Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Químicas y Centro de Química-Instituto de Ciencias

Posgrado en Ciencias Químicas

"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE DIPIRROMETENOS COMO PRECURSORES PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN."

Tesis presentada para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas en el área de Química Inorgánica.

Presenta

Q. Cecilia Zavaleta García

Director de Tesis

Dr. José Luis Garate Morales

Mayo 2016

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca con número 374532 otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo financiero otorgado para la conclusión de tesis.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco de todo corazón al Dr. José Luis Garate Morales por brindarme su confianza, apoyo y compartir sus conocimientos en la realización de esta tesis.

A mis padres y mi hermana por su cariño, confianza, compresión y apoyo porque sin ellos no hubiera podido llegar a este logro tan importante en mi vida.

Al jurado Dra. Maribel Arroyo Carranza, Dra. Roció Aguilar Sánchez y al Dr. José Luis Alcántara Flores, por sus valiosos comentario sobre este trabajo.

Un agradecimiento especial a la Dra. Irma Sánchez Lombardo por el apoyo durante la maestría y sus aportaciones en la realización de esta tesis.

Al Dr. Juan Olgin por compartir sus conocimientos conmigo y motivarme a seguir aprendiendo cada día más.

A mis amigos que hicieron amena mi estancia en la maestría, porque con ellos viví bueno y malos momentos, pero sobre todo por el apoyo incondicional, consejos y su amistad.

A mis compañeros del laboratorio Esteban, Beto, Álvaro y Marlene, por brindarme su apoyo en todo momento y en esos ratos de diversión.

Dr. Eduardo Torres por las observaciones de este trabajo durante los protocolos de tesis.

Al M.C. Esteban Sanchez Muños por las facilidades para los estudios de resonancia magnetica nuclear.

Dr. Angel Mendoza por las facilidades para el estudio de difracción de rayos X.

Al M.C. Vladimir Carranza, por las facilidades otorgadas para los estudios de masas.

Este trabajo fue presentado en:

Fourth Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry -IV LABIC- and Fifth Workshop on Bioinorganic Chemistry -V WOQUIBIO (LABIC). Chascomus, Buenos Aires, Argentina 5-8 Agosto 2014.

Encuentro de Química Inorgánica 2015 (EQI). Saltillo, Coahuila, México 22-25 Septiembre 2015.

XX Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas. 12-15 Octubre 2015 Puebla, Puebla.

32° Congreso Latinoamericano de Química y XXXI Jornadas Chilenas de Química (CLAQ) Concepción, Chile 19-22 Enero 2016.

Lista de abreviaturas

$CDCl_3$	Cloroformo Deuterado
CH_2Cl_2	Diclorometano
$CHCl_3$	Cloroformo
DDQ	2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona
dpm	Dipirrometano
h	hora
IR	Infrarrojo
KBr	Bromuro de potasio
M	Molaridad
MeOH	Metanol
MHz	Mega Hertz
min	minutos
ml	mililitros
mmol	milimol
NaOH	Hidróxido de sodio
nm	nanómetros
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
T. A.	Temperatura Ambiente
UV-Vis	Ultravioleta Visible
δ	Desplazamiento químico
λ	Longitud de onda

Abreviaturas de compuesto sintetizados

Ph-dpm	5-fenildipirrometano
Fc-dpm	5-ferrocendipirrometano
Br-dpm	5-(4-Bromofenil)dipirrometano
Ph-dipirrin	5-Fenildipirrometeno
Fc-dipirrin	5-Ferrocendipirrometeno
Br-dipirrin	5-(4-Bromofenil)dipirrometeno
1	Bis[5-Fenildipirrinato]de níquel(II)
2	Bis[5-(4-Bromofenil)dipirrinato] de níquel(II)
3	Bis[5-Ferrocendipirrinato] de níquel(II)
4	Bis[5-Fenildipirrinato] de paladio(II)

5 Bis[5-(4-Bromofenil)-dipirrinato] de paladio(II)

6 Bis[5-Fenildipirrinato] de platino(II)

Índice

LISTA DE ABREVIATURAS **5**

RESUMEN **8**

SUMMARY **9**

CAPÍTULO I **10**

1.1 INTRODUCCIÓN 11
1.2 ANTECEDENTES 17
1.2.1 Síntesis de dipirrometenos 27
1.2.2 Propiedades de los iones del bloque d^8: Cambios conformacionales 28
1.3 JUSTIFICACIÓN 30
1.4 HIPÓTESIS 30
1.5 OBJETIVOS 30

CAPÍTULO II METODOLOGÍA **31**

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS 32
2.2 PARTE EXPERIMENTAL 32
2.2.1 Síntesis de Dipirrometanos 32
2.2.2 Síntesis de Dipirrometenos 33
2.2.3 Síntesis de complejos de Níquel 35
2.2.4 Síntesis de complejos de Paladio 36
2.2.5 Síntesis del complejo de Platino 37

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN **39**

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DIPIRROMETANOS 40
3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DIPIRROMETENOS 42
3.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE NÍQUEL(II) 45
3.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE PALADIO(II) 52
3.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO DE PLATINO (II) 55
3.6 PRUEBA DE ADICIÓN DE KCN AL COMPUESTO BIS[5-(4-BROMOFENIL)-DIPIRRINATO] DE NÍQUEL(II) 58

CAPÍTULO IV CONCLUSIONES **60**

REFERENCIAS **62**

ANEXOS **64**

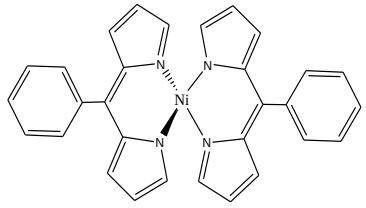
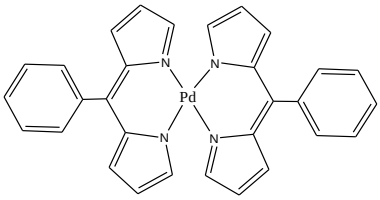
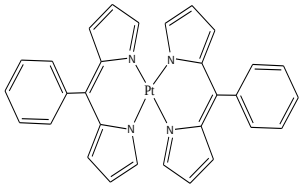
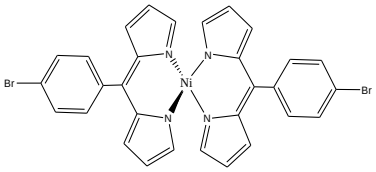
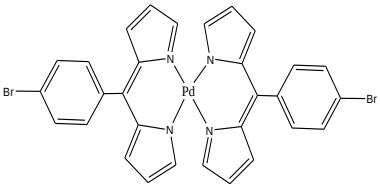
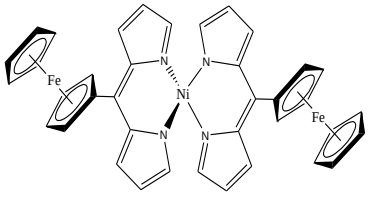
ESPECTROS DE UV-VIS, IR, RMN DE ^{1}H Y ^{13}C Y ESTRUCTURA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE DIPIRROMETANOS 64
ESPECTROS DE UV-VIS, IR, RMN DE ^{1}H Y ^{13}C DE LOS DIPIRROMETENOS 67
ESPECTROS DE UV-VIS, IR, RMN DE ^{1}H Y ^{13}C DE COMPLEJOS DE NÍQUEL. 70
ESPECTRO DE UV-VIS, RMN DE ^{1}H DEL COMPLEJO DE PALADIO. 75
RMN PARA COMPUESTOS PARAMAGNÉTICOS. 76

Resumen

Los dipirrometanos fueron oxidados con DDQ para obtener los dipirrometenos los cuales son fácilmente funcionalizados y forman en condiciones suaves, una variedad de complejos metálicos, en este trabajo se describe la síntesis y caracterización de los compuestos Bis[5-Fenildipirrinato] de níquel(II) (**1**), Bis[5-(4-Bromofenil)-dipirrinato] de níquel(II) (**2**), Bis[5-Ferrocendipirrinato] de níquel(II) (**3**), Bis[5-Fenildipirrinato] de paladio(II) (**4**), Bis[5-(4-Bromofenil)-dipirrinato] de paladio(II) (**5**), y Bis[5-Fenildipirrinato] de platino(II) (**6**) tetracoordinados, se obtuvo una geometría plano cuadrada como es de esperar en los iones metálicos de paladio y platino los cuales presentan una configuración electrónica d^8, el níquel también con una configuración electrónica d^8, presenta una geometría plano cuadrada distorsionada.

La estructura molecular de los compuestos **1, 2, 3, 4, 5** y **6** fueron determinados por técnicas espectroscópicas como UV-Vis, IR y RMN. De los compuestos **1, 4** y **6** se obtuvieron cristales y se les realizó el análisis por difracción de rayos-X de monocristal El compuesto **2** aumenta su número de coordinación al adicionar cianuro de potasio.

Tabla 1. Estructuras de los compuestos sintetizados.

 **1**	 **4**	 **6**
 **2**	 **5**	
 **3**		

Summary

The dipyrromethene compound were obtain by oxidation of the dipyrromethane with DDQ under mild conditions. This thesis describes the synthesis and characterization of **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** and **7** complexes tetra-coordinated, square planar geometry were found for palladium and platinum compounds and square almost flat geometry were found for the nickel compounds.

The molecular structure of compounds **1**, **2**, **3**, **4**, **5** and **6** were determined by spectroscopic techniques such as UV-Vis, IR and NMR. Single-crystal X-ray diffraction analysis were obtained for **1**, **4** and **6** compounds. The complex **2**, increases coordination number by adding potassium cyanide.

Capítulo I

1.1 Introducción

Las redes metal orgánicas (MOFs) son polímeros de coordinación formados por iones metálicos o conectores unidos por ligantes orgánicos o enlazadores que forman redes cristalinas tridimensionales con poros bien definidos [1]. Para hacer los polímeros de coordinación es necesario un ligante puente que reaccione potencialmente con un ion metálico que tenga más de un sitio vacante o lábil (figura 1.1) [2].

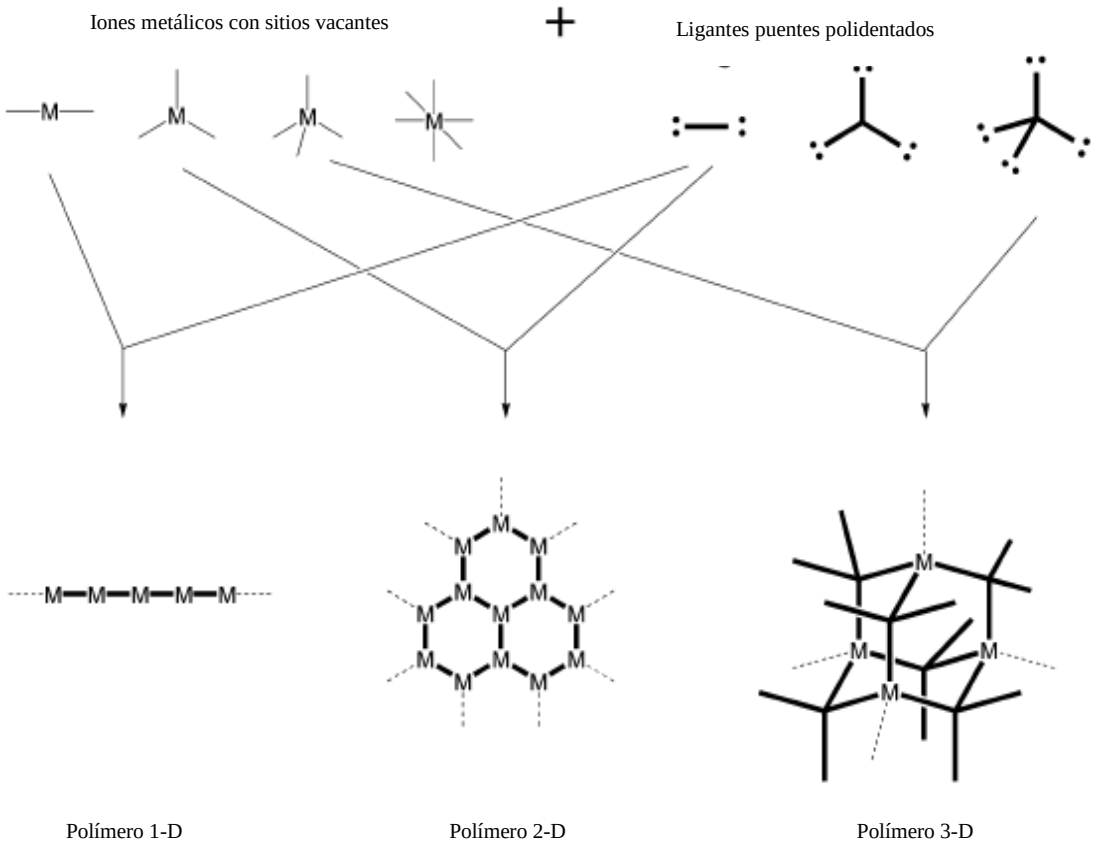


Figura 1.1. Principio de construcción de los polímeros de coordinación.

Los polímeros de coordinación pueden ser porosos, tener una gran área de superficie y tamaños de poros sintonizables [3], lo que conduce a arquitecturas versátiles y aplicaciones prometedoras tales como: adsorción, procesos de separación, almacenamiento de gas, sensores, catálisis heterogénea, reacciones de polimerización, magnetismo, etc., (Figura 1.2) [4].

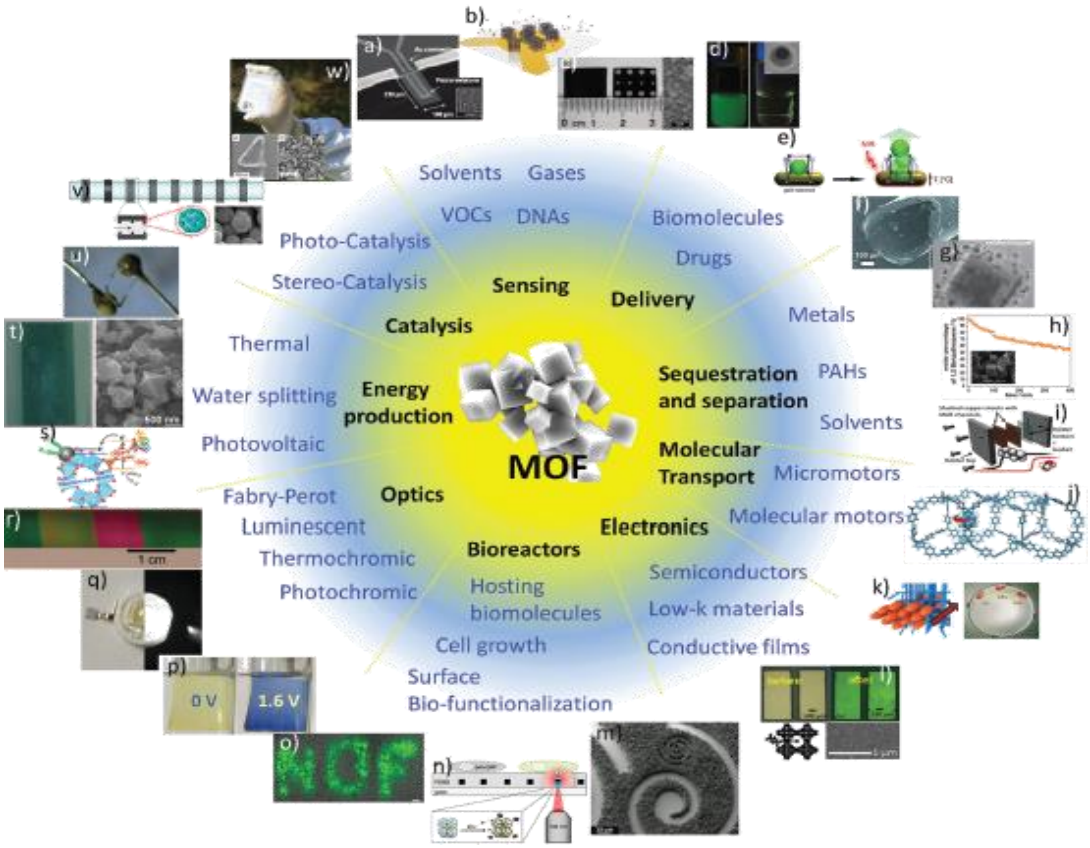


Figura 1.2. Resumen de aplicaciones de los MOFs [4].

Una gran parte de los esfuerzos de investigación durante las últimas dos décadas se ha dirigido en su mayoría a la preparación de nuevas estructuras de polímeros de coordinación, para mejorar sus propiedades e introducir nuevas funcionalidades y explorar sus diversas aplicaciones. Se ha observado que los polímeros de coordinación presentan adaptabilidad y flexibilidad estructural, alta porosidad con poros ordenados cristalinos, además de propiedades ópticas, magnéticas y catalíticas que pueden ser combinadas efectivamente y por lo tanto, se puede acceder a nuevas propiedades físicas y químicas con un rendimiento mejorado [5]. Una de las principales ventajas de los polímeros de coordinación en comparación con sus homólogos orgánicos (carbón) e inorgánicos (zeolitas, silica), es la posibilidad de sintonizar fácilmente su composición a través de un cambio del metal y/o enlazador orgánico, cambiando así las propiedades físicas de los sólidos [6].

Las características importantes de los conectores y enlazadores son el número y la orientación de sus sitios de unión (número de coordinación y geometrías de coordinación). Los metales de transición son frecuentemente utilizados como conectores versátiles en la construcción de los polímeros de coordinación. Dependiendo del metal, de su estado de oxidación y su número de coordinación se pueden obtener diversas geometrías que pueden ser lineales, en forma de T o Y, tetraédricas, plano cuadrado, pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal, octaédrica, prisma trigonal, bipirámide pentagonal y las formas distorsionadas correspondientes. Los enlazadores orgánicos neutros

utilizados con más frecuencia son la pirazina (pyz) y la 4,4-bipiridina. Esfuerzos recientes han sido dedicados a la utilización de ligantes puentes con espaciadores apropiados. Los enlaces de los polímeros de coordinación se clasifican en cuatro tipos (figura 1.3): a) enlaces de coordinación (CB), b) enlace de coordinación y enlace de hidrogeno (CB+HB), c) enlace de coordinación más otra interacción tales como el enlace metal-metal (MB), las interacciones π-π (PP) y CH-π (HP), d) enlace de coordinación más mezcla de interacciones, por ejemplo HB+PP, HB+MB o MB+PP [7].

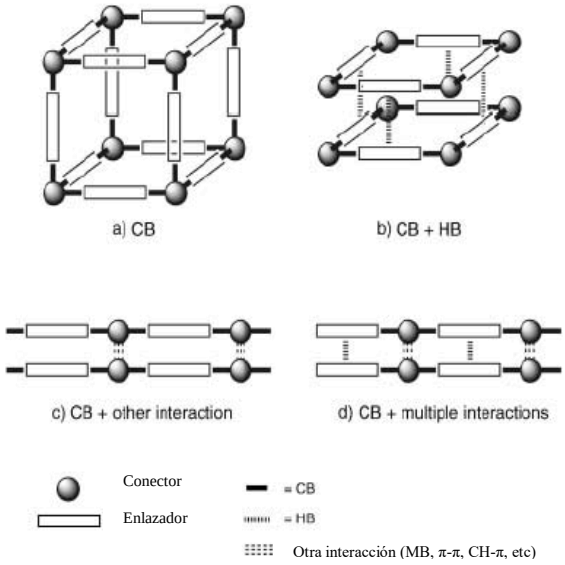


Figura 1.3. Combinación de interacciones participantes en la construcción de un polímero de coordinación.

La síntesis de polímeros de coordinación con diferentes enlazadores (al menos dos tipos) se ha intentado no sólo para generar diversas estructuras sino también para dar redes multifuncionales. Tal es el caso del ligante puente híbrido inorgánico-orgánico, el denominado metaloligante. Un metaloligante tiene varias ventajas: 1) simples de preparar, ya que pueden ser obtenidos por la combinación de conectores simples y enlazadores, 2) la modificación de la capacidad de coordinación es posible, debido a la acidez de Lewis y efecto electrostático del ion metálico, 3) propiedades anfóteras. Además de los sitios de coordinación básicos de Lewis, los metaloligantes proporcionan un sitio ácido de Lewis en el ion metálico, 4) dos funciones para los iones metálicos. Uno es para vincular conectores para proporcionar la columna vertebral del marco o red. La otra es hacer una ramificación en la columna vertebral, esta ventaja contribuye a las propiedades químicas y físicas de los polímeros de coordinación (figura 1.4) [7].

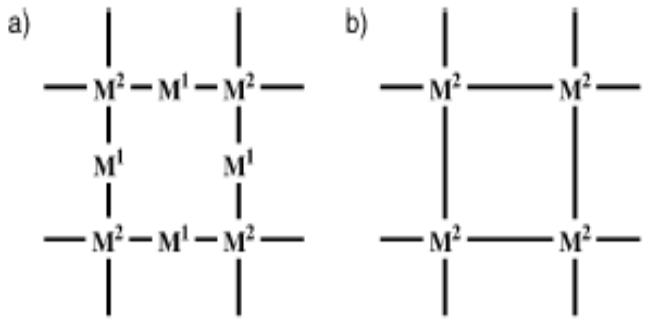
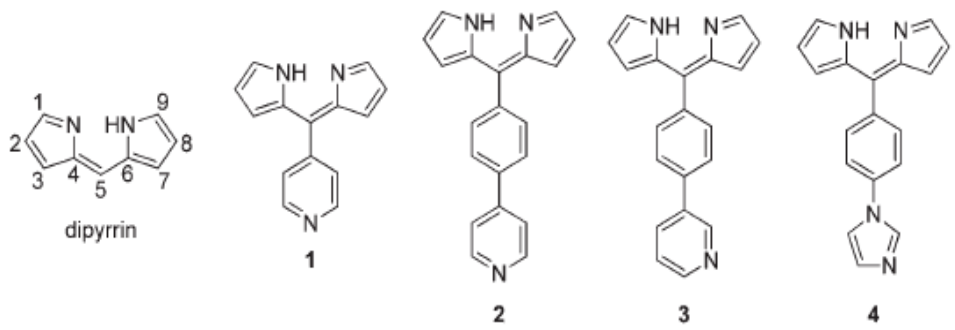


Figura 1. 4. Redes de metal con a) dos tipos de unidades de metal (coordinación saturada M^2 e insaturada M^1) y b) coordinación saturada M^2.

La predicción de la estructura de un marco nuevo sigue siendo difícil de alcanzar. Esfuerzos para introducir funcionalidades más complejas incluye la modificación de la estructura del ligante y forzar sitios de insaturación o disolventes de coordinación lábiles en los nodos del metal. Entre las estrategias más atractivas para introducir nuevas funcionalidades está el uso de metaloligantes que han mostrado tener la habilidad de introducir características espectroscópicas y magnéticas a los polímeros de coordinación. Hasta la fecha, muchos metaloligantes han utilizado los mismos grupos donadores carboxilato, nitrilo y piridina, pero no necesariamente han reproducido el tamaño y la forma de los ligantes orgánicos utilizados en la síntesis de los polímeros de coordinación. La ventaja potencial de replicar tanto los átomos donadores y estructuras totales de un ligante orgánico en un metaloligante es la posibilidad de generar topologías predecibles [8].

Conocidos desde 1920, los dipirrinos o dipirrometenos (Esquema 1.1) han sido utilizados para la formación de arquitecturas infinitas y sistemas cristalinos homo-metálicos y hetero-metálicos. En particular, los ligantes que presentan un átomo donador en el sustituyente de la posición 5, dichos ligantes se han investigado para la formación de polímeros de coordinación heterometálicos [9]. Además de que los complejos de dipirrometenos son estables, tienen un rico espectro de absorción y pueden ser aislados utilizando cromatografía rápida convencional. La geometría del complejo resultante permite hacer monómeros estables para la preparación de estructuras extendidas con una dirección definida [10].



Esquema 1.1. Representación de un ligante dipirrin con piridina o imidazol adjuntos.

Las arquitecturas infinitas homo-metálicas basadas en dipirrometenos, se obtienen del auto-ensamblaje del complejo funcionalizado en su periferia por un grupo donador-aceptor. En este caso, el centro metálico debe ofrecer adicionalmente sitios de unión disponibles para promover la formación de los polímeros de coordinación. La mayoría de los ejemplos de tales compuestos están basados en especies (acacR)Cu(dpm) (acacR= ligantes acetilacetonato funcionalizados) figura 1.5, donde el centro metálico está unido al grupo de coordinación de la periferia de un complejo vecino [9].

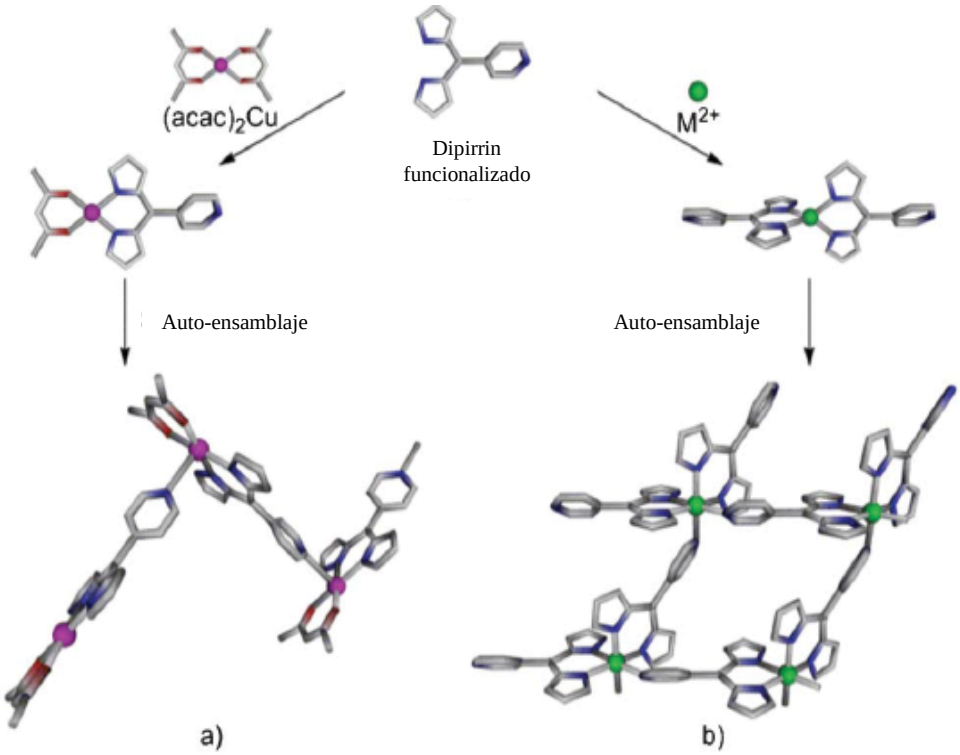


Figura 1.5. Formación de polímeros de coordinación homo-metálicos basados en dipirrinos a través del auto-ensamblaje de complejos (a) heteroléptico (acacR)Cu(dipirrin) o (b) homoléptico M(dipirrin)$_2$.

Para sistemas homo-metálicos la combinación directa "one-pot" de componentes orgánicos e inorgánicos puede conducir a la formación de los polímeros de coordinación deseados, la reacción análoga usando diferentes cationes metálicos también puede conducir a diversos ensambles tales como especies homo-metálicas y hetero-metálicas lo que ofrece una distribución aleatoria de los centros metálicos. Con el fin de eludir este problema, una estrategia por etapas basada en ligantes orgánicos que ofrecen sitios de coordinación diferenciados ha sido desarrollada para la formación de polímeros de coordinación mixtos (MM′MOFs) con un control preciso de la ubicación de los dos centros metálicos figura 1.6. Dicha estrategia consisten primero en la formación de un complejo soporte que presente sitios de coordinación en la periferia, el cual puede ser considerado como metaloligante. La reacción subsecuente de estas especies con cationes metálicos secundarios conduce

a la formación de MM′MOFs, para los cuales la distribución (relación de M/M′) y ubicación de los centros metálicos dentro de la arquitectura es programada y controlada por el diseño del ligante orgánico (naturaleza y ubicación de los polos de coordinación) y la elección del centro metálico o complejo metálico (geometría de coordinación, el número y ubicación de los sitios de coordinación vacantes) [11].

