13. Estructura molecular del complejo <b>4</b> (ORTEP al 50% de probabilidad).	44
Figura 5.14. Estructura molecular del complejo <b>5</b> (ORTEP al 50% de probabilidad).	44
	Pág.
Tabla 4.1. Datos cristalográficos y de solución para el compuesto <b>2</b> .	26
Tabla 5.1. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en ppm de $^1\text{H}$ en $\text{DMSO-d}_6$ , para los compuestos <b>2-4</b> .	33
Tabla 5.2. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en ppm de $^{13}\text{C}$ , en $\text{DMSO-d}_6$ para los compuestos <b>2-4</b> .	33
Tabla 5.3. Datos cristalográficos para los complejos <b>3-5</b> .	42
Tabla 5.4. Valores seleccionados de las distancia de enlace N-M y de ángulos de enlace para los complejos <b>3-5</b> .	43
Tabla 5.5. Valores de ángulos diedros y ángulos entre los anillos de piridina para los complejos <b>3-5</b> .	43

## 1. INTRODUCCIÓN

En nuestro grupo de trabajo estamos interesados en estudiar el comportamiento coordinante de ligantes nitrogenados del tipo 2,2'-dipiridínico que han sido sintetizados a partir de la 2,2'-dipiridilcetona (**1**) y que contienen en su estructura un grupo puente que puede aumentar la versatilidad de estas sustancias hacia la coordinación metálica, Figura 1.1, [1-3].

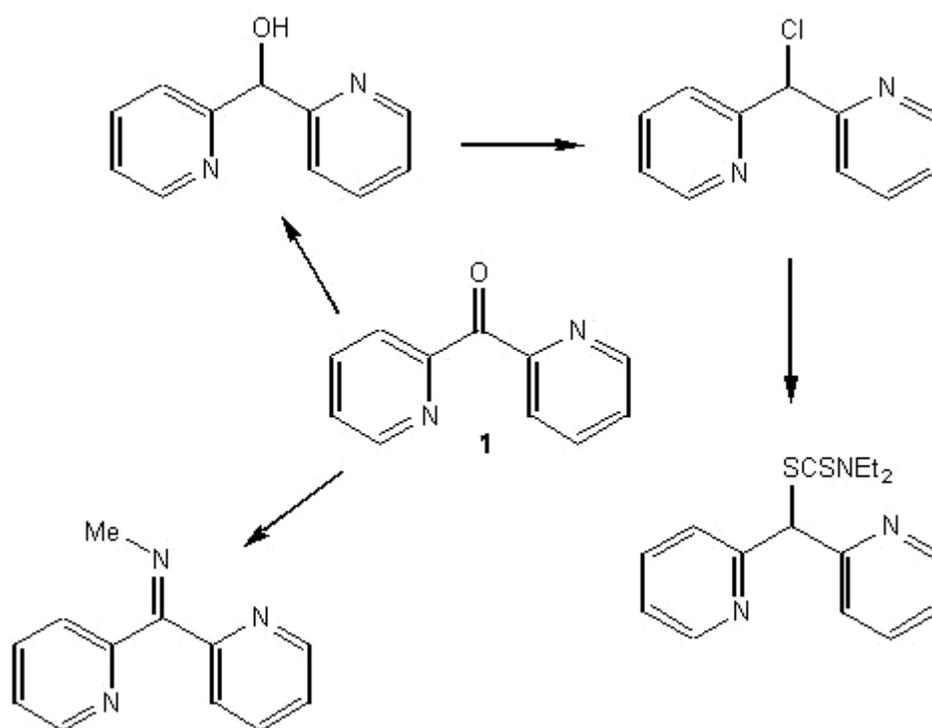


Figura 1.1. Ligantes 2,2'-dipiridínicos derivados de **1**.

En estos estudios se ha establecido el comportamiento bidentado hacia la coordinación con Li(I) y Pd(II), identificando la formación de complejos quelato de cinco y seis miembros [1-4].

Con base en lo anterior y continuando con esta línea de investigación, en el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido de una nueva dipiridina que es la 2,2'-dipiridil-*N*-etilimina (**2**), la que ha sido obtenida a partir de **1** y en la que se estableció que en estado sólido predomina el confórmero desviado del plano del tipo *anti-anti*, Figura 1.2.

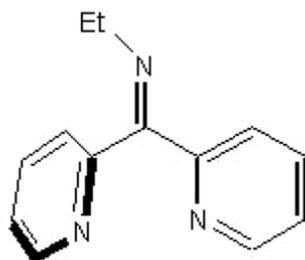


Figura 1.2. Estructura de la dipiridina **2** en estado sólido.

El comportamiento coordinante de **2** se evaluó a través de la síntesis y caracterización espectroscópica de sus complejos metálicos **3-5**. Para la caracterización en solución se utilizó la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ; y en estado sólido se realizó a través de espectroscopia de infrarrojo (I.R.), espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal. Figura 1.3.

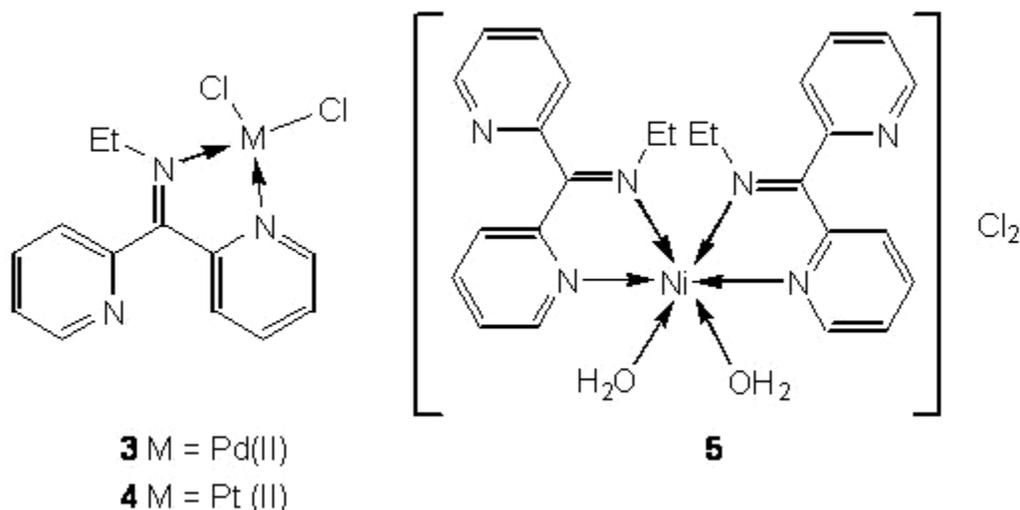


Figura 1.3. Complejos de Pd(II), Pt(II) y Ni(II) derivados de **2**.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Piridina.

La piridina es una molécula heterocíclica de estructura similar a la del benceno, en donde una unidad carbono-hidrógeno del anillo bencénico es reemplazada por un átomo de nitrógeno (Figura 2.1). Al igual que el benceno la piridina presenta deslocalización de los electrones de sus enlaces  $\pi$  [5].

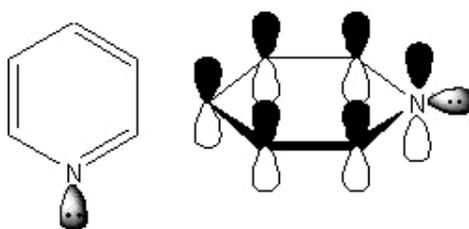


Figura 2.1. a) Estructura de la piridina, b) Estructura electrónica de la piridina.

La piridina se encuentra presente en muchas sustancias naturales y en particular en alcaloides [6]. Muchos compuestos que la contienen en su estructura son fisiológicamente activos y se ha reportado que actúan como drogas, antisépticos, vitaminas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, disolventes, inhibidores de la corrosión y como agentes resistentes al agua [7-9].

Una diferencia interesante entre la piridina y el benceno, es que la piridina presenta un par de electrones libre en el átomo de nitrógeno, y que por su localización no participa en el sistema  $\pi$ . Este par de electrones origina que la piridina actúe como una base de Lewis a diferencia del benceno [8]; sin embargo, al igual que el benceno la piridina puede ser utilizada como disolvente o como agente co-cristalizante. En la Figura 2.2 puede observarse la coordinación de dos moléculas de piridina en el complejo  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_\infty$ , [10-12].

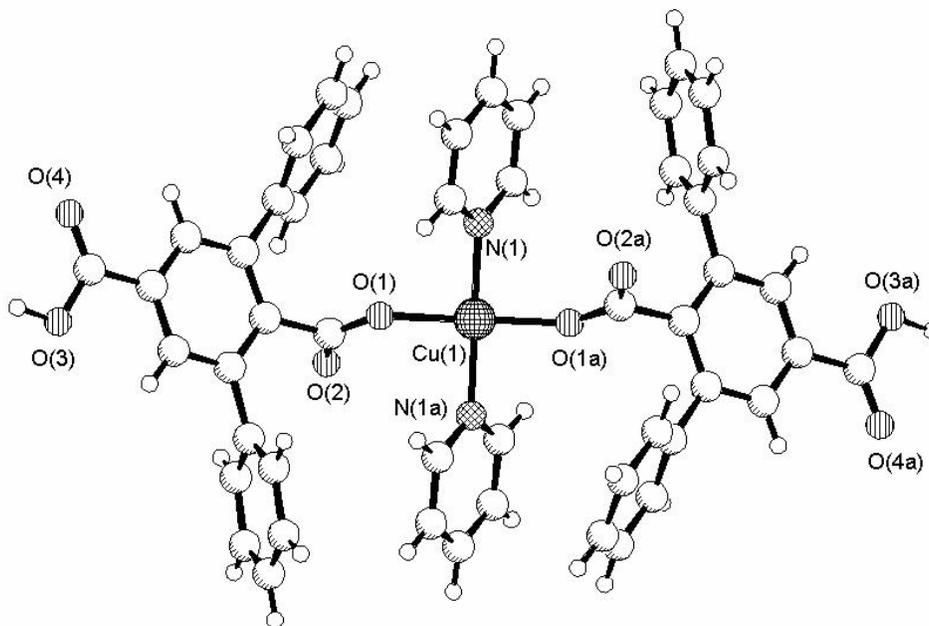


Figura 2.2. Estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2(\text{CO}_2\text{H})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_\infty$ .

Por sus características estructurales la piridina ha sido utilizada como un buen ligante hacia la coordinación metálica [13-22]. Por ejemplo, en 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 2.3a, [13]. 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 2.3b, [14]. En su forma desprotonada en el complejo  $[\text{Ru}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{NO})(\text{Cl})]$  actúa como un ligante tetradentado hacia el Ru(II), en donde presenta una geometría octaédrica distorsionada y en el que los átomos de nitrógeno piridínicos y los átomos de nitrógeno del grupo carboxiamido ocupan las posiciones ecuatoriales; mientras que las posiciones axiales son ocupadas por un grupo nitrosilo y un átomo de cloro, Figura 3.3c, [18].

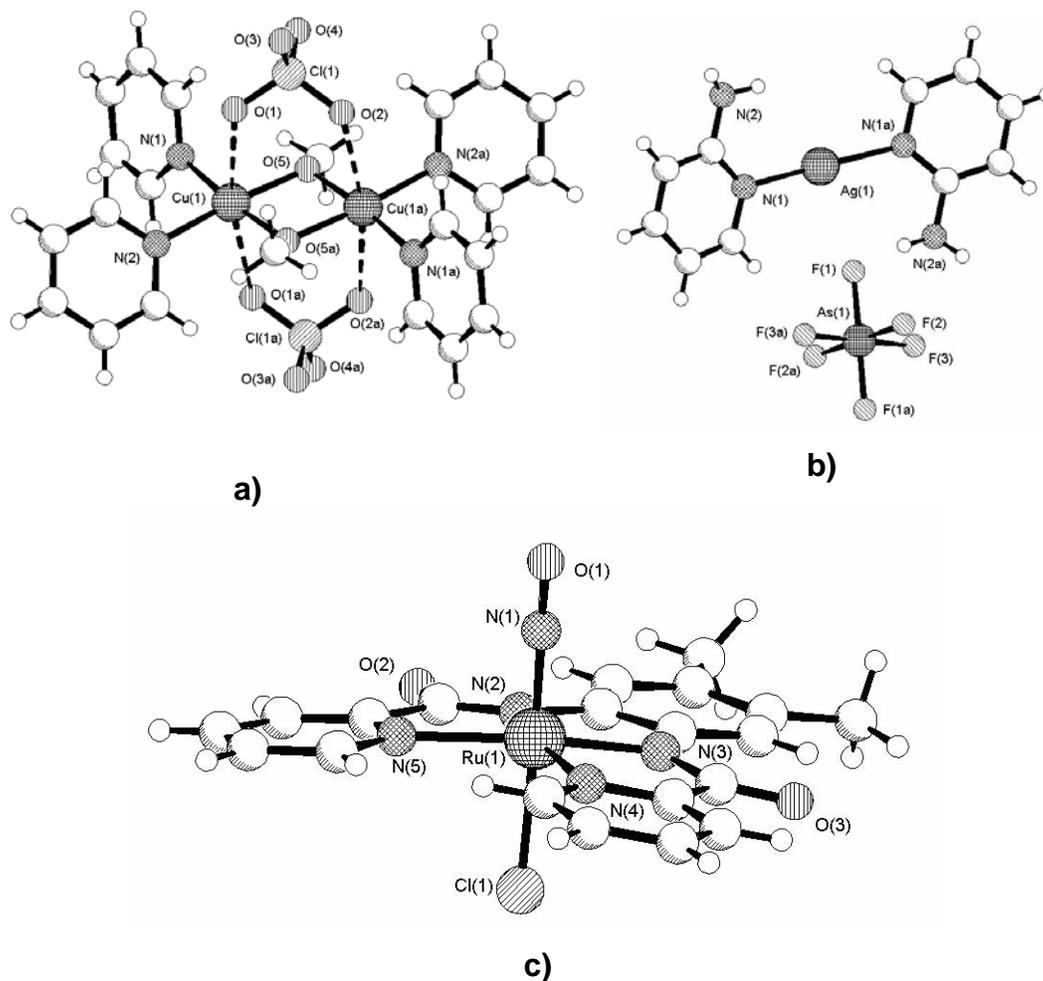
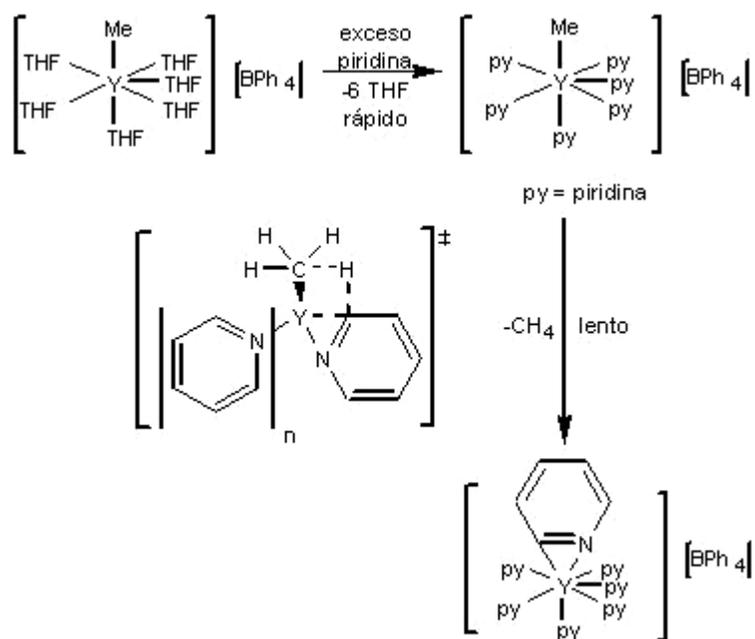


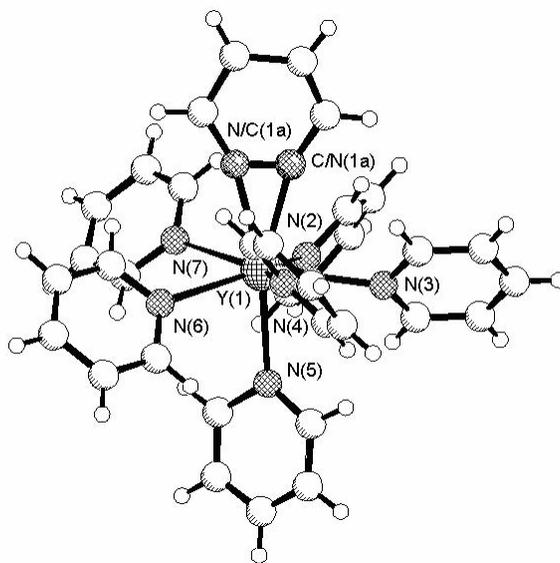
Figura 2.3. Complejos metálicos derivados de piridinas.

a)  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{ClO}_4)_2$ , b)  $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2)_2](\text{AsF}_6)$ , c)  $[\text{Ru}(\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2)(\text{NO})(\text{Cl})]$ .

Recientemente, se ha descrito la reacción de la piridina con complejos dicatiónicos metilmetálicos derivados de tierras raras del tipo  $[\text{MMe}(\text{THF})_x][\text{BPh}_4]_2$  en donde  $M = \text{Sc}$ ,  $x = 5$ ;  $M = \text{Lu}$ ,  $\text{Y}$ ,  $x = 6$ ;  $M = \text{Nd}$ ,  $x = 7$ . En estos compuestos se observó la activación del enlace C-H. Cuando  $M = \text{Y}$ , se describió la formación y caracterización en estado sólido del primer complejo catiónico  $\eta^2$ -piridilmetálico  $[\text{Y}\{\eta^2-(\text{C},\text{N})-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{BPh}_4]_2$ , en donde se observó una geometría local de bpirámide de base pentagonal en el átomo de Ytrio, con el ligante  $\eta^2$ -piridínico localizado en posición axial, Figura 2.4, [23].



a)



c)

Figura 2.4. a) Mecanismo propuesto para la activación del enlace C-H de la piridina, y b) Estructura de rayos-X del complejo  $[\text{Y}\{\eta^2\text{-(C,N)-C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{-(C}_5\text{H}_5\text{N)}_6][\text{BPh}_4]_2$ .

## **2.2. Ligantes piridínicos.**

Los ligantes que contienen una molécula de piridina son descritos en la literatura como ligantes piridínicos. La síntesis de ligantes piridínicos se ha desarrollado y ha sido aplicada a diferentes áreas de la química. Debido a que la química de coordinación con ligantes piridínicos ha sido de gran interés, recientemente en síntesis orgánica se ha trabajado en la obtención de anillos de piridina funcionalizados, los cuales pueden ser obtenidos mediante reacciones catalizadas con metales de transición dando lugar a la síntesis de nuevas piridinas [24].

### **2.2.1. Clasificación de los ligantes piridínicos.**

Los ligantes piridínicos se clasifican con base al número de anillos de piridina que contienen en su estructura, por lo que pueden ser descritos como mono, di, tri y tetrapiridinas. Con respecto al modo de coordinación que presentan hacia los centros metálicos, pueden ser descritos como ligantes mono, bi, tri y tetradentados.

### **2.2.2. Ligantes monopiridínicos.**

La piridina puede actuar como un ligante neutro monodentado hacia la coordinación con metales, por lo que es posible encontrarla en estructuras moleculares más complejas.

Las aplicaciones de ligantes piridínicos son variadas y han sido descritas en la literatura. Por ejemplo, ligantes monopiridínicos coordinados a Ti(IV) y a Pd(II) se han descrito como catalizadores moderados en la polimerización del estireno y en alquilaciones arílicas [25, 26], Figura 2.5. Monopiridinas con sustituyentes bis-imino en las posiciones 2 y 5 del anillo de piridina también han sido utilizados como catalizadores [27-32].

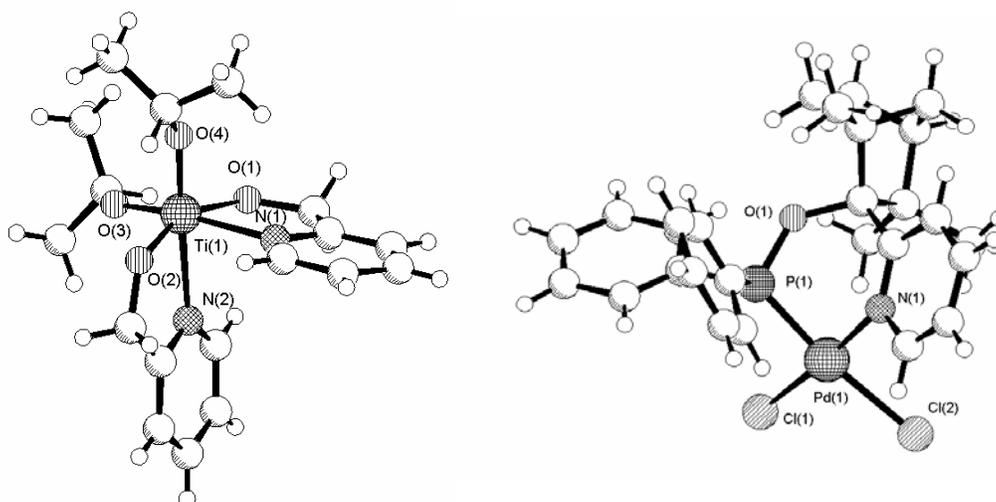


Figura 2.5. Estructuras moleculares de monopiridinas metálicas de Ti(IV) y Pd(II).

Los ligantes piridínicos se han empleado también en la construcción de polímeros, en donde las monopiridinas se han utilizado para el desarrollo de novedosos materiales [33-36]. En la Figura 2.6 se muestra al complejo polimérico  $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{3-C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_2(\text{3-C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  derivado del 3-(3-piridil)acrilato [33].

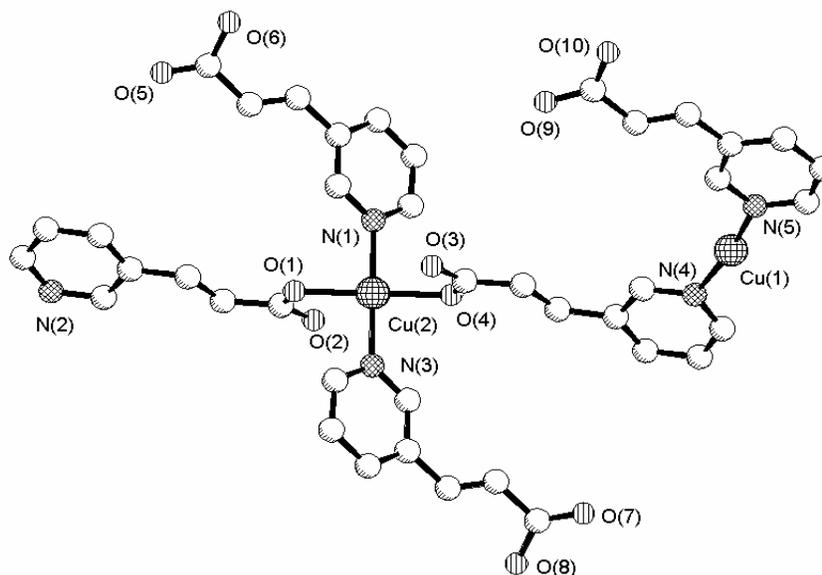


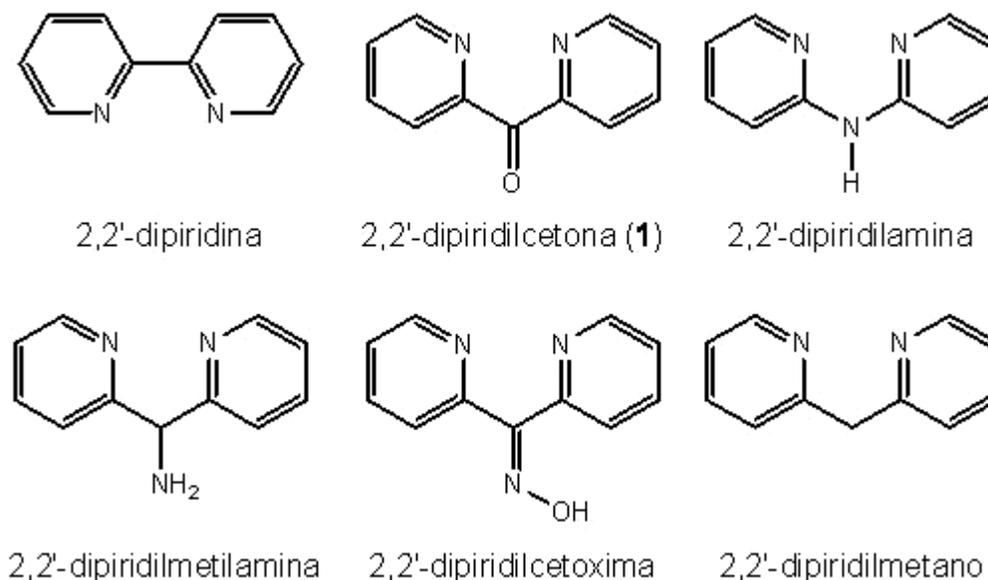
Figura 2.6. Fragmento del complejo polimérico  $\{[\text{Cu}_{1.5}(\text{3-C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)_2(\text{3-C}_8\text{H}_6\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ .

Algunas monopiridinas han sido utilizadas como cromóforos y complejadas con metales de transición se han utilizado en equipos de electroluminiscencia [37].

Recientemente se ha reportado que el ligante tiosemicarbazona-piridilhidrazina podría ser útil como un agente secuestrante de cobre radioactivo para uso radiofarmacéutico [38]. Otros complejos que contienen ligantes monopiridínicos derivados de U(VI), Ge(IV), Tc(I), Re(I), Ni(II), Pd(II), Pt(II) e inclusive Ir(III) también han sido descritos [12,31,39-41].

### 2.2.3. Ligantes dipiridínicos.

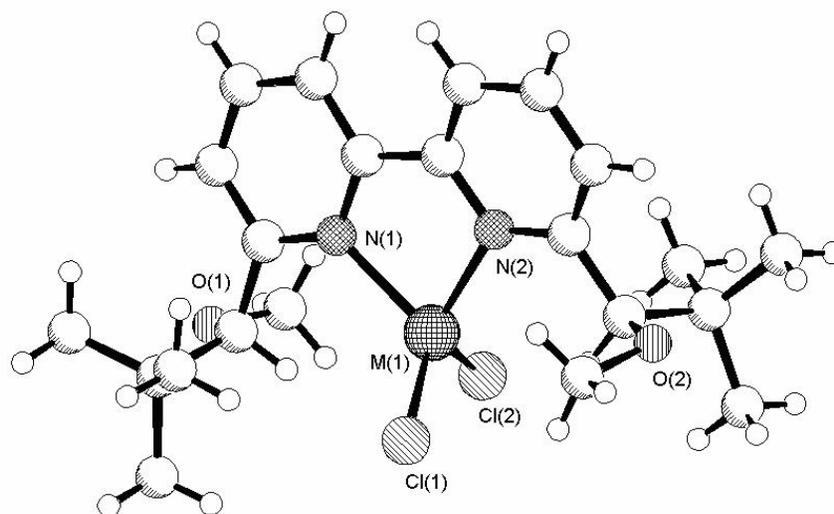
En los ligantes dipiridínicos los anillos de piridina pueden estar unidos directamente a través de sus átomos de carbono ó por medio de un grupo funcional, dando como resultado ligantes versátiles hacia la coordinación. Algunas dipiridinas descritas hacia la coordinación metálica son la 2,2'-dipiridina [42-46], la 2,2'-dipiridilcetona (**1**) [47,48], la 2,2'-dipiridilamina [49,50], la 2,2'-dipiridilmetilamina [51,52], la 2,2'-dipiridilcetoxima [53] y el 2,2'-dipiridilmetano, (Figura 2.7), [54].



2.7. Estructura de dipiridinas.

La 2,2'-dipiridina debido a su alta estabilidad en reacciones de óxido-reducción, ha sido ampliamente utilizada hacia la complejación de iones metálicos [55-60]. En estos trabajos, el comportamiento bidentado de esta dipiridina ha sido utilizado para la formación y estabilización de complejos de Pd(II).

Sus aplicaciones se han descrito en fotoquímica, catálisis, electroquímica y química supramolecular. Ligantes quirales derivados de la 2,2'-dipiridina coordinados a metales como el Cu(II) ó Zn(II), han mostrado una alta actividad catalítica en las reacciones asimétricas de ciclopropanación (Figura 2.8) [61,62].



M = Cu ó Zn

Figura 2.8. Estructura molecular de complejos 2,2'-dipiridínicos de Cu(II) y Zn(II).

Recientemente, isómeros de la 2,2'-dipiridina de estructura simétrica como la 3,3'-dipiridina y la 4,4'-dipiridina y otros de estructura asimétrica como la 2,3'-dipiridina; la 2,4'-dipiridina y la 3,4'-dipiridina, también han sido descritos, (Figura 2.9), [63-68].

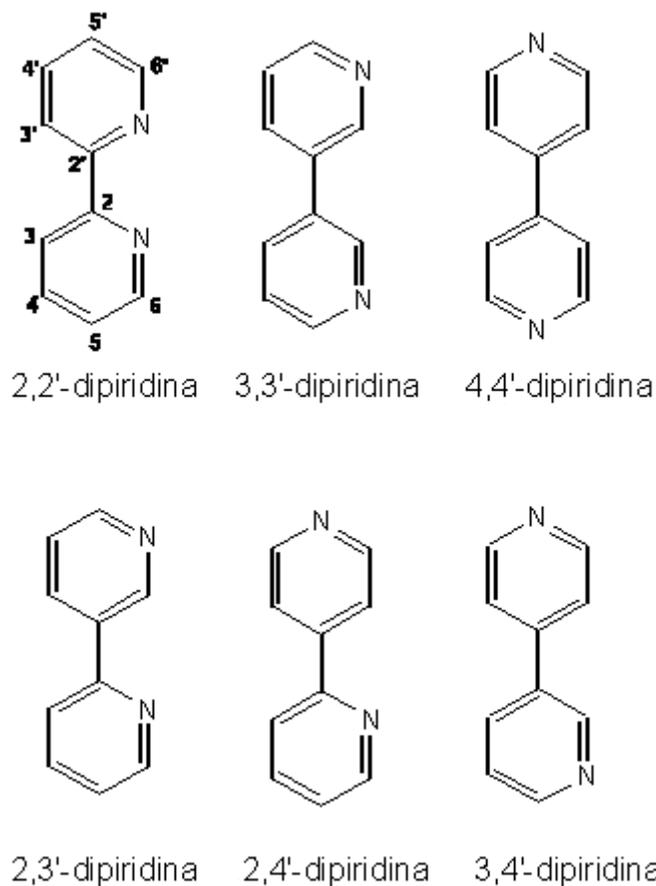


Figura 2.9. Isómeros de la 2,2'-dipiridina.

Una sustancia de estructura similar como la 1,10-fenantrolina ha sido utilizada en análisis espectrofotométricos y colorimétricos en la cuantificación de metales como el hierro [69]. La 1,10-fenantrolina también se ha utilizado como indicador en reacciones de óxido-reducción [70] y algunos de sus derivados conteniendo paladio han mostrado actividad antitumoral (Figura 2.10) [71].

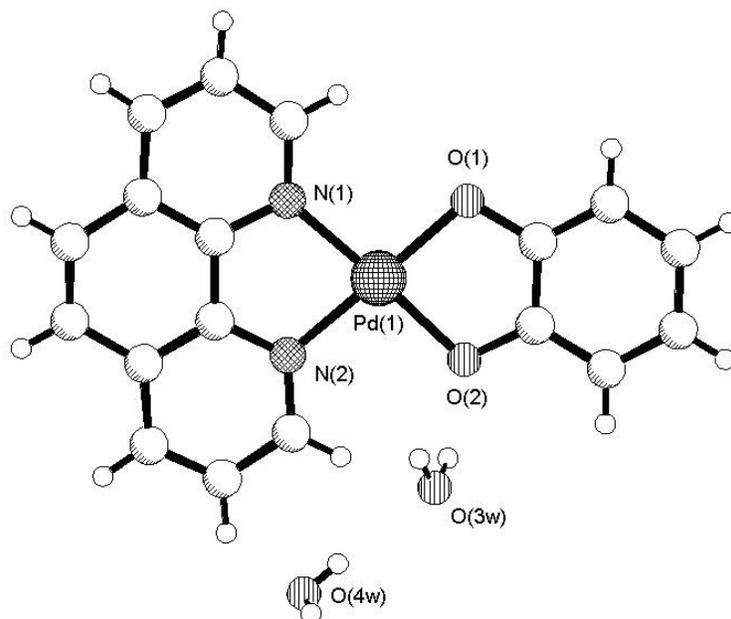


Figura 2.10. Complejo de Pd(II) derivado de la 1,10-fenantrolina.

#### 2.2.4. Ligantes tripiridínicos

Existe un menor número de reportes relacionados con la utilización de ligantes tripiridínicos hacia la coordinación de metales con respecto a los mono y dipiridínicos. En la Figura 2.11 se muestra a los complejos de  $[\text{Fe}\{\text{N}-2\text{-CH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2(2\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})(\text{CH}_3)\}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$  y  $[\text{Ni}\{\text{N}-(6\text{-CH}_3-2\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2(2\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})\}(\text{O})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$  en donde el ligante tripiridínico es tetradentado, mientras que en el  $[\text{Zn}\{\text{N}-(6\text{-Br}-2\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})(2\text{-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\}(\text{Cl}_2)]$  actúa como un ligante tridentado; complejos análogos han sido descritos para el Ir(I) [72-76].

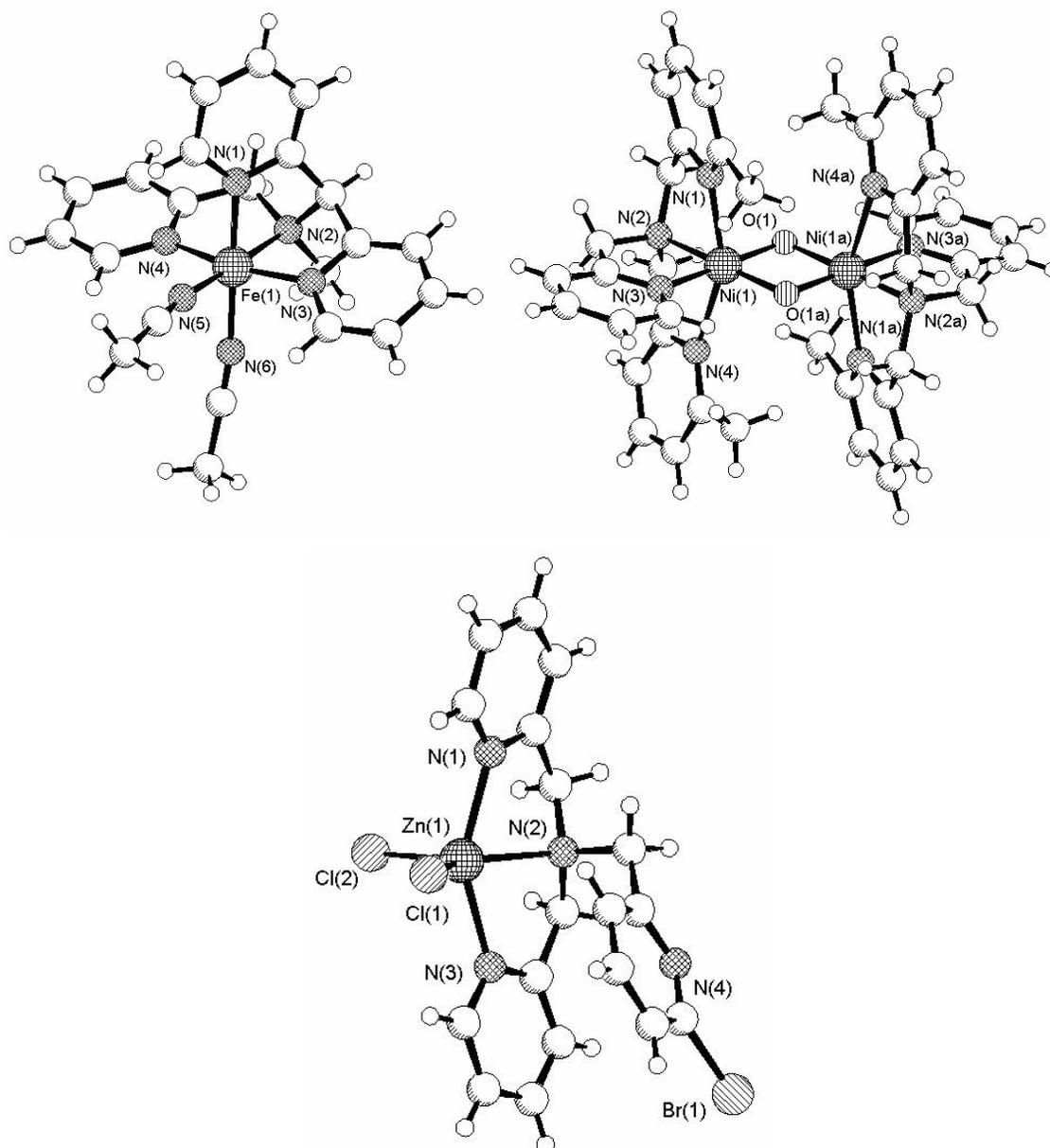


Figura 2.11. Complejos de Fe(III), Ni(II) y Zn(II) derivados de ligantes tripiridínicos.

### 2.2.5. Ligantes tetrapiridínicos

Los ligantes tetrapiridínicos al coordinarse con metales por lo general actúan como ligantes bidentados Figura 2.12, [77]. Algunos complejos de Zn(II) derivados de ligantes tetrapiridínicos han sido utilizados como quimiosensores en el marcaje de proteínas o enzimas [78]. Los ligantes tetrapiridínicos también han sido utilizados

para la detección espectrométrica de metales en muestras de agua, a través de la formación de complejos metálicos, Figura 2.13, [79].

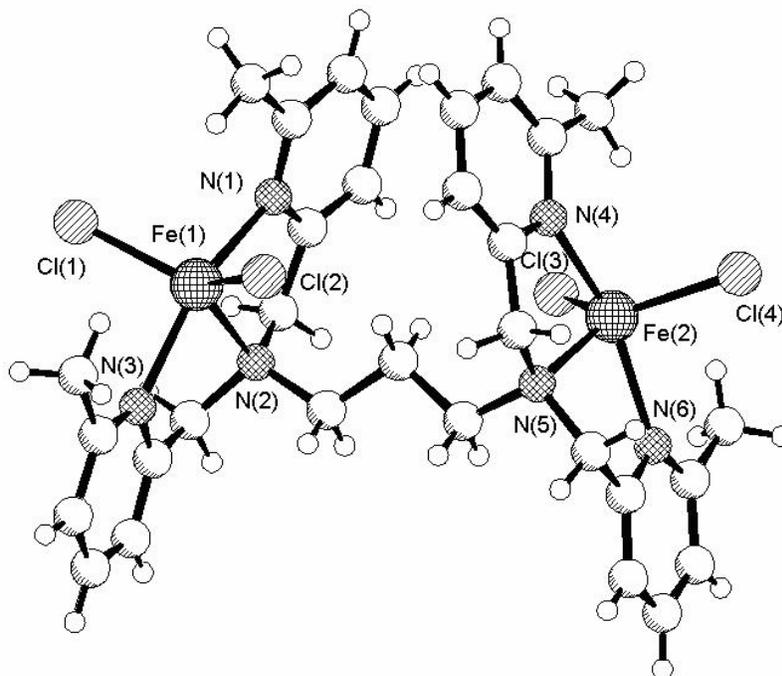


Figura 2.12. Complejo de  $[\text{Fe}_2\{\text{N}-(6\text{-CH}_3\text{-2-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N})_2\}_2(\text{C}_3\text{H}_6)]$ .