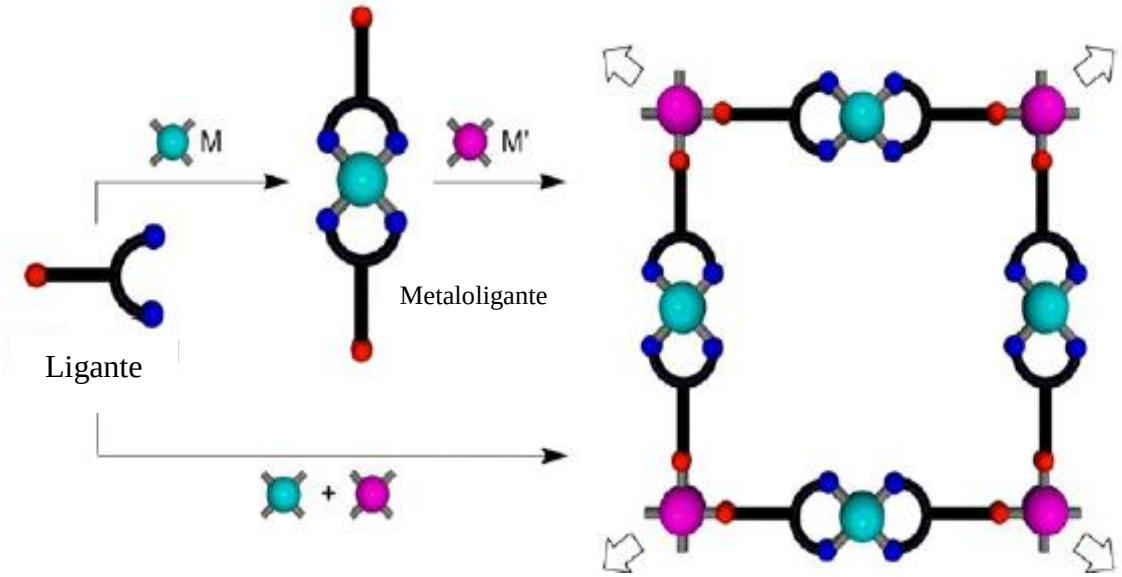


Figura 1.6. (abajo) estrategia one-pot, (arriba) estrategia secuencial para la preparación de MM′MOFs basada en complejos ofrece diferentes sitios de coordinación y dos diferentes centros metálicos.

1.2 Antecedentes

Desde el descubrimiento de los complejos Bis(dipirrinato)Metal en 1924, los complejos metálicos de los dipirrinos se han considerado como sustancias triviales en ciencia de materiales. Los dipirrinos pueden aceptar una gran variedad de iones metálicos incluyendo Níquel(II), Cobre(II), Zinc(II), Hierro(II), Cobalto(III) y Rodio(III) por mencionar algunos, para formar los complejos Bis(dipirrinato)Metal(II) o Bis(dipirrinato)Metal(III) [12]. Baudron y Hosseini desarrollaron una serie de polímeros de coordinación cristalinos. Ellos utilizaron complejos hetero-metálicos Bis(dipirrinato)Metal usando ligantes dipirrinos con piridina en la posición meso. El átomo de nitrógeno del ligante piridina puede ser utilizado como sitio de coordinación adicional para centros de Ag(I) y Cd(II) y formar polímeros de coordinación hetero-metálicos. Además los iones de Ag(I) pueden experimentar interacciones Ag(I)-π, que también pueden contribuir a las formación de las redes. Sin embargo el centro metálico de los complejos Bis(dipirrinato)M(II) (Cobre(II), Niquel(II) o Cadmio(II)) tiene un sitio de coordinación extra y por lo tanto pueden aceptar una molécula de piridina para formar estructuras poliméricas [12].

En el 2004 Halper y Cohen reportaron la síntesis de un auto-ensamblaje de un complejo metálico auto-complementario que forma un hexágono supramolecular y un polímero de coordinación de doble hélice dentro de una sola red cristalina. Además, se propone que la agregación de un sustituyente flúor es una característica clave en la dirección de la formación de este sorprendente ejemplo de ensamblaje supramolecular. Estos complejos consisten de un centro de cobre(II) plano cuadrado enlazado por un ligante dipirrino y un ligante acetilacetonato (acac). El ligante dipirrino dispone de un segundo sitio donador (átomo de nitrógeno de la piridina) que coordina en la posición axial a un vecino de cobre(II), generando de este modo una estructura extendida. En un esfuerzo para explorar las características de estos complejos que podrían alterar la estructura polimérica, modificaciones del ligante acac fueron propuestas. En lugar de utilizar $Cu(acac)_2$ como fuente de cobre, se utilizó $Cu(hfacac)_2$ (hfacac= hexafluoroacetilacetonato) figura 1.7. Este cambio en el ligante espectador fue establecido para alterar notablemente el comportamiento de la complejación y el ensamble del compuesto heteroléptico [13].

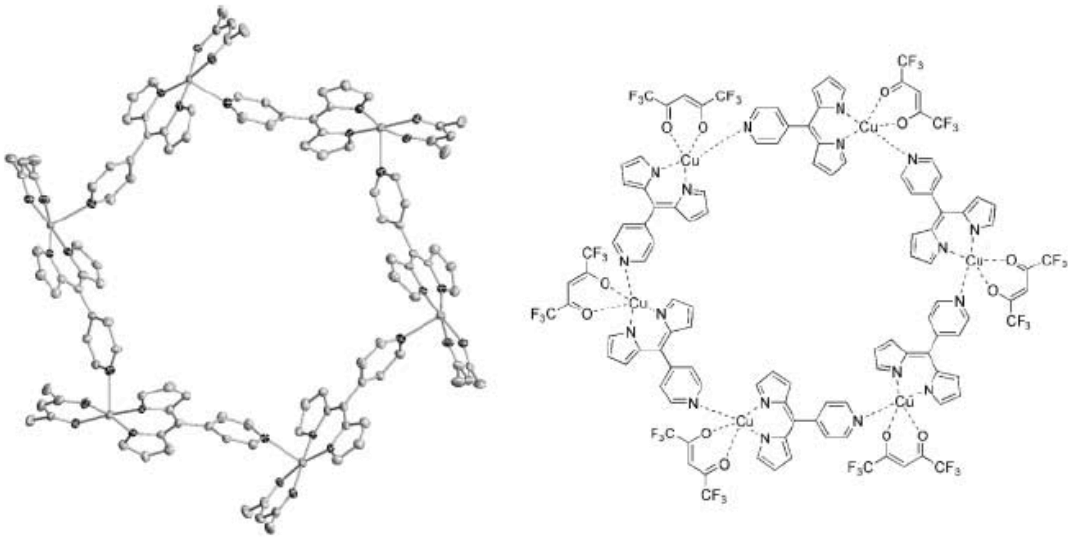
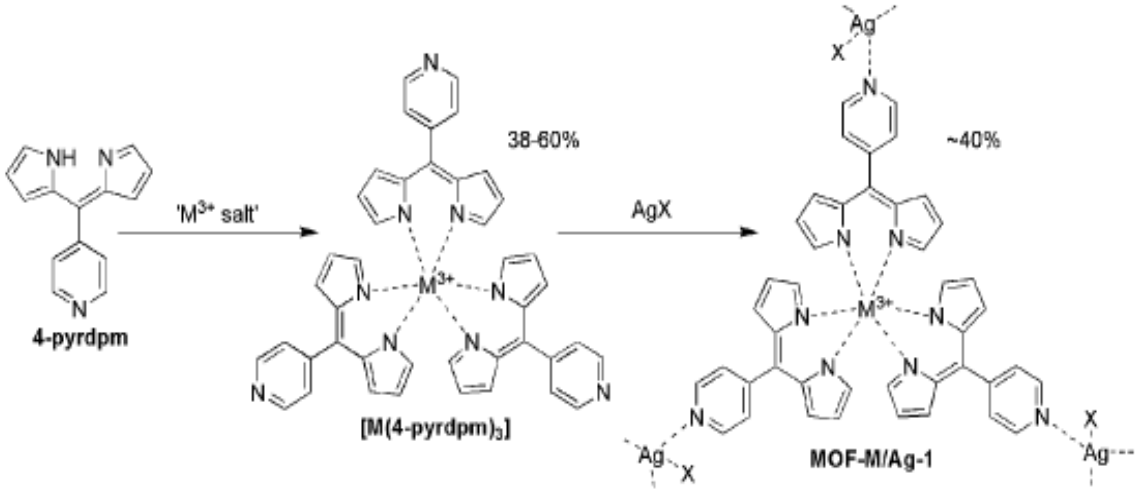


Figura 1.7. Compuesto heteroléptico sintetizado por Halper y Cohen [13].

En el 2005 Halper y Cohen reportan una síntesis en donde utilizan iones metálicos de transición para ensamblar ligantes ditópicos (que contienen dos o más átomos que pueden coordinarse tanto simultáneamente como independientemente) en un complejo de coordinación que puede servir como bloque de construcción de alta simetría para los MOFs (Esquema 1.2). Un dipirrino funcionalizado con piridina fue sintetizado previamente y combinado con una sal metálica apropiada para obtener los bloques de construcción deseados [Co(4-pyrdpm)$_3$] y [Fe(4-pyrdpm)$_3$] (4-pyrdpm= 5-(4-piridina)-4,6-dipirrinato) en modestos rendimientos. Para obtener el MOF, el compuesto de coordinación se combinó con 1 equivalente de AgOTf (OTf= trifluorometanosulfonato) en una solución de benceno en concentraciones de 0.2 a 1.3 mM. La mezcla inmediatamente genera un precipitado rojo el cual se disolvió en acetonitrilo, después de la evaporación lenta del acetonitrilo se forman cristales de color naranja.



Esquema 1.2. Síntesis para la obtención del compuesto heterometálico.

El estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto obtenido por Halper reveló la formación del MOF figura 1.8 [10].

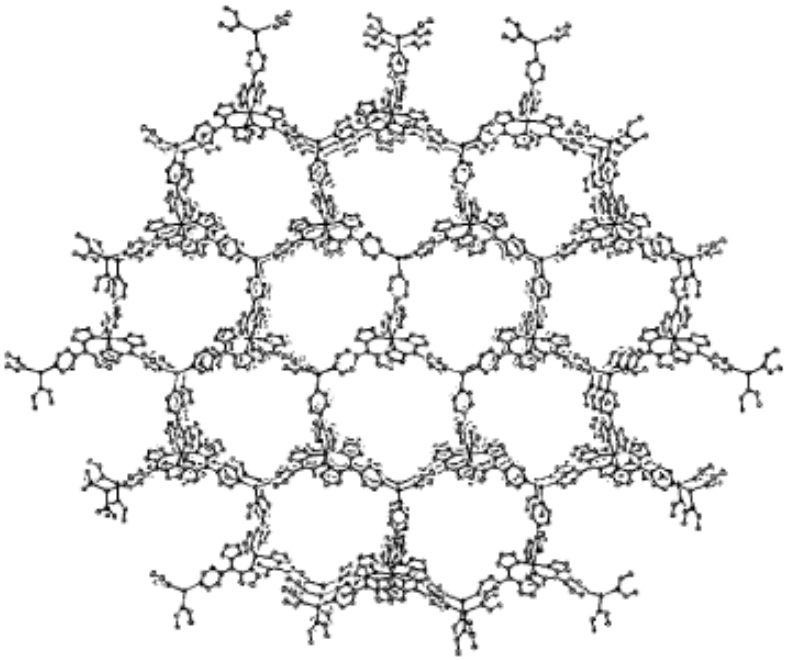


Figura 1.8. Representación en ORTEP del empaquetamiento del compuesto MOF-Co/Ag.

En 2006 Halper y colaboradores describieron varios complejos de dipirrometenos (dipirrinatos) que generalmente reproducen la estructuras encontradas en una clase de ligantes orgánicos reportadas por Lee, Moore y colaboradores. Estos dipirrinatos, basados en metaloligantes generan materiales con absorción óptica fuerte y muestran potencial para la síntesis de MOF derivados de la configuración Δ/Λ en un centro metal Tris(quelato) figura 1.9. Ellos realizaron una investigación exhaustiva y sistemática de estos sistemas basados en metaloligantes dipirrinatos y describen 14 nuevas estructuras MOFs cristalográficamente caracterizadas. Los hallazgos que encontraron, indican que los complejos de Tris(dipirrinato) unidos con grupos de unión periféricos son una clase versátil de metaloligantes para preparar una variedad de estructuras MOFs funcionalizadas [8].

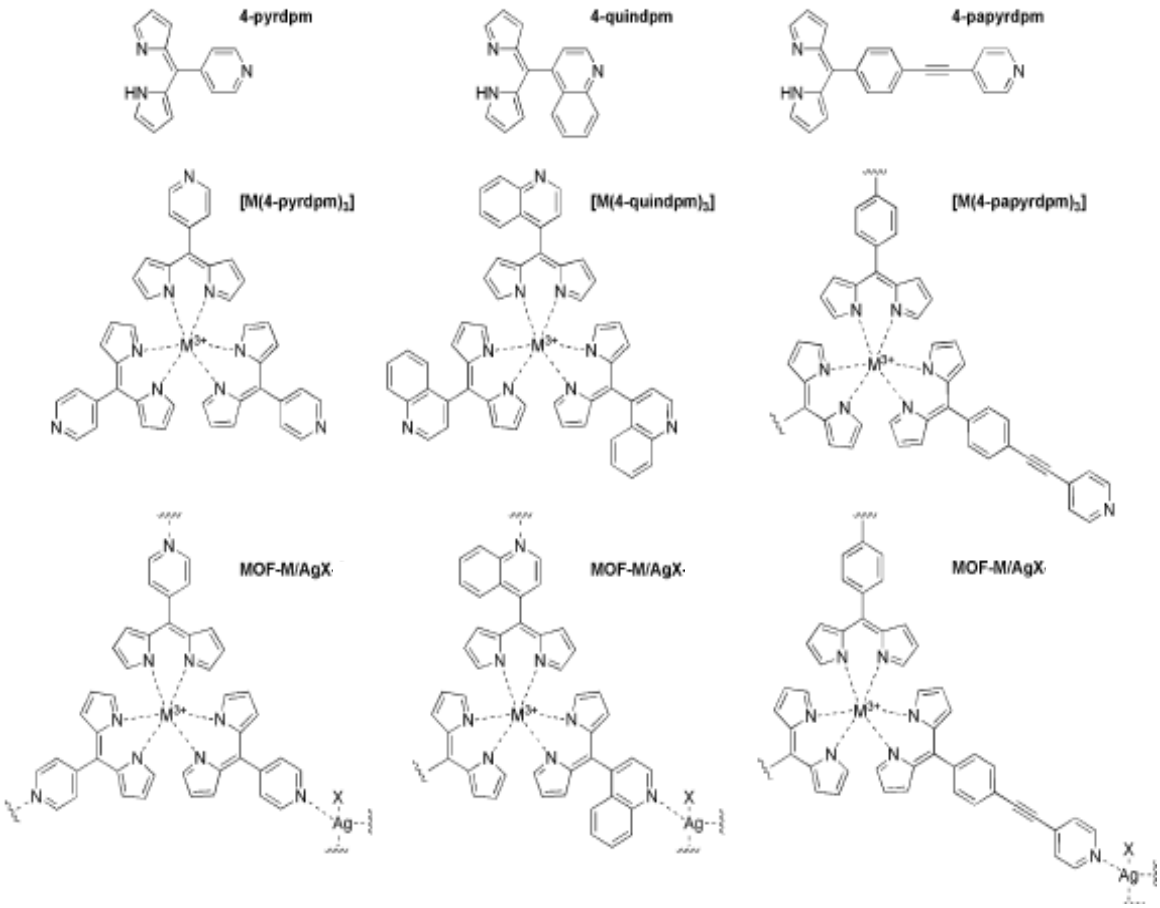
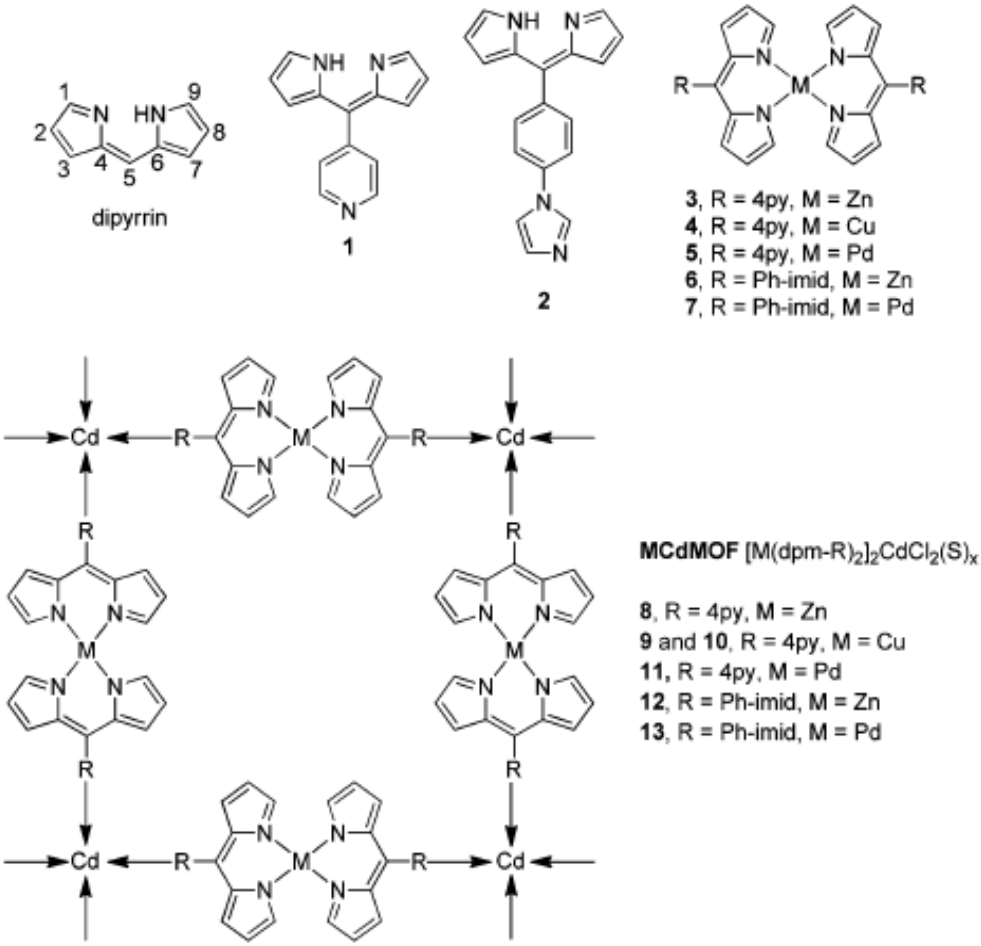


Figura 1.9. Estructuras de algunos ligantes, metaloligantes y conectividad general MOFs.

En 2013 Béziau y colaboradores encontraron que la reacción del dipirrometeno funcionalizado unido con $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ en una mezcla $CHCl_3$/MeOH (1:1) da un compuesto insoluble. Esto sugirió la formación de un polímero de coordinación siguiendo la estrategia de auto-ensamblaje. La preparación de MOFs homo-metálicos basados en complejos de $Ni(dpm)_2$ fue investigada usando ligantes dipirrometenos funcionalizados en la posición 5 ya sea con un grupo piridina o una unidad de imidazol [9].

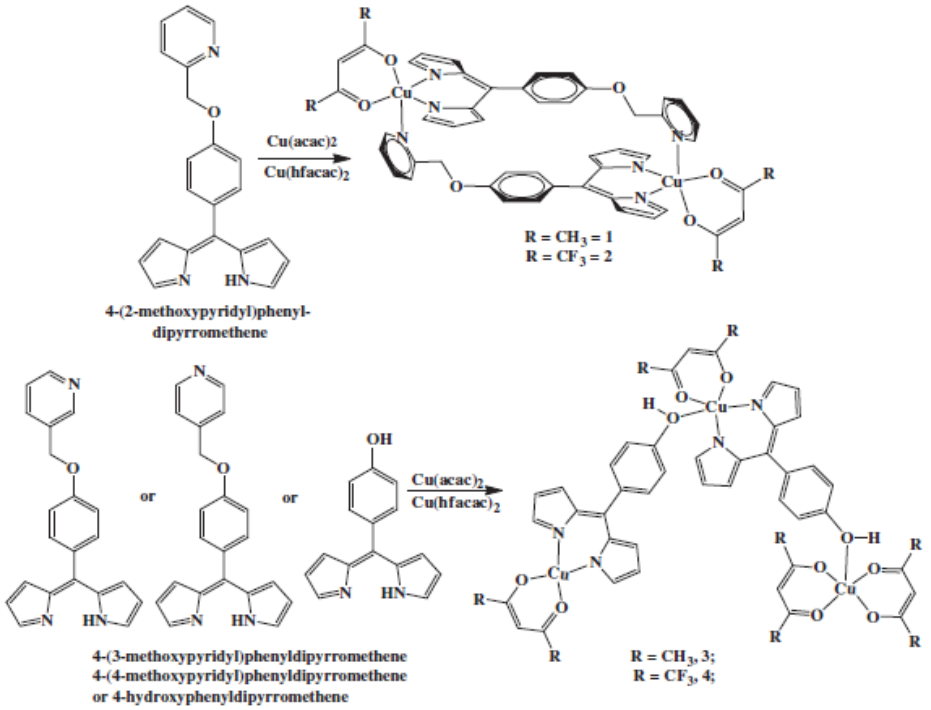
Recientemente (2013) Béziau y colaboradores describieron la construcción secuencial de MM′MOFs bimetálicos, por combinación de sales de cadmio(II) con el sustituyente imidazol del ligante dipirrometeno unido a Cu(II) (Esquema 1.3). Las sales de cadmio fueron elegidas como la fuente de metal secundaria dado a que son propensas a formar MOFs homo- y hetero-metálicos con ligantes bis-piridina y bis-imidazol. De hecho el catión de Cd(II) adopta una geometría de coordinación octaédrica con dos aniones cloruro ocupando las posiciones axiales, lo que lleva a un ensamble neutral cuadrado que ofrece sitios de coordinación disponibles que se coordinan con cuatro átomos de nitrógeno que pertenecen a los ligantes dipirrinos. Este resultado inicial apareció como punto de partida interesante para la generación de una familia más grande de MM′MOFs, utilizando otros

cationes primarios y dipirrinos. Además demostraron que se pueden obtener las mismas redes de coordinación hetero-metálicas de manera eficiente a través de ambas estrategias al combinar dipirrometenos y cationes Pd(II), Cu(II) o Zn(II) como M y Cd(II) como M′ [11].



Esquema 1.3. Representación de dipirrin, ligantes 1 y 2 y metaloligantes, usados para la preparación de MCdMOFs.

Dependiendo de la naturaleza de los sitios de coordinación, junto con la forma y el tamaño de los ligantes se han observado varios modos de auto-ensamblaje. Aunque un gran número de sistemas supramoleculares basados en $Cu(acac)_2$, $Cu(hfacac)_2$ y dipirrinos se han reportado, el desarrollo de los sistemas con nuevas geometrías y estructuras todavía son exigentes. Con el objetivo de desarrollar sistemas basados en dipirrinos meso-sustituidos, en 2014 Gupta y colaboradores estudiaron dos conjuntos de ligantes unidos con piridina y fenilo funcionalizados y acac/hfacac como ligantes auxiliares (Esquema 1.4); sintetizaron complejos de dipirrinato de cobre heterolépticos exhibiendo la diversidad estructural, caracterización y propiedades magnéticas [14].



Esquema 1.4. Síntesis de los complejos reportados por Gupta y colaboradores en 2014.

En 2015 Kumar y colaboradores reportaron la investigación estructural de nuevos complejos heterolépticos de Ni(II) y Pd(II), involucrando los ligantes S,S- y N,N-quelatos, 4-metoxifeniletil xantato (xant), N-piridina-N-ferrocenometilditiocarbamato (dtc) y 5-bencil dipirrometeno (bzdpmH) o 5-N,N-dimetilbenzil dipirrometeno (dmbzdpmH) Figura 1.10. Los aspectos importantes de este trabajo son las consideraciones de que: (i) el ligante ditiocarbamato funcionalizado con un átomo donador, por ejemplo la piridina puede expandir su capacidad de enlace a través del nitrógeno de la piridina y/o interacciones de enlace de hidrógeno; (ii) los sustituyentes en ditio y dipirrin contienen átomos donadores que pueden generar diferentes interacciones no-covalentes que pueden ser cruciales para la organización de redes supramoleculares; (iii) los marcos altamente deslocalizados de los sustituyentes del dipirrino y su carácter de campo alto de los ligantes ditio pueden mejorar la planaridad sobre el centro metálico. Lograron obtener estructuras supramoleculares sinérgicamente estables de 1-D y 2-D, por lo que los complejos obtenidos amplían significativamente el alcance poco explorado de los complejos heterolépticos con ligantes ditio-dipirrino para materiales supramoleculares funcionalizados [15].

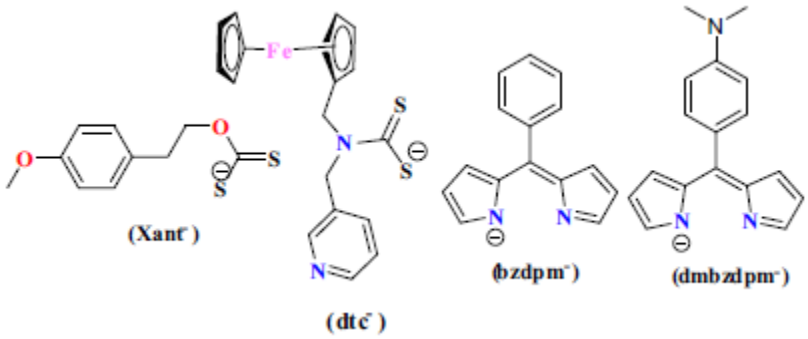


Figura 1.10. Ligantes usados en el trabajo reportado por Kumar y colaboradores.

Das y Gupta reportaron la síntesis detallada, propiedades fotofísicas y electroquímicas de seis nuevos complejos trifenilamina dipirrinato que tienen iones metálicos (Zn(II), In(II), Pd(II), Ni(II), Co(II)) en el núcleo (figura 1.11). Reportaron que la sustitución de grupos fenilos en el ligante meso-dipirrin por trifenilamina voluminoso y rico en electrones afecta a las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos dipirrinatos [16].