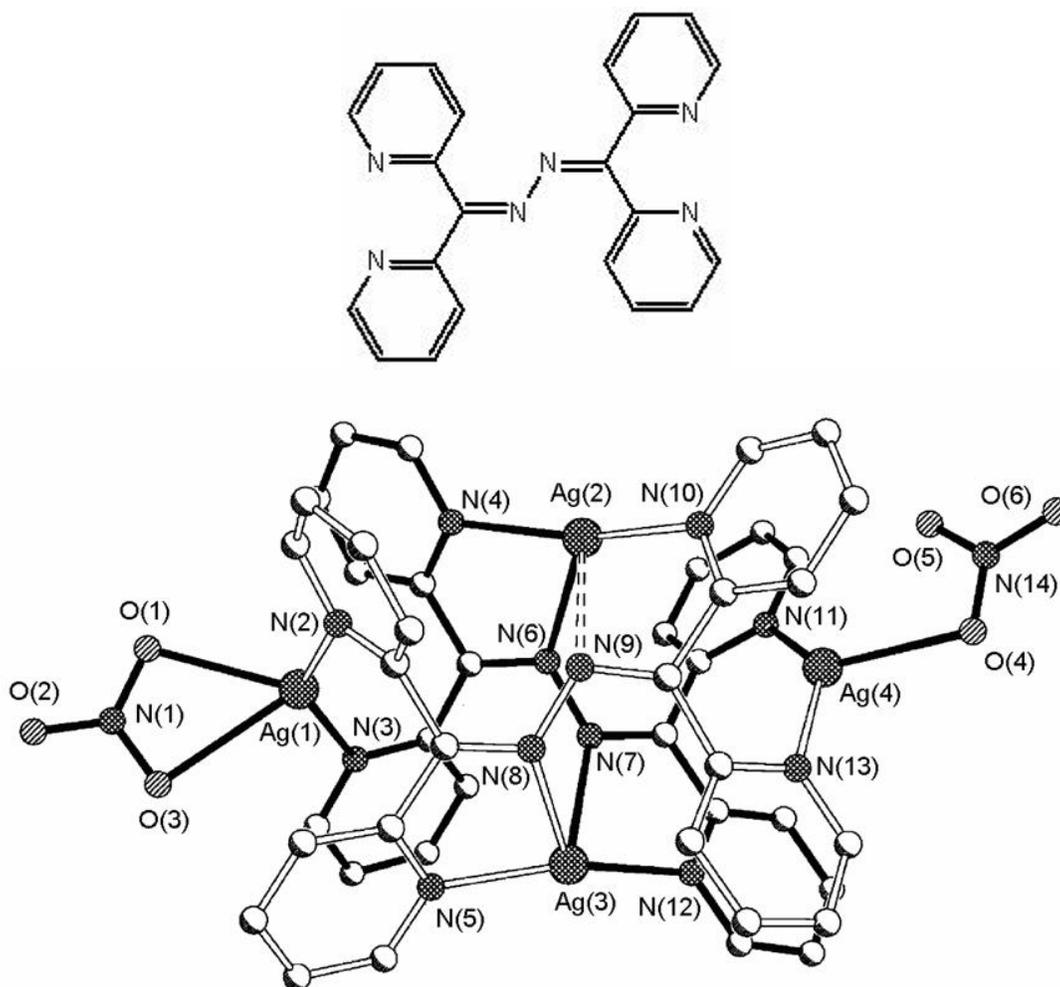


Figura 2.13. Complejo de  $[Ag_4(C_{22}H_{16}N_6)_2(NO_3)_4]^+$ .

En otros casos, las tetrapiridinas coordinadas a Ru(II), Ir(III) y Ni(II), además de actuar como ligantes bidentados, también pueden ser tridentados, Figura 2.14, [75, 76, 80].

\* Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

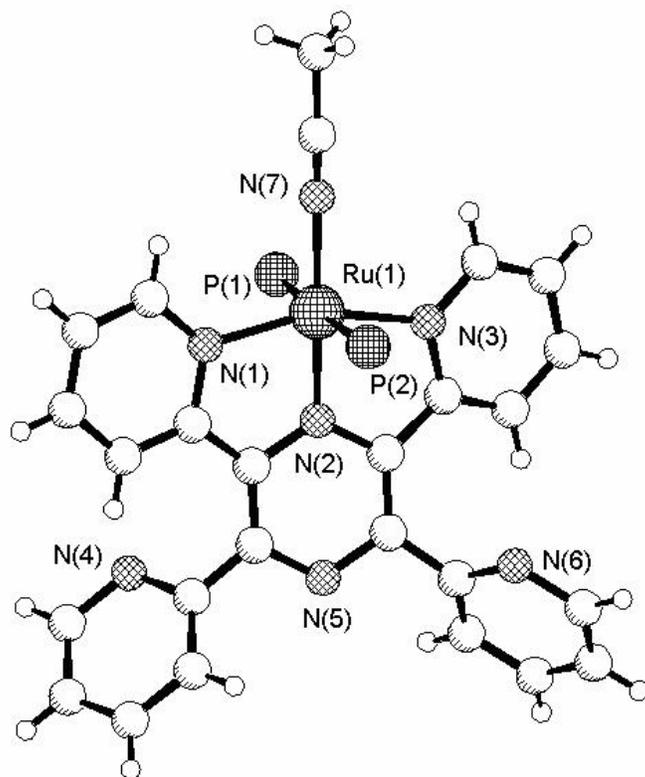


Figura 2.14. Complejo de  $[\text{Ru}(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_6)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2^*$ .

De lo anterior, es interesante resaltar la versatilidad que muestran los ligantes piridínicos hacia la coordinación metálica, la cual depende entre otros factores, del número de moléculas de piridina que contengan en su estructura, de la presencia de otros heteroátomos como potenciales sitios coordinantes; así como del tipo de metal al que se coordinan.

\* Los grupos fenilo unidos a los átomos de fósforo y los grupos  $\text{PF}_6^-$  han sido omitidos para mayor claridad.

### 3. OBJETIVOS

Con base a los antecedentes descritos, los objetivos del presente trabajo son:

- Sintetizar una nueva dipiridina análoga de la 2,2'-dipiridilcetona (**1**), que contenga en su estructura un tercer sitio de coordinación de tipo imínico como es la 2,2'-dipiridina-*N*-etilimina (**2**), para evaluar posteriormente su capacidad coordinante hacia diversos centros metálicos, Figura 3.1.

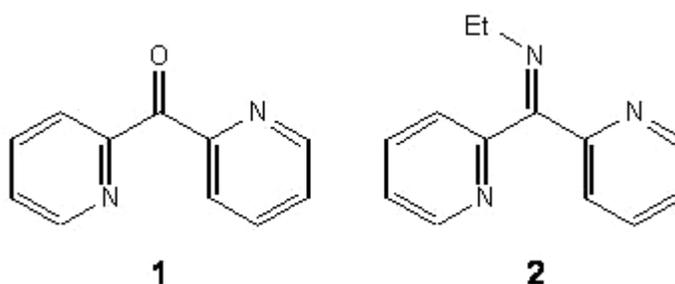


Figura 3.1. Estructura de las dipiridinas **1** y **2**.

- Caracterizar a la 2,2'-dipiridina-*N*-etilimina (**2**) en solución y en estado sólido mediante diferentes métodos espectroscópicos como la RMN, infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal.
- Evaluar el comportamiento coordinante de la dipiridina **2** hacia metales del grupo 10 como el Ni(II), Pd(II) y Pt(II), mediante su caracterización en solución y en estado sólido utilizando diferentes métodos espectroscópicos, como la RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal.

## 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA 2,2'-DIPIRIDIL-N-ETILIMINA (2)

### 4.1. Síntesis de la 2,2'-dipiridil-N-etilimina (2).

La dipiridina **2** se sintetizó de forma similar al método descrito en la bibliografía, para la preparación de ligantes imínicos derivados de dipirinas [3]. La dipiridina **2** se obtuvo de la reacción de la 2,2'-dipiridilcetona (**1**) con un exceso de etilamina en reflujo y usando una mezcla de disolventes benceno/metanol y una trampa de Dean-Stark, Figura 4.1.

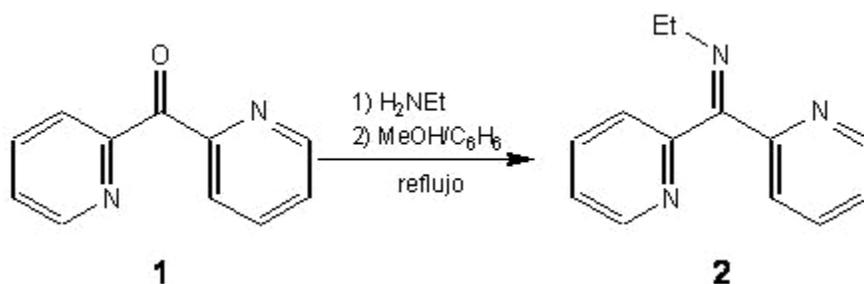


Figura 4.1. Esquema para la obtención de la dipiridina **2**.

La dipiridina **2** se obtuvo como un sólido estable de color café y soluble en cloroformo, acetonitrilo y dimetilsulfóxido; que posteriormente fue caracterizado por I.R., RMN, así como por espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal, entre otras técnicas.

### 4.2. Caracterización espectroscópica del compuesto **2**.

#### 4.2.1. Espectroscopía en el I.R. del compuesto **2**.

El espectro de I.R. en KBr para **2** (Figura 4.2), mostró las vibraciones de tensión para el enlace C-H del anillo en 3062 y 3007 cm<sup>-1</sup>, mientras que para el enlace C-H del grupo etilo se observaron las bandas en 2932, 2971 y 2863 cm<sup>-1</sup>, la  $\nu$  del enlace C=N del grupo imino se observó en 1648 cm<sup>-1</sup> y las del enlace C=C del anillo se observaron en 1634, 1583 y 1564 cm<sup>-1</sup>.

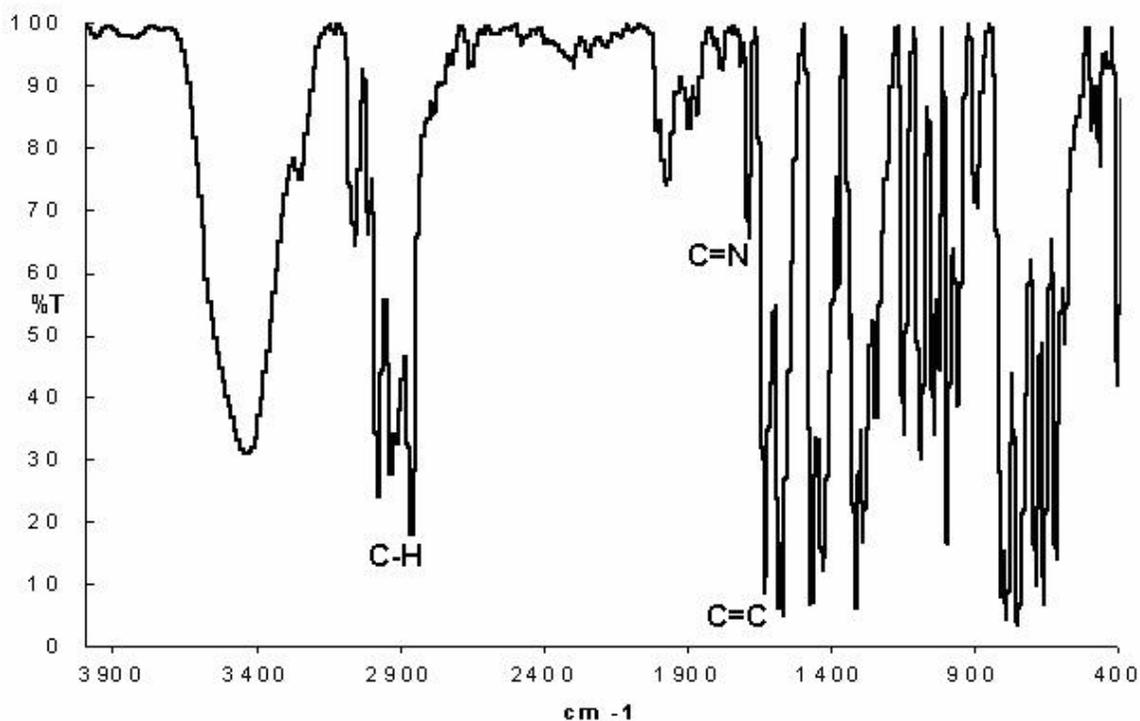


Figura 4.2. Espectro de I.R. del compuesto **2** en KBr.

#### 4.2.2. Espectrometría de masas del compuesto **2**.

En el espectro de masas de **2** obtenido por impacto electrónico a 70 eV (EM-IE) se observó al ion molecular [ $M^+$ ] con una relación masa-carga ( $m/z$ ) y un porcentaje de intensidad (%) de 211(3%); el pico base correspondiente al fragmento [ $M^+-CH_3$ ] se observó en 196(100%).

#### 4.2.3. Resonancia Magnética Nuclear del compuesto **2**.

##### 4.2.3.1. Resonancia Magnética Nuclear de $^1H$ del compuesto **2**.

El espectro de RMN de  $^1H$  de **2** fue obtenido a 25°C en  $DMSO-d_6$ , para poderlo comparar posteriormente con los espectros de  $^1H$  de sus complejos de Pd(II) y Pt(II) los que fueron poco solubles en  $DMSO-d_6$  y por lo tanto caracterizados por RMN en este disolvente. En **2** se observaron seis señales en la región aromática

(ver ampliación en la Figura 4.3), lo que sugiere que los anillos tienen diferentes ambientes químicos. La asignación inequívoca de los protones aromáticos en **2** se hizo a través de experimentos en dos dimensiones los cuales se describirán mas adelante. En la dipiridina **2** el grupo N-CH<sub>2</sub> se observó como una señal cuádruple en 3.36 ppm, mientras que el grupo CH<sub>3</sub> se observó como una señal triple en 1.19 ppm.

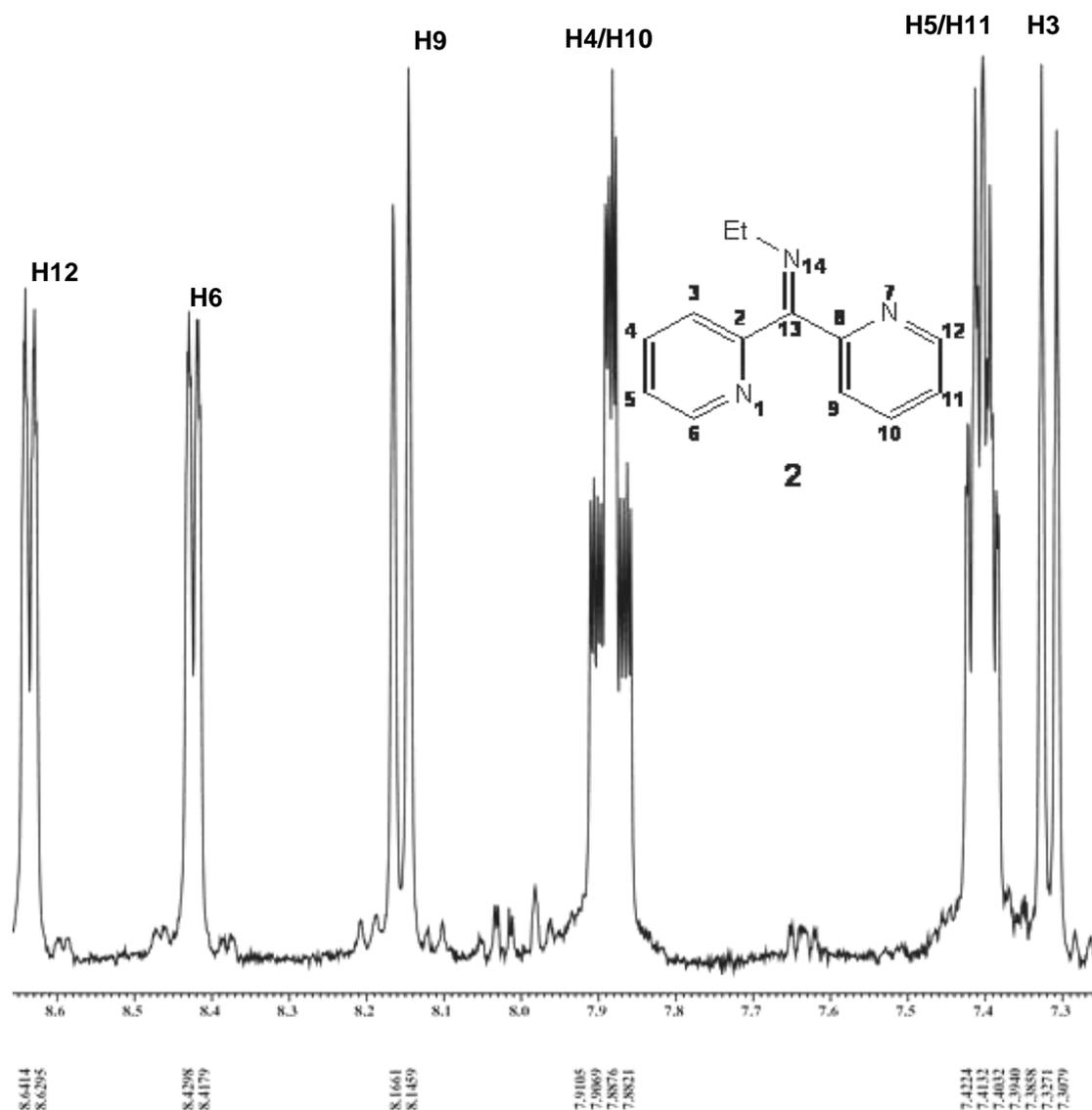


Figura 4.3. Ampliación del espectro de <sup>1</sup>H de la zona de aromáticos del compuesto **2** en DMSO-*d*<sub>6</sub> a temperatura ambiente.

#### 4.2.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ del compuesto **2**.

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **2** a 25°C en  $\text{DMSO-}d_6$  se muestra en la Figura 4.4. La RMN de  $^{13}\text{C}$  para **2** mostró al grupo C=N en 166.2 ppm; mientras que para los carbonos aromáticos de los anillos de piridina se observaron diez señales. Los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  se observaron en 48.0 y 16.4 ppm, respectivamente.

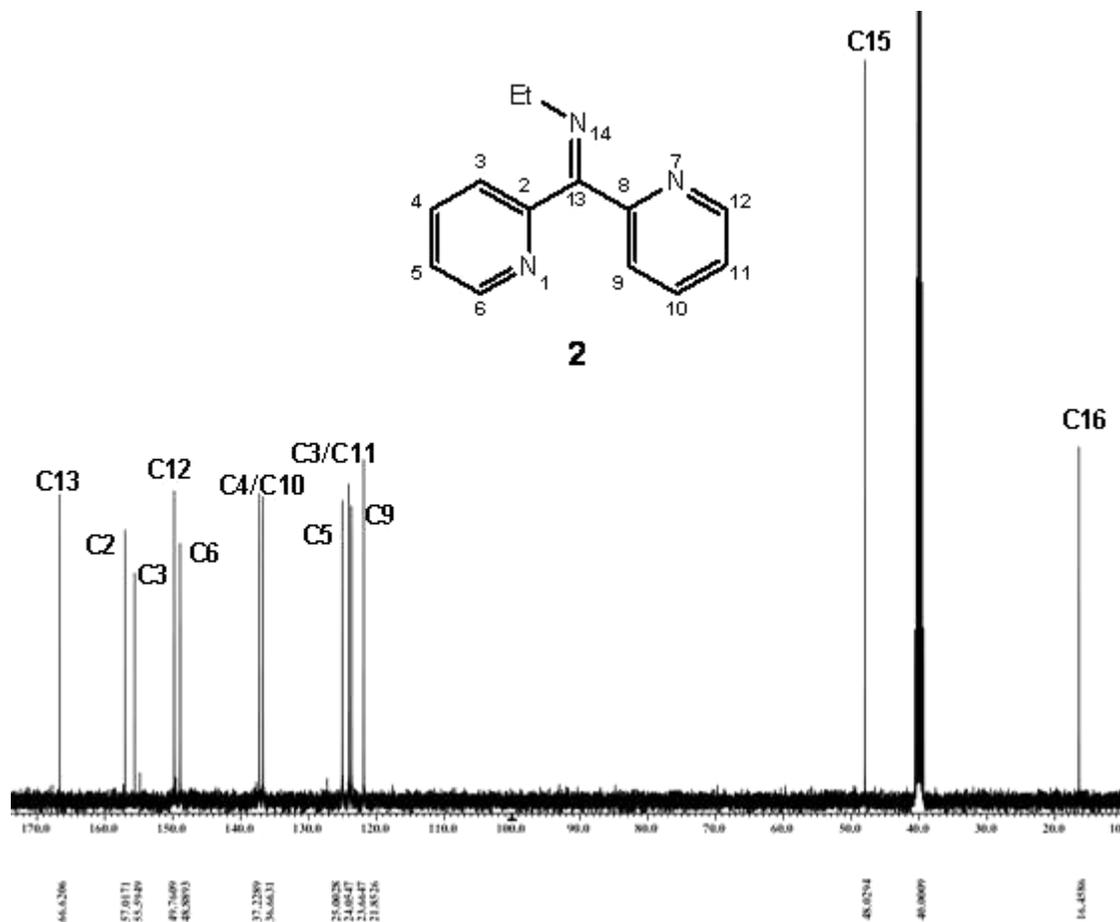


Figura 4.4. Espectro de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **2** en  $\text{DMSO-}d_6$  a temperatura ambiente.

El ambiente químico diferente de los protones y carbonos de los anillos de piridina en **2**, puede ser explicado a través del giro restringido que a temperatura ambiente y en solución de  $\text{DMSO-}d_6$  presenta el enlace C=N del fragmento etilimina y que se ha atribuido en iminas análogas por un mecanismo que involucra la inversión del nitrógeno, lo anterior se basa en los altos valores medidos en solución para el  $\Delta G_c$ .

en compuestos análogos y que en promedio es de 125.4 KJ/mol [81]. Es necesario mencionar que el libre giro que pueden presentar en solución el grupo etilo y los anillos piridínicos, bajo las condiciones en las que se determinó el espectro de  $^1\text{H}$  de **2** originaría ambientes químicos similares en los protones aromáticos lo que produciría la observación de señales promediadas para estos protones; en el caso de que el enlace C=N del fragmento imínico rotara también a temperatura ambiente. De lo anterior se sugiere que la rotación de los anillos de piridina puede ser además, un proceso lento a temperatura ambiente y que adicionado al giro restringido del enlace C=N del fragmento imínico, deben originar en **2** el predominio en solución de un conformero o mezcla de conformeros, en los cuales las repulsiones electrónicas de los pares de electrones de los átomos de nitrógeno; así como del grupo etilo deberán ser mínimas.

Para evaluar en **2** el predominio de uno o mas conformeros en solución y a temperatura ambiente, se realizó un experimento de tipo NOESY como el reportado para la 2,2'-dipiridil-N-metilimina en donde se determinó la existencia en solución de los conformeros *syn-anti* y *anti-anti*, Figura 4.5, [3].



$\delta = 155.6$  ppm), así como con los CH aromáticos C-11 ( $\delta = 123.7$  ppm) y C-10 ( $\delta = 136.7$  ppm); mientras que el protón H-6 observado como una señal doble en 8.42 ppm correlacionó con el carbono cuaternario C-2 ( $\delta = 157.0$  ppm) y los CH aromáticos C-3 ( $\delta = 124.0$  ppm) y C-4 ( $\delta = 137.2$  ppm), Figura 4.6. En la Figura 4.7 se muestra una ampliación del espectro coloc obtenido con una  $J_{C-H} = 8$  Hz, es necesario mencionar que la correlaciones se observan ligeramente desplazadas, debido a problemas durante la adquisición de este espectro.

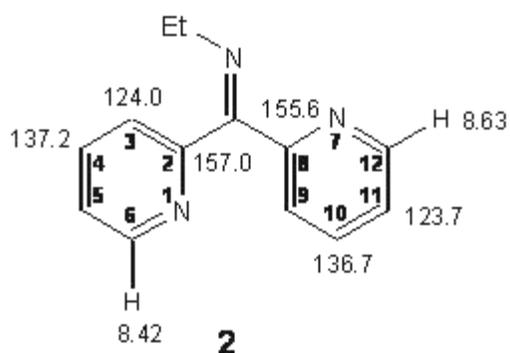


Figura 4.6. Asignación por RMN de la 2,2'-dipiridil-N-etilimina **2**.

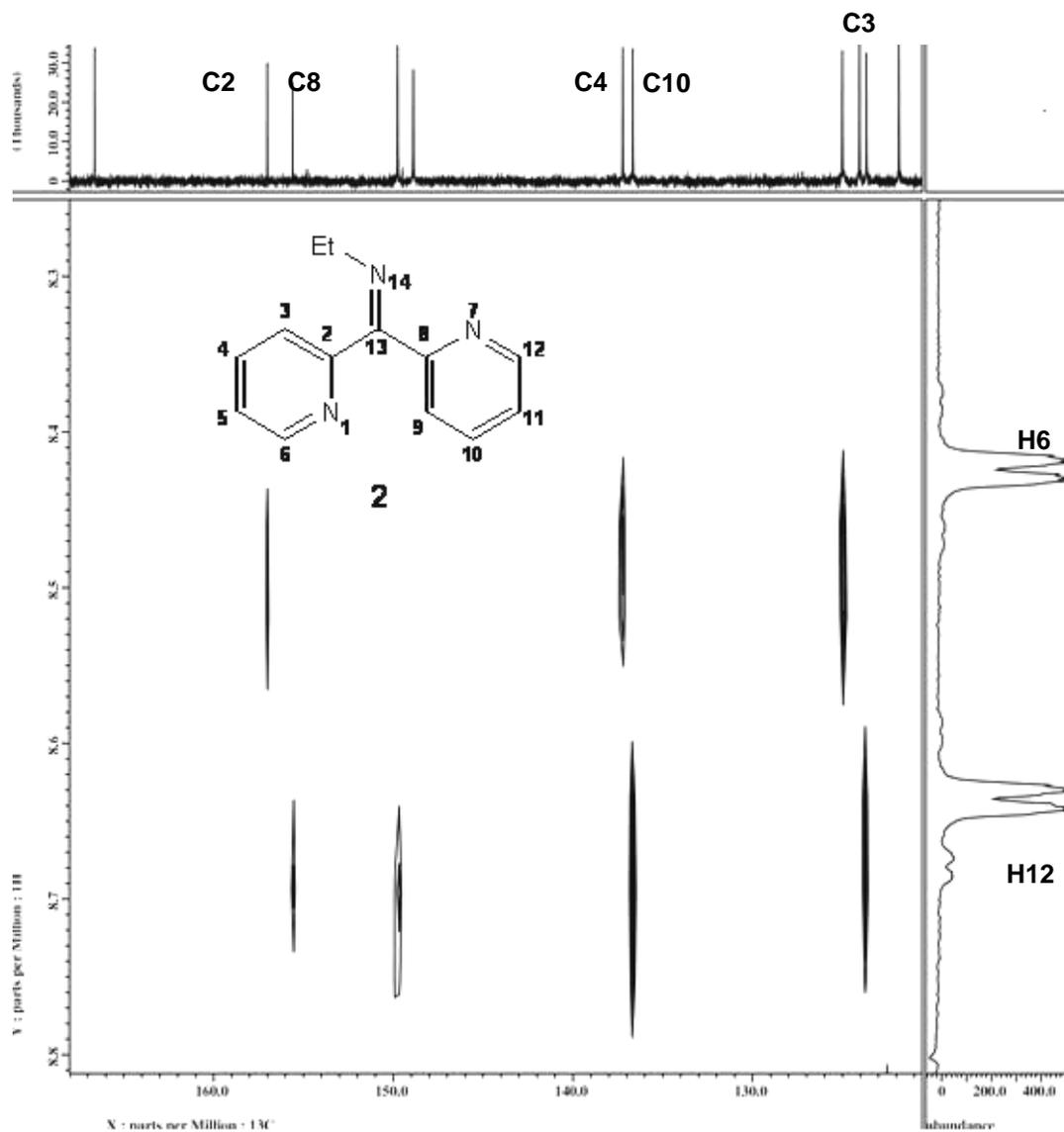


Figura 4.7. Ampliación del espectro coloc obtenido con una  $J=8$  Hz para el compuesto **2** en  $\text{DMSO-}d_6$  y a temperatura ambiente.

### 4.3. Difracción de rayos X de monocristal del compuesto 2.

La estructura cristalina y molecular de **2** se determinó mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 4.1 se muestran los datos cristalográficos y de solución de la estructura correspondiente a la dipiridina **2**.

Tabla 4.1. Datos cristalográficos y de solución para el compuesto **2**.

Compuesto	<b>2</b>
Fórmula	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>
M <sub>r</sub> [g/mol]	211.26
Tamaño cristal [mm]	0.29 x 0.18 x 0.12
F(000)	896
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<b>Pbca</b>
a [Å]	8.821(2)
b [Å]	10.014(2)
c [Å]	26.182(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å <sup>3</sup> ]	2312.6(10)
Z	8
ρ <sub>calcd.</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.214
μ [mm <sup>-1</sup> ]	0.075
Rango de θ [°]	1.56 to 26.00°
Reflexiones colectadas	6071
Reflexiones únicas	2156
Método de solución	Directo
R <sub>int</sub>	0.2002
R1;wR2 [I>2σ(I)]	0.0594, 0.1321
R1;wR2 [todos los datos]	0.1117, 0.1868

La difracción de rayos X de monocristal mostró que la estructura molecular de **2** (Figura 4.8), es un compuesto no planar que presenta un ángulo entre los anillos piridínicos de 89.08 °. Los ángulos diedros medidos para N1-C2-C13-N14 y N7-C8-C13-N14 fueron de  $-92.9(3)^\circ$  y  $-173.3(2)^\circ$  confirmando que los anillos de piridina se encuentran desviados del plano.

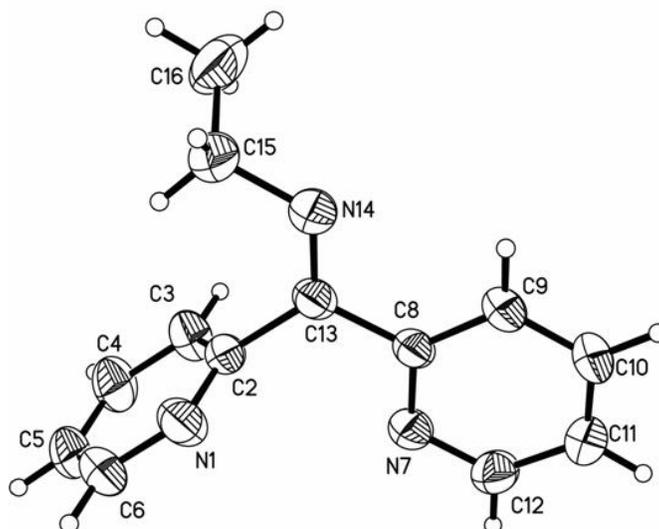


Figura 4.8. Estructura molecular del compuesto **2** (ORTEP al 50% de probabilidad).

Considerando el criterio de los ángulos diedros, la dipiridina **2** presentó en estado sólido la conformación *anti-anti* [3, 4]. Las distancias de enlace C=N en **2** para el enlace C13-N14 fueron de 1.275(3) Å, para C8-N7 de 1.345(3) Å y para el enlace C2-N1 de 1.331(3) Å. Las distancias encontradas en **2** son similares a las reportadas en la 2,2'-dipiridil-N-metilimina en donde la distancia de enlace C=N mas corta correspondiente al fragmento N-metilimina fue de 1.27(6) Å, mientras que las mas largas fueron de 1.340(6) Å y 1.33(6) Å para los enlaces C=N de los anillos de piridina, Figura 4.9, [3].

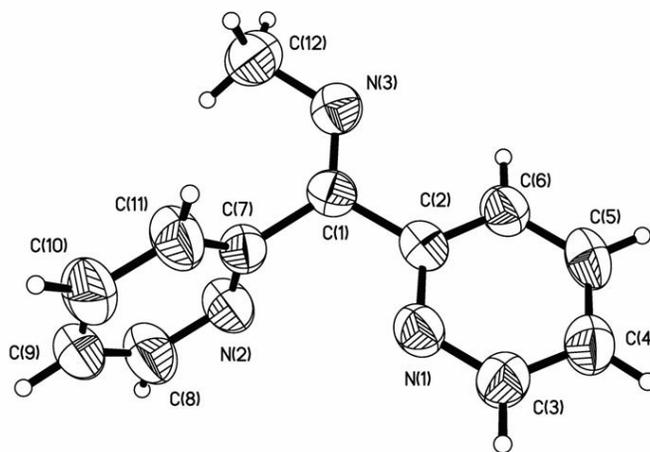


Figura 4.9. Estructura molecular de la 2,2'-dipiridil-N-metilimina (ORTEP al 50% de probabilidad).

## 5. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE Pd(II), Pt (II) y Ni(II) DERIVADOS DE LA 2,2'-DIPIRIDIL-N-ETILIMINA (2)

### 5.1. Síntesis de los complejos 3-5.

Los complejos **3** y **4** fueron obtenidos de la reacción equimolar de **2** con PdCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>2</sub> en reflujo de acetonitrilo, mientras que **5** se obtuvo de la reacción de **2** con NiCl<sub>2</sub>dpppe en una relación molar 2:1. Los complejos **3-5** se obtuvieron como cristales estables al aire mediante evaporación lenta de una solución de acetonitrilo y fueron poco solubles en dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF). Los complejos **3** y **4** fueron obtenidos como cristales anaranjados y rojos respectivamente, mientras que **5** se obtuvo como cristales de color gris. La caracterización en solución de los complejos **3** y **4** fue hecha por RMN, debido a que las propiedades magnéticas del complejo **5** impidieron llevar a cabo este estudio. En estado sólido la caracterización fue por I.R., espectrometría de masas, análisis elemental y por difracción de rayos X de monocristal. La Figura 5.1 muestra la síntesis de los complejos **3-5**.

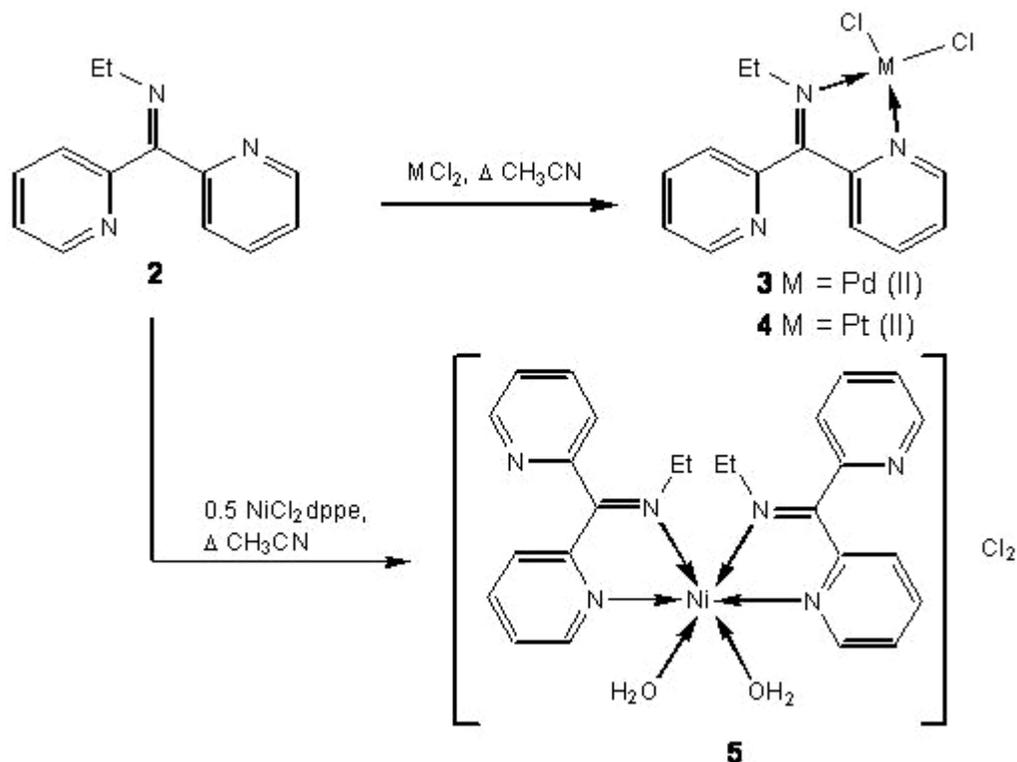


Figura 5.1. Esquema para la síntesis de los complejos **3-5**.

## 5.2. Caracterización espectroscópica de los complejos 3-5.

### 5.2.1. Espectroscopía en el I.R. de los complejos 3-5.

Para el complejo **3** la  $\nu$  del enlace C=N se observó en  $1612\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.2). Para el complejo **4** (Figura 5.3) la  $\nu$  del enlace C=N se observó en  $1631\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para el complejo **5** (Figura 5.4) la  $\nu$  del enlace C=N no fue observada probablemente por traslape con la  $\nu$  del enlace C=C en  $1631\text{ cm}^{-1}$ .

En general en los espectros de I.R. de los complejos **3-5** la  $\nu$  correspondiente al enlace C=N se desplazó hacia frecuencias más bajas con respecto a la dipiridina **2** ( $\nu = 1648\text{ cm}^{-1}$ ), lo que fue interpretado como un debilitamiento del enlace C=N por coordinación del nitrógeno de tipo piridínico [3, 4].