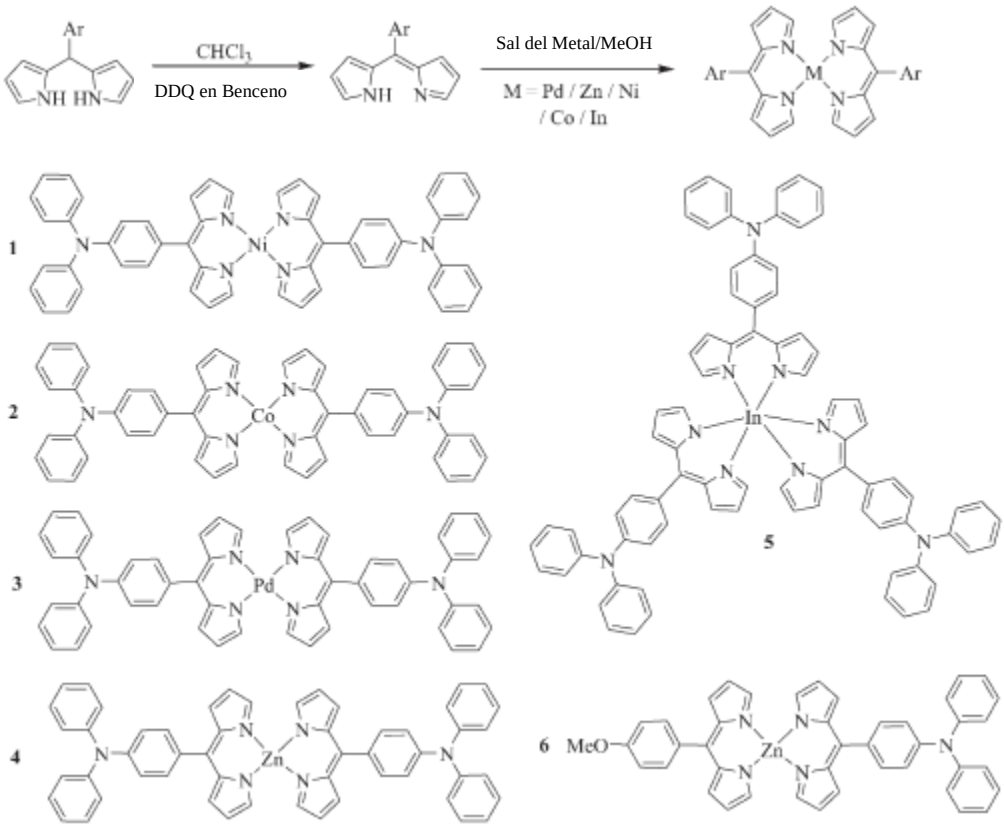
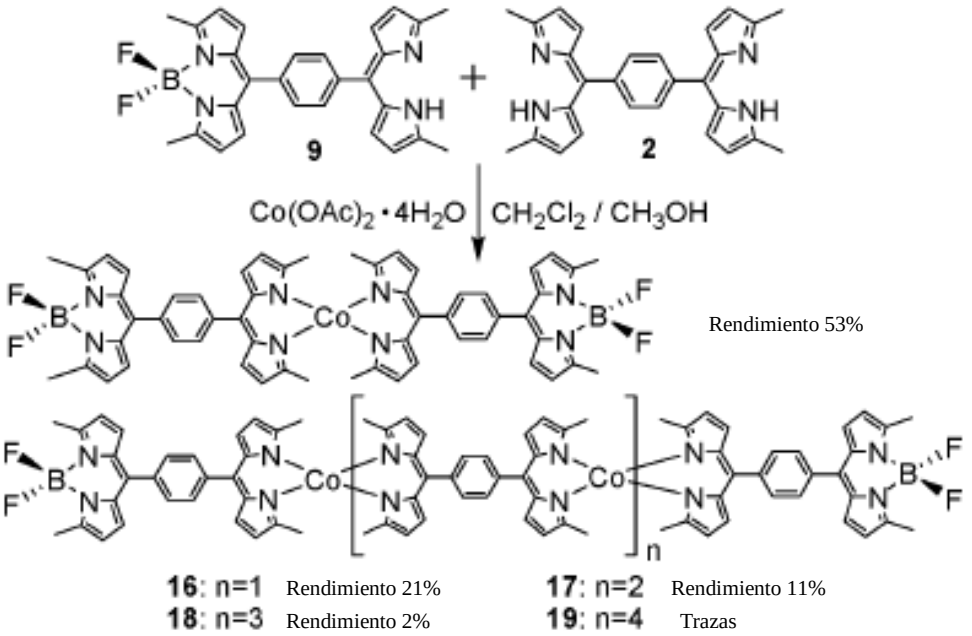


Figura 1.11. Síntesis de complejos metálicos trifenilamina dipirrinato sustituidos.

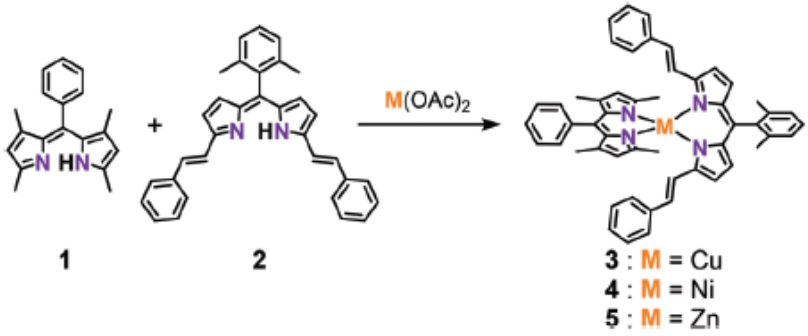
En 2006, Maeda y colaboradores emplearon dipirrinos como andamios para la formación de polímeros de coordinación que exhibían nano arquitecturas esféricas. Sin embargo en 2009 Dolphin y colaboradores prepararon el dímero del dipirrino utilizado en 2006 por Maeda, pero en lugar de una polimerización no controlada, fueron capaces por primera vez de controlar la oligomerización

utilizando un dimero de dipirrino monoprotegido con el compuesto BF_2. Los complejos de dipirrometenos de boro tienen propiedades que combinan altos coeficientes de extinción molar y rendimientos cuánticos de fluorescencia, y estabilidad química y fotoquímica en solución y en estado sólido, junto con notables propiedades de transferencia de electrones que ofrecen muchas ventajas para estudios futuros. Sin embargo, la reacción de coordinación mixta del ligante mono-protegido y el dímero del dipirrino produce una mezcla, que contiene oligómeros auto-ensamblados de diferentes longitudes (esquema 1.5) [17].



Esquema 1.5. Síntesis de complejo de dímero del dipirrino y ligante mono-protegido con Cobalto.

En 2015 Nishihara y colaboradores sintetizaron complejos heterolépticos Bis(dipirrinato)Zn(II) y Tris(dipirrinato)In(III) que contenían dos tipos de ligantes de dipirrinos con drásticas diferencias en su estructura electrónica (es decir la combinación de un ligante simple y un ligante π-extendidos, esquema 1.6), estos complejos heterometálicos d^{10} exhibieron fluorescencia. Presentaron la síntesis, estructura y propiedades de los complejos heterolépticos Bis(dipirrinato)Metal(II) empleando cobre(II) y níquel(II) como los centros metálicos [18].



Esquema 1.6. Síntesis de complejos heterolépticos bis(dipirrinato)Metal(II).

Matsuoka y colaboradores en 2015 reportaron la síntesis de un polímero de coordinación de una dimensión (1-D M1) que ofrece el complejo bis(dipirrinato)Metal(II), que se compone de un ligante puente (L1) y un ion metálico divalente M^{2+} (M=Zn, Ni y Cu figura 1.12). Una reacción interfacial liquido/liquido entre L1 y M es efectiva para ordenar al compuesto 1-D M1 dando lugar a cristales individuales adecuados para el análisis de difracción de rayos-X. La respuesta de conversión fotoeléctrica podría extenderse a longitudes de onda más largas por la modificación del ligante dipirrino. Los resultados que obtuvieron ponen de manifiesto la utilidad del polímero de coordinación de 1-D en ciencia de materiales [19].

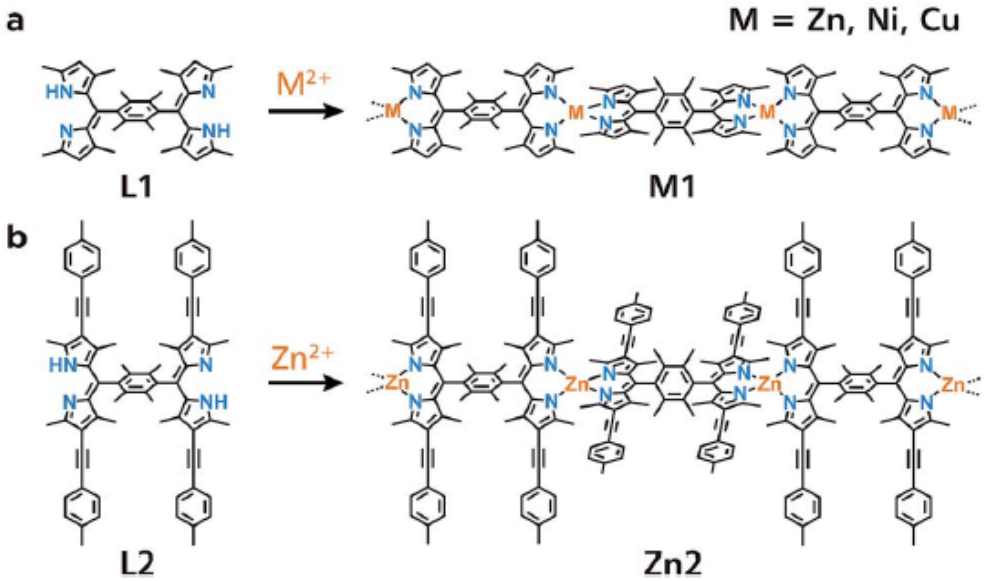


Figura 1.12. Estructura química de los ligantes dipirrinos y del correspondientes polímeros de coordinación de 1-D basados en bis(dipirrinato)Metal(II).

La combinación de un dipirrino y un fragmento organometálico dentro de la misma molécula puede ser interesante en términos de propiedades catalíticas y transferencia de carga intramolecular. El 5-ferrocendipirrometano con un grupo ferroceno en la posición meso fue reportado por Moriarty y colaboradores en 1999. Debido a la importancia sintética de los complejos basados en ligantes dipirrinos, Yadav y colaboradores iniciaron un estudio sistemático de la reactividad de Ferrocendipirrino (Fc-dipirrino) con metales de transición. En este trabajo reportaron la síntesis reproducible y caracterización de los complejos [Cu(Fc-dipirrino)$_2$], [Cu(Fc-dipirrino)(acac)], [Ni(Fc-dipirrino)(acac)] y [Zn(Fc-dipirrino)$_2$] (acac= acetilacetonato) [20].

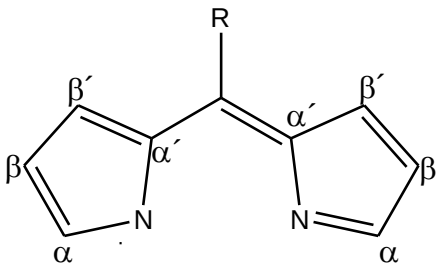
En 2004 Halper y colaboradores encontraron que dos complejos [Cu(py-dipirrino)(acac)] forman polímeros de coordinación del tipo 1-D con los centros metálicos conectados a los nitrógenos del ligante con sustituyentes piridina en la posición meso. Otros compuestos de dipirrimetenos fueron sintetizados para explorar la química de coordinación de estos ligantes y así determinar qué características del ligante promueven la formación de los sólidos extendidos. Dos nuevos polímeros

de coordinación fueron sintetizados y un número de otros complejos revelan las propiedades de la geometría ligante-metal que facilitan la formación de estas estructuras poliméricas inusuales. En el proceso se utilizó [Cu(acac)$_2$] como la fuente de metal para hacer complejos de cobre(II) con estos ligantes y se encontró que los complejos [Cu(py-dipirrino)$_2$] y [Cu(py-dipirrino)(acac)] fueron estables, además de que el átomo de nitrógeno en el heterociclo de la piridina tiene una gran influencia en la formación de los polímeros en estado sólido [21].

Fergusson y Ramsay en 1965 reportaron la síntesis de complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) con dos diferentes ligantes dipirrometenos. Presentaron nuevas evidencias espectrales, mediciones magnéticas y difracción de rayos-X para determinar su estereoquímica. Demostraron que los complejos de Co(II), Zn(II) y Ni(II) con ligantes 3,3′,5,5′-tetrametildipirrometeno-4,4′-dicarboxilato y 5′-bromo-3,4′,5-trimetildipirrometeno-3′,4-dicarboxilato son tetraédricos y que el compuesto de Cu(II) probablemente presenta una distorsión en la geometría tetraédrica [22].

March y colaboradores sintetizaron complejos de paladio(II) con diferentes ligantes dipirrometenos 4,4’-bis(etoxicarbonil)-3,3’,5,5’-tetrametildipirrometeno y 3,4’-bis(etoxicarbonil)-5-cloro-3’,4,5’-trimetildipirrometeno. Estos complejos fueron caracterizados por RMN, UV-Vis y por rayos-X y se pudo determinar la estructura molecular de los complejos. El átomo de paladio se encuentra en un entorno esencialmente plano cuadrado cuando está unido a tres átomos de nitrógeno y un átomo de cloro. Sin embargo cuando está unido a ligantes dipirrometenos se desvía considerablemente de la configuración planar [23].

Porter encontró que la estereoquímica de los ligantes dipirrino alrededor del metal depende del volumen de los sustituyentes en las posiciones α y α′ (esquema 1.7) y ha encontrado el interés en este fenómeno; sin embargo solo un número limitado de datos estructurales están disponibles. Pocos complejos α-sustituidos dipirrinatos han sido preparados y en ningún caso una estructura cristalina ha sido reportada. Por lo tanto era interesante investigar la geometría de los complejos con ligantes dipirrinos y contrastar los resultados con los datos publicados. Esto y el interés general de nueva clase de ligantes para uso en catálisis de metales de transición, detección fotométrica de metales y fines biomédicos llevaron a investigar la síntesis de complejos metálicos y las propiedades de los ligantes meso-dipirrino [24].

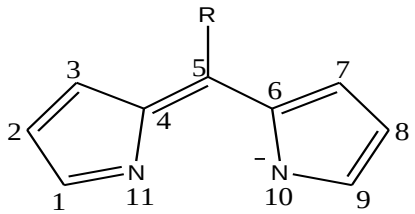


Esquema 1.7. Esquema del dipirrino

1.2.1 Síntesis de dipirrometenos

Wood y Thompson en 2007 estudiaron las propiedades químicas de los dipirrinos y de sus complejos. Los dipirrinos reaccionan con una variedad de nucleófilos y consecuentemente sustituyentes alquilos en las posiciones 1, 2, 3, 7, 8, 9 son frecuentemente usados para mejorar la estabilidad de los dipirrinos ante tales reacciones. Los métodos clásicos son generalmente adecuados para la preparación de dipirrinos asimétricos o dipirrinos sin sustituyentes en la posición 5. Por el contrario recientemente se han encontrado nuevos métodos que proporcionan dipirrinos simétricos sustituidos con anillos aromáticos en la posición 5 [25].

Los dipirrometenos, son bases altamente coloridas, moléculas bipirrolicas planas totalmente conjugadas. Su estructura y esquema de numeración de los átomos se muestra a continuación:



Dipirrino

La posiciones 1 y 9 son referidas como posiciónes α, las posiciones 2, 3, 7 y 8 como posiciones β y la posición 5 como la posición meso [24]. Se ha prestado una considerable atención hacia la síntesis y caracterización de complejos basados en ligantes dipirrometenos meso-sustituidos, debido a su facilidad de síntesis, propiedades ópticas y tendencia a formar complejos estables con una variedad de iones metálicos [26].

El acoplamiento MacDonald es el método frecuentemente más empleado para la preparación de los dipirrometenos asimétricos, porque se basa en la reacción de funcionalidades complementarias en los precursores pirrólicos. Los rendimientos son en general altos, pero pueden estar limitados por la purificación del producto de la mezcla de reacción, que se consigue normalmente por precipitación. El desarrollo de métodos viables para la preparación de los dipirrometenos por la oxidación de dipirrometanos han sido uno de los avances más importantes en la química de los dipirrinos en los últimos años; la reacción se lleva a cabo con un aldehído y 100 equivalentes de pirrol en presencia de un catalizador ácido de Lewis a temperatura ambiente, los rendimientos de esta reacción son generalmente mayores del 50% con una alta pureza [27].

Varios métodos de síntesis de un solo paso han sido reportados para la obtención de los 5-sustituidos dipirrometanos (figura 1.13) por condensación de un aldehído y pirrol usando varias combinaciones de ácido y disolventes [28].

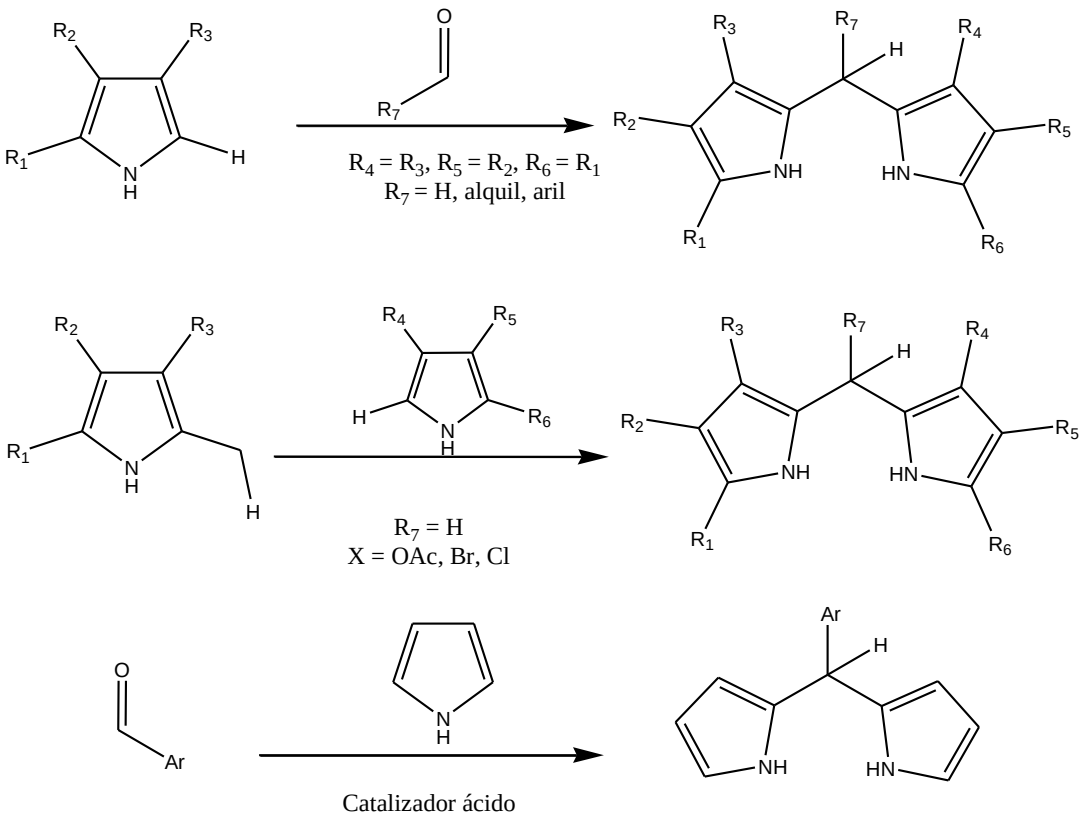


Figura 1.13.Sintesis para obtener 5-sustituido dipirrometano [25].

Nagarkatti y Ashley mostraron que la condensación de 4-piridincarboxaldehido con pirrol en metanol acidificado ofrecía cristales de la sal de clorhidrato meso-(4-piridil)dipirrometano. Casiraghi y colaboradores prepararon dipirrometanos por la reacción de aldehídos alifáticos con el reactivo de bromomagnesio de pirrol en presencia de $TiCl_4$. Vigmond y colaboradores publicaron una síntesis directa de meso-sustituido dipirrometano que involucraba la reacción de pirrol y un arilaldehído en tetrahidrofurano/ácido acético. Lee y Lindsey propusieron una reacción a temperatura ambiente de un aldehído con un exceso de pirrol en ausencia de un disolvente, catalizada con ácido trifluoro acético o con $BF_3O(Et)_2$. El dipirrometano es purificado por cristalización o por cromatografía en columna de silica, la reacción es compatible con aldehídos alifáticos o aromáticos; obteniendo rendimientos del 47-86% [28].

1.2.2 Propiedades de los iones del bloque d^8: Cambios conformacionales

La geometría plano cuadrada es común entre los complejos de los elementos de la serie de transición d^8 y los isómeros geométricos son conocidos para muchos derivados. Estos complejos de 16-electrones, son fácilmente convertidos en especies de 18-electrones o incluso de 14-electrones por una variedad de rutas. La importancia considerable de estos compuestos ha llevado a estudiar los mecanismos de tales complejos. El vínculo entre la isomerización geométrica y las reacciones de sustitución de ligantes nucleofílicos de los complejos tetracoordinados ha sido reconocido durante

mucho tiempo. Ejemplos de complejos con geometría plano cuadrado de los iones d^8 (Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) y Au(III)) son muchos, pero la detección de isómeros geométricos y subsecuentemente estudios de isomerización se limitan hasta ahora exclusivamente a los derivados de paladio y platino. Esto es debido a la facilidad de preparación (e identificación) de los complejos neutros $[MX_2L_2]$, $[MXYL_2]$ y $[MX_2LL^2]$ de estos elementos, donde X o Y son ligantes aniónicos y L y L^2 son ligantes neutros [29].

Algunos complejos d^8 de níquel(II) se comportan de manera diferente en comparación a los complejos de los iones metálicos d^8 y en el pasado estas diferencias han sido denominadas "anomalías". Todas las anomalías pueden ser explicadas satisfactoriamente en términos de varios tipos de conformación o cambio estructural:

Equilibrio cuadrado-tetraédrico e isomería. Los complejos de níquel(II), pueden presentar estructuras ya sea cuadrada o tetraédrica, dependiendo de la identidad de los ligantes. En algunos casos es posible aislar los dos isómeros de los complejos de níquel(II), por ejemplo el compuesto ilustrado en la figura 1.14 presenta un equilibrio plano-tetraédrico el cual ha sido muy bien estudiado por RMN. En la forma tetraédrica la densidad de espín de electrones no apareados del átomo de níquel se introduce en el sistema π del ligante, que resulta en un desplazamiento sobre la posición de los protones. En cierto punto, el equilibrio de los isómeros está en función de los factores estéricos y a su vez de la variabilidad de la temperatura [30].

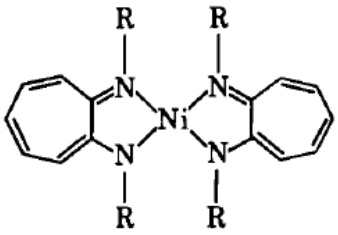


Figura 1.14. Complejo de Niquel(II) referenciado en [30].

1.3 Justificación

Debido a las aplicaciones en catálisis de metales de transición, en la detección fotométrica de metales o para fines biomédicos, recientemente se ha visto un progreso notable en el área de los compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos, enfocados en la síntesis y caracterización de los llamados polímeros de coordinación de una, dos y tres dimensiones, en general los compuestos construidos a partir de iones metálicos como conectores y ligantes puentes como enlazadores [1]. Los dipirrometenos son fácilmente funcionalizados y forman en condiciones suaves quelatos que conducen a una variedad de complejos metálicos [24].

Lo que nos lleva a investigar la síntesis y las propiedades de los complejos de Ni, Pd y Pt con ligantes meso-sustituido dipirrometenos que podrían funcionar como precursores para la obtención de polímeros de coordinación El estudio de complejos de dipirrometenos permitirá encontrar información estructural complementaria, además de que aportará información espectroscópica valiosa para los complejos del grupo d^8.

1.4 Hipótesis

Los complejos con fórmula [M(X-dipirrinato)$_2$] o [M(X-dipirrinato)$_2$L$_2$] son compuestos de coordinación que sirven como precursores para la obtención de polímeros de coordinación.

1.5 Objetivos

1) Sintetizar los dipirrometenos: 5-Fenildipirrometeno, 5-Ferrocendipirrometeno y 5-(4-Bromofenil)dipirrometeno, y caracterizar los compuestos por medio de técnicas espectroscópicas: UV-Vis, IR, RMN y si es posible Rayos X de monocristal.
2) Coordinar los dipirrometenos con Ni, Pd y Pt para obtener complejos con fórmula [M(X-dipirrinato)$_2$] y posteriormente caracterizarlos a través de técnicas espectroscópicas.
3) Una vez obtenidos los complejos con fórmula [M(X-dipirrinato)$_2$] se adicionará KCN para obtener compuestos con número de coordinación mayor a cuatro.

Capítulo II Metodología

2.1 Reactivos y Equipos

Todos los reactivos utilizados se obtuvieron de la compañía Sigma Aldrich y no se realizó ninguna purificación adicional.

Los espectros de UV-Vis fueron realizados en un espectrofotómetro Cary-50 Cone Varian, a temperatura ambiente, las celdas utilizadas fueron de cuarzo de 3.5 ml y 1 cm de ancho, en un intervalo de longitud de onda (λ) de 200-800 nm.

Los espectros de IR medio (400-4000 cm^{-1}) se realizaron en un espectrofotómetro Digilab Scmitar FTIR. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, en pastillas de KBr con una pureza del 99 %.

Los espectros de RMN se realizaron en un equipo Bruker Avance III 500: ^{1}H: 500 MHz y ^{13}C {1H} 126 MHz. Utilizando cloroformo deuterado como disolvente.

Los datos de difracción de rayos-X de monocristal se colectaron en un difractómetro Agilent modelo Oxford-Gemini-Atlas con detección de área y radiación monocromática Mo Kα (λ=0.71073 Å).

2.2 Parte Experimental

Se sintetizaron los siguientes compuestos:

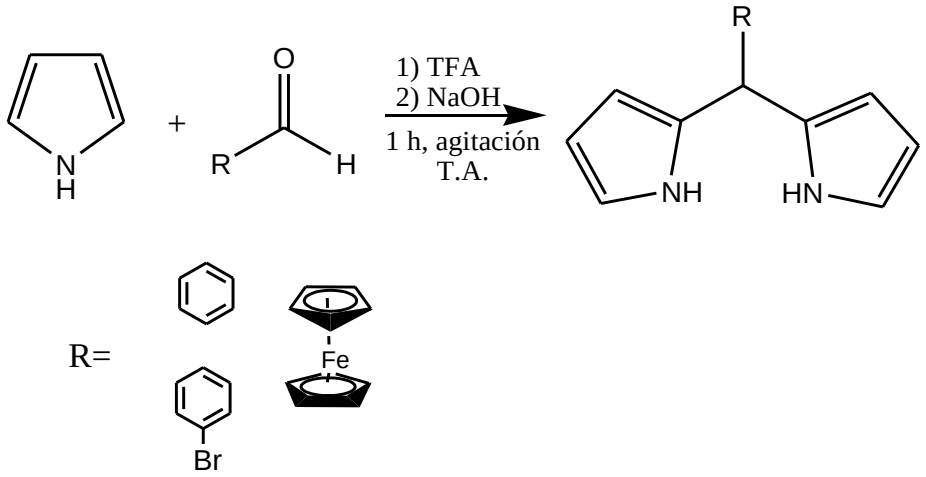
2.2.1 Síntesis de Dipirrometanos

Síntesis de 5-fenildipirrometano (Ph-dpm)

En un matraz de bola se colocan 0.07 ml (1 mmol) de benzaldehído, 1.74 ml (25 mmol) de pirrol y 1 ml de ácido trifluoroacético (TFA), el matraz se cubre con papel aluminio para evitar el contacto con la luz y se mantiene en agitación por 1 hora. Pasado el tiempo se le adicionan 20 ml de una solución de NaOH 0.1M y se sigue agitando por 30 min.

Después se elimina el disolvente por medio de una destilación al vacío, se obtiene un sólido al cual se le adiciona hexano para eliminar las trazas de pirrol, posteriormente el sólido se extrae con CH_2Cl_2 y se coloca en un vaso de precipitado el cual se deja en reposo hasta que el disolvente se evapore, al final se obtiene un sólido de color café-oscuro. El esquema general de la síntesis se muestra a continuación (Esquema 2.1).

Ph-dpm: sólido café-oscuro. Rendimiento: 49 %. UV-Vis: (λ nm, CH_2Cl_2); 210, 235. IR: (KBr, cm^{-1}); N-H (ν) 3341, C-H (ν) 3090, C=C (ν) 1554, C-N (δ), 1207, 1026, N-H (ω) 864, C-H (δ) 725. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 5.4 (s H), 5.9 (s, 2H), 6.1 (s, 2H), 6.7 (s, 2H), 7.3 (m, 5H-Ar). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, δ ppm): 43.9, 107.2, 108.4, 117.2, 127.0, 128.4, 128.6, 132.5, 142.0.



Esquema 2.1. Síntesis de Dipirrometanos

Sintesis de 5-ferrocendipirrometano (Fc-dpm)

En un matraz de bola se colocan 0.214 g (1 mmol) de ferrocencarboxaldehído, 1.74 ml (25 mmol) de pirrol y 1 ml de TFA, se deja en agitación por 1 hora, después se adicionan 20 ml de NaOH (0.1 M) y se sigue agitando por 30 min.

Se continúa con el mismo procedimiento descrito anteriormente para el compuesto Ph-dpm.

Fc-dpm: Sólido verde-oscuro; Rendimiento: 52 %. UV-Vis: (λ nm, CH_2Cl_2); 220, 240. IR: (KBr, cm^{-1}); N-H (ν) 3354, C-H (ν) 3092, C=C (ν) 1557, C-N (δ), 1279, 1026, N-H (ω) 814, C-H (δ) 723. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 5.2 (s, H), 6.0 (s, 2H), 6.1 (s, 2H), 6.6 (s, 2H), 4.1(s, 9H-Fc). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, δ ppm): 38.1, 67.5, 68.0, 68.9, 90.1, 106.5, 107.9, 116.9, 133.1.

Síntesis de 5-(4-Bromofenil)dipirrometano (Br-dpm)

En un matraz de bola se colocan 0.185 g (1 mmol) de 4-bromobenzaldehido, 1.74 ml (25 mmol) de pirrol y 1 ml de TFA, se deja en agitación por 1 hora, después se adicionan 20 ml de NaOH (0.1 M) y se sigue en agitación por 30 min.

Se continúa con el mismo procedimiento descrito anteriormente para el Ph-dpm.

Br-dpm: Sólido café-oscuro; Rendimiento: 54 %. UV-Vis: (λ nm, CH_2Cl_2); 210, 220, 235. IR: (KBr, cm^{-1}); N-H (ν) 3337, C-H (ν) 2922, C=C (ν) 1557, C-N (δ), 1115, 1011, N-H (ω) 764, C-H (δ) 739, C-Br 583. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 5.4 (s, H), 5.9 (s, 2H), 6.1 (s, 2H), 6.7 (s, 2H), 7.1-7.4 (a,b, 4H-BrPh); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, δ ppm): 43.4, 107.4, 108.5, 117.5, 120.8, 130.1, 131.7, 131.8, 141.1.

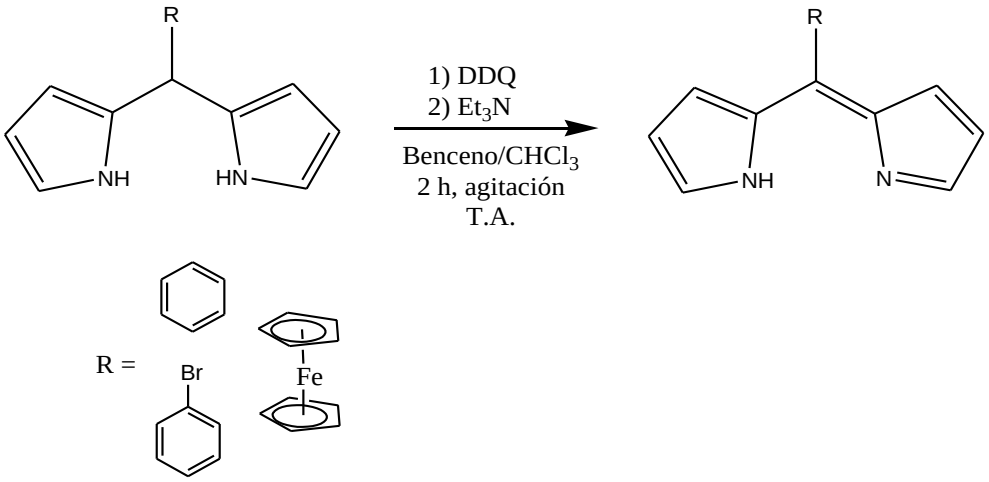
2.2.2 Síntesis de Dipirrometenos

Síntesis de 5-Fenildipirrometeno (Ph-dipirrin)

En un matraz de bola se colocan 130 mg (1 mmol) de 5-Fenildfipirrometano disueltos en 5 ml de $CHCl_3$ y 132.9 mg (1 mmol) de DDQ disueltos en 5 ml de benceno la mezcla se deja en agitación por 1

hora a temperatura ambiente. Después se añadieron 0.5 ml de Trietilamina (Et_3N) a la solución de color negro que contenía un precipitado, se mantuvo en agitación por 1 hora obteniéndose una solución homogénea de color amarillo oscuro. La mezcla se destiló. El sólido que se obtuvo se pasó a través de una columna cromatográfica corta (gel de sílice, 25 g, 2% de MeOH en $CHCl_3$) la primera fracción de color amarillo brillante se recolectó y se evaporó a sequedad. El esquema general de la síntesis se muestra a continuación (Esquema 2.2).

Ph-dipirrin: Sólido amarillo-oscuro; Rendimiento 32.4%; UV-Vis (λ nm): 315, 435. IR: (KBr, cm^{-1}); C-H (ν) 2922, C=C (ν) 1568, C-N (δ), 1383, C-H (δ) 1005, C-H (fuera del plano) 754. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.38 (d, 2H), 6.59 (d, 2H), 7.41-7.49 (m, 5H), 7.63 (s, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 117.6, 127.6, 128.9, 128.9, 130.8, 137.3, 140.9, 142.0, 143.7.



Esquema 2.2. Síntesis de Dipirrometenos.

Síntesis de 5-Ferrocendipirrometeno (Fc-dipirrin)

En un matraz de bola se colocan 100 mg (1 mmol) de 5-Ferrecendipirrometano disueltos en 5 ml de $CHCl_3$ y 68.8 mg (1 mmol) de DDQ disueltos en 5 ml de benceno la mezcla se deja en agitación por 1 hora a temperatura ambiente. Después se añadieron 0.5 ml de Trietilamina (Et_3N) a la solución de color negro que contenía un precipitado, se siguió en agitación por 1 hora obteniéndose una solución homogénea de color amarillo oscuro.

Se continúa con el mismo procedimiento descrito anteriormente para el compuesto Ph-dipirrin.

Fc-dipirrin: Sólido amarillo-oscuro; Rendimiento 27.0%; UV-Vis: (λ nm, $CHCl_3$); 340, 460. IR: (KBr, cm^{-1}); C-H (ν) 2935, C=C (ν) 1529, C-N (δ), 1379, C-H (δ) 1041, C-H (fuera del plano) 756. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 6.44(s 2H), 7.58(s 4H), 4.18, 4.54, 4.83(s 9H-Fc). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 70.05, 70.98, 73.87, 82.36, 116.68, 128.33, 140.60, 141065, 144.18.

Síntesis de 5-(4-Bromofenil)dipirrometeno (Br-dipirrin)

En un matraz de bola se colocan 62.8 mg (1 mmol) de 5-(4-Bromofenil)dipirrometano disuelto en 5 ml de $CHCl_3$ y 47.5 mg (1 mmol) de DDQ disuelto en 5 ml de benceno la mezcla se deja en agitación por 1 hora a temperatura ambiente. Después se añadió 0.5 ml de Trietilamina (Et_3N) a la solución de color negro que contenía un precipitado, se siguió en agitación por 1 hora obteniéndose una solución homogénea de color amarillo oscuro.

Se continúa con el mismo procedimiento descrito anteriormente para el compuesto Ph-dipirrin.

Br-dipirrin: Sólido amarillo-oscuro; Rendimiento 30.3%; UV-Vis: (λ nm, $CHCl_3$); 320, 435. IR: (KBr, cm^{-1}); C-H (ν) 2922, C=C (ν) 1571, C-N (δ), 1382, C-H (δ) 1006, C-H (fuera del plano) 754. ^1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 6.40 (d 2H), 6.55 (d 2H), 7.65 (s 2H), 7.57b, 7.35a (d, d 4H-BrPh). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 117.94, 123.36, 128.56, 130.94, 132.33, 136.18, 140.37, 140.68, 144.01.

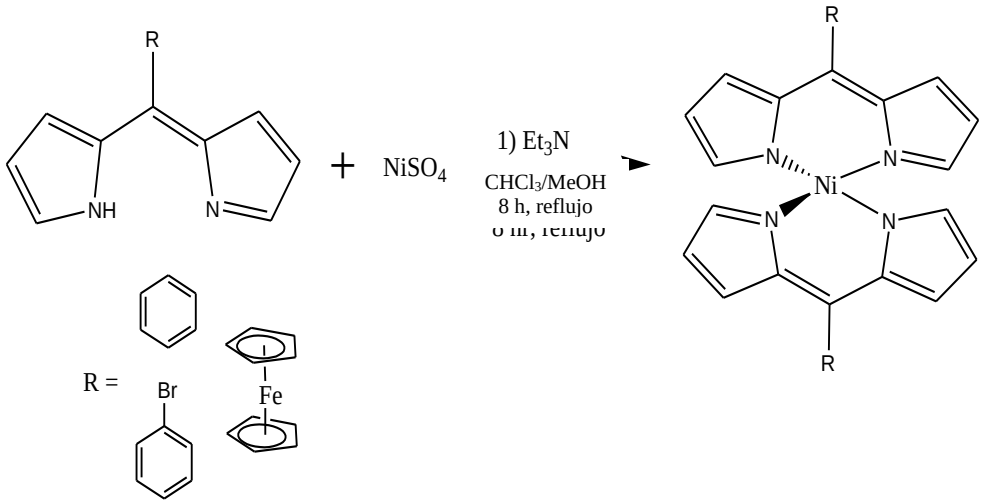
2.2.3 Síntesis de complejos de Níquel

Síntesis de Bis[5-Fenildipirrinato] de níquel(II) (1)

En un matraz de bola se colocan 36.6 mg (2 mmol) de Ph-dipirrin disueltos en 5 ml de $CHCl_3$, 21.8 mg (1 mmol) de sulfato de níquel ($NiSO_4$) disueltos en 5 ml de MeOH y 0.5 ml de Et_3N, la mezcla se pone a reflujo por 8 horas hasta la formación de un sólido de color naranja-oscuro.

El sólido se filtró al vacío, se lavó con MeOH y se secó al vacío. El sólido fue disuelto en $CHCl_3$, se dejó en evaporación lenta del disolvente para la obtención de cristales. El esquema general de la síntesis se muestra a continuación (Esquema 2.3).

1: Sólido naranja-oscuro; Rendimiento 38.8%; UV-Vis (λ nm): 330, 475. ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.77 (s, 2H), 7.41(s, 4H), 7.47 (s, 1H), 7.52 (s, 2H), 9.46 (s, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 127.4, 129.1, 130.8, 131.7, 136.9, 139.0, 143.9, 144.8, 169.0.



Esquema 2.3. Síntesis general de los compuestos de Ni(II).

Síntesis de Bis[5-(4-BromoFenil)dipirrinato]de níquel(II) (2)

En un matraz de bola se colocan 46.5 mg (2 mmol) de Br-dipirrin disueltos en 5 ml de $CHCl_3$, 27.6 mg (1 mmol) de $NiSO_4$ disueltos en 5 ml de MeOH y 0.5 ml de Et_3N, la mezcla se pone a reflujo por 8 horas hasta la formación de un sólido de color naranja-oscuro.

Se continúa con el mismo procedimiento descrito anteriormente para el compuesto Ni-Ph.

2: Sólido de color naranja-oscuro; Rendimiento 52.7%; UV-Vis (λ nm):320, 479; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.75 (s, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.59 (s, 2H), 9.55 (s, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 123.68, 130.70, 132.27, 132.78, 135.72, 138.86, 142.30, 145.28, 170.13.

Síntesis de Bis[5-Ferrocendipirrinato]de níquel(II) (3)

En un matraz de bola de colocan 12.8 mg (2 mmol) de Fc-dipirrin disuelto en 5 ml de $CHCl_3$, 10.2 mg (1 mmol) de $NiSO_4$ disuelto en 5 ml de MeOH, la mezcla se pone a reflujo por 8 horas hasta la formación de un sólido rojo-oscuro.

Se continúa con el mismo procedimiento descrito anteriormente para el compuesto Ni-Ph.

3: Sólido de color rojo-oscuro; Rendimiento 52.3%; UV-Vis (λ nm): 350, 490. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, δ ppm): 6.55 (s 2H), 7.52 (s 2H), 7.75 (s 2H), 4.25, 4.56, 4.85 (s 9H-Fc). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 69.85, 71.09, 82.47, 118.71, 131.83, 136.69, 146.95, 152.84.

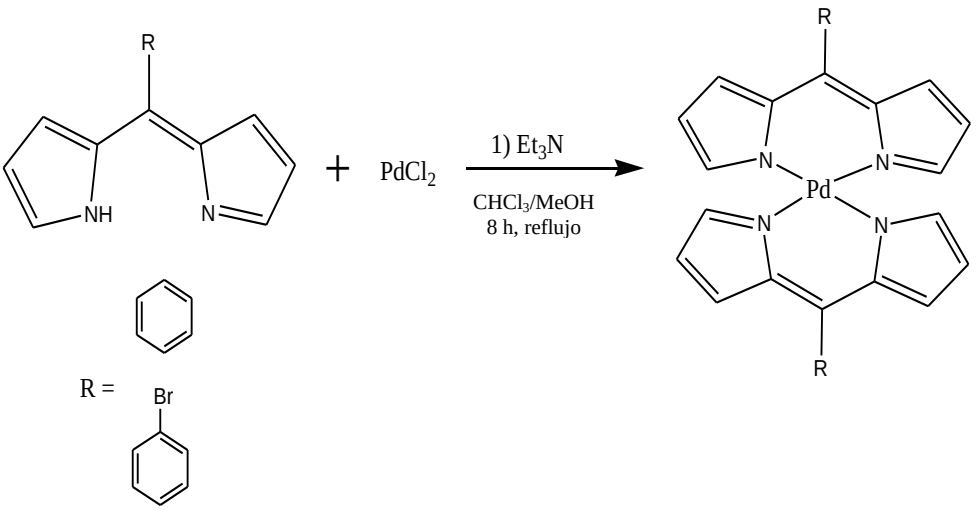
2.2.4 Síntesis de complejos de Paladio

Síntesis de Bis[5-Fenildipirrinato]de paladio(II) (4)

En un matraz de bola se colocan 35.1 mg (2 mmol) disueltos en 5 ml de $CHCl_3$, 14.1 mg (1mmol) de cloruro de paladio(II) ($PdCl_2$) disueltos en 5 ml de MeOH y 0.5 ml de Et_3N, la mezcla se deja a reflujo por 8 horas hasta la formación de un sólido rojo-oscuro.

El sólido se filtró, se lavó con MeOH y se secó al vacío. El sólido fue disuelto en $CHCl_3$, se dejó en evaporación lenta para la obtención de cristales. El esquema general de la síntesis se muestra a continuación (Esquema 2.4).

4: Sólido color rojo-oscuro; Rendimiento 68.9%; UV-Vis (λ nm): 320, 395, 480. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.36 (d, 2H), 6.72 (d, 2H), 7.41 (s, 2H), 7.49 (m, 3H), 7.58 (d, 2H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 116.9, 127.5, 128.7, 130.4, 131.3, 137.1, 137.5, 147.8, 151.7.



Esquema 2.4. Síntesis general de los compuestos de Pd(II).

Síntesis de Bis[5-(4-BromoFenil)dipirrinato]de paladio(II) (5)

En un matraz de bola se colocan 26 mg (2 mmol) disueltos en 5 ml de $CHCl_3$, 11.4 mg (1mmol) $PdCl_2$ disueltos en 5 ml de MeOH y 0.5 ml de Et_3N, la mezcla se deja a reflujo por 8 horas hasta la formación de un sólido rojo-oscuro. El sólido se filtró, se lavó con MeOH y se secó al vacío.

5: Sólido color rojo-oscuro; Rendimiento 70.3%; UV-Vis (λ nm):330, 390, 485; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.38 (s, 2H), 6.70 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.63 (s, 2H).

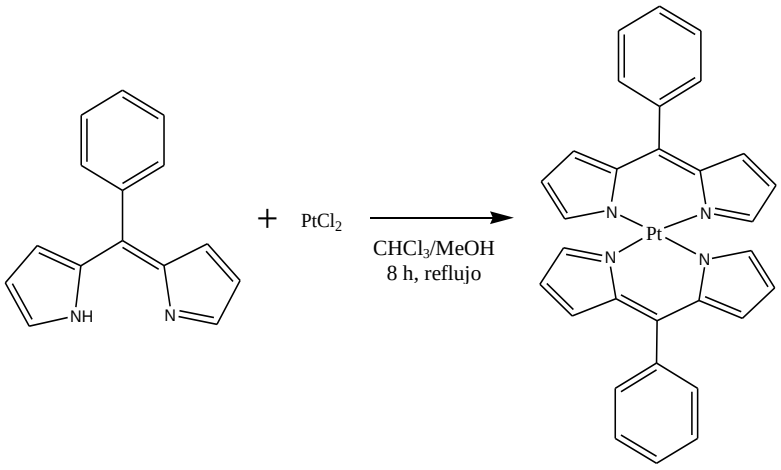
2.2.5 Síntesis del complejo de Platino

Síntesis de Bis[5-Fenildipirrinato]de platino(II) (6)

En un matraz de bola se colocan 28.5 mg (2 mmol) de Ph-dipirrin disueltos en 5 ml de $CHCl_3$ y 17.3 mg (1 mmol) de Cloruro de Platino(II) ($PtCl_2$) disueltos en 5 ml de MeOH. La mezcla se pone a reflujo por 4 horas. Después la mezcla se destila.

El sólido que se obtuvo se pasó a través de una columna cromatográfica corta (gel de sílice, 25 g, 2% de MeOH en $CHCl_3$) la primera fracción de color naranja se recolectó y se evaporó a sequedad. En el esquema 2.5 se muestra la síntesis de la reacción.

7: Sólido color naranja-oscuro; Rendimiento 35.6%; UV-Vis (λ nm): 320, 415, 490; ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 6.45 (s, 2H), 6.80 (s, 2H), 7.45-7.55 (s, 5H), 7.60 (s, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, δ): 116.93, 127.49, 128.68, 130.35, 130.72, 135.70, 137.32, 147.30, 150.38.



Esquema 2.5. Síntesis del compuesto de Pt(II).

Capítulo III Resultados y Discusión

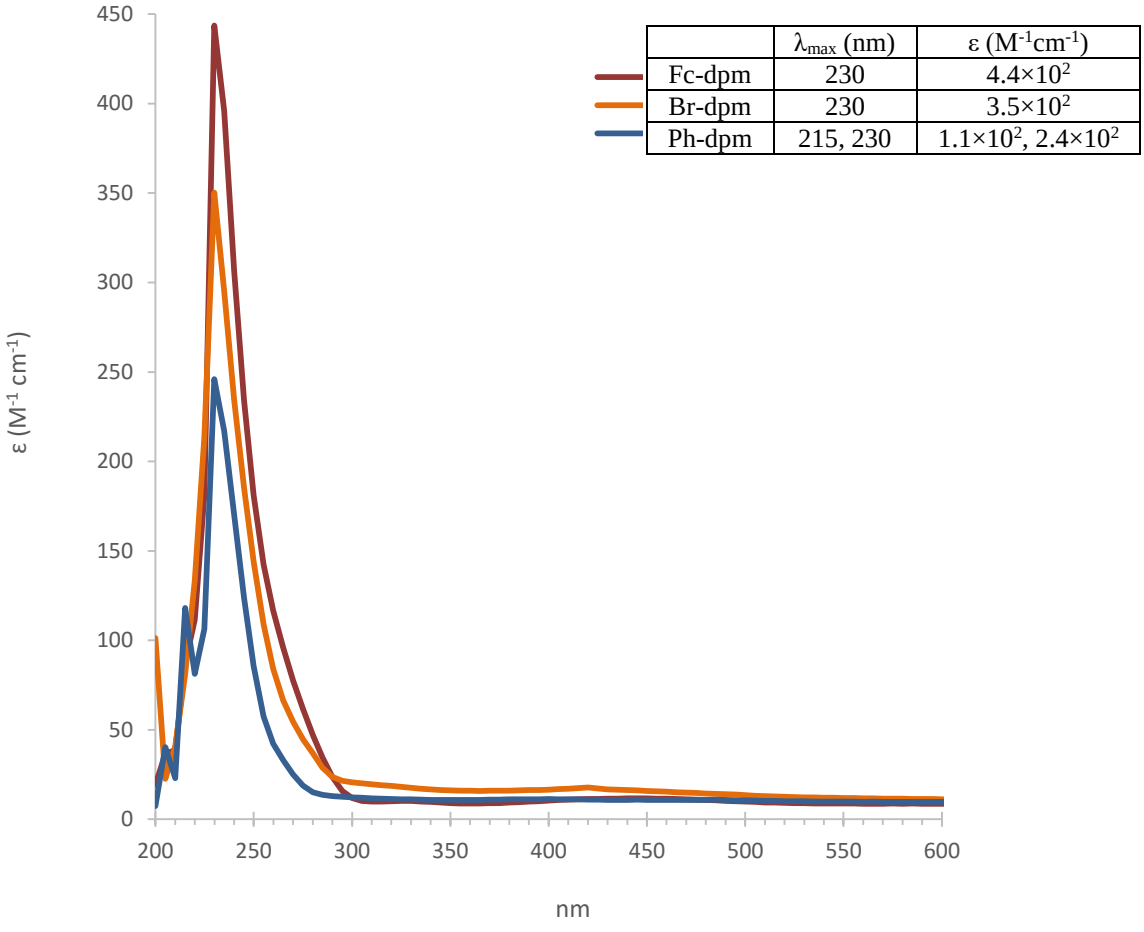
3.1 Síntesis y caracterización de dipirrometanos

La obtención de los dipirrometanos se llevó a través de una mejora de la síntesis propuesta por Lindsey [35], en esta nueva metodología se minimizaron los pasos ya que se eliminó la columna cromatográfica para la purificación y nada más involucra la reacción de pirrol y aldehído (25:1) catalizada por TFA y neutralizada con NaOH a temperatura ambiente por 1.30 h y así poder obtener buenos rendimientos.

Espectroscopia UV-Vis

Los resultados de la espectroscopia UV-Vis para el compuesto Ph-dpm muestra dos bandas una en 215 nm y otra en 230 nm asignadas a las transiciones n→σ* y π→π* características de los compuestos con pares de electrones libres y sistemas conjugados. Los compuestos Br-dpm y Fc-dpm presentan una sola banda a 230 nm la cual es asignada a las transiciones π→π* [32].

El espectro comparativo de los dipirrometanos se muestra en la figura 3.1.



	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
Fc-dpm	230	4.4×10^2
Br-dpm	230	3.5×10^2
Ph-dpm	215, 230	1.1×10^2, 2.4×10^2

Figura 3.1. Espectro de UV-Vis de los compuestos Ph-dpm, Br-dpm y Fc-dpm en CH_2Cl_2.

Espectroscopia de RMN

El espectro de RMN de ^{1}H del compuesto Ph-dpm se muestra en la figura 3.2a, se pueden observar las señales correspondientes a los protones del anillo pirrolico H^1 en 6.68, H^2 en 6.15, y H^3 en 5.91 ppm, también se observa a frecuencias bajas 5.46 ppm la señal del protón correspondiente a la posición meso. En 7.24-7.33 ppm se observan las señales que corresponden a los protones del anillo aromático y en 7.91 ppm se observa la señal del protón unido al nitrógeno del anillo pirrolico. En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (figura 3.2b) se pueden observar 9 señales de los carbonos que corresponden a la mitad de la molécula debido a que esta es simétrica. En la tabla 3.1 se muestran los desplazamientos químicos de los protones correspondientes a cada dipirrometano.

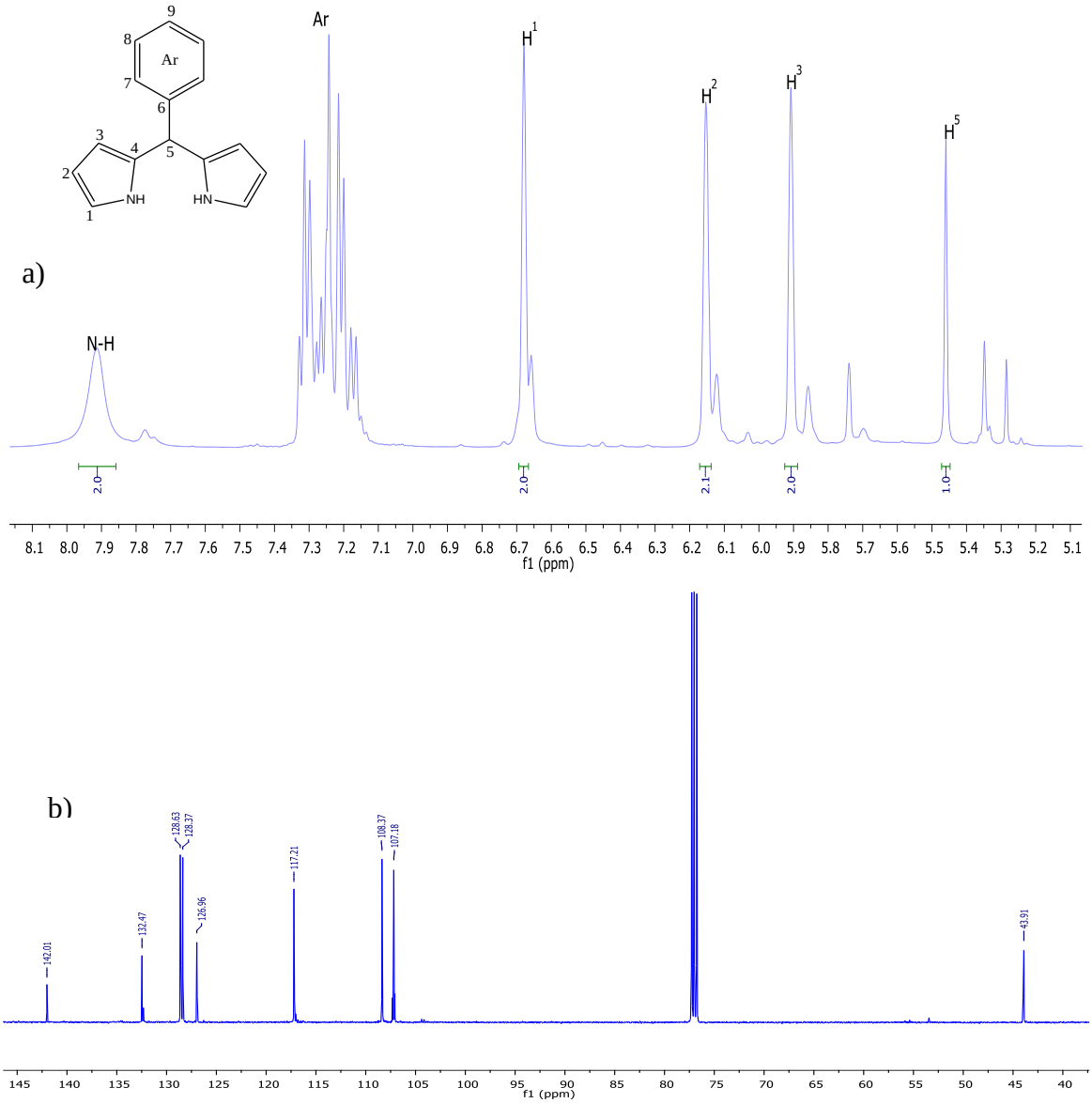


Figura 3.2 (a). Espectro de RMN ^{1}H; (b) Espectro de RMN ^{13}C del compuesto Ph-dpm en $CDCl_3$.