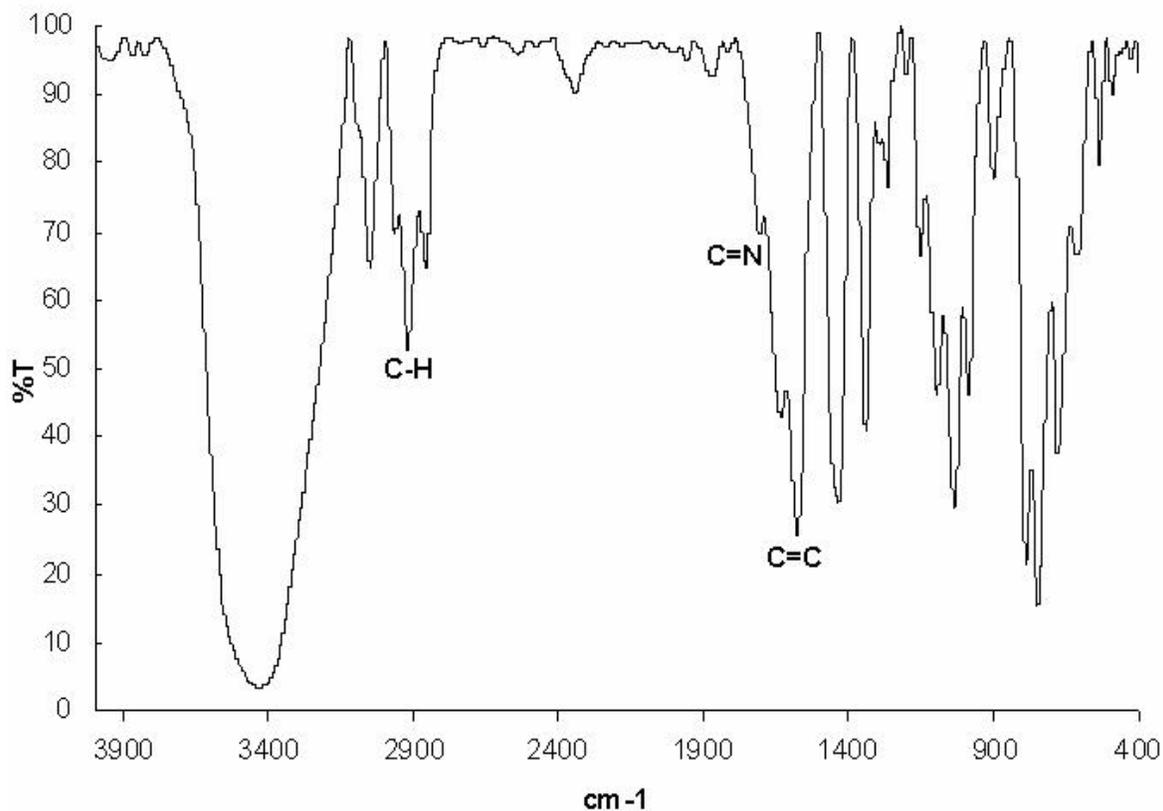


Figura 5.2 Espectro de I.R. del complejo **3** en KBr.

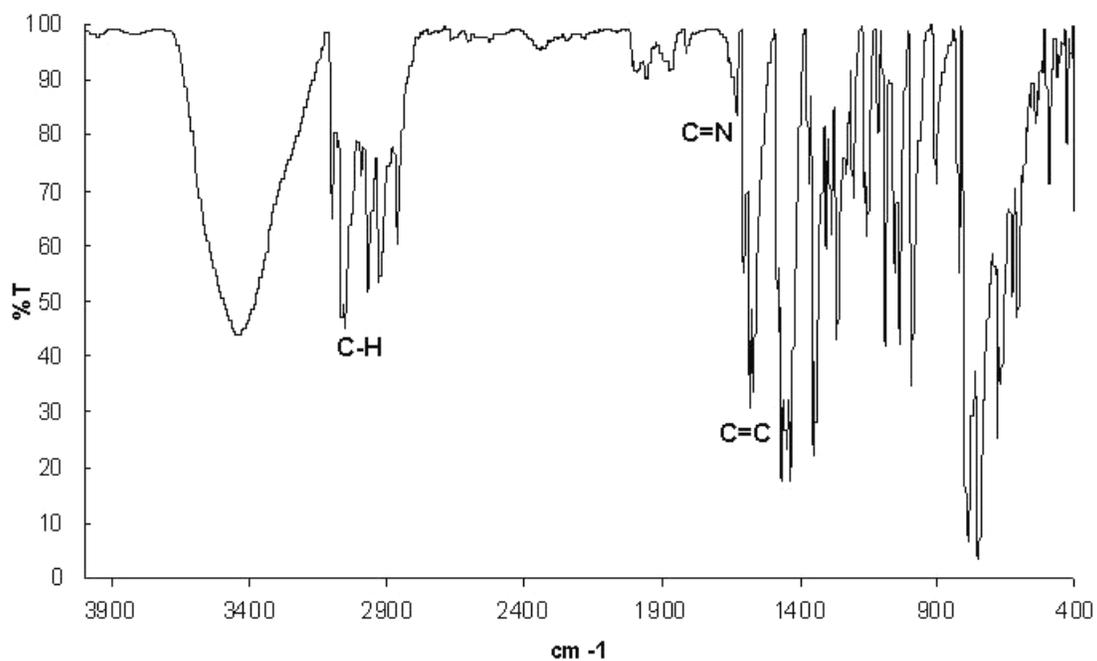


Figura 5.3. Espectro de I.R. del complejo 4 en KBr.

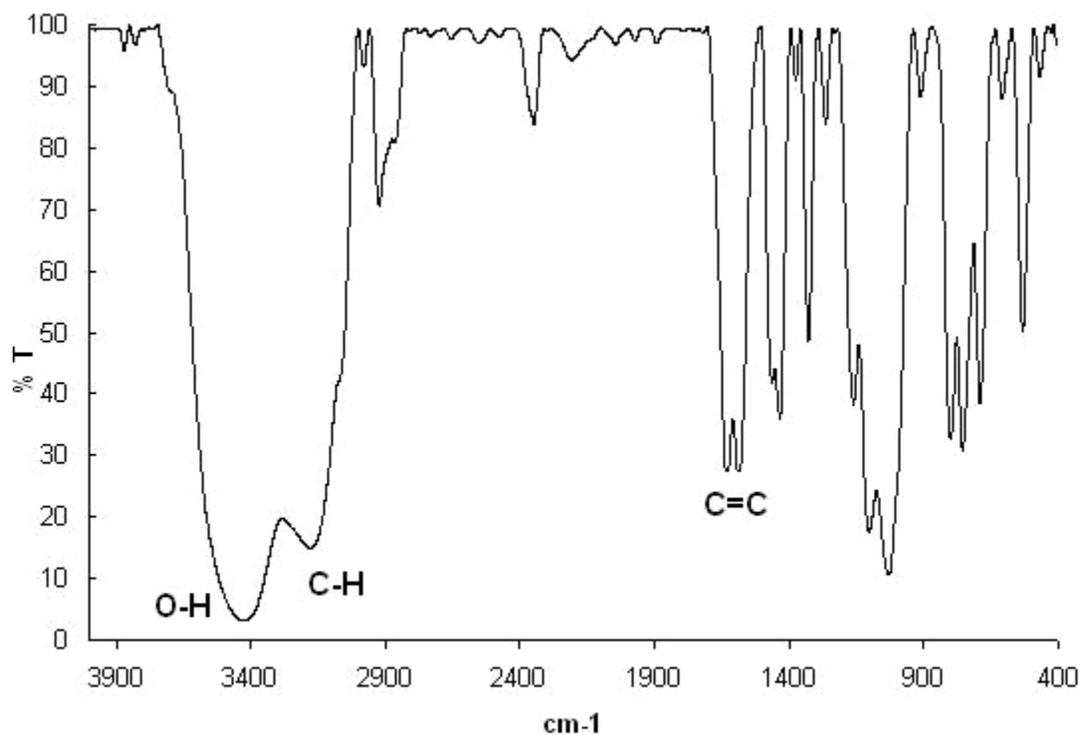


Figura 5.4. Espectro de I.R. del complejo 5 en KBr.

### 5.2.2. Espectrometría de masas de los complejos 3-5.

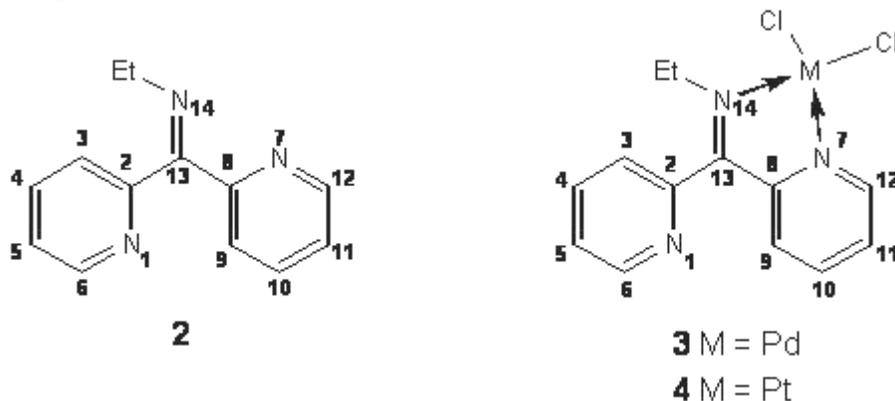
Los espectros de masas para los complejos **3-5** fueron obtenidos por MS-FAB+. En el espectro de masas de **3** se observaron los picos correspondientes a los fragmentos  $[(M^{2+}-HCl)]$  con una relación masa-carga ( $m/z$ ) y un porcentaje de intensidad (%) de 353(1%). Para **4** utilizando las mismas condiciones con las que se determinó el espectro de **3** solamente fue observado el pico correspondiente al fragmento  $[M^{2+}-PtCl_2]$  en 211(4 %), con un pico base correspondiente al fragmento  $[M^{2+}-PtCl_2CH_3]$  en 196(100%). Para **5** solamente fue observado el fragmento  $M^{2+}-PtCl_2CH_3$  en 196(100%).

### 5.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de los complejos 3 y 4.

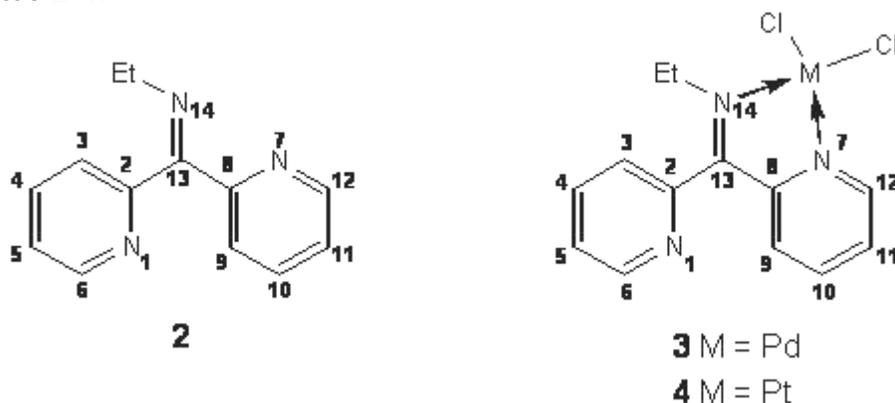
#### 5.2.3.1. Resonancia Magnética Nuclear de $^1H$ de los complejos 3 y 4.

Los datos de RMN de  $^1H$  a 25°C en DMSO- $d_6$  para **2**, **3** y **4** se muestran en la Tabla 5.1. En los espectros de RMN  $^1H$  se observaron variaciones en el desplazamiento químico ( $\Delta\delta$ ) de **3** y **4** con respecto a **2** hacia frecuencias bajas para los protones H-9 de 1.00 y 0.96 ppm respectivamente; mientras que para H-12 fueron de 0.52 y 0.92 ppm hacia frecuencias altas, respectivamente. Debido a la baja solubilidad de los complejos de Pd(II) y Pt(II) en el presente capítulo solamente se mostrarán los espectros del complejo de Pt(II) que fue el más soluble en solución de DMSO- $d_6$ . La comparación de los valores obtenidos de las constantes de acoplamiento H-H ( $^3J_{H-H}$ ) de **2** con **3** y **4** mostró que las variaciones fueron poco significativas. En la Figura 5.5 se muestra la ampliación de la zona de aromáticos del espectro de  $^1H$  para el complejo **4**.

Por otra parte, el análisis de los espectros de  $^1H$  de los sólidos de color café y blanco obtenidos para la formación de **5**, mostraron señales únicamente para la dppe, mientras que los cristales de color gris formados en el seno de la reacción al ser analizados en  $^1H$ , mostraron señales muy anchas. Lo anterior es debido a que **5** es un complejo paramagnético, por lo que no es posible obtener señales detectables en RMN.

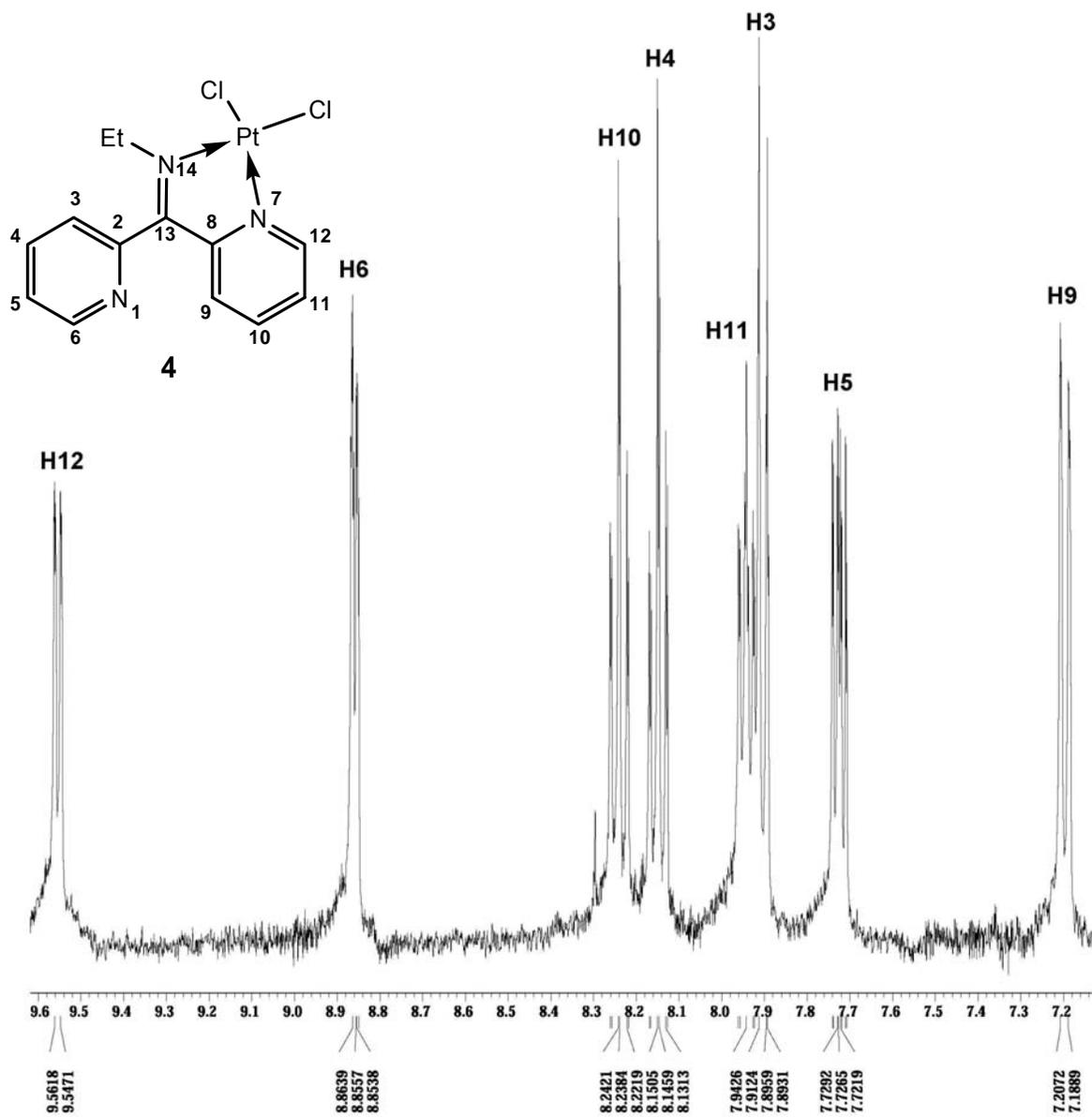
Tabla 5.1. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en ppm de  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-}d_6$ , para los compuestos **2-4**.

compuesto	H-3	H-4	H-5	H-6	H-9	H-10	H-11	H-12	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>2</b>	7.32	7.88	7.41	8.42	8.15	7.88	7.41	8.63	3.36	1.19
<b>3</b>	7.90	8.17	7.72	8.85	7.15	8.17	7.90	9.15	3.58	1.21
<b>4</b>	7.90	8.14	7.73	8.85	7.19	8.24	7.94	9.55	3.90	1.26

Tabla 5.2. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en ppm de  $^{13}\text{C}$ , en  $\text{DMSO-}d_6$  para los compuestos **2-4**.

compuesto	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
<b>2<sup>a</sup></b>	157.0	124.0	137.2	124.9	148.9	155.6	121.8	136.7	123.7	149.7	166.2
<b>3<sup>b</sup></b>	157.7	125.0	138.7	126.7	151.2	149.0	129.7	142.0	129.7	151.1	176.2
<b>4<sup>c</sup></b>	158.4	124.9	138.5	126.5	151.1	149.2	129.9	141.2	130.0	149.7	176.0

[a] 48.0 (CH<sub>2</sub>), 16.4(CH<sub>3</sub>) ppm.[b] 50.5 (CH<sub>2</sub>), 16.3(CH<sub>3</sub>) ppm.[c] 50.9 (CH<sub>2</sub>), 16.6(CH<sub>3</sub>) ppm.

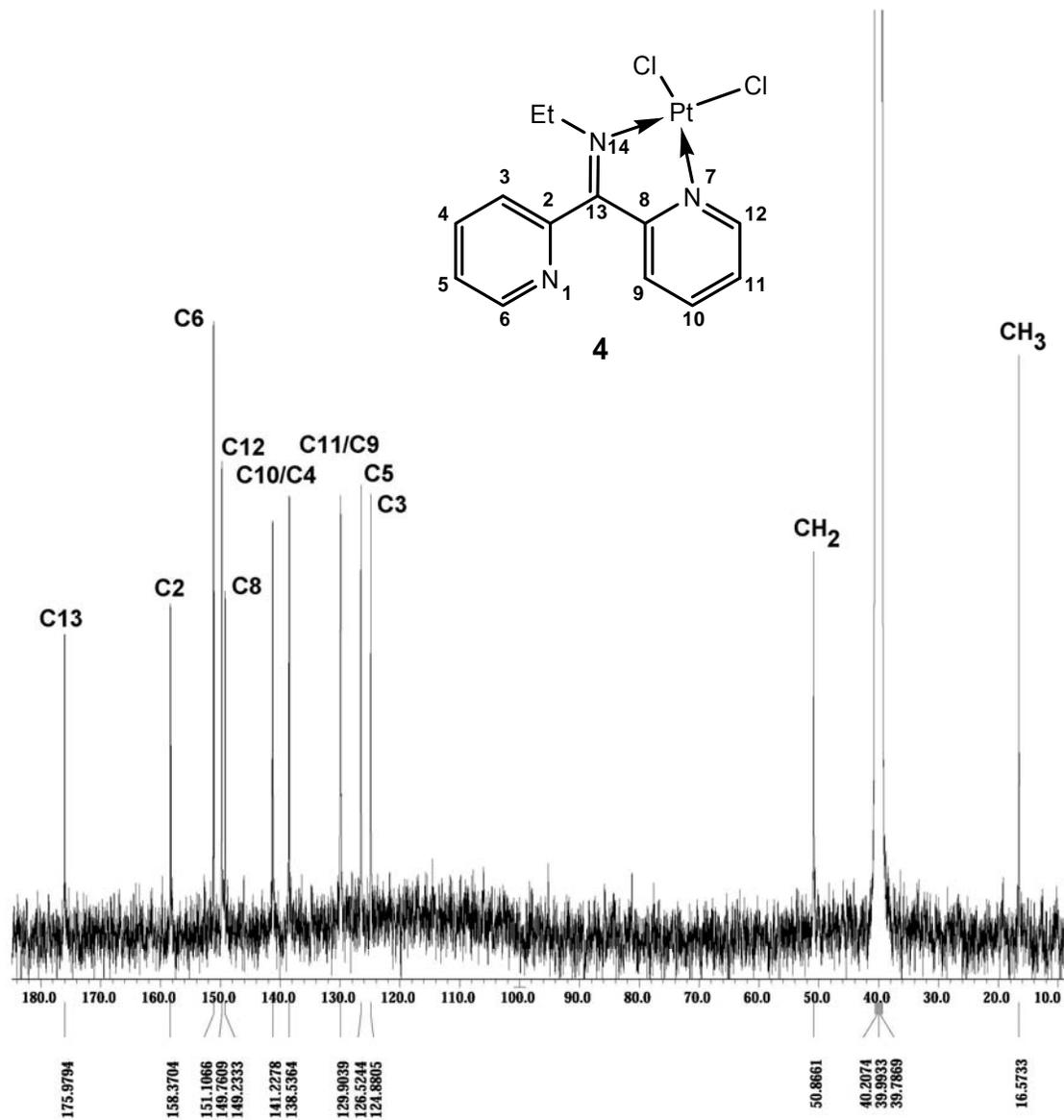
Figura 5.5. Espectro de  $^1\text{H}$  del complejo **4** en  $\text{DMSO-}d_6$ .