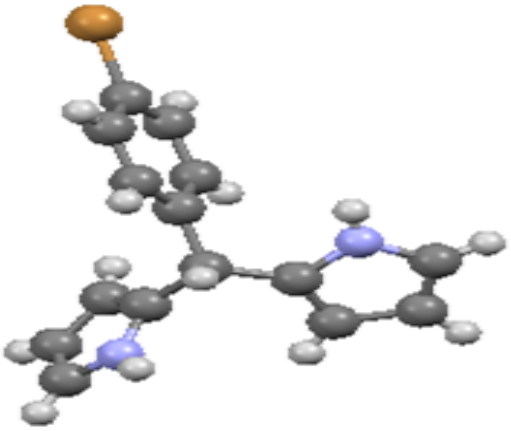
Tabla 3.1. Desplazamientos químicos de los dipirrometanos sintetizados

Compuesto	δ (ppm) H^5	δ (ppm) H^3	δ (ppm) H^2	δ (ppm) H^1	δ (ppm) H-Ar	δ (ppm) H-Fc	δ (ppm) H-N
Ph-dpm	5.46(m)	5.91(m)	6.15(m)	6.68(m)	7.2-7.3(m)		7.91(s)
Br-dpm	5.42(m)	5.88(m)	6.51(m)	6.70(m)	7.1, 7.4(m)		7.92(s)
Fc-dpm	5.16(m)	5.99(m)	6.13(m)	6.60(m)		4.0-4.1(m)	7.79(s)

Difracción de Rayos-X

Se obtuvieron cristales de color café-oscuro del compuesto Ph-dpm por evaporación lenta con $CHCl_3$, se seleccionó un cristal adecuado al cual se le hizo el estudio por difracción de Rayos-X de monocristal. La estructura del compuesto Br-dpm tiene un grupo espacial P 2_1/n. Los datos y la estructura cristalina se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Estructura cristalina y datos de Rayos-X del compuesto Br-dpm



Formula	**$C_{15}H_{13}BrN_2$**
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2_1/n
a (Å)	5.8155 (4)
b (Å)	19.7841 (13)
c (Å)	11.6927 (8)
α (°)	90
β (°)	97.00
γ (°)	90
Volumen de celda	1335.27
Z	4
R (%)	4.4

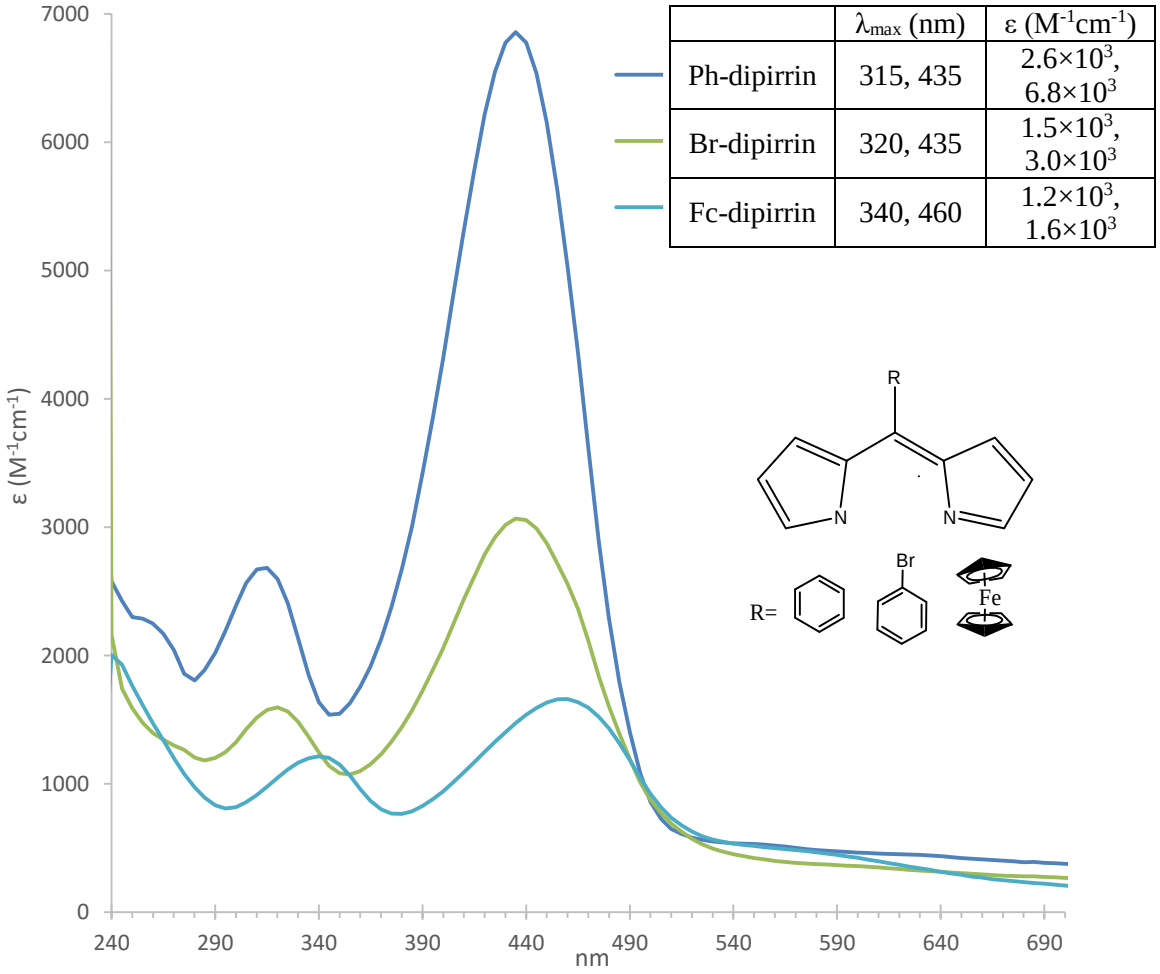
3.2 Síntesis y Caracterización de Dipirrometenos

Una vez obtenidos y caracterizados los dipirrometanos se prosiguió con la oxidación de dichos compuestos para la obtención de los dipirrometenos. Estas síntesis se llevaron a cabo siguiendo la metodología propuesta por Brückner para el caso de Ph-dipirrino [24] [37], en la que involucra un equivalente de DDQ y un equivalente del dipirrometano seguido de la adición de una base para la formación del producto oxidado el cual presenta un color amarillo brillante. Una vez obtenido el producto se pasa a través de una columna (silica, MeOH/$CHCl_3$, 1%) para su purificación.

Espectroscopia UV-Vis

El espectro de UV-Vis de los dipirrometenos se muestra en la figura 3.3. Debido que aumenta la conjugación en el ligante, el sistema absorbe a longitudes de onda mayores, o sea hacia el visible; es por eso que en la figura 3.3, se pueden observar dos bandas de absorción para cada uno de los

dipirrometenos: una en la zona de 315 nm (Ph-dipirrin), 320 nm (Br-dipirrin), 340 nm (Fc-dipirrin) y la segunda en 435 nm (Ph-dipirrin y Br-dipirrin), 460 nm (Fc-dipirrin), correspondientes a las transiciones π→π*. Bruckner, asigna estas bandas a las transiciones π→π* y la justifica a la marcada planaridad de los sistemas aromáticos completamente conjugados [24].



	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
Ph-dipirrin	315, 435	2.6×10^3, 6.8×10^3
Br-dipirrin	320, 435	1.5×10^3, 3.0×10^3
Fc-dipirrin	340, 460	1.2×10^3, 1.6×10^3

Figura 3.3. Espectro UV-Vis de los dipirrometenos en $CHCl_3$.

Espectroscopia Infrarrojo

En la figura 3.4a se muestra el espectro IR del compuesto Ph-dpm, se pueden observar bandas características de tensión del enlace N-H en 3372 y 3345 cm^{-1} del anillo pirrólico, en 3000 cm^{-1} la zona de C-H sp^2 que corresponde a las vibraciones de los compuestos aromáticos, en 1028 cm^{-1} se observa una banda correspondiente a la vibración del enlace C-N [33]. En la figura 3.4b se muestra el espectro IR del compuesto Ph-dipirrino; se puede observar la desaparición de la banda N-H en la región de 3372-3345 cm^{-1}, ya que se elimina el protón del anillo pirrólico, debido a que en la síntesis se agrega una base la cual extrae el segundo protón del anillo pirrólico. En la región de huellas dactilares se siguen observando las mismas bandas que se observan para el dipirrometano; es decir la

banda C=C correspondiente a las vibraciones de los enlaces del sistema aromático y la banda correspondiente a la vibración del enlace C-N.

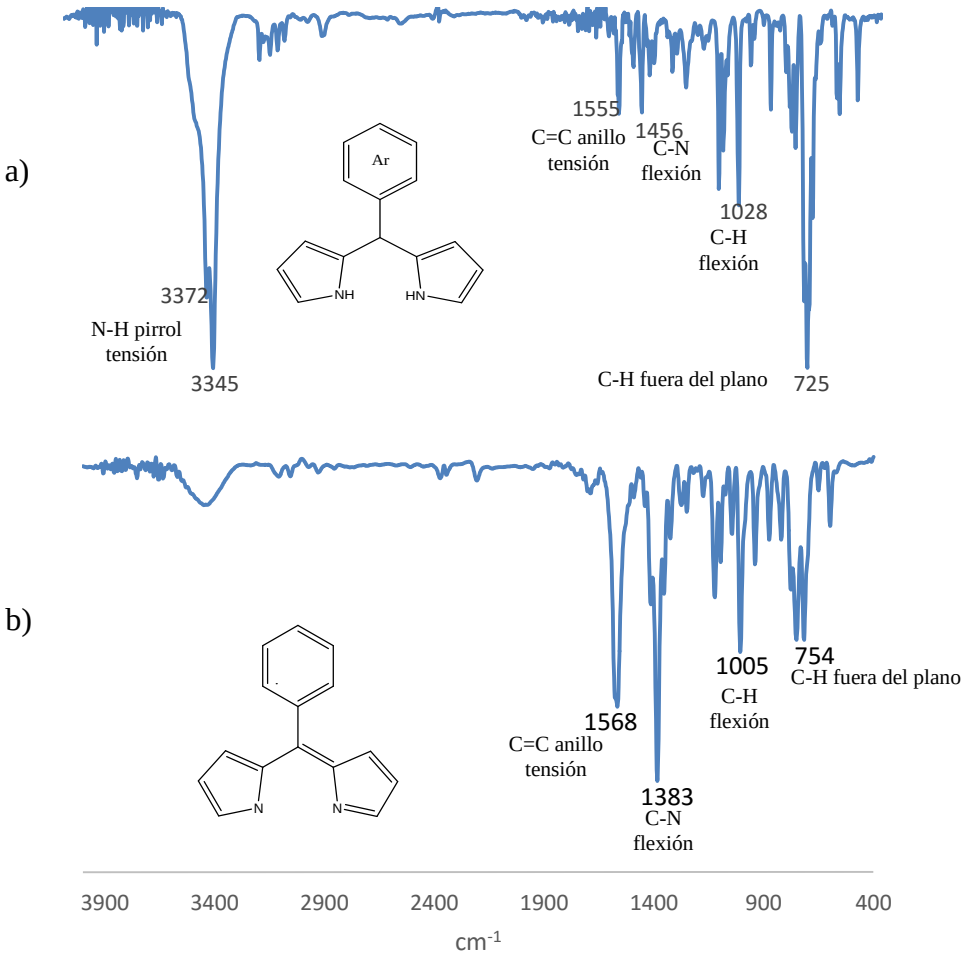


Figura 3.4 (a). Espectro de IR del compuesto Ph-dpm en KBr. (b). Espectro de IR del compuesto Ph-dipirrino en KBr.

Espectroscopia de RMN

Las señales de ^{1}H del compuesto Ph-dipirrin se muestran en la figura 3.5a. Los desplazamientos químicos de RMN ^{1}H de Ph-dipirrin a 6.38 (H^{2}), 6.59 (H^{3}) y 7.63 (H^{1}) se asignan a los protones del anillo pirrólico, el desplazamiento del α-H^{1} del anillo pirrólico a frecuencias altas es debido a la presencia del átomo de nitrógeno vecino lo que provoca una desprotección al α-H^{1}. En el espectro de RMN ^{13}C (figura 3.5b) se pueden observar nueve señales que corresponden a la mitad de la molécula ya que presenta un plano de simetría; además las integraciones ayudan a confirmar la simetría de la molécula debido a que cada señal de los protones del anillo pirrólico integra para dos y la señal del anillo aromático integra para 3 protones. En la tabla 3.3 se muestran los desplazamientos químicos de protón de cada uno de los dipirrometenos.

Tabla 3.3. Desplazamientos químicos de los dipirrometenos

Compuesto	δ (ppm) H^3	δ (ppm) H^2	δ (ppm) H^1	δ (ppm) H-Ar	δ (ppm) H-Fc
Ph-dipirrin	6.59(d)	6.38(d)	7.63(m)	7.41-7.49(m)	
Br-dipirrin	6.55(d)	6.40(d)	7.65(m)	7.57, 7.35(dd)	
Fc-dipirrin	6.44(d9	7.58(d)	7.58(m)		4.18(s), 4.54(s), 4.83(s)

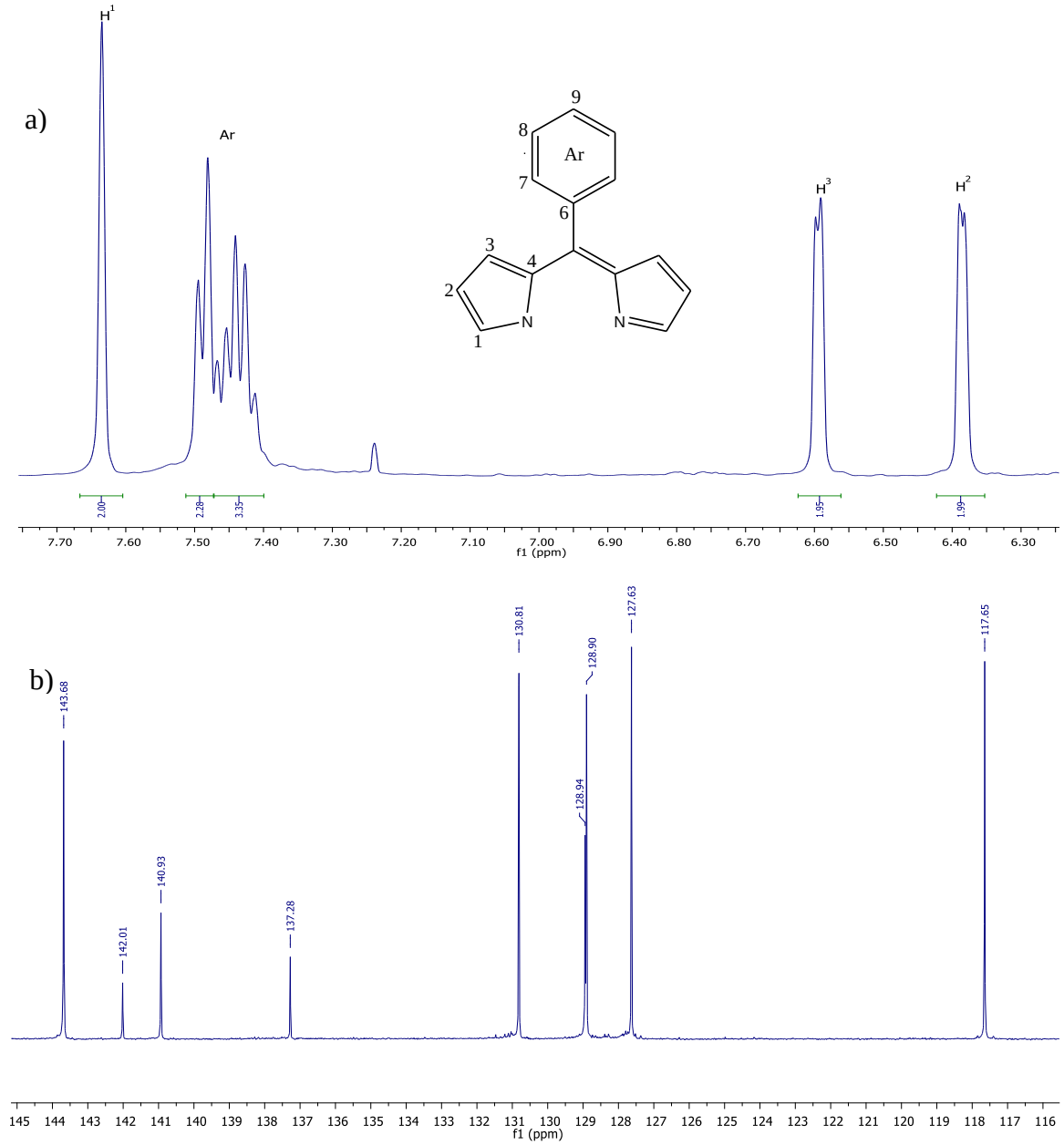


Figura 3.5. Espectro de RMN (a) ^{1}H, (b) ^{13}C del compuesto Ph-dipirrin en $CDCl_3$.

3.3 Síntesis y Caracterización de los Complejos de Níquel(II)

Una solución del dipirrino en $CHCl_3$ se mezcló con una solución de la sal del Ni^{2+} en MeOH y dio paso a la formación del complejo del níquel con formula $M(ligante)_2$. El complejo es estable y no requiere condiciones especiales de reacción. La metodología que se siguió fue la propuesta por

Bruckner en la que sintetiza el compuesto **1** [24,36]. Nosotros seguimos la misma metodología para el caso de los otros dos compuestos de níquel (**2**, **3**).

Espectroscopia UV-Vis

El espectro de UV-Vis de los complejos de Ni(II) (**1**-**3**) en $CHCl_3$ (figura 3.6) muestra bandas moderadamente intensas en 320, 330, 355, 480 y 490 nm. Las bandas intensas a menor energía (490, 480 nm) son atribuidas a las transiciones π→π* debido a la alta conjugación del dipirrino. Sin embargo otros autores han asignado [24] estas bandas exclusivamente a las transiciones π→π* y las bandas en la región de 320-330 nm a las transiciones por transferencia de carga. La forma de las bandas del complejo es la misma en comparación a la de los ligantes libres sin embargo se desplazan hacia energías menores, esto es función del átomo metálico. En el complejo **3** la banda ancha aproximadamente entre 400-550 nm exhibe un desplazamiento hacia el rojo, este desplazamiento puede ser atribuido a la presencia del ferroceno. También están presentes las transiciones d-d del metal, sin embargo estas transiciones no pueden ser observadas tan fácilmente debido a que están traslapadas por las transiciones π→π*del ligante.

Compuesto	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
1	330, 480	1.3×10^4, 2.0×10^4
2	320, 480	7.8×10^3, 1.1×10^4
3	355, 490	9.3×10^3, 1.3×10^4

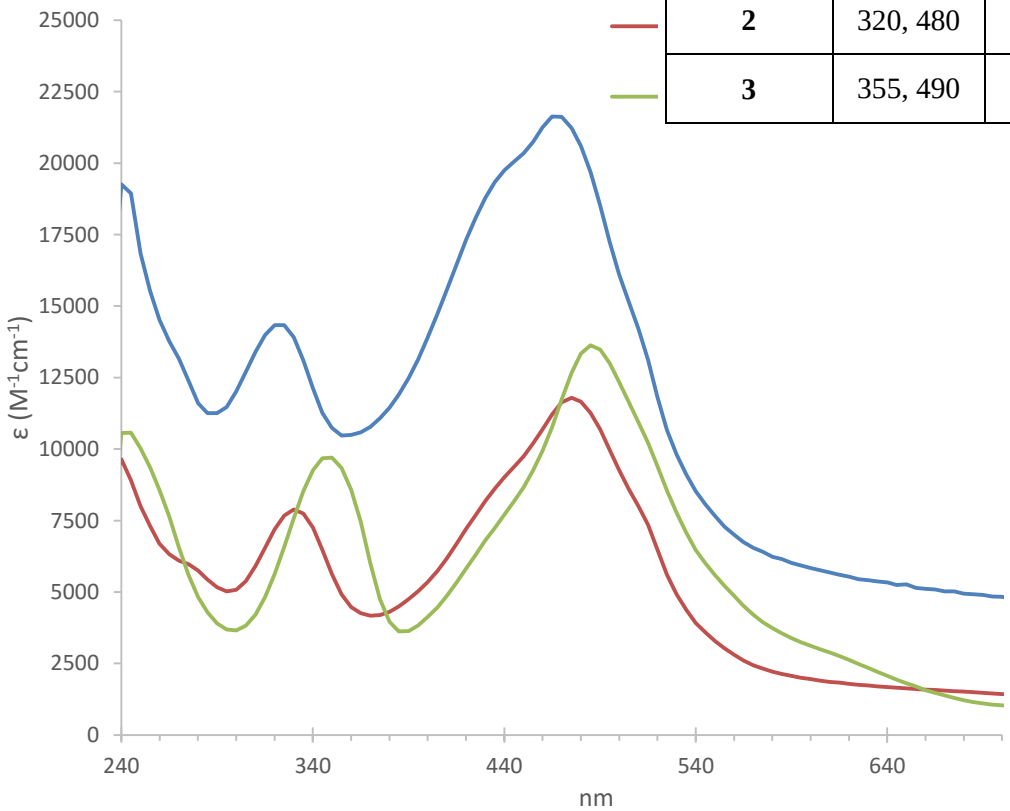


Figura 3.6. Espectro de UV-Vis de los complejos de Ni (**1**-**3**) en $CHCl_3$.

Espectroscopia Infrarrojo

En la figura 3.7 se muestra el espectro de IR del ligante Ph-dipirrin y del complejo **1**, al comparar los espectros se puede observar que presentan similitud en las bandas, por ejemplo en la región de huellas dactilares se siguen observando las bandas del ligante es decir; la banda C=C en 1545 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los enlaces del sistema aromático, la banda a 1383 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C-N. Con base en estos resultados se puede concluir que los espectros de IR no proporcionan información relevante para la caracterización de los complejos, ya que las bandas de M-N se esperan en la región del infrarrojo lejano.

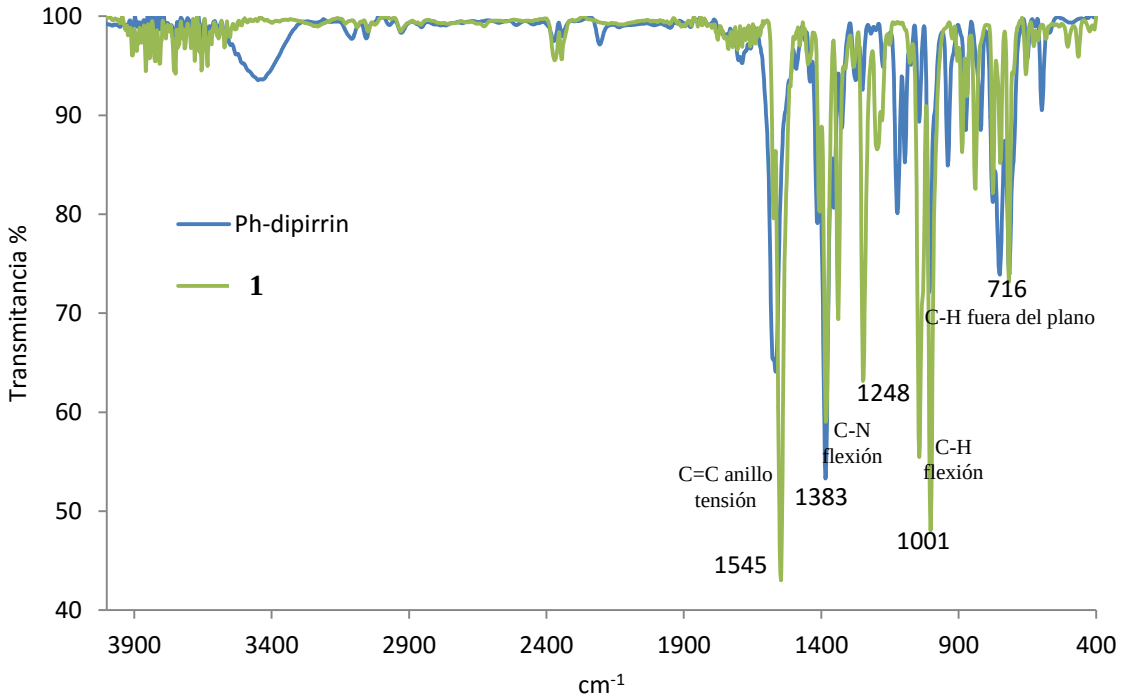


Figura 3.7. Espectro comparativo de IR en KBr de los compuestos Ph-dipirrin y **1**.

Espectroscopia de RMN

El espectro de RMN de ^{1}H de los compuestos **1**, **2** y **3** se muestra en la figura 3.8. Basándose en la simetría estructural, se ha podido determinar el conjunto de señales para los protones aromáticos del complejo **1**. Para el caso del compuesto **2** las señales correspondientes a los protones del fenilo se desplazan a frecuencias mayores debido a que está presente el Bromo y eso provoca una desprotección de los protones del fenilo ya que es un grupo electro atractor. En el caso del compuesto **3** las señales de los protones del sustituyente ferroceno se encuentran en 4.25 Cp, 4.56 H^{b} y 4.85 H^{a} ppm, por lo que se puede decir que las propiedades electro donadoras de los meso-sustituyentes tienen un gran efecto en los desplazamientos de las señales de los protones aromáticos. En la tabla 3.4 se muestran los desplazamientos químicos de RMN ^{1}H de los compuestos de Níquel.

Interesantemente el pico que es asignado para el protón α-pirrol (H^1) se encuentra desplazado hacia campos bajos tanto para el compuesto **1** (9.46 ppm) como para el compuesto **2** (9.55 ppm). Estos desplazamientos sugieren la presencia de compuestos paramagnéticos [38]. Sin embargo es de sorprender porque con base a la preferencia estructural los compuestos de níquel prefieren la geometría plana cuadrada [37]. En la figura 3.9 se muestra una gráfica de energía de preferencia estructural entre plana cuadrada y tetraédrica [$E(D_{4h})$-$E(T_d)$], y nos indica que un valor negativo de la diferencia de energía $\Delta E=[E(D_{4h})-E(T_d)]$ de las dos estructuras significa que la estructura D_{4h} minimiza mejor los electrones *d* y queda favorecida. En la figura 3.9 también se muestran los diagramas de energía para la geometría tetraédrica y plano cuadrada.

Tabla 3.4. Desplazamientos químicos de H^1 de los complejos de Níquel.