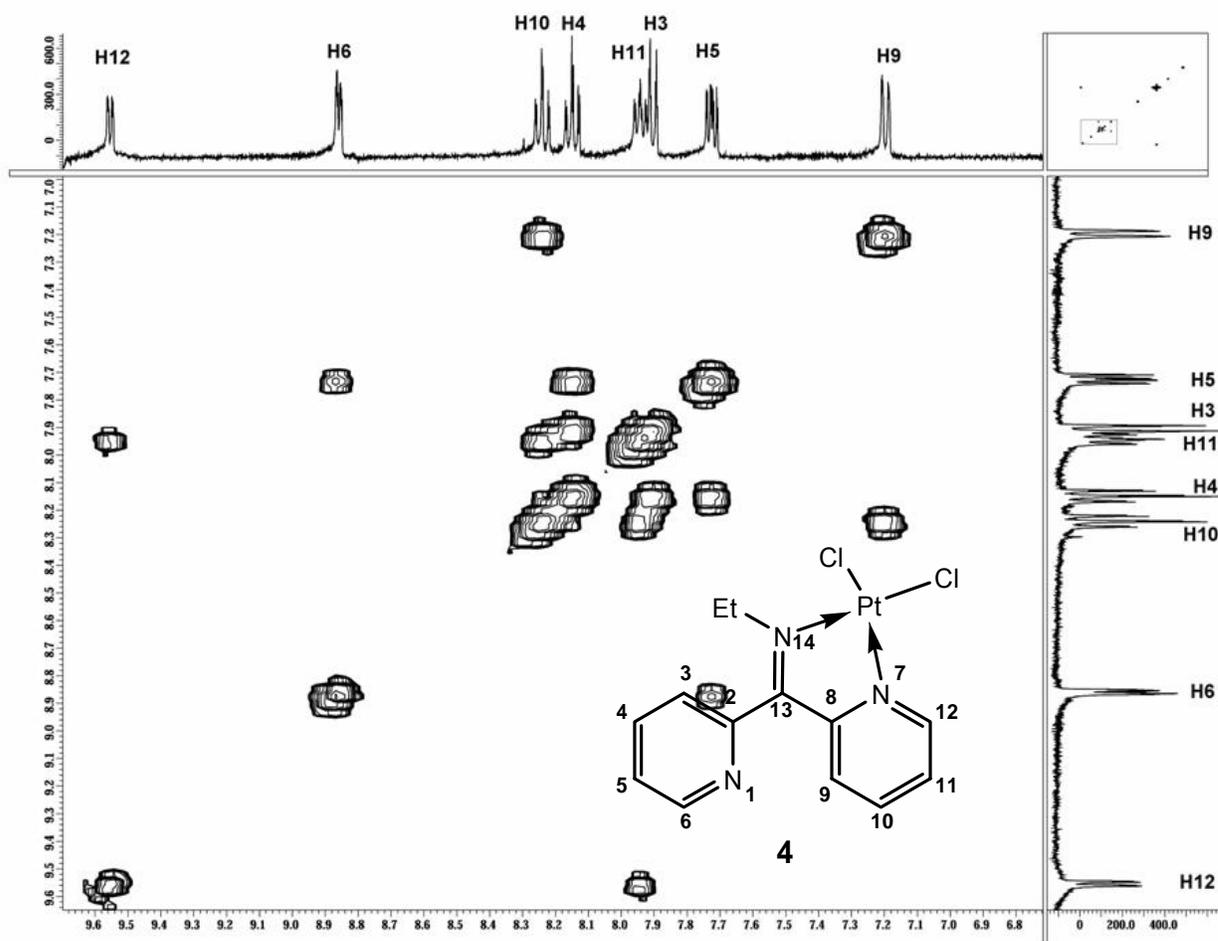
### 5.2.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ de los complejos **3** y **4**.

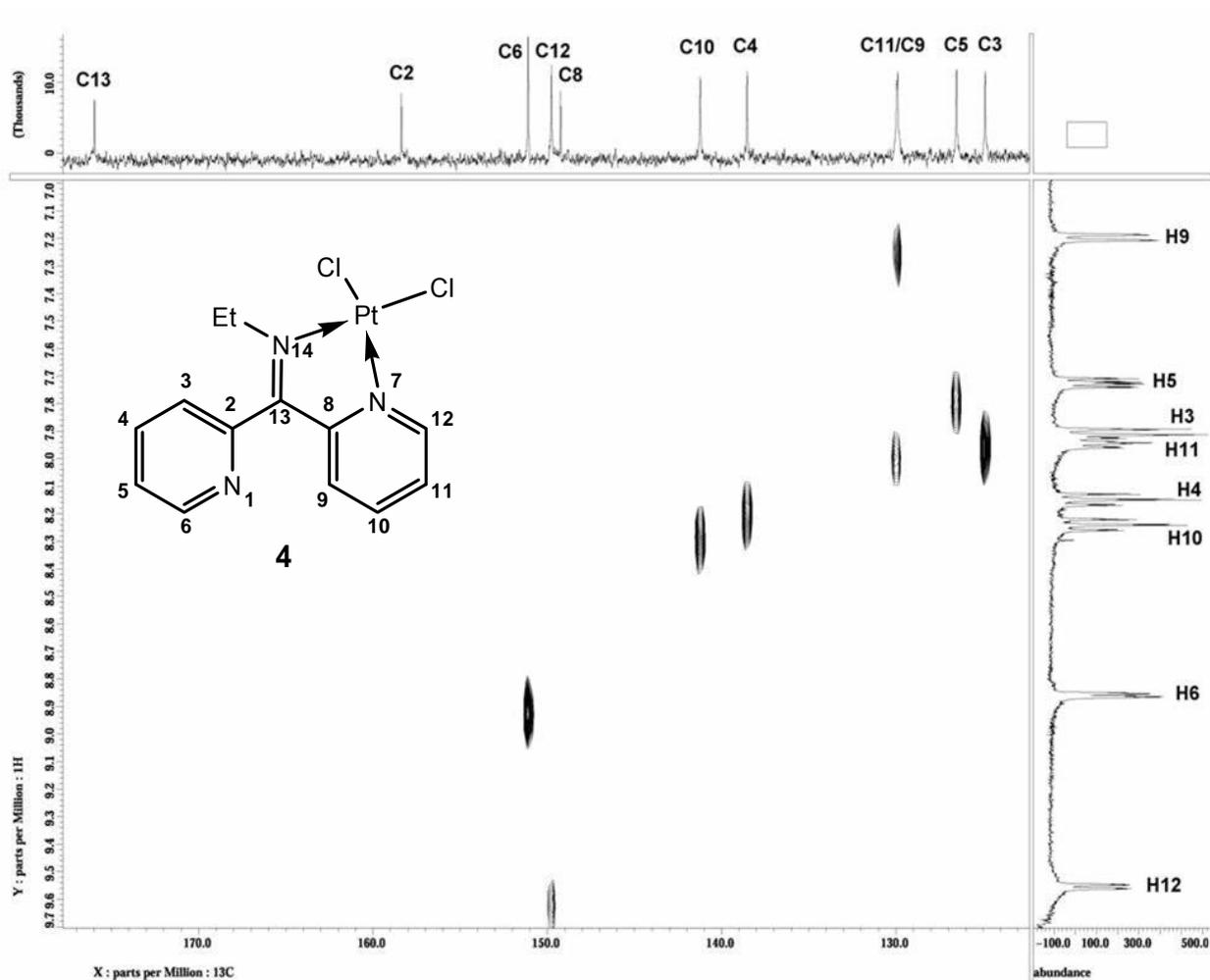
En la Tabla 5.2 se muestran los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  para los compuestos **2**, **3** y **4**. Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los complejos **3** y **4** se determinaron a temperatura ambiente en  $\text{DMSO-}d_6$ . En la Figura 5.6 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  del complejo **4**. En los complejos **3** y **4** los mayores  $\Delta\delta$  con respecto a **2** hacia frecuencias altas se observaron en los C-13, C-9 y C-11. En el C-13 los valores del  $\Delta\delta$  fueron de 9.6 ppm (en **3**) y de 9.4 ppm (en **4**), para C-9 fueron de 7.9 ppm (en **3**) y 8.1 ppm (en **4**) y para el C-11 fueron de 6.0 ppm (en **3**) y de 6.3 ppm (en **4**), mientras que el C-8 se desplazó hacia frecuencias bajas con respecto a **2** con valores de  $\Delta\delta$  de 6.6 ppm (en **3**) y de 6.4 ppm (en **4**). Como puede observarse, la complejación del Pd(II) y del Pt(II) en **2** originó una fuerte desprotección magnética en el C-13 y en el C-9, mientras que en los C-10 y C-11 la desprotección magnética fue de menor magnitud comparada con la observada en los C-13 y C-9.

Por otra parte, los espectros de  $^{13}\text{C}$  de los sólidos de color café y blanco obtenidos de la reacción de **2** con el  $\text{NiCl}_2\text{dppe}$ , correspondieron a las señales de la dppe, mientras que los cristales de color gris formados en el seno de la reacción, no mostraron señales detectables por  $^{13}\text{C}$  lo que sugiere la obtención de un complejo paramagnético de Ni(II).

La asignación inequívoca de **4** se realizó con experimentos de correlación homo (COSY) y heteronuclear (HETCOR), Figuras 5.7 y 5.8, mientras que la asignación completa de **3** se realizó por comparación con **4** debido a la menor solubilidad que **3** presentó en  $\text{DMSO-}d_6$ .

Figura 5.6. Espectro de  $^{13}\text{C}$  del complejo **4** en  $\text{DMSO-d}_6$ .

Figura 5.7. Espectro de correlación homonuclear  $^1\text{H}/^1\text{H}$  del complejo **4** en  $\text{DMSO-d}_6$ .

Figura 5.8. Espectro de correlación heteronuclear  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  del complejo **4** en  $\text{DMSO-}d_6$ .

### 5.3. Estudio de Difracción de Rayos X de monocristal de los complejos 3-5.

Las estructuras cristalinas y moleculares de los complejos **3-5** se determinaron mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. En la Tabla 5.3 se muestran los datos cristalográficos y de solución de las estructuras de los complejos **3-5**.

Las celdas unitarias de los complejos **3** y **4** están constituidas por unidades diméricas en las que se observaron interacciones Pd...Pd y Pt...Pt con distancias M...M de 3.428 Å y 3.417 Å respectivamente, las que son ligeramente mayores a la suma de los radios de van der Waals y a las descritas en el ciclopaladato de la 4-carboxi-6-fenil-2,2'-dipiridina [82]. Las interacciones intermoleculares M...M han sido descritas como interacciones débiles poco comunes en complejos cuadrados  $d^8-d^8$  [82]. En las Figuras 5.9 y 5.10 se muestran las unidades diméricas para los complejos **3** y **4**.

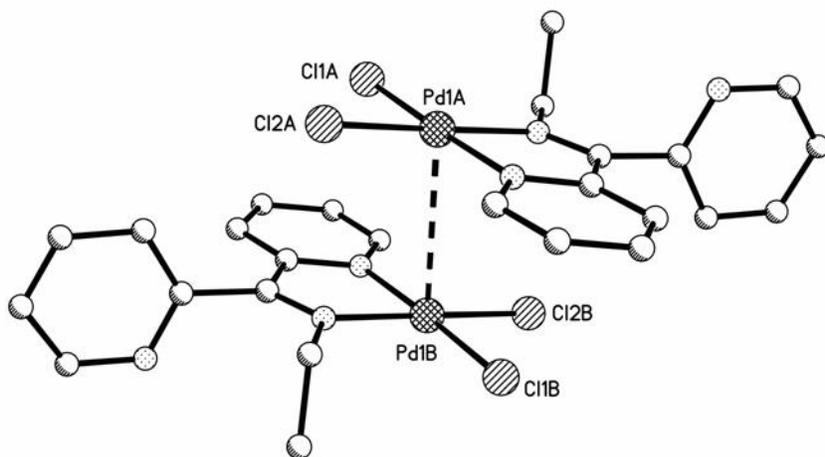
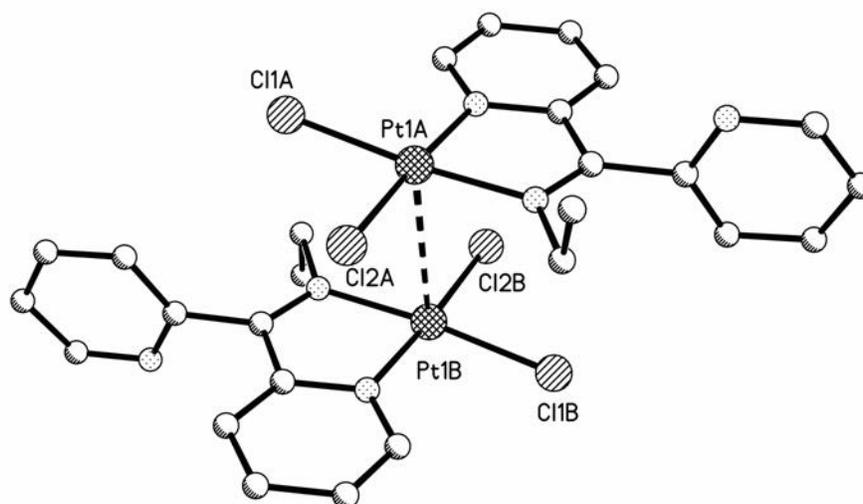


Figura 5.9. Dímero del complejo **3**.

Figura 5.10. Dímero del complejo **4**.

La celda unitaria del complejo **5** (Figura 5.11), muestra la obtención de un complejo dianiónico en donde los iones cloruro se encontraron fuera de la esfera de coordinación del níquel, el cual mostró una geometría octaédrica debido a que en este complejo dos moléculas de **2** se coordinaron de forma bidentada y a que dos moléculas de agua también se coordinaron al ion metálico. En la celda unitaria de **5** se observaron unidades poliméricas que se estabilizan por interacciones intermoleculares del tipo O1...Cl2 y O1...Cl3 de 3.035 Å y 2.981 Å, así como interacciones H4...Cl2 y H2...Cl3 de 2.895 Å y 2.897 Å.

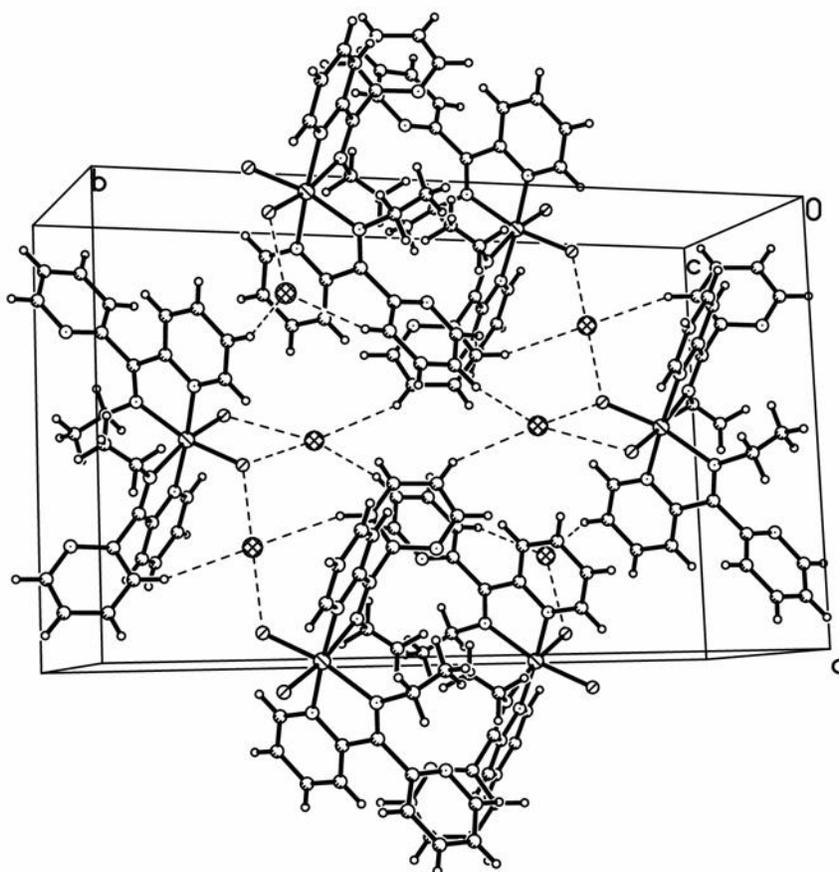


Figura 5.11. Celda unitaria del complejo 5.

Las distancias de enlace N→M fueron de 2.015(2) Å y de 2.028(2) Å para **3**, 1.994(7) Å y 2.02(5) Å para **4** y de 2.073(3) Å y 2.091(3) Å para **5** y de magnitud similar a las descritas en complejos de paladio(II) [83], platino(II) [83] y níquel(II) [84]. Considerando que en los complejos **3-5** los ángulos entre los anillos de piridina son cercanos a 90°, se utilizó el criterio de los ángulos diedros [3, 4] para determinar el conformero predominante en estado sólido. En la Tabla 5.4 se muestran para los complejos **3-5** los valores de las distancias de enlace N-M y de los ángulos N7-M-N14 y C11-M-C12; mientras que la Tabla 5.5 contiene los valores de los ángulos N14-C13-C8-N7 y N14-C13-C2-N1 y de los ángulos entre los anillos de piridina. En las Figuras 5.12-5.14 se muestran las estructuras moleculares de los complejos **3-5** y el conformero predominante en cada uno de estos complejos.

Tabla 5.3. Datos cristalográficos para los complejos 3-5.