Compuesto	δ (ppm) H^3	δ (ppm) H^2	δ (ppm) H^1	δ (ppm) H-Ar	δ (ppm) H-Fc
1	7.52	6.77	9.46	7.41-7.47	
2	7.28	6.75	9.55	7.54, 7.59	
3	7.52	6.55	7.75		4.25, 4.56, 4.85

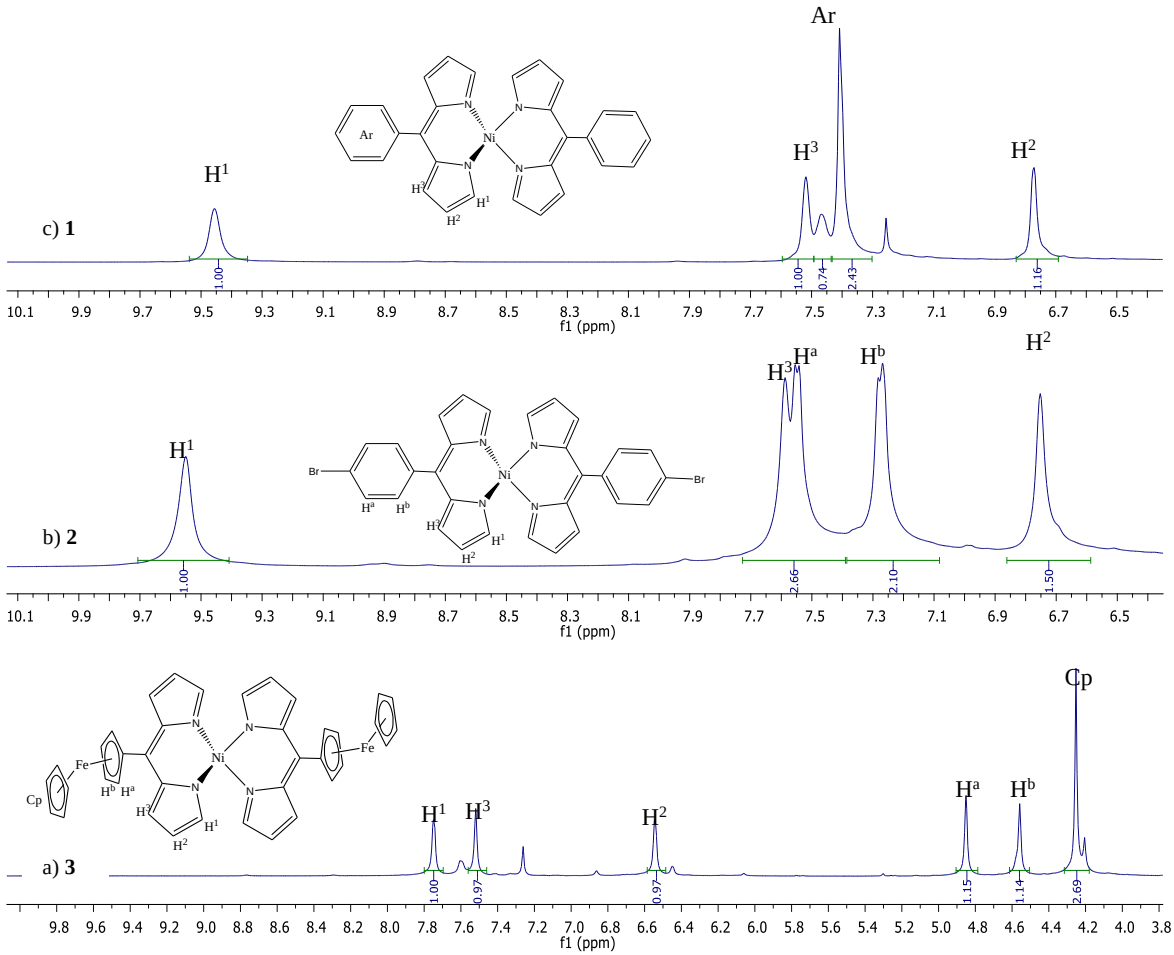


Figura 3.8. Espectro de RMN de ^1H de los compuestos de **3**(a), **2**(b) y **1**(c) en $CDCl_3$ a 25 °C.

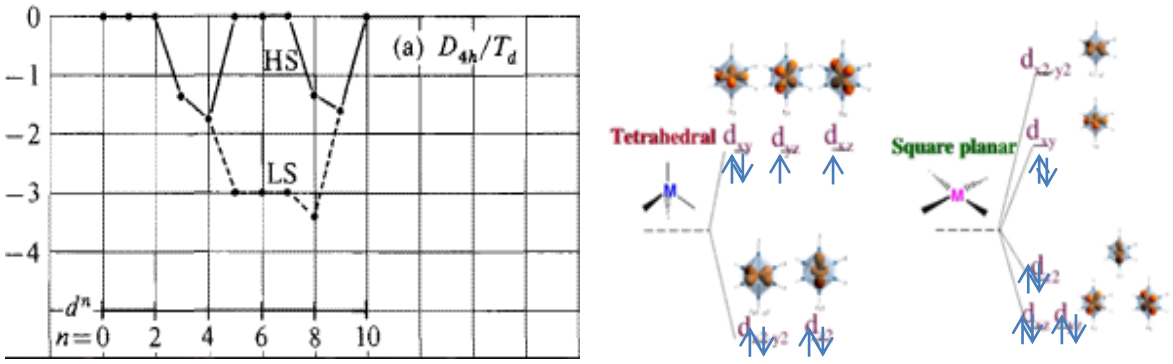


Figura 3.9. Grafica de Energías de preferencia estructural E(D_{4h})-E(T_d) [34] y diagrama de energía para las geometrías tetraédrica y plano cuadrada..

Se ha reportado que, en solución existen los dos isómeros de los complejos de níquel uno con geometría tetraédrica y el otro con geometría plano cuadrada conjuntamente [37]. Se obtuvo información sobre el cambio estructural, debido al efecto dinámico, que presentan los compuestos **1** y **2** a partir de los espectros de RMN de ^{1}H en solución a temperatura variable.

Los espectros correspondientes al compuesto **1** a temperatura variable se presentan en la figura 3.10. A 25 °C se observan las señales correspondientes a los protones del anillo pirrólico a 9.46 ppm (H^1), 7.52 ppm (H^3) y a 6.77 ppm (H^2) y en 7.41-7.47 ppm se observan dos señales una con mayor intensidad que la otra, las cuales corresponden a los protones del anillo aromático, sin embargo las señales de los protones no están bien definidas y la señal del protón-α H^1 esta desplazado a frecuencias mayores. Al disminuir la temperatura de 5 en 5 °C se van observando cambios en el espectro del compuesto **1**, ya que la señal correspondiente al protón-α (H^1) del anillo pirrólico se va desplazando a frecuencias menores. A 5 ºC, las señales de los protones correspondientes al compuesto **1** se encuentran más definidas por lo que es fácil la asignación para cada protón del compuesto **1**.

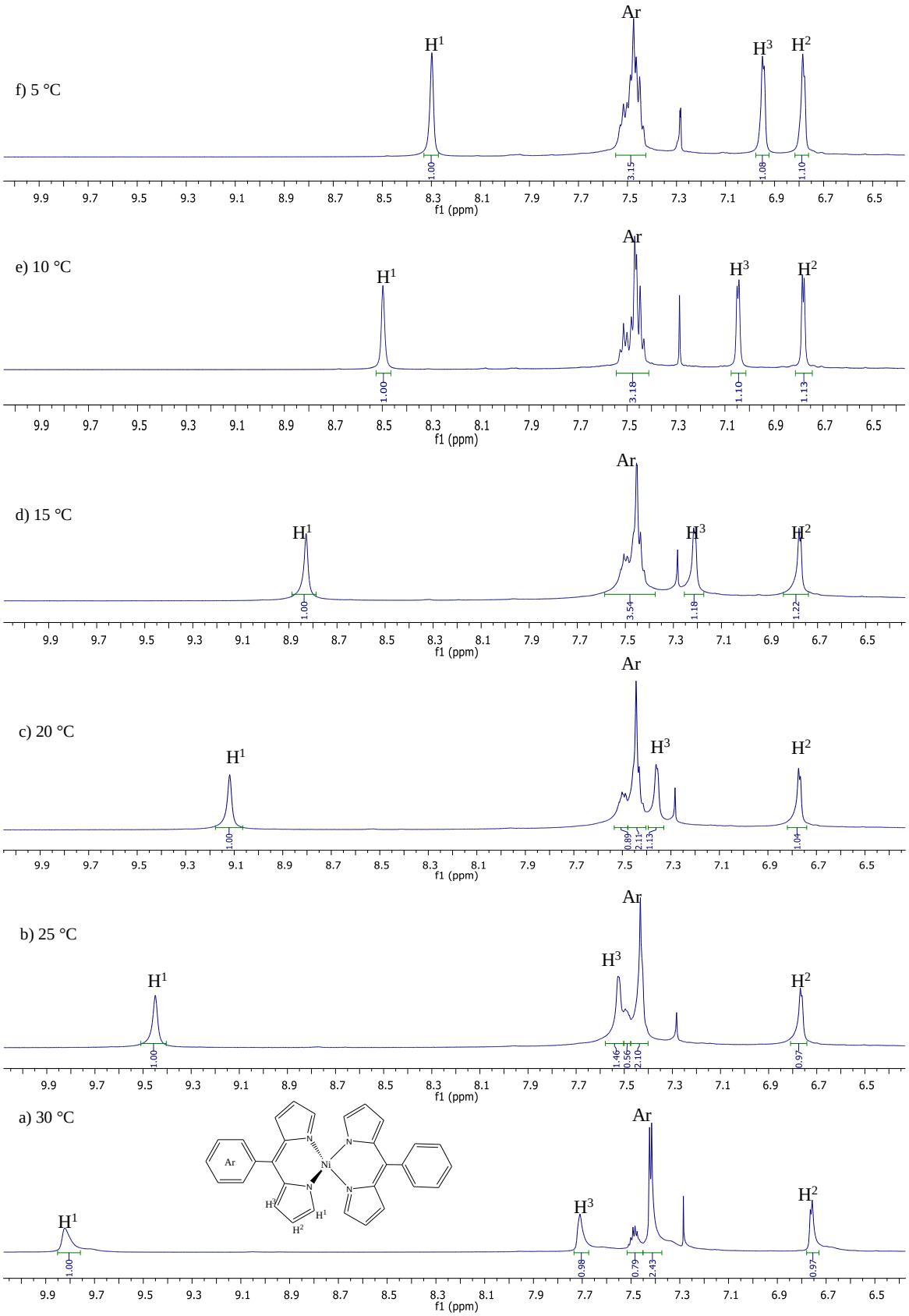


Figura 3.10. Espectro de RMN ^{1}H del compuesto **1** en $CDCl_3$ en función de la temperatura.

Se propone que los desplazamientos de frecuencias altas a frecuencias bajas de las señales correspondientes al protón-α (H^1) se deben a una desprotección de dicho protón. A temperatura ambiente (25°) los hidrógenos α se encuentran cercanos al nitrógeno del dipirrino B, lo que provoca un desplazamiento de la señal del hidrógeno α (comparado con los espectros de RMN ^{1}H de 4 y 6), al ir disminuyendo la temperatura, proponemos que la molécula presenta un proceso dinámico (como alguno compuestos de Ni [40]) que provoca que el protón-α (H^1) del anillo pirrólico se aleje del nitrógeno del dipirrino B (figura 3.11) presentando un desplazamientos de 1.55 ppm hacia frecuencias menores, por lo tanto la molécula va adquiriendo una rigidez y el espectro a una temperatura de 5 °C se parece más a un compuesto con geometría plano cuadrada como en el caso de los espectros de los compuestos **4** y **6**.

Sin embargo, el hecho de que exista un proceso dinámico, significa que los protones son próximos uno al otro en energía [40] y el volumen o exigencias estéricas de los ligantes y sus repulsiones mutuas pueden influir fuertemente sobre la geometría del complejo. Cuando aumenta el tamaño o exigencias estéricas de los ligantes, aumenta la distorsión de la geometría plano cuadrado [37].

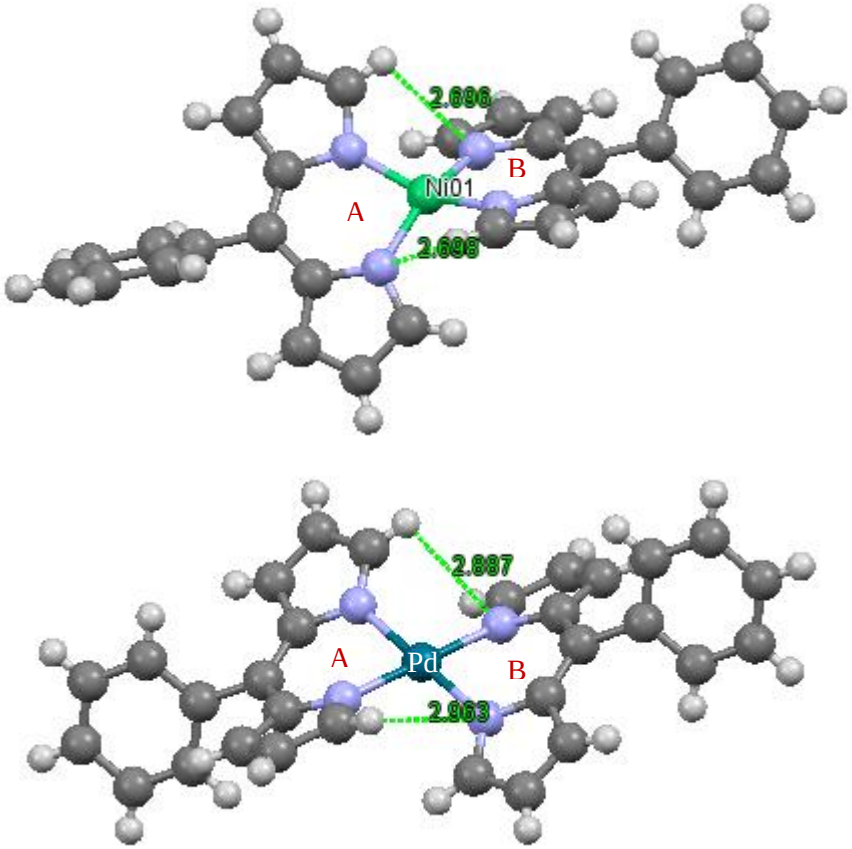
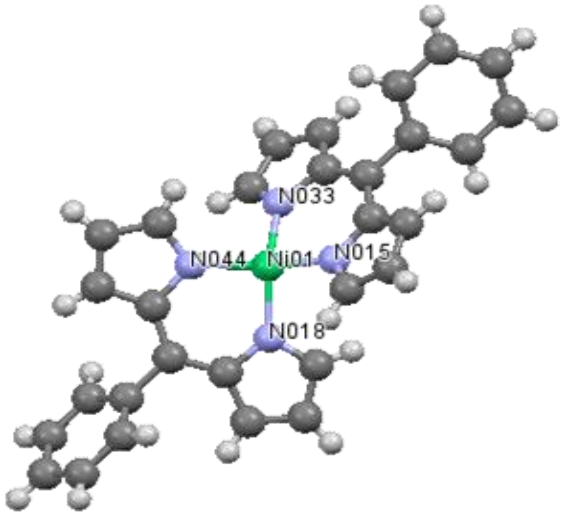


Figura 3.11. Posible interacción del hidrógeno α con el átomo de nitrógeno del ligante dipirrino sobre las estructura de difracción de rayos-X de los compuestos **1** y **4**

En el caso del compuesto **1** se obtuvieron cristales, por lo tanto se realizó el estudio de difracción de rayos-X de monocristal. Los datos cristalográficos y la estructura del compuesto se muestran en la tabla 3.5. Se observa que la geometría que adopta el complejo **1** en estado sólido es plano cuadrada-distorsionada. Los ángulos de enlace se muestran en la tabla 3.6.

Tabla 3.5. Datos cristalográficos y estructura del complejo **1** a 150 K.



Compuesto	Bis[5-Fenildipirrinato]Ni(ll)
Formula empírica	$C_{30}H_{22}N_4Ni$
a/Å	16.9209(13)
b/Å	15.7113(7)
c/Å	19.5273(12)
α/°	90
β/°	115.643(8)
γ/°	90
Grupo espacial	$P2_1/c$
Sistema cristalino	Monoclínico
Z	8
Factor R (%)	5.01

Tabla 3.6. Ángulos de enlace del complejo **1**.

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo
N15	Ni1	N18	94.01
N15	Ni1	N33	92.3
N15	Ni1	N44	153.0
N18	Ni1	N33	152.9
N18	Ni1	N44	92.0
N33	Ni1	N44	94.2

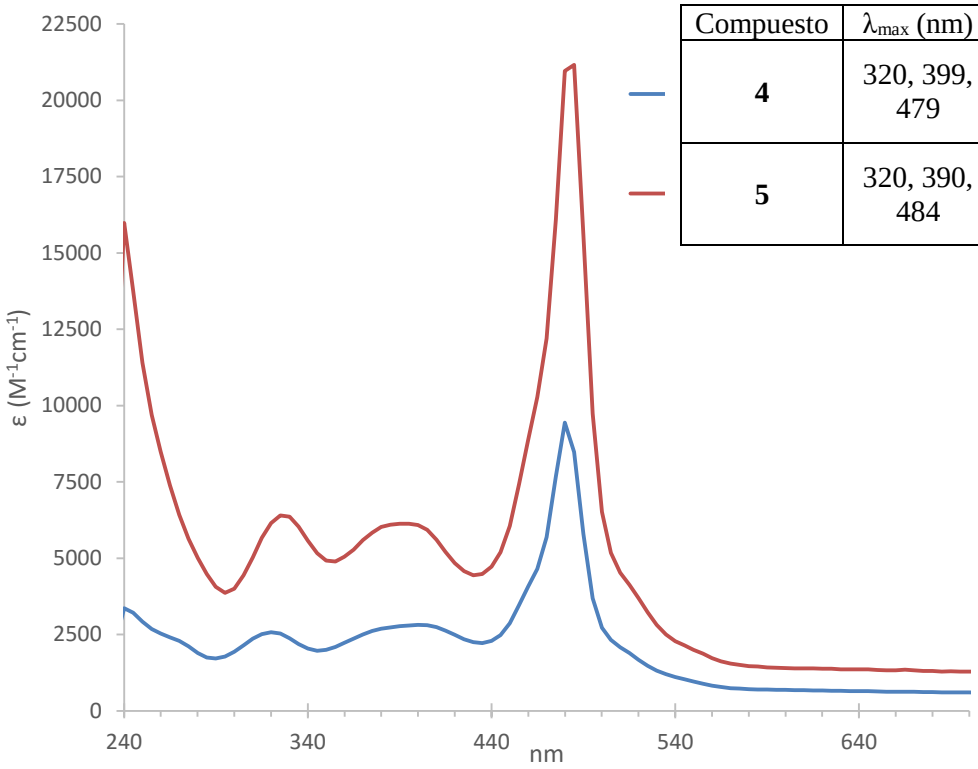
3.4 Síntesis y Caracterización de los Complejos de Paladio(II)

Los complejos de Paladio **4** y **5** se obtuvieron mediante la reacción de una solución de dipirrino en $CHCl_3$ y $PdCl_2$ en metanol a reflujo por 8 h., en una relación 2:1 mmol. La metodología utilizada fue la que propuso Bruckner en donde sintetiza el complejo **1** [24,34]. Estos complejos son estables y fueron caracterizados por UV-Vis, IR, RMN y el compuesto **4** por difracción de rayos-X de monocristal.

Espectroscopia UV-Vis

El espectro electrónico de los compuestos **4** y **5** en $CHCl_3$ se muestra en la figura 3.12. Se puede observar que los espectros de los compuestos **4** y **5** son muy similares entre sí; se observan bandas intensas en 479 nm (**4**) y 484 nm (**5**), las cuales son asignadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y a las transiciones d-d, sin embargo estas transiciones están traslapadas con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Las

bandas en la región de 399 nm (**4**) y 390 nm (**5**) son asignadas a las transiciones de transferencia de carga metal-ligante y las bandas a energías mayores en 320 nm (**4**) y 330 nm (**5**) asignadas a las transiciones π→π* [23].



Compuesto	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
4	320, 399, 479	2.5×10^3, 2.8×10^3, 9.4×10^3
5	320, 390, 484	6.4×10^3, 6.1×10^3, 2.1×10^4

Figura 3.12. Espectro de UV-Vis de los complejos de Pd en $CHCl_3$.

El espectro de IR de los complejos de Pd es muy similar al de los ligantes y al del complejo de Ni es por eso que no es necesario utilizarlo para la caracterización debido a que no proporciona mucha información respecto a las señales y solo se observan las bandas del ligante.

Espectroscopia de RMN

Siguiendo con la caracterización de los complejos de Pd, la espectroscopia de RMN proporciona información importante. En la figura 3.13 se muestra el espectro de RMN de ^1H de los complejos **4** y **5**. Se puede observar, que se obtienen compuestos con geometría plano cuadrada en solución, ya que los picos están muy bien definidos y se pueden asignar fácilmente [38], también se puede observar que los protones del ligante en el complejo dipirrinato exhiben un apreciable desplazamiento químico en comparación al ligante libre. Para el complejo **4** se observan los picos que corresponden a los protones del anillo fenilo en 7.49 y 7.57 ppm, las señales de los protones del anillo pirrolico aparecen en frecuencias bajas a 6.72 ppm (H^3) y 6.36 ppm (H^2). Sin embargo el protón-α (H^1) presenta un desplazamiento a frecuencias altas en 7.41 debido a la influencia del metal. En el caso del complejo **5** los picos que corresponden a los protones del bromofenilo aparecen en 7.47 y 762 ppm, las señales

de los protones del anillo pirrolico aparecen en 6.37, 6.69 y 7.40 ppm, en la tabla 3.7 se muestran los desplazamientos químicos de los dos complejos de Pd.

Tabla 3.7. Desplazamientos químicos de ^{1}H de los complejos de Paladio.

Compuesto	δ (ppm) H^3	δ (ppm) H^2	δ (ppm) H^1	δ (ppm) H-Ar
4	6.71(d)	6.36(d)	7.41(s)	7.49(m), 7.57(d)
5	6.37(d)	6.69(d)	7.40(s)	7.47(d), 762(d)

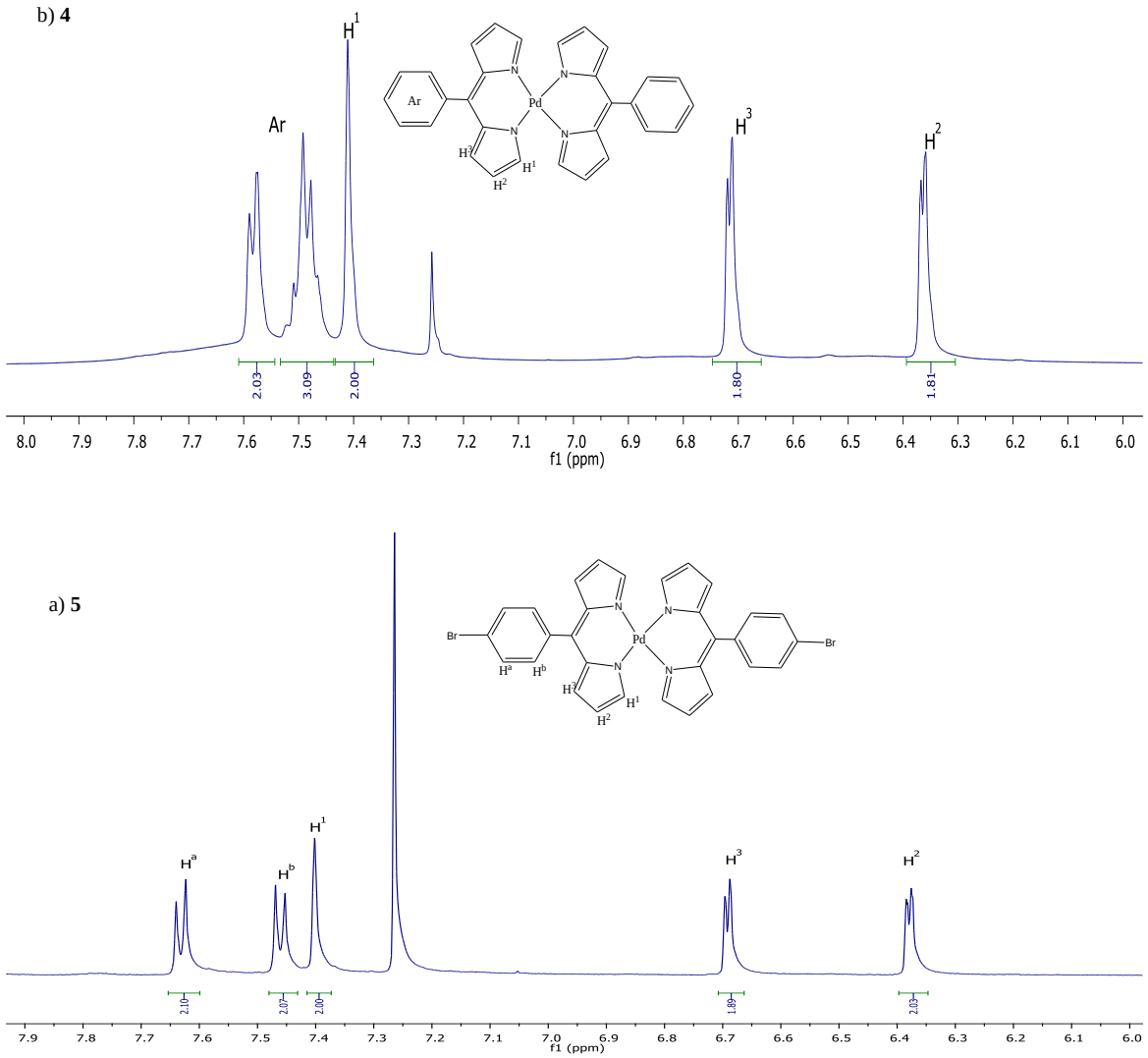
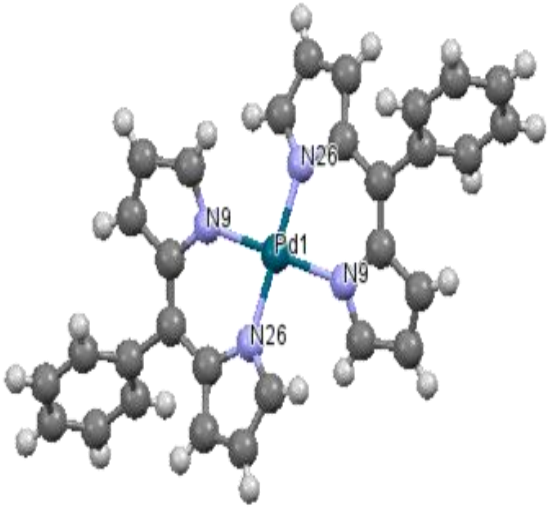


Figura 3.13. Espectro de RMN de ^{1}H de los compuestos de **4**(b) y **5**(a) en $CDCl_3$ a 25 °C.

Se pudo obtener cristales del compuesto **4** y se llevó acabo el estudio de difracción de rayos-X de monocristal. Los datos cristalográficos y la estructura del compuesto se muestran en la tabla 3.8. Se observa que la geometría que adopta el complejo en estado sólido es plano cuadrada distorsionada. Los ángulos de enlace se muestran en la tabla 3.9 y se puede observar que los ángulos son de 180°, esto confirma que se tiene la geometría antes mencionada.

Tabla 3.8. Datos cristalográficos y estructura del complejo **4**



Compuesto	Bis[5-Ph-dipirrinato]Pd(II)
Formula empírica	$C_{30}H_{22}N_4Pd$
a/Å	9.8213(7)
b/Å	10.7519(7)
c/Å	12.9176(9)
α/°	72.865(6)
β/°	70.581(7)
γ/°	71.138(6)
Grupo espacial	P-1
Sistema cristalino	Triclínico
Z	2
Factor R (%)	4.67

Tabla 3.9. Ángulos de enlace del complejo **4**

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo
N 9	Pd 1	N 26	85.9
N 9	Pd 1	N 9	180.0
N 9	Pd 1	N 26	94.1
N 26	Pd 1	N 9	94.1
N 26	Pd 1	N 26	180.0
N 9	Pd 1	N 26	85.9

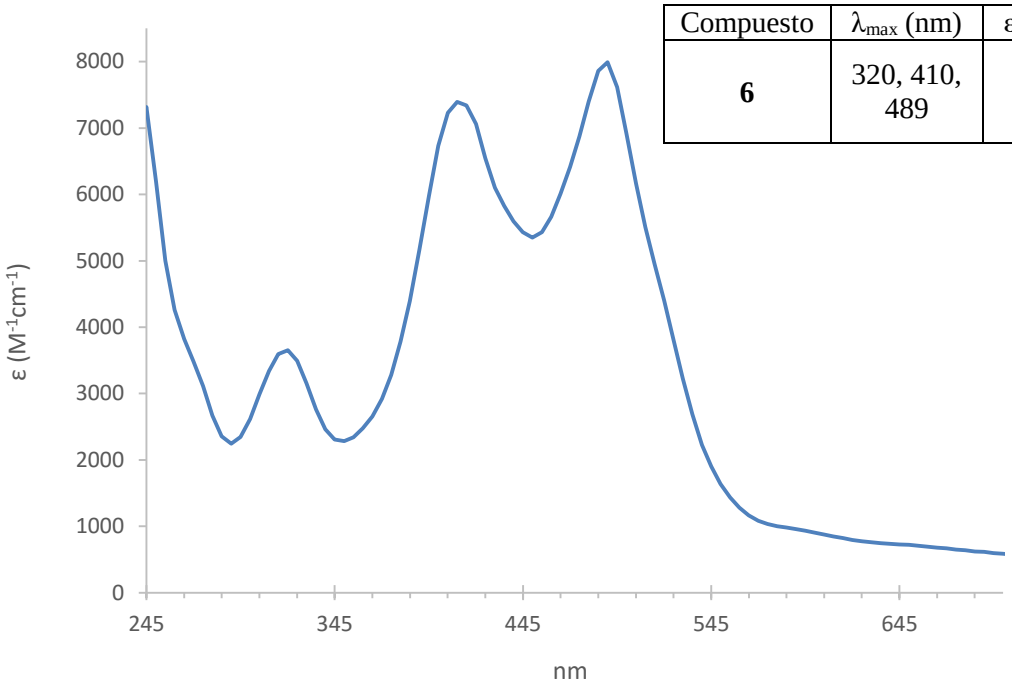
3.5 Síntesis y Caracterización del Complejo de Platino (II)

Observando los resultados de difracción de rayos-X y los espectros de RMN de los complejos de Ni y Pd se prosiguió con la síntesis del complejo de platino siguiendo la teoría de que los iones metálicos d^8 prefieren una geometría plano cuadrada [37], por lo que se esperaba que el complejo de Platino adoptara dicha geometría.