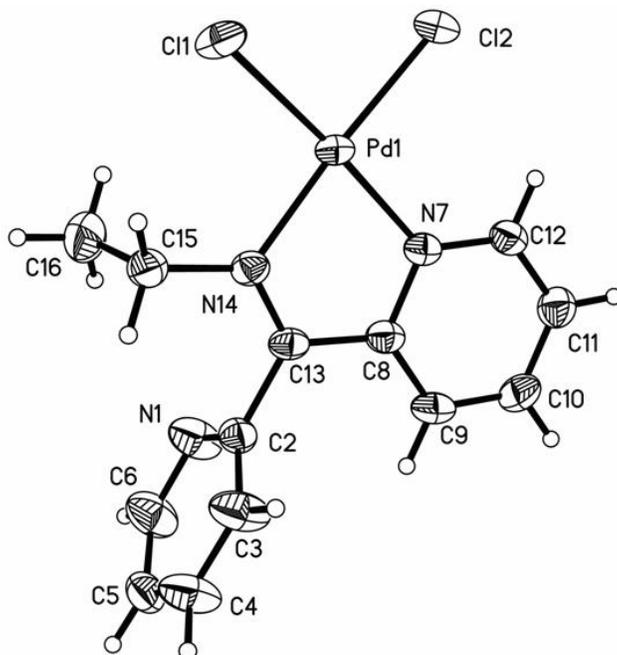
Complejo	3	4	5
Fórmula	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Pd	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Pt	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>2</sub>
M <sub>r</sub> [g/mol]	388.56	477.25	584.14
Tamaño cristal [mm]	0.32 x 0.25 x 0.15	0.25 x 0.14 x 0.09	0.27 x 0.16 x 0.12
F(000)	768	896	1208
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2(1)/c</i>	<b>P2(1)/c</b>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	9.2999(6) Å	9.307(2) Å	14.4302(11) Å
<i>b</i> [Å]	16.2221(11) Å	16.263(4) Å	22.9884(19) Å
<i>c</i> [Å]	9.7095(7) Å	9.655(2) Å	9.0279(7) Å
$\alpha$ [°]	90°	90°	90°
$\beta$ [°]	105.0640(10)°	105.377(4)°	91.664(2)°
$\gamma$ [°]	90°	90°	90°
V [Å <sup>3</sup> ]	1414.48(17)	1409.0(6)	2993.5(4)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{calcd}}$ [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.825	2.250	1.296
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.678	10.326	0.858
Reflexiones colectadas	3816	4543	4090
Reflexiones únicas	2280	2273	2001
Método de solución	Directo	Directo	Directo
R <sub>int</sub>	0.0273	0.0968	0.0444
R1;wR2 [ <i>I</i> >2sigma( <i>I</i> )]	0.0239, 0.0725	0.0346, 0.0844	0.0376, 0.1021
R1;wR2 [todos los datos]	0.0274, 0.0781	0.0421, 0.0894	0.0515, 0.1127

Tabla 5.4. Valores seleccionados de las distancia de enlace N-M y de ángulos de enlace para los complejos **3-5**.

Compuesto	M	N7-M [Å]	N-14 [Å]	N7-M-N14 [°]	C11-M-C12 [°]
<b>3</b>	Pd	2.015(2)	2.028(2)	80.53(9)	90.13(3)
<b>4</b>	Pt	1.994(7)	2.012(5)	80.4(3)	89.3(7)
<b>5</b>	Ni	2.073(3)	2.091(3)	98.8(1)	-

Tabla 5.5. Valores de ángulos diedros y ángulos entre los anillos de piridina para los complejos **3-5**.

Compuesto	N14-C13-C8-N7 (°)	N14-C13-C2-N1 (°)	Ángulo entre los anillo de piridina (°)	Confórmero
<b>3</b>	-2.8(3)	87.5(4)	86.68	<i>syn-syn</i>
<b>4</b>	2.1(9)	-85.9(10)	85.80	<i>syn-syn</i>
<b>5</b>	-0.7(4)	-93.6(4)	86.75	<i>syn-anti</i>

Figura 5.12. Estructura molecular del complejo **3** (ORTEP al 50% de probabilidad).

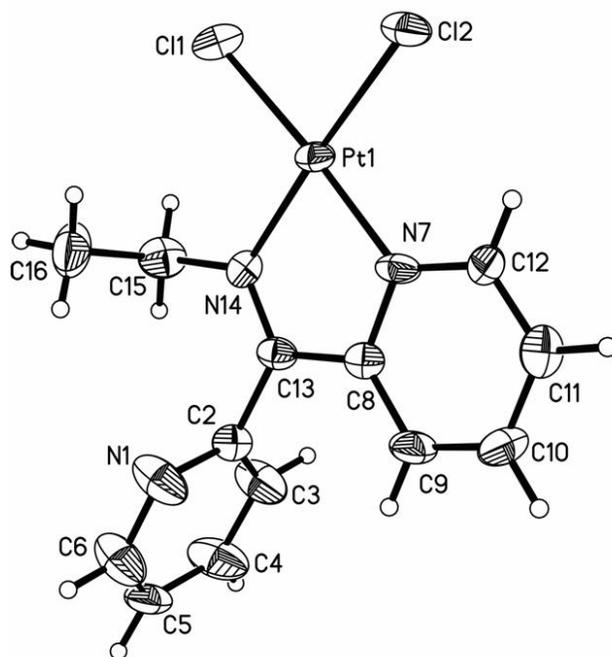


Figura 5.13. Estructura molecular del complejo 4 (ORTEP al 50% de probabilidad).

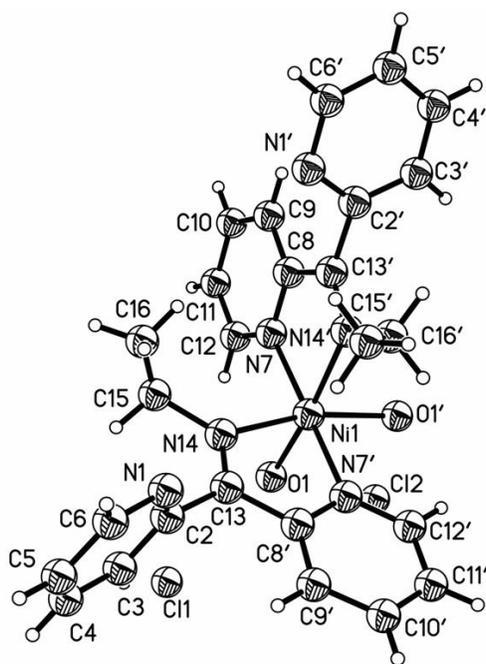


Figura 5.14. Estructura molecular del complejo 5 (ORTEP al 50% de probabilidad).

Los datos espectroscópicos obtenidos en solución por RMN y en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal, indican que los complejos **3** y **4** son compuestos diamagnéticos de geometría cuadrada, por lo que se propone a estos compuesto como especies de 16 electrones y de simetría  $C_1$  [85].

Considerando que **5** no mostró señales detectables en RMN y que su difracción de rayos X de monocristal indicó la obtención de un complejo octaédrico, se propone a **5** como un complejo paramagnético de 20 electrones y de alto espín, con una simetría  $C_2$  [85].

## 6. CONCLUSIONES

- ❖ Se sintetizó un nuevo ligante del tipo 2,2'-dipiridínico a partir de la reacción de la 2,2'-dipiridilcetona (**1**) y la etilamina, cuyos datos en solución y en estado sólido confirmaron la estructura de la 2,2'-dipiridil-*N*-etilamina (**2**). Los datos obtenidos por RMN y por difracción de rayos X de monocristal indicaron que **2** tiene una estructura asimétrica; lo anterior fue atribuido al giro restringido que presenta a temperatura ambiente y bajo las condiciones experimentales utilizadas el enlace imínico C=N. Los experimentos NOESY realizados en solución para **2** no permitieron establecer el predominio de un conformero o mezcla de conformeros de forma similar a lo reportado para la 2,2'-dipiridil-*N*-metilamina [3]; lo anterior puede ser explicado probablemente a los mayores grados de libertad que posee el enlace C-C del grupo etilo, lo que no permitió establecer la correlación a través del espacio entre alguno de los protones del grupo etilo con un protón de uno de los anillos de piridina. Sin embargo, en estado sólido y utilizando el criterio de los ángulos diedros [3, 4] se observó que **2** predomina como el conformero *anti-anti*.
- ❖ Se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos complejos diamagnéticos de Pd(II) y Pt(II) derivados de **2**, cuyos datos en solución y en estado sólido indicaron la obtención de los complejos tetracoordinados de cinco miembros **3** y **4**. En solución, los espectros de <sup>13</sup>C de **3** y **4** mostraron que los carbonos que presentaron las mayores  $\Delta\delta$  fueron los que pertenecen a los anillos de piridina que se coordinaron a los iones metálicos. En estado sólido, los datos obtenidos por difracción de rayos X de monocristal para **3** y **4**, confirmaron la geometría cuadrada en los átomos de Pd(II) y Pt(II) y mostraron que estos complejos predominan como dímeros estabilizados por interacciones débiles M...M y en donde el conformero predominante para ambos complejos fue del tipo *syn-syn* [3, 4].

- ❖ Se preparó y caracterizó a un complejo dianiónico paramagnético de Ni(II) (**5**). El análisis de los datos de rayos X confirmó la geometría octaédrica en el átomo de níquel. En este complejo fueron identificadas interacciones intermoleculares del tipo O—H⋯Cl.
- ❖ Por último, se determinó bajo las condiciones experimentales utilizadas el comportamiento predominante bidentado de **2** hacia los metales del grupo 10. Lo anterior se dedujo a través de la formación de complejos estables de cinco miembros, en los que se determinó que la coordinación se realizó a través de un átomo de nitrógeno de un anillo piridínico y el átomo de nitrógeno de tipo imínico.

## 7. PARTE EXPERIMENTAL

### 7.1. Condiciones y equipos experimentales utilizados.

El manejo de las sustancias así como la realización de las reacciones sensibles al aire y a la humedad fueron hechas bajo atmósfera de dinitrógeno usando técnicas Schlenk. Los disolventes utilizados fueron secados por métodos estándar. Los reactivos utilizados como la dipiridilcetona **1**, el  $\text{CaCl}_2$ , sodio metálico, disolventes y la etilamina (solución 2.0 M en metanol), fueron adquiridos de Aldrich y fueron utilizados sin manejo adicional. La sal  $\text{NiCl}_2\text{dppe}$  fue sintetizada de acuerdo al método descrito [86].

Para la determinación de los espectros de RMN se utilizó un espectrofotómetro marca Jeol GSX-400 y un Mercury-300BB. Los espectros de  $^1\text{H}$  (399.78 y 300.05 MHz) y los de  $^{13}\text{C}$  (100.53 y 75.44 MHz) fueron medidos utilizando como referencia la frecuencia del TMS. Las muestras fueron colocadas en tubos de 5.0 mm de diámetro con aproximadamente 0.4 mL de disolvente ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ). Los datos de análisis elemental se determinaron en un espectrómetro marca Finnigan FlashEA 1112NC. Los espectro de IR se determinaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer en pastillas de KBr, en un intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Para la cromatografía de gases acoplada a masas se utilizó un espectrofotómetro de masas Hewlett Packard 5989a y un cromatógrafo de gases 5890 Serie II. Las estructuras moleculares y cristalinas que fueron obtenidas mediante difracción de Rayos X de monocristal se determinaron por medio de un difractómetro Smart 1000 CCD Bruker. Las estructuras de los compuestos **2-5** fueron resueltas por métodos directos, utilizando el paquete de programas Shelxtl [87].

### 7.2. Caracterización de la 2,2'-dipiridilcetona (**1**).

La dipiridina **1** utilizada fue marca Aldrich y se usó como se recibió. pf.: 53-55°C.  $^1\text{H}$  RMN:  $\delta$  7.99 ppm (d, 2H, H-3, H-9,  $^3J_{\text{H}3-\text{H}4} = ^3J_{\text{H}9-\text{H}10} = 7.80$  Hz), 7.80 ppm (dd, 2H, H-4, H-10,  $^3J_{\text{H}4-\text{H}3} = ^3J_{\text{H}10-\text{H}9} = 7.80$  Hz,  $^3J_{\text{H}4-\text{H}5} = ^3J_{\text{H}10-\text{H}11} = 7.73$  Hz), 7.42 ppm

(dd, 2H, H-5, H-11,  $^3J_{H5-H6} = ^3J_{H11-H12} = 4.70$  Hz,  $^3J_{H5-H4} = ^3J_{H11-H10} = 7.73$  Hz), 8.67 ppm (d, 2H, H-6, H-12,  $^3J_{H6-H5} = ^3J_{H12-H11} = 4.70$  Hz);  $^{13}\text{C}$  RMN:  $\delta$  154.3 ppm (C-2, C-8), 125.3 ppm (C-3, C-9), 136.8 ppm (C-4, C-10), 126.5 ppm (C-5, C-11), 149.2 ppm (C-6, C-12), 193.0 (CO). IR (KBr):  $\nu$  (C=O)  $1682\text{ cm}^{-1}$ .

### 7.3. Síntesis de la 2,2'-dipiridil-*N*-etilimina (2).

En un matraz con salida lateral y provisto de una barra magnética, se hicieron reaccionar 0.102 g (0.553 mmoles) de **1** disueltos en 5.0 mL de metanol seco con 1.0 mL de una solución de etilamina 2.0 M en metanol. Posteriormente, al matraz de reacción se le agregaron 20.0 mL de benceno y la mezcla de reacción se dejó en agitación constante y reflujo durante 24 horas utilizando una trampa de Dean-Stark con una presión baja de dinitrógeno. Al término de la reacción, el exceso de disolvente así como de etilamina se evaporó a presión reducida obteniéndose a **2** como un sólido de color café. El rendimiento de la reacción fue del 98 % (0.114 g). La dipiridina **2** fue recrystalizada por evaporación lenta de una solución saturada de cloroformo, dando lugar a la formación de cristales amarillos. p.f. de  $71\text{-}72^\circ\text{C}$ . RMN  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  8.63 (d, 1H, H-12,  $^3J_{H12-H11} = 4.76$  Hz), 8.42 (d, 1H, H-6,  $^3J_{H6-H5} = 4.76$  Hz), 8.15 (d, 1H, H-9,  $^3J_{H9-H10} = 8.08$  Hz), 7.88 (m, 2H, H-4/H10), 7.41 (m, 2H, H-5/H-11), 7.32 (d, 1H, H-3,  $^3J_{H3-H4} = 7.68$  Hz), 3.36 (c, 2H, CH<sub>2</sub>-15,  $^3J_{H16-H15} = 7.48$  Hz), 1.19 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-16,  $^3J_{H15-H16} = 7.48$  Hz) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  166.2 (C-13), 157.0 (C-2), 155.6 (C-8), 149.7 (C-12), 148.9 (C-6), 137.2 (C-4), 136.7 (C-10), 124.9 (C-5), 124.0 (C-3), 123.7 (C-11), 121.8 (C-9), 48.0 (C-15), 16.4 (C-16) ppm. IR (KBr):  $\nu$  (C-H<sub>aromáticos</sub>)  $3062, 3007\text{ cm}^{-1}$ , (C-H<sub>alifáticos</sub>)  $2932, 2971$  y  $2863\text{ cm}^{-1}$ , (C=N)  $1648\text{ cm}^{-1}$ , (C=C)  $1634, 1583, 1564\text{ cm}^{-1}$ . Análisis Elemental para C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>.1/3H<sub>2</sub>O Exp.: C, 71.38 ; H, 6.95; N, 20.04. Calculado: C, 71.86; H, 6.34; N, 19.34.

## 7.4. Síntesis de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) derivados de 2.

### 7.4.1. Dicloro[2,2'-dipiridil-*N*-etilimina]paladio (3).

0.044 g (0.248 mmol) de PdCl<sub>2</sub> disueltos en 25 mL de acetonitrilo seco se calentaron durante 20 minutos, formando una solución roja a la cual se le agregó una solución de 0.051 g (0.241 mmol) de **2** disueltos en 5 mL de acetonitrilo. La mezcla se colocó a reflujo durante 24 horas formando una solución amarilla, la que posteriormente se dejó a temperatura ambiente en reposo durante 3 horas, observándose la formación de cristales de color anaranjado y de un sólido de color amarillo claro que se depositó en el fondo del matraz. Rendimiento: 59% (0.055 g) Los cristales descomponen cerca de 268 °C. RMN <sup>1</sup>H a temperatura ambiente RMN de <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 9.15 (d, 1H, H-12, <sup>3</sup>J<sub>H12-H11</sub> = 5.55 Hz), 8.85 (d, 1H, H-6, <sup>3</sup>J<sub>H6-H5</sub> = 4.91 Hz), 8.17 (m, 2H, H-4/H-10), 7.90 (m, 2H, H-3/H-11), 7.72 (dd, 1H, H-5, <sup>3</sup>J<sub>H5-H4</sub> = 7.70 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H5-H6</sub> = 4.91 Hz), 7.15 (d, 1H, H-9, <sup>3</sup>J<sub>H9-H10</sub> = 7.92 Hz), 3.58 (ancha, 2H, CH<sub>2</sub>-15), 1.21 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-16, <sup>3</sup>J<sub>H15-H16</sub> = 7.04 Hz) ppm. RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 176.2 (C-13), 157.7 (C-2), 151.2 (C-6), 151.1 (C-12), 149.0 (C-8), 142.0 (C-10), 138.7 (C-4), 129.7 (C-11/C-9), 126.7 (C-5), 125.0 (C-3), 50.5 (C-15), 16.3(C-16) ppm. IR (KBr): ν 3097 cm<sup>-1</sup>(C-H<sub>aromáticos</sub>), 2923 cm<sup>-1</sup>(C-H<sub>alifáticos</sub>), 1612 cm<sup>-1</sup>(C=N), 1582, 1566 cm<sup>-1</sup>(C=C).Análisis Elemental para C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Pd Exp.: C, 40.12; H, 3.49; N, 11.47 . Calculado: C, 40.18; H, 3.37; N, 10.81.

### 7.4.2. Dicloro[2,2'-dipiridil-*N*-etilimina]platino (4).

0.132 g (0.496 mmol) de PtCl<sub>2</sub> disueltos en 25 mL. de acetonitrilo seco, se calentaron hasta ebullición durante 20 minutos formando una solución café oscura a la que se le agregó una solución de 0.105 g (0.497 mmol) de **2** disueltos en 5 mL de acetonitrilo. La mezcla se colocó a reflujo durante 24 horas formando una solución roja al término de la reacción, la que posteriormente se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 5 horas. Al término del reposo se observó

en la disolución la formación de cristales de color rojo y un precipitado de color verde en el fondo del matraz. Rendimiento: 62% (0.147 g) Los cristales descomponen cerca de 275 °C. RMN  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente RMN de  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  9.55 (d, 1H, H-12,  $^3J_{H12-H11} = 5.84$  Hz), 8.85 (d, 1H, H-6,  $^3J_{H6-H5} = 4.76$  Hz), 8.24 (dd, 1H, H-10,  $^3J_{H10-H11} = 7.84$  Hz,  $^3J_{H10-H9} = 7.32$  Hz), 8.14 (dd, 1H, H-4,  $^3J_{H4-H3} = 7.68$  Hz,  $^3J_{H4-H5} = 6.41$  Hz), 7.94 (dd, 1H, H-11,  $^3J_{H11-H12} = 5.84$  Hz,  $^3J_{H11-H10} = 7.84$  Hz), 7.90 (d, 1H, H-3,  $^3J_{H3-H4} = 7.68$  Hz), 7.73 (dd, 1H, H-5,  $^3J_{H5-H4} = 6.41$  Hz,  $^3J_{H5-H6} = 4.76$  Hz), 7.19 (d, 1H, H-9,  $^3J_{H9-H10} = 7.32$  Hz), 3.90 (señal ancha, 2H, CH<sub>2</sub>-15), 1.26 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-16,  $^3J_{H15-H16} = 6.96$  Hz) ppm. RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  176.0 (C-13), 158.4 (C-2), 151.1 (C-6), 149.7 (C-12), 149.2 (C-8), 141.2 (C-10), 138.5 (C-4), 130.0 (C-11), 129.9 (C-9), 126.5 (C-5), 124.9 (C-3), 50.9 (C-15), 16.6 (C-16) ppm. IR (KBr):  $\nu$  (C-H<sub>aromáticos</sub>) 3105  $\text{cm}^{-1}$ , (C-H<sub>alifáticos</sub>) 2918  $\text{cm}^{-1}$  (C=N) 1631  $\text{cm}^{-1}$ , (C=C) 1199, 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis Elemental para C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Pt Exp.: C, 32.82; H, 2.87; N, 9.04. Calculado: C, 32.72; H, 2.75; N, 8.80.

#### 7.4.3. Cloruro de [diacuobis(2,2'-dipiridil)-N-etilimina]níquel(II) (5).

0.0806g (0.153 mmol) de NiCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub> disueltos en 15 mL de acetronitrilo seco, se adicionaron a una solución de 0.0637g (0.301 mmol) de **2** en 5.0 mL de acetronitrilo seco. La mezcla de reacción se reflujo durante 12 horas en un baño de aceite. Al término de la reacción la mezcla obtenida se dejó reposar durante 20 minutos, observándose la formación de un precipitado de color blanco, el que se removió por filtración. La solución obtenida se concentró por calentamiento en un sistema abierto hasta alcanzar un volumen de 3 mL, dejándose reposar durante una semana; obteniéndose un sólido de color café oscuro y cristales grises. Rendimiento 68% (0.1125 g.). p. f. 236-237°C. IR (KBr):  $\nu$  (C-H<sub>aromáticos</sub>) 3177  $\text{cm}^{-1}$ , (C-H<sub>alifáticos</sub>) 2923  $\text{cm}^{-1}$ , (C=N) y (C=C) 1631  $\text{cm}^{-1}$ , 1585 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . Análisis Elemental para C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>NiO<sub>2</sub> Exp.: C, 53.03; H, 4.95; N, 13.74. Calculado: C, 53.28; H, 4.81; N, 14.34.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. B. Flores-Chávez *Tesis de Maestría* UAEH, México (2004).
- [2]. B. A. Martínez-Ortega *Tesis de Licenciatura* UAEH, México (2004).
- [3]. B. Flores-Chávez, B. A. Martínez-Ortega, J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López *J. Chem. Cryst.* 35 (2005) 451.
- [4]. M. G. Rodríguez-Méndez *Tesis de Licenciatura* UAEH, México (2006).
- [5]. P. Lagassé *The Columbia Encyclopedia*, Columbia University Press, U.S.A., 6<sup>a</sup> Edition (2000) 2333-2334.
- [6]. P. Gaspari, T. Banerjee, W. P. Malachowski, A. J. Muller, G. C. Prendergast, J. DuHadaway, S. Bennett, A. M. Donovan *J. Med. Chem.* 49 (2006) 684.
- [7]. M. J. Núñez, A. Guadano, I. A. Jiménez, A. G. Ravelo, A. González-Coloma, I. L. Bazzocchi *J. Nat. Prod.* 67 (2004) 14.
- [8]. T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, J. E. Zachara *J. Org. Chem.* 70 (2005) 8859.
- [9]. A. M. Pankratov *Adv. Heteroatom Chem.* 13 (2002) 229.
- [10]. D. A. Dickie, G. Schatte, M. C. Jennings, H. A. Jenkins, S. Y. L. Khoo, J. A. C. Clyburne *Inorg. Chem.* 45 (2006) 1646
- [11]. R. Dreos, P. Siega, S. Scagliola, L. Randaccio, G. Nardin, C. Tavagnacco, M. Bevilacqua *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3936.
- [12]. C. C. Gatto, E. S. Lang, A. Kupfer, A. Hagenbach, D. Wille, U. Abram Z. *Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 735.
- [13]. W. Jing, T. Wiang-Liang *Acta Cryst. Sec. E.* 60 (2004) m1223.
- [14]. Y. Hai-Lang, Y. Zhong-Lou, Z. Hai-Lang *Acta Cryst. Sec. E.* 60 (2004) m1215.
- [15]. S. K. Ghosh, J. Ribas, P. K. Bharadwaj *Cryst. Eng. Comm.* 6 (2004) 250.
- [16]. Y. Mekmouche, S. Ménage, J. Pécaut, C. Lebrun, L. Reilly, V. Schuenemann, Trautwein, M. Fontecave *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 3163.
- [17]. L. A. Tyler, J. C. Noveron, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5751.

- [18]. A. K. Patra, M. J. Rose, K. A. Murphy, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4487.
- [19]. M. Hirotsu, R. Endo, T. Yoshimura, T. Cono *Inorg. Chem.* **43** (2004) 4406.
- [20]. E. Bermejo, A. Castineiras, I. García-Santos, D. X. West *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630** (2004) 1096.
- [21]. C. Sommer, H. Nöth, W. Ponikvar, W. Beck *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* **59** (2004) 639.
- [22]. F. Fridgen, W. A. Hermann, G. Erickerling, A. M. Santos, F. E. Kuhn *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 2752.
- [23]. S. Arndt, B. R. Elvidge, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda *Organometallics.* **25** (2006) 793.
- [24]. J. A. Varela, C. Saa *Chem. Rev.* **103** (2003) 3787.
- [25]. P. J. Aragón, F. Carrillo-Hermosilla, E. Villaseñor, A. Otero, A. Antiñolo, A. M. Rodríguez *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 965.
- [26]. B. Goldfuss, T. Löschmann, F. Rominger *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 5422.
- [27]. M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, P. J. Chirik *Inorg. Chem.* **45** (2006) 2.
- [28]. G. Desimoni, G. Faita, P. Quadrelli *Chem. Rev.* **103** (2003) 3119.
- [29]. I. S. Paulino, U. Schuchardt *J. Mol. Catal. A: Chem.* **211** (2004) 55.
- [30]. I. S. Paulino, U. Schuchardt *Catal. Commun.* **5** (2004) 5.
- [31]. A. Del Zotto, E. Zangrando, W. Baratta, A. Felluga, P. Martinuzzi, P. Rigo *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 4707.
- [32]. M. Kettunen, C. Vedder, H.-H. Brintzinger, I. Mutikainen, M. Leskelä, T. Repo *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1081.
- [33]. X. Li, R. Cao, Y. Sun, W. Bi, X. Li, Y. Wang *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 321.
- [34]. Y.-M. Song, R. Shi, X.-S. Wang, H. Zhao, R.-G. Xiong *Appl. Organometal. Chem.* **19** (2005) 173.
- [35]. D. Huang, W. Wang, X. Zhang, C. Chen, F. Chen, Q. Liu, D. Liao, L. Li, L. Sun *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 1454.
- [36]. R. P. Feazell, C. E. Carson, K. K. Klausmeyer *Inorg. Chem.* **45** (2006) 935.

- [37]. M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A., Jr. Pascal, G. G. Malliaras, S. Bernhard *Chem. Mater.* 17 (2005) 5712.
- [38]. A. R. Cowley, J. R. Dilworth, P. S. Donnelly, J. M. White *Inorg. Chem.* 45 (2006) 496.
- [39]. W.-P. Leung, C.-W. So, Y.-S. Wu, H.-W. Li, T. C. W. Mak *Eur J. Inorg. Chem.* (2005) 513.
- [40]. G. Pereiras-Gabian, E. M. Vazquez-Lopez, H. Braband, U. Abram *Inorg. Chem.* 44 (2005) 834.
- [41]. M.-L. Xu, W.-L.; Li, Z.-W. Z. Q. An, G.-Y. Wang *Appl. Organometal. Chem.* 19 (2005) 1225.
- [42]. W. J. Marshall, V. V. Grushin *Can J. Chem.* 83 (2005) 640.
- [43]. M. P. A. Lyle, N. D. Draper, P. D. Wilson *Organic Letters.* 7 (2005) 901.
- [44]. A. Scarel, J. Durand, D. Franchi, E. Zangrando, G. Mestroni, B. Milani, S. Gladiani, C. Cartagna, B. Binotti, S. Bronco, T. Gragnoli *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2106.
- [45]. K. A. Trupper, T. D. Tilley *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 1689.
- [46]. M. O. Santiago, A. A. Batista, M. P. De Araujo, C. L. Donnici, I. De S. Moreira, E. E. Castellano, J. Ellena, S. dos Santos Jr, S. L. Queiroz *Transition Met. Chem.* 30 (2005) 170.
- [47]. C. Xu-Dong, D. Miao, H. Feng, C. Xiao-Ming, T. C. W. Mak *Polyhedron.* 24 (2005) 1047.
- [48]. G. B. Deacon, C. M. Kepert, N. Sahely, B. W. Skelton, L. Spiccia, N. C. Thomas, A. H. White *J. Chem. Soc., Daltons Trans.* (1999) 275.
- [49]. M. Lutz, A. L. Spek, P. C. A. Brujinincx, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten *Acta Crystallogr., Sect. E. Struct. Rep. Online.* 61 (2005) m1813.
- [50]. M. J. Rauterkus, S. Fakih, C. Mock, I. Puscasu, B. Krebs *Inorg. Chim. Acta* 350 (2003) 355.
- [51]. H. Kumagai, M. Endo, M. Kondo, S. Kawata, S. Kitagawa *Coord. Chem. Rev.* 237 (2003) 197.

- [52]. M. Renz, C. Hemmert, H. Gornitzka, B. Meunier *New J. Chem. (Nouv. J. Chim.)* 23 (1999) 773.
- [53]. M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4732.
- [54]. F. Mohr, S. A. Binfield, J. C. Fettinger, A. N. Vedernikov *J. Org. Chem.* 70 (2005) 4833.
- [55]. C. Kaes, A. Katz y M. W. Hosseini *Chem. Rev.* 100 (2000) 3553.
- [56]. S. K. Chattopadhyay, T. C. W. Mak *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 111.
- [57]. Z. Yue-Qing, L. Jian-Li *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1622.
- [58]. S. K. Chattopadhyay, S. Seth, T. C. W. Mak *J. Coord. Chem.* 55 (2002) 259.
- [59]. D. A. Clemente, A. Marzotto *Acta Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci.* 60 (2004) 287.
- [60]. Z. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6220.
- [61]. K. Hoi-Lun, L. Wing-Sze, N. Hung-Foon, C. Wing-Hong y W. Wing-Tak *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 1043.
- [62]. K. Hoi-Lun, L. Kwok-Mei, L. Wing-Sze, W. Wing-Tak *New J. Chem.* 23 (1999) 629.
- [63]. S. Zhenyu, G. Xiaojun, P. Jun, X. Zhifeng *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3811.
- [64]. M. Aoyagi, K. Virada, M. Fujita *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7457.
- [65]. W. Xin-Long, Q. Chao, W. En-Bo, X. Lin *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3418.
- [66]. R. L. Cleary, K. J. Byrom, D. A. Bardwell, J. C. Jeffery, M. D. Ward, G. Calogero, N. Armaroli, L. Flamigni, F. Barigelletti *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2601.
- [67]. T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, E. Pesonen, T. A. Pakkanen *J. Organomet. Chem.* 655 (2002) 31.
- [68]. R. S. Rarig Jr., R. Lam, P. Y. Zavalij, J. K. Ngala, R. L. LaDuca Jr., J. E. Greedan, J- Zubieta *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2124.
- [69]. P. B. Martelli, F. R. P. Rocha, R. C. P. Gorga, B. F. Reis *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 642-646.

- [70]. L. A. Summers *Adv. Heterocycl. Chem* 22 (1978) 1.
- [71]. N. Okabe, Y. Muranishi, T. Aziyama *Act. Cryst. E.* 59 (2003) m936.
- [72]. J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, T. Tosha, H. Ohtsu, O. Ikeda, A. Suzuki, M. Nomura, T. Uruga, H. Tanida, T. Kawai, K. Tanaka, T. Kitagawa, M. Suzuki *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2873.
- [73]. M. Klopstra, G. Roelfes, R. Hage, R. M. Kellogg, B. L. Feringa *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 846.
- [74]. D. Schnieders, M. Merkel, S. M. Baldeau, B. Krebs *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 1210.
- [75]. M. Maekawa, T. Minematsu, H. Konaka, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, M. Munakata *Inorg. Chim. Acta.* 357 (2004) 3456.
- [76]. K. S. Singha, Y. A. Mozharivskyj, M. R. Kolliparaa *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2006) 172.
- [77]. V. Balland, E. Anxolabéhère-Mallart, F. Banse, E. Rivière, S. Bourcier, M. Nierlich, J.-J. Girerd *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 1225.
- [78]. C. R. Goldsmith, S. J. Lippard *Inorg. Chem.* 45 (2006) 555.
- [79]. C. J. Sumby, P. J. Steel *New J. Chem.* 8 (2005) 1077.
- [80]. L. Kovbasyuk, H. Pritzkow, R. Krämer *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 894.
- [81]. W. B. Jennings, S. Al-Showiman, D. R. Boyd, R. M. Campbell *J. Chem. Soc. Perkin II* (1976) 1501.
- [82]. F. Neve, A. Crispini, C. D. Prieto, S. Campagna *Organometallics* 21 (2002) 3511.
- [83]. I. Puscasu, C. Mock, M. Rauterkus, A. Rödigs, G. Tallen, S. Gangopadyay, J. E. A. Wolf, B. Krebs *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 1292.
- [84]. G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, V. K. Gupta *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1149.
- [85]. G. L. Miessler, D. A. Tarr *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey USA, 2<sup>a</sup> Edition (1998) 318-333.
- [86]. C. A. McAuliffe, D. W. Meek *Inorg. Chem.* 8 (1969) 904.

- [87]. Bruker Analytical X-ray Systems. SMART: Bruker Molecular Analysis Research Tool V. 5 .057 c (1997-98); Bruker Analytical X-ray Systems. SAINT + NT Version 6.01, 1999,; Bruker Analytical X ray Systems. SHELXTL-NT Version 5.10, 1999.

## 9. ANEXOS

**9.1.1. Anexo 1.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å} \times 10^3$ ), para  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$  (**2**).

	x	y	z	U(eq)
N(7)	1401(2)	2382(3)	3646(1)	41(1)
C(8)	644(2)	1737(3)	4018(1)	36(1)
N(14)	-1559(2)	444(3)	4195(1)	46(1)
N(1)	-266(2)	-164(3)	3056(1)	49(1)
C(11)	3131(3)	3171(3)	4286(1)	45(1)
C(2)	-986(3)	842(3)	3282(1)	38(1)
C(13)	-722(3)	963(3)	3851(1)	36(1)
C(9)	1093(3)	1777(3)	4527(1)	44(1)
C(3)	-1940(3)	1703(3)	3021(1)	47(1)
C(10)	2349(3)	2502(3)	4660(1)	48(1)
C(6)	-480(3)	-294(4)	2549(1)	53(1)
C(5)	-1387(3)	515(4)	2263(1)	55(1)
C(12)	2629(3)	3079(3)	3788(1)	48(1)
C(4)	-2145(3)	1532(4)	2503(1)	55(1)
C(15)	-2920(3)	-305(4)	4048(1)	58(1)
C(16)	-4287(4)	356(5)	4261(2)	105(2)

**9.1.2. Anexo 2.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{\AA} \times 10^3$ ), para  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$  (**3**).

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	-5809(1)	4299(1)	3711(1)	25(1)
N(14)	-4205(2)	3559(1)	4905(2)	27(1)
Cl(2)	-7494(1)	5119(1)	2165(1)	38(1)
N(7)	-4113(2)	4594(1)	2867(2)	26(1)
Cl(1)	-7613(1)	3898(1)	4767(1)	39(1)
C(13)	-2959(3)	3585(2)	4567(3)	26(1)
C(9)	-1557(3)	4294(2)	3019(4)	35(1)
C(8)	-2826(3)	4168(2)	3456(3)	28(1)
C(2)	-1655(3)	3032(2)	5211(3)	29(1)
C(12)	-4091(3)	5149(2)	1846(3)	32(1)
C(5)	616(3)	1978(2)	6230(3)	40(1)
C(11)	-2856(3)	5299(2)	1376(3)	37(1)
C(6)	-541(4)	1809(2)	5068(4)	53(1)
C(10)	-1560(3)	4867(2)	1960(3)	38(1)
N(1)	-1680(3)	2320(2)	4545(3)	48(1)
C(3)	-541(3)	3267(2)	6360(4)	50(1)
C(15)	-4429(3)	2991(2)	6016(3)	35(1)
C(4)	614(4)	2722(2)	6884(4)	53(1)
C(16)	-5135(4)	2194(2)	5362(4)	55(1)

**9.1.3. Anexo 3.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å} \times 10^3$ ), para  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pt}$  (**4**).

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	4217(1)	704(1)	3706(1)	24(1)
N(14)	5811(6)	1445(4)	4881(7)	25(1)
Cl(1)	2404(2)	1105(1)	4771(2)	38(1)
Cl(2)	2510(2)	-135(1)	2190(2)	37(1)
C(13)	7066(7)	1418(4)	4538(8)	25(2)
N(7)	5892(6)	408(4)	2872(7)	29(2)
C(9)	8455(8)	702(5)	2995(11)	38(2)
C(8)	7194(7)	835(4)	3432(8)	25(2)
C(12)	5894(7)	-152(5)	1824(9)	31(2)
C(11)	7115(9)	-309(5)	1343(8)	35(2)
C(15)	5583(8)	2018(6)	6000(8)	39(2)
C(10)	8423(8)	129(6)	1917(10)	40(2)
C(16)	4903(10)	2800(5)	5319(11)	56(3)
C(2)	8363(7)	1965(4)	5175(8)	27(2)
N(1)	8342(8)	2695(4)	4533(8)	51(2)
C(5)	10654(7)	3014(6)	6224(9)	39(2)
C(3)	9500(9)	1729(6)	6352(10)	50(3)
C(4)	10653(9)	2272(6)	6867(11)	56(3)
C(6)	9493(10)	3193(6)	5068(10)	53(3)

**9.1.4. Anexo 4.** Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico ( $\text{Å} \times 10^3$ ), para  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{NiO}_2$  (**5**).

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	5000	1881(1)	2500	32(1)
N(7)	3948(2)	1848(1)	888(3)	36(1)
N(14)	5897(2)	1270(1)	1599(3)	41(1)
C(8)	3242(3)	1488(1)	1215(4)	36(1)
C(2)	7402(3)	775(2)	1936(4)	45(1)
C(13)	6640(3)	1176(1)	2359(4)	37(1)
N(1)	7342(3)	237(1)	2478(4)	58(1)
C(9)	2482(3)	1419(2)	270(4)	50(1)
C(11)	3159(4)	2094(2)	-1368(4)	60(1)
C(12)	3895(3)	2147(2)	-382(4)	45(1)
C(10)	2445(4)	1727(2)	-1048(5)	62(1)
Cl(1)	7500	2500	0	45(1)
Cl(2)	5000	3710(1)	2500	64(1)
C(6)	8055(4)	-122(2)	2180(5)	74(2)
C(3)	8125(3)	967(2)	1108(5)	61(1)
C(4)	8833(4)	589(2)	830(6)	80(2)
C(5)	8800(4)	39(2)	1370(5)	75(2)
O(1)	5636(2)	2541(1)	1336(3)	47(1)
C(15)	5719(4)	956(2)	186(5)	80(2)
C(16)	5285(9)	521(4)	75(11)	77(4)
C(16B)	5936(6)	1224(3)	-1076(7)	53(3)