Una solución del dipirrino en $CHCl_3$ se mezcló con una solución de $PtCl_2$ en MeOH y dio paso a la formación del complejo del Platino con fórmula $M(ligante)_2$. El complejo es estable y no requiere condiciones especiales de reacción. La metodología utilizada fue la misma que se siguió para la obtención de los complejos de níquel y paladio.

Espectroscopia UV-Vis

El espectro de UV-Vis del complejo **7** se muestra en la figura 3.14 y se pueden observar dos bandas intensas, una en 490 nm y la otra en 415 nm las cuales corresponden a las transiciones de π→π*del complejo y a la transición de transferencia de carga metal-ligante. La banda a energías mayores (320 nm) es asignada también a las transiciones π→π* de los ligantes [39].



Compuesto	λ_{max} (nm)	ε ($M^{-1}cm^{-1}$)
6	320, 410, 489	3.6×10^3, 7.3×10^3, 7.9×10^3

Figura 3.14. Espectro de UV-Vis del complejo **6** en $CHCl_3$.

Espectroscopia de RMN

Los resultados de RMN del complejo **6** se muestran en la figura 3.15 y en la tabla 3.10. Se observa en la figura 3.14a que las señales de los protones siguen casi el mismo patrón que el compuesto **4**; los picos de los protones correspondiente al anillo fenilo se muestran en 7.45-7.55 ppm, la señal del protón-α del anillo pirrólico aparece a frecuencias mayores debido a la presencia del átomo metálico. El espectro de la figura 3.14b corresponde al espectro de ^{13}C en el cual se observa solamente 9 picos, esto debido a la simetría que presenta la molécula. Todos estos datos coinciden con la estructura de la molécula.

Tabla 3.10. Desplazamientos químicos de ^1H de los complejos de Platino.

Compuesto	δ (ppm) H^3	δ (ppm) H^2	δ (ppm) H^1	δ (ppm) H-Ar
6	6.80(m)	6.49(m)	7.60(m)	7.45-7.55(m)

Afortunadamente se lograron obtener cristales del complejo **7** por lo que se realizó el estudio de difracción de rayos-X de monocristal. Los datos cristalográficos y la figura del compuesto **7** se muestran en la tabla 3.11 y los ángulos de enlace se muestran en la tabla 3.12. Se observa que la geometría que adopta el complejo en estado sólido no es un plano cuadrado perfecto, si no con una pequeña distorsión ya que presenta ángulos N3-Pt-N5 de 86.5º y N5-Pt-N3 de 93.5º y no de 90 º como es de esperarse en un complejo plano cuadrado perfecto.

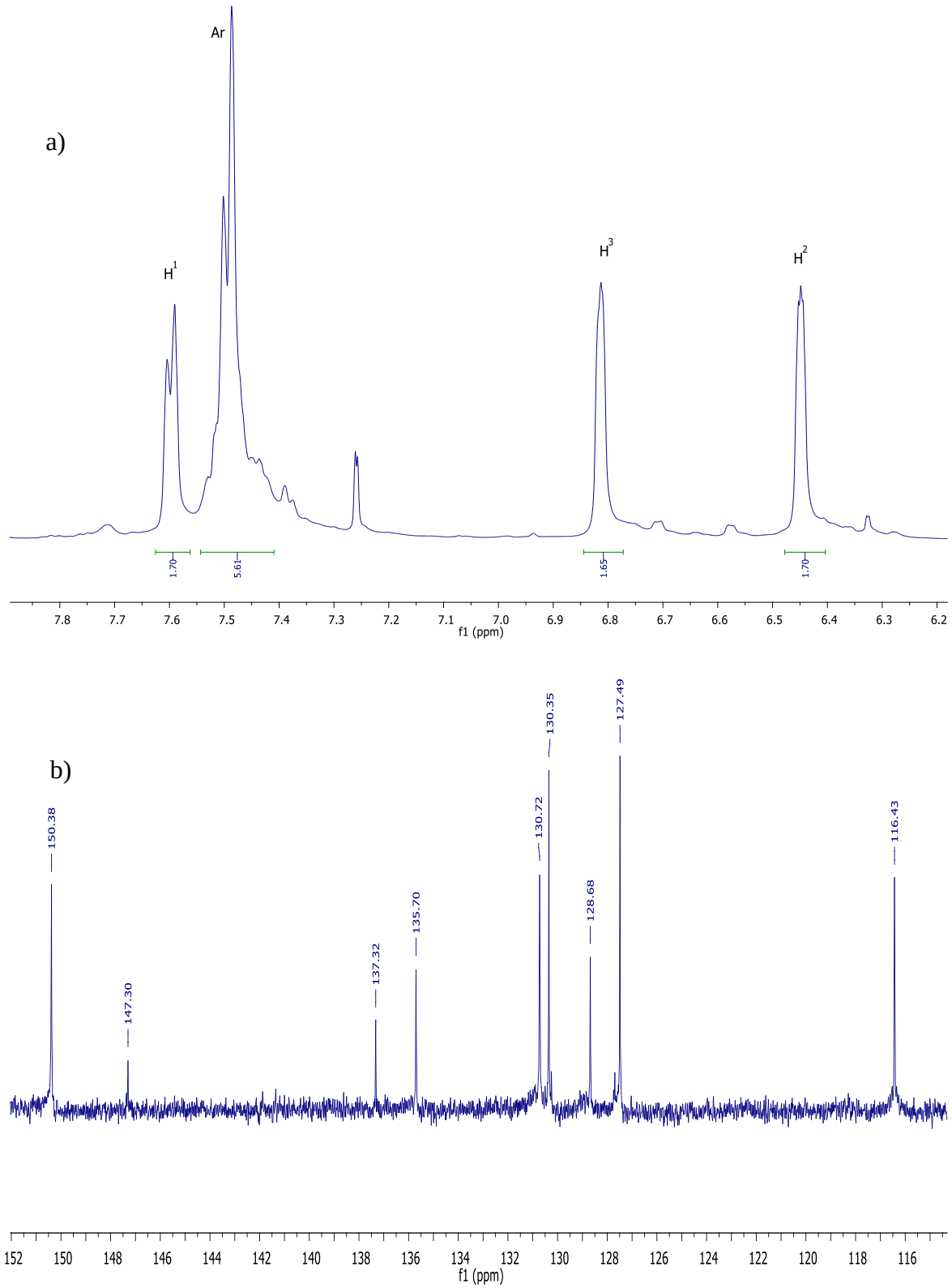
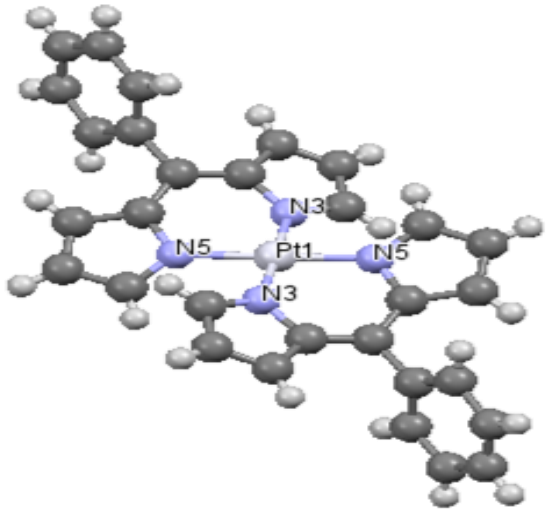


Figura 3.15 (a) Espectro de RMN ^{1}H, (b) ^{13}C del compuesto **6** en $CDCl_3$ a 25 °C.

Tabla 3.11. Datos cristalográficos y estructura del complejo **6**



Compuesto	Bis[5-Ph-dipirrinato]Pt(ll)
Formula empírica	$C_{30}H_{22}N_4Pt$
a/Å	10.0645(2)
b/Å	13.6160(4)
c/Å	17.5613(5)
α/°	68.29
β/°	87.75
γ/°	70.39
Grupo espacial	P-1
Sistema cristalino	Triclínico
Z	3
Factor R (%)	4.53

Tabla 3.12. Ángulos de enlace del complejo **7**

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ángulo
N 3	Pt 1	N 5	86.5
N 3	Pt 1	N 3	180.0
N 3	Pt 1	N 5	93.5
N 5	Pt 1	N 3	93.5
N 5	Pt 1	N 5	180.0
N 3	Pt 1	N 5	86.5

3.6 Prueba de adición de KCN al compuesto Bis[5-(4-Bromofenil)-dipirrinato] de níquel(II)

Por último se realizó un estudio cuantitativo para poder determinar si el ligante cianuro (CN) reaccionaba con el complejo tetracoordinado y así poder obtener complejos con número de coordinación mayor a cuatro. El estudio consta de la adición de una solución de KCN a una solución del compuesto **2** ambas en metanol. El espectro de UV-Vis donde se ve el cambio del espectro inicial del complejo **2** conforme se adiciona KCN se muestra en la figura 3.16. Se puede observar conforme se va adicionando la solución de CN^- que las bandas en la región de 470 y 480 nm disminuyen y se desplazan hacia 430 y 515 nm respectivamente, también se observa la presencia de una banda nueva en la región de 260 nm. Se forman tres puntos isosbésticos en 280, 440 y 510 nm lo que nos indica que si se adiciona el grupo CN^- al complejo de Ni.

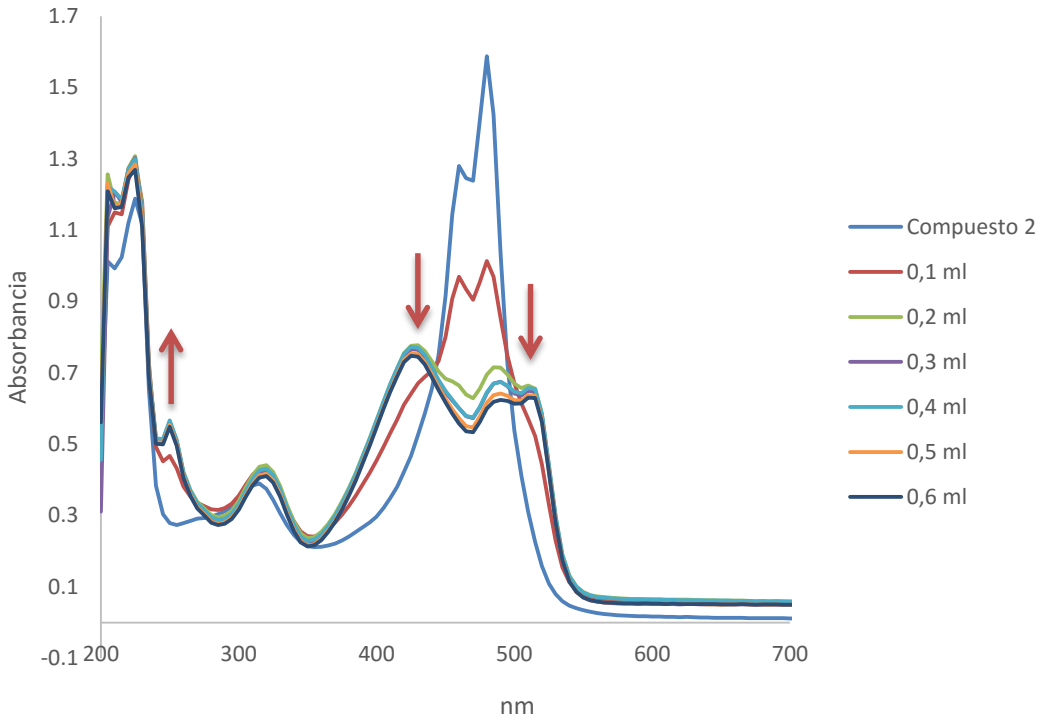


Figura 3.16. Espectro de UV-Vis de la adición del KCN al compuesto **2** en MeOH.

Capítulo IV Conclusiones

1. Los ligantes dipirrometanos se obtuvieron en rendimientos comparables con los ya descritos por Lindsey, sin embargo se sintetizaron en ausencia de atmosfera inerte y no fue necesario su purificación por columna.
2. La obtención de los dipirrometenos se llevó a cabo eficientemente en condiciones suaves de reacción.
3. Los complejos de Ni, Pd y Pt se llevaron a cabo bajo condiciones suaves mejorando la síntesis propuesta por Bruckner en donde sintetiza el compuesto **1**.
4. Los compuestos **1**, **2**, **3**, **4** y **5** fueron caracterizados con las técnicas espectroscópicas de UV-Vis, IR, RMN de ^{1}H y ^{13}C para el caso de los compuestos **1**, **4** y **6** se obtuvieron cristales y eso ayudo a poder determinar la geometría de los complejos. Sin embargo falto hacer más estudios para determinar que los sustituyentes bromofenilo y ferroceno en la posición meso del dipirrin siguen el mismo patrón que el fenilo cuando se tiene Ni, Pd o Pt y poder determinar que la geometría del compuesto está en función del metal que se utiliza y no del ligante.
5. Con los resultados obtenidos hasta el momento de la reacción de adición hacia complejo **2** se puede concluir que si se puede obtener complejos con un número de coordinación mayor a cuatro. Sin embargo falta hacer los estudios cuantitativos con diferentes bases y determinar experimentalmente el número de coordinación después de la adición de los ligantes.
6. De acuerdo a la literatura [37] sobre los complejos de Pd(II) y Pt(II) describen que para que se lleve a cabo la adición de dos ligantes y pasar de un complejo con coordinación cuatro a coordinación seis, es necesario cambiar el estado de oxidación de los iones metálicos a través de una adición oxidativa y así adicionar más fácil un ligante aceptor-donador como es el caso de la 4,4´-bipiridina y así poder empezar con el crecimiento de los polímeros de coordinación.

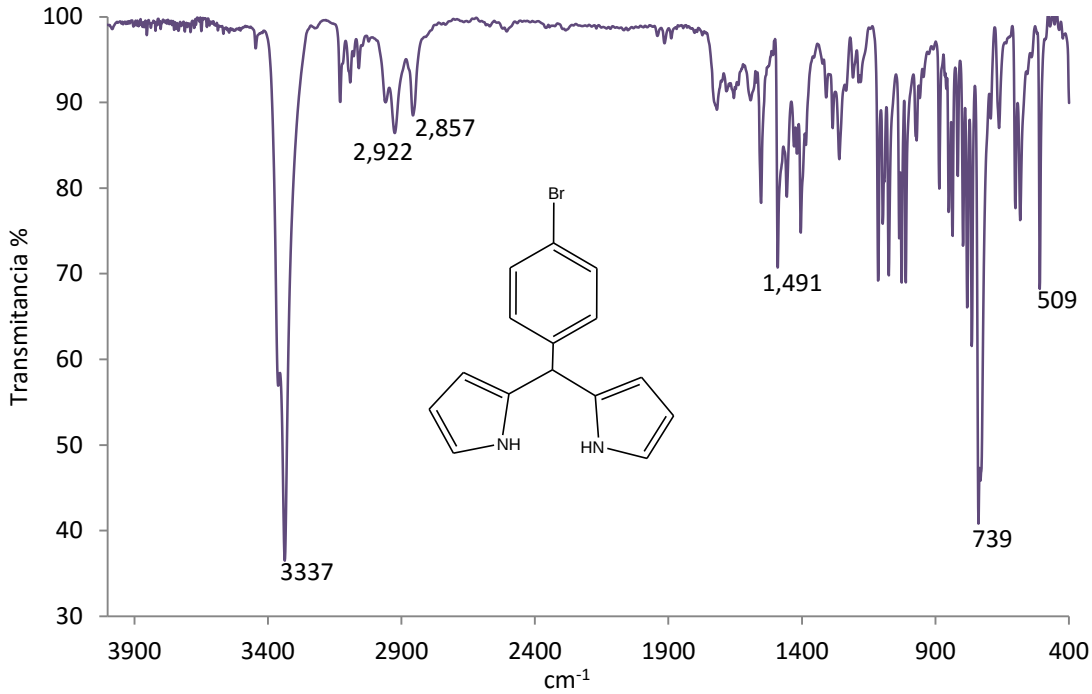
Referencias

[1] Liu J., Wachter T., Irmler A., Weidler G. P., Gliemann H., Mugnaini V., Zharnikov M., Woll C. *Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 9824-9830.
[2] Stuart L. *J. Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276-288.
[3] Janiak C., Vieth.J. K. *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 2366-2388.
[4] Falcaro P., Ricco R., Doherty C. M., Liang K., Hill A. J., Styles M. J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5513-5560.
[5] Zhu Q. L., Xu Q. *Chem. Soc. Rev*., **2014**, *43*, 5468-5512.
[6] Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P. K., Maurin G., Couvreur P., Ferey G., Morris R. E., Serre C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
[7] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2004**, *43*, 2334 -2375.
[8] Halper S. R., Do L., Stork J. R., Cohen S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255-15268.
[9] Béziau A., Baudron S. A., Rogez G., Hosseini M. W. *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5980–5985.
[10] Halper S. R., Cohen S. M. *Inorg. Chem*. **2005**, *44*, 486-488.
[11] Béziau A., Baudron S. A., Fluck A., Hosseini M. W. *Inorg. Chem.***2013**, *52*, 14439−14448.
[12] Sakamoto R., Iwashima T., Tsichiya M., Toyoda R., Matsuoka R, Kögel J. F., Kasaka S., Hoshiko K., Yagi T., Nagayama T., Nishihara H. *J. Mater. Chem. A.* **2015**, *3*, 15357-15371.
[13] Halper S. R., Cohen S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2385 –2388.
[14] Gupta R. K., Pandey R., Kumar A., Ramanujachary K. V., Lofland S. E., Pandey D. S. *Inor. Chem. Acta*, **2014**, *409*, 518–527.
[15] Kumar V., Singh V., Gupta A. J., Kumar S. S., Drew M.J., Singh N. *Polyhedron*, **2015**, *89*, 304–312.
[16] Das S., Gupta I. *Inor. Chem. Commum.*, **2015**, *60*, 54–60.
[17] Miao Q., Shin J. Y., Patrick B. O., Dolphin D. *Chem. Commun*., **2009**, 2541–2543.
[18] Toyoda R., Tsuchiya M., Sakamoto R., Matsuoka R., Wu K. H., Hattori Y, Nishihara H. *Dalton Trans*., **2015**, *44*, 15103–15106.
[19] Matsuoka R., Toyoda R., Sakamoto R., Tsuchiya M., Hoshiko K., Nagayama T., Nonoguchi Y., Sugimoto K., Nishibori E., Kawai T., Nishihara H. *Chem. Sci*., **2015**, *6*, 2853–2858.
[20] Yadav M., Kumar P., Singh A. K., Ribas J., Pandey D. S. *Dalton Trans.*, **2009**, 9929–9934.
[21] Halper S. R., Malachowski M. R., Delaney H. M., Cohen S. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1242-1249.
[22] Fergusson J. E., Ramsay C. A. *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5222-5225.
[23] March F. C., Fergusson J. E., Robinson W. T. *J. C. S. Dalton*, **1972**, 2069-2076.
[24] Bruckner C., Karunaratne V., Rettig J. V., Dolphin D. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*: 2182-2193.
[25] Wood T. E., Thompson A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831-1861.
[26] Furukawa H., Cordova K. E, O'Keeffe M., Yaghi M. O. *Science*, **2013**, 341.
[27] Yadav M., Kumar A., Pandey D. S. *Organometallics* **2009**, *28*, 4713-4723.
[28] Littler B. J., Miller M. A., Hung C. H., Wagner R. W., O'Shea D. F., Boyle P. D., Lindsey J. S. *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 1391-1396.
[29] Anderson G. K., Cross R. J. *Chem. Soc. Rev*. **1980**, *9*, 185-215.
[30] Cotton F. A., Wilkinson. In Advanced inorganic chemistry. John Wiley and Sons. New York. 1980. pp 783-794.
[31] Aguiar P. M., Katz M. J., Leznoff D. B., Kroeker S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 6925–6934.
[32] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. *Principios de análisis instrumental*. Editorial Mc Graw-Hill, **2001**, pag 353.
[33] Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. Editorial Jonh Wiley and Sons, **2005**, pag. 72.
[34] Lee C. H., Lindsey J. S. *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 11427-11440.

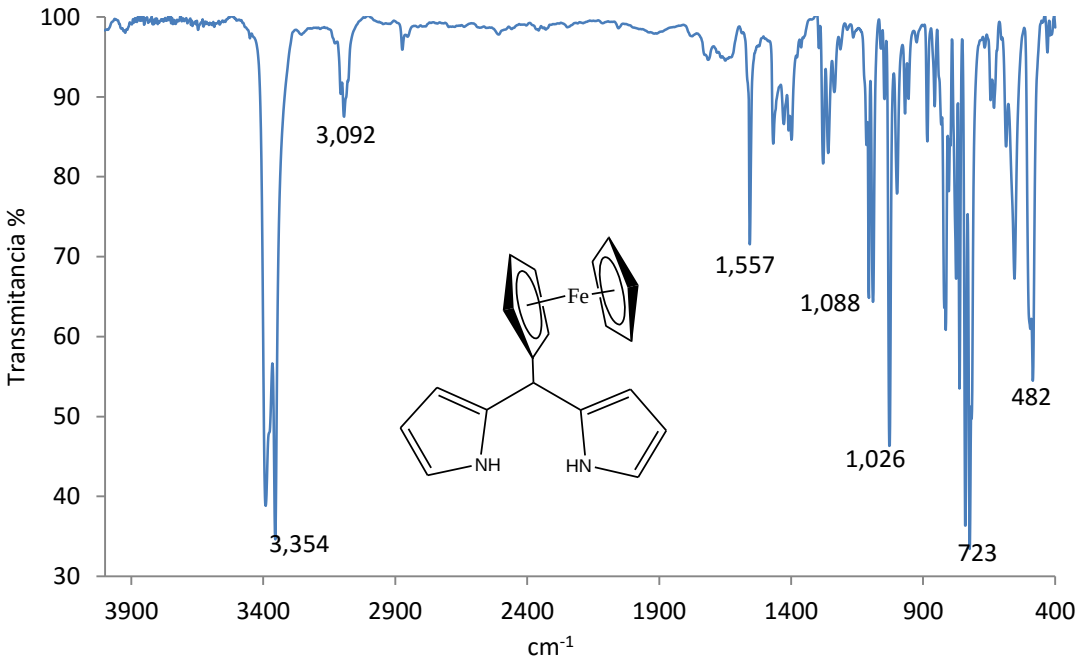
[35] Laha J. K., Dhanalekshmi S., Taniguchi M., Ambroise A., Lindsey J. S. *Organic Process Research & Development*., **2003**, *7*, 799-812.
[36] Bruckner C., Zhang Y., Rettig S. J., Dolphin D. *Inorganica Chimica Acta*, **1997**, *263*, 279-286.
[37] Purcell K. F., Kotz J. C. *Química Inorgánica*. Editorial Reverte **1979**, pag. 690.
[38] La Mar J. N., Sherman E. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2691–2699.
[39] D. Sutton. *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*. Editorial Reverte, **1975**, pag. 1-19.
[40] Roquette R., Maronna A., Reinmuth M., Kaifer E., Enders M., Himmel H. J. *Inorg. Chem*. **2011**, *50*, 1942–1955.

Anexos

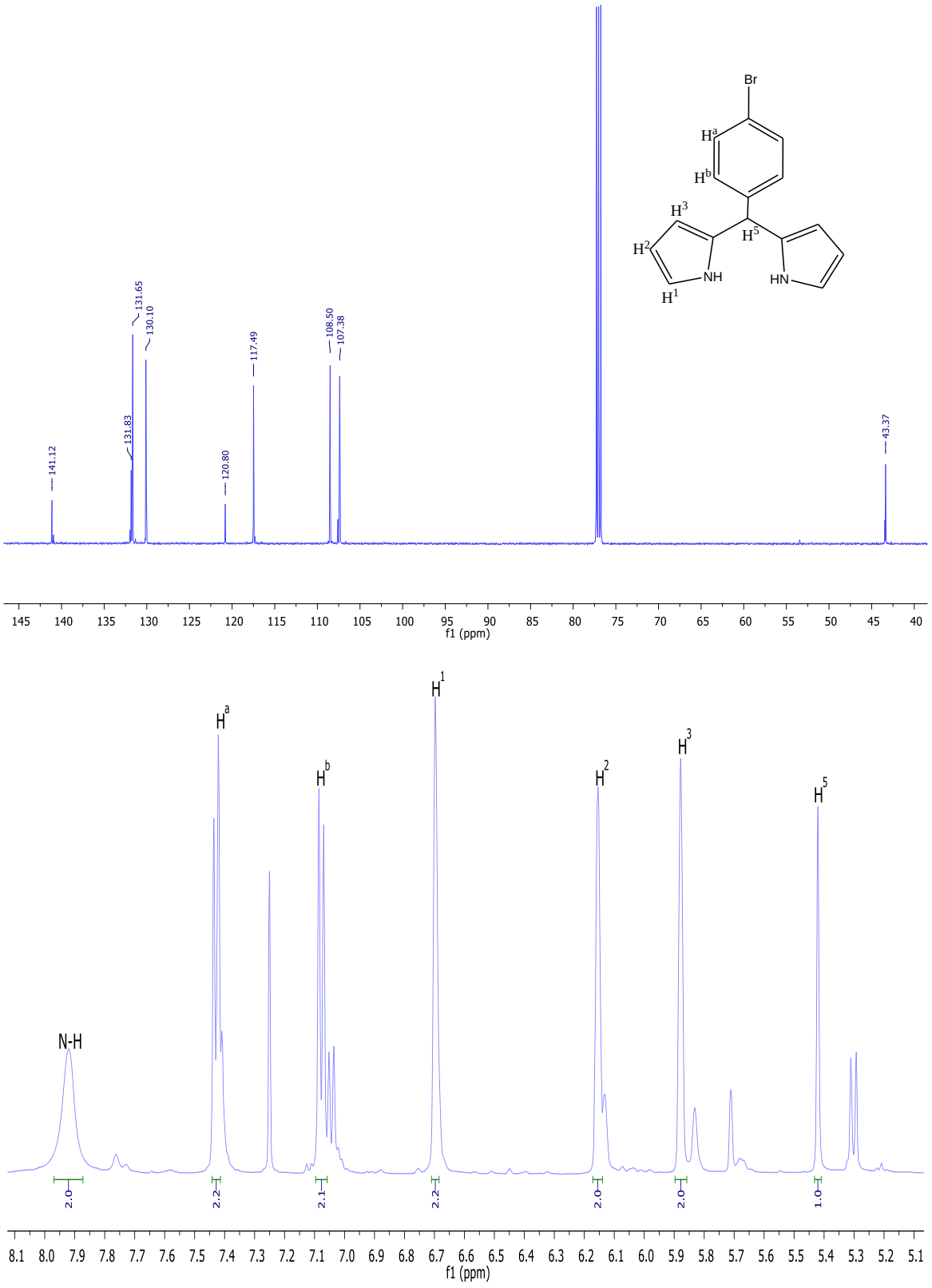
Espectros de UV-Vis, IR, RMN de ^{1}H y ^{13}C y estructura de difracción de rayos-X de dipirrometanos



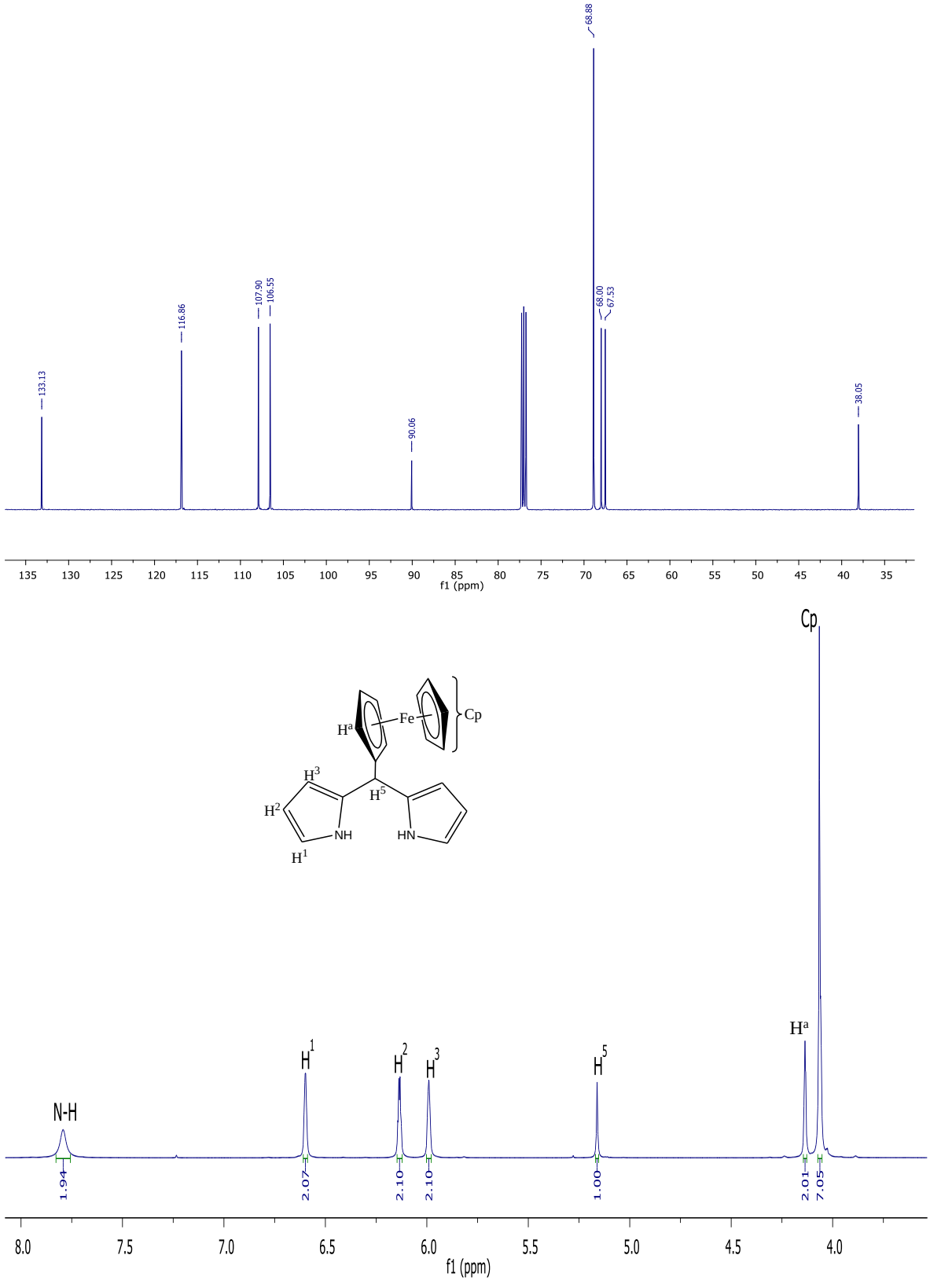
Espectro de IR del compuesto Br-dpm en KBr.



Espectro de IR del compuesto Fc-dpm en KBr.

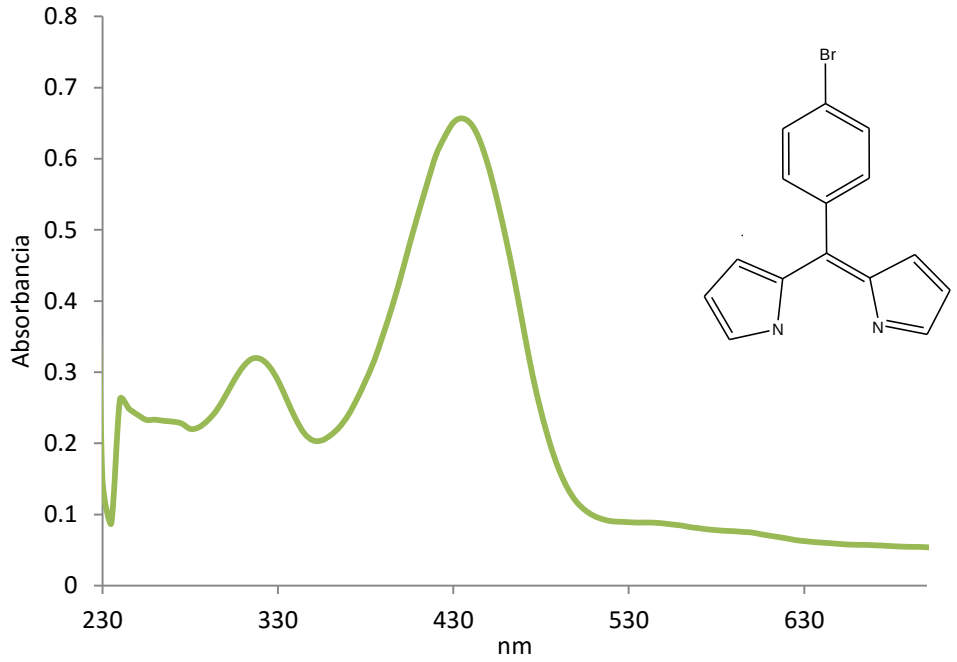


Espectro de RMN abajo ^{1}H, arriba ^{13}C del compuesto Br-dpm en $CDCl_3$.

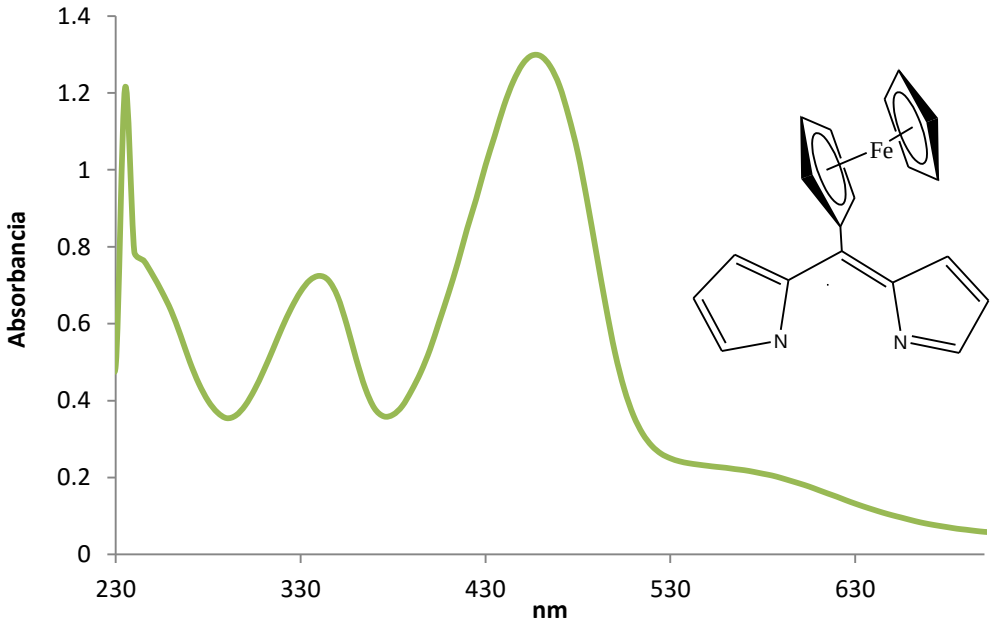


Espectro de RMN abajo ^{1}H, arriba ^{13}C del compuesto Fc-dpm.

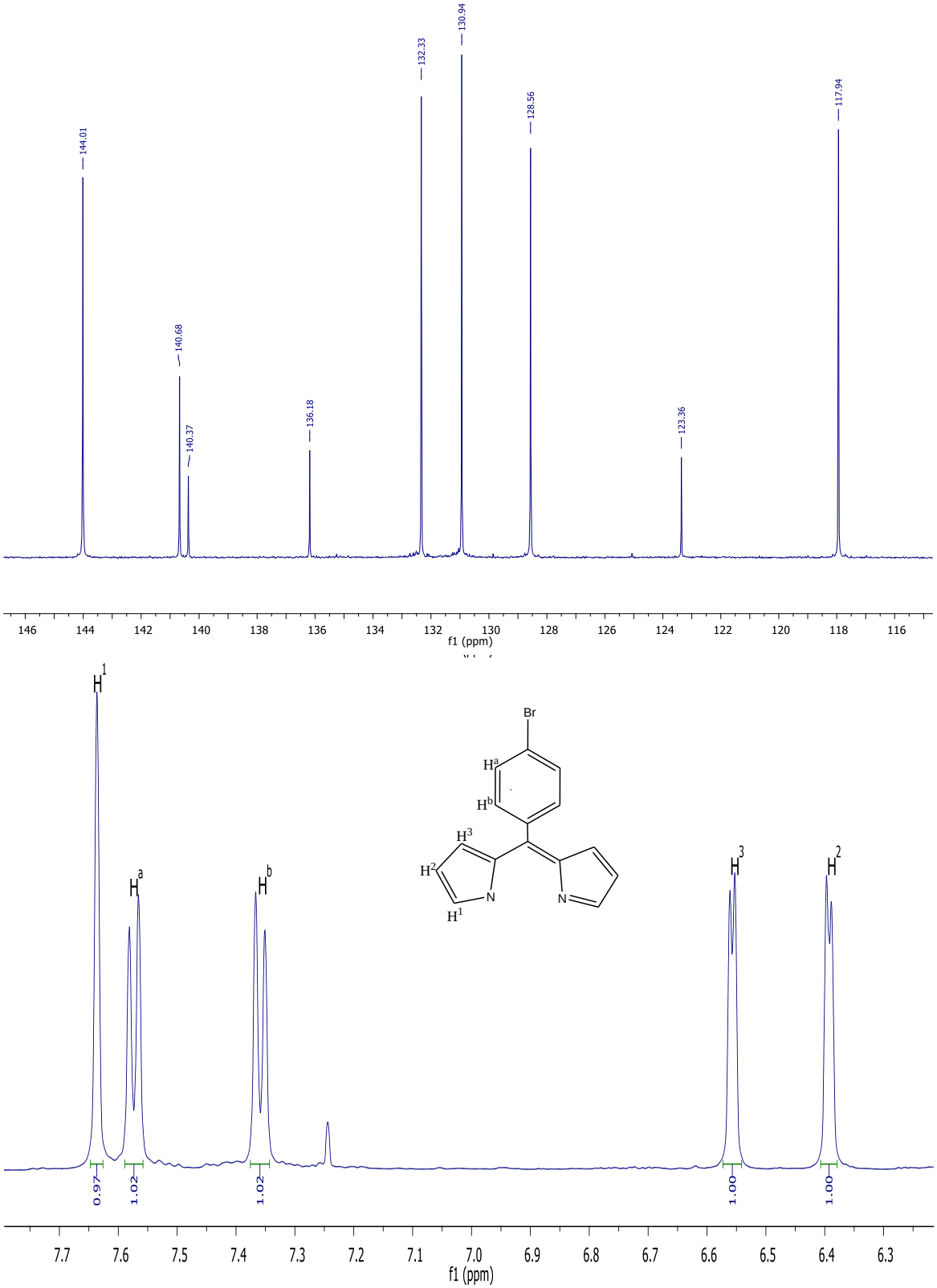
Espectros de UV-Vis, IR, RMN de ^{1}H y ^{13}C de los dipirrometenos



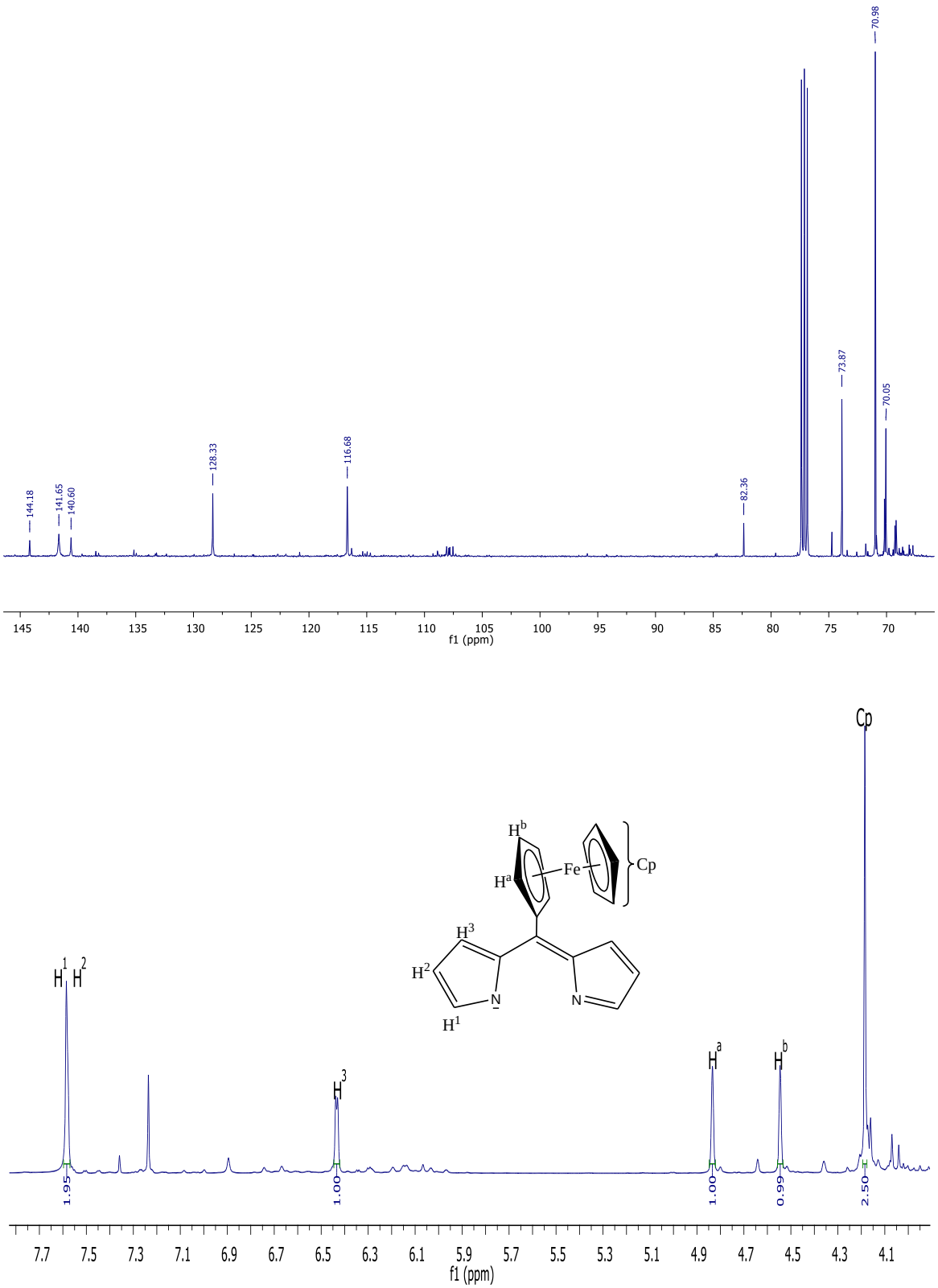
Espectro de UV-Vis del compuesto Br-dipirrin en $CHCl_3$.



Espectro de UV-Vis del compuesto Fc-dipirrin en $CHCl_3$.

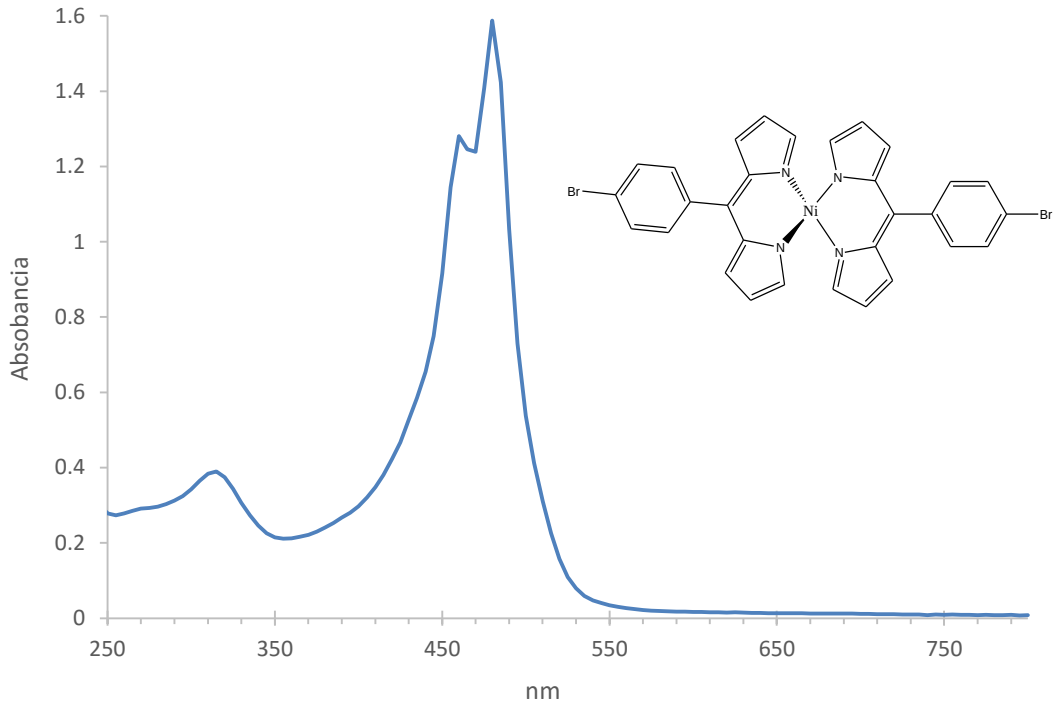


Espectro de RMN abajo ^{1}H, arriba ^{13}C del compuesto Br-dipirrin en $CDCl_3$.

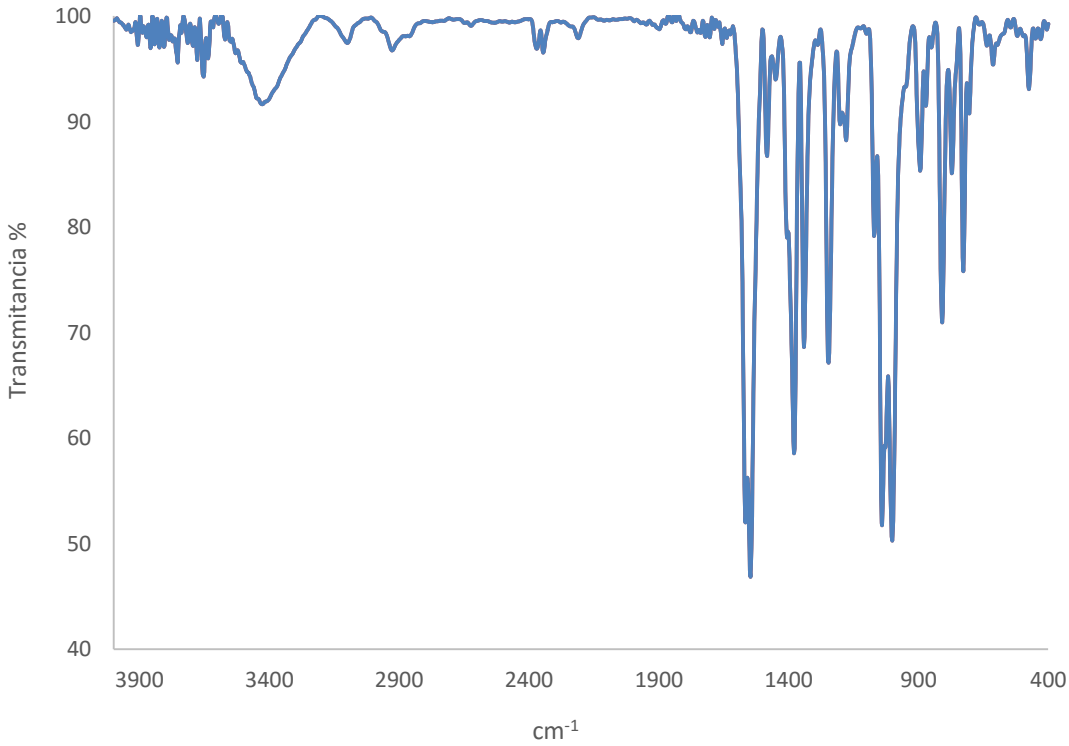


Espectro de RMN abajo ^{1}H, arriba ^{13}C del compuesto Fc-dipirrin en $CDCl_3$.

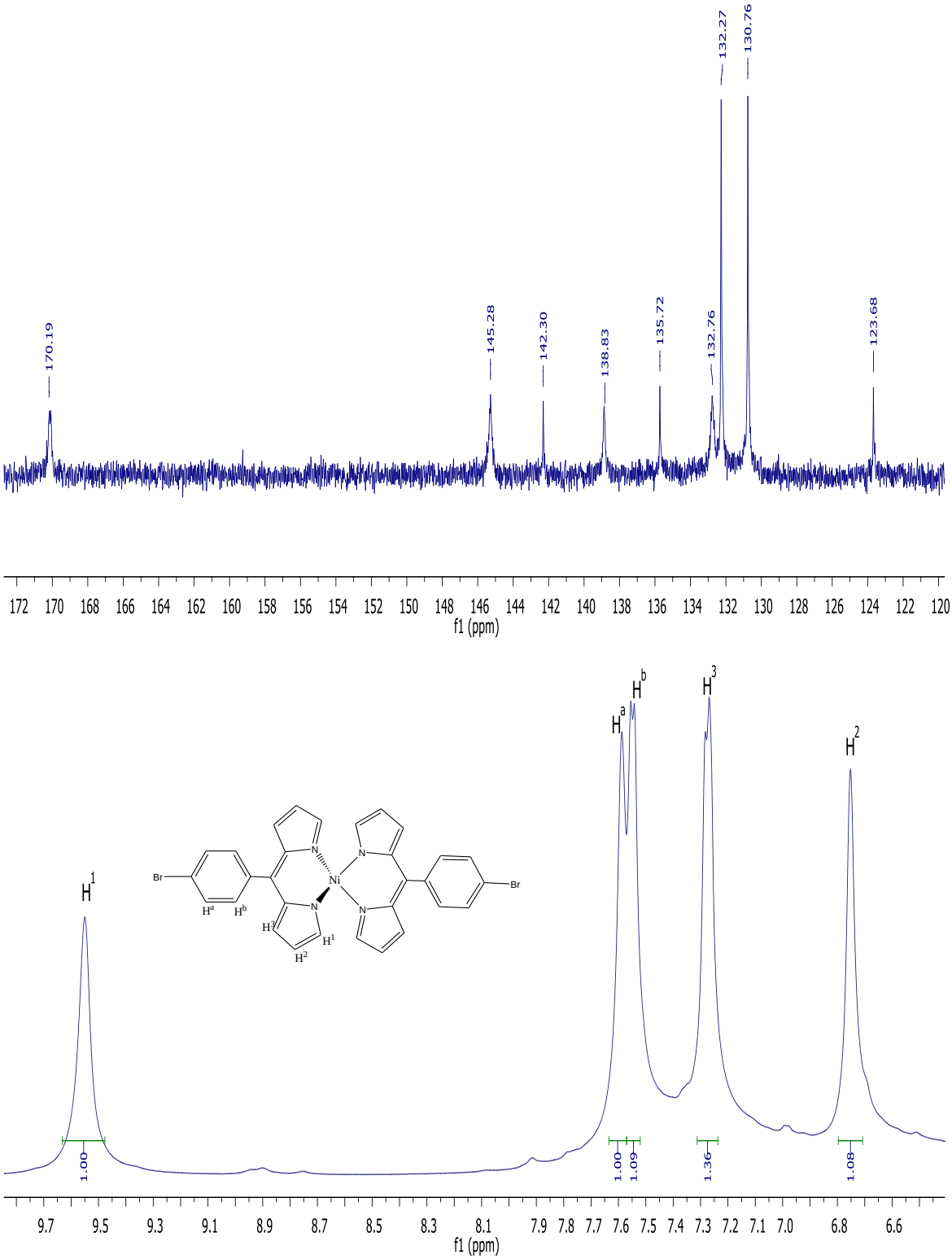
Espectros de UV-Vis, IR, RMN de ^{1}H y ^{13}C de complejos de Níquel.



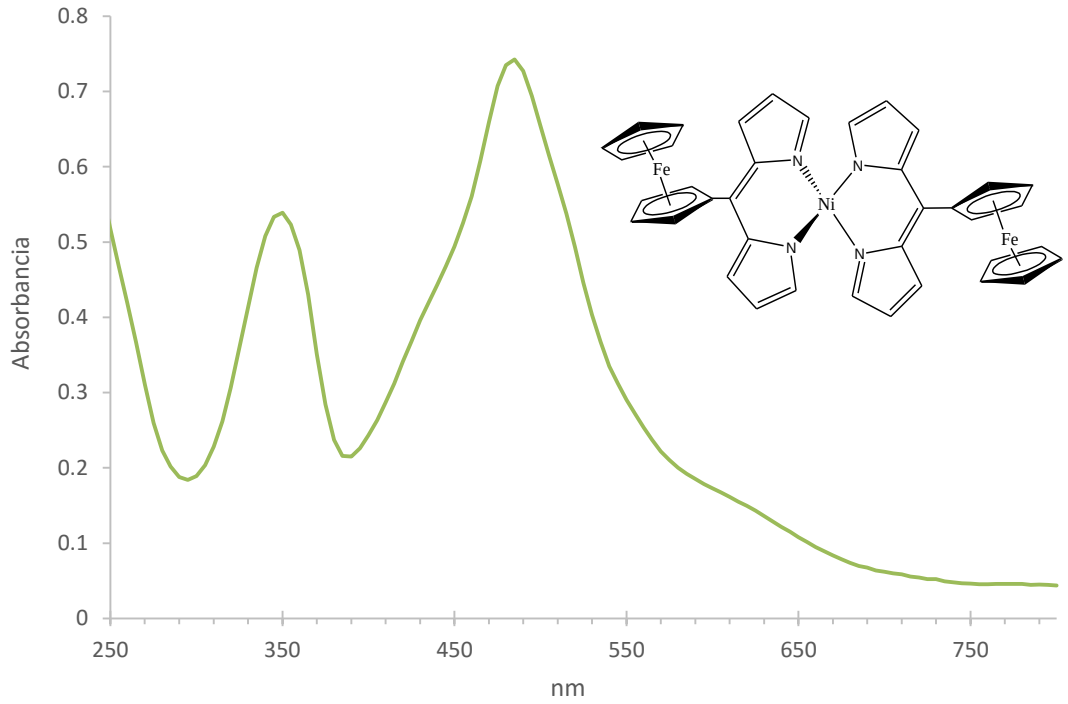
Espectro de UV-Vis del compuesto 2 en $CHCl_3$.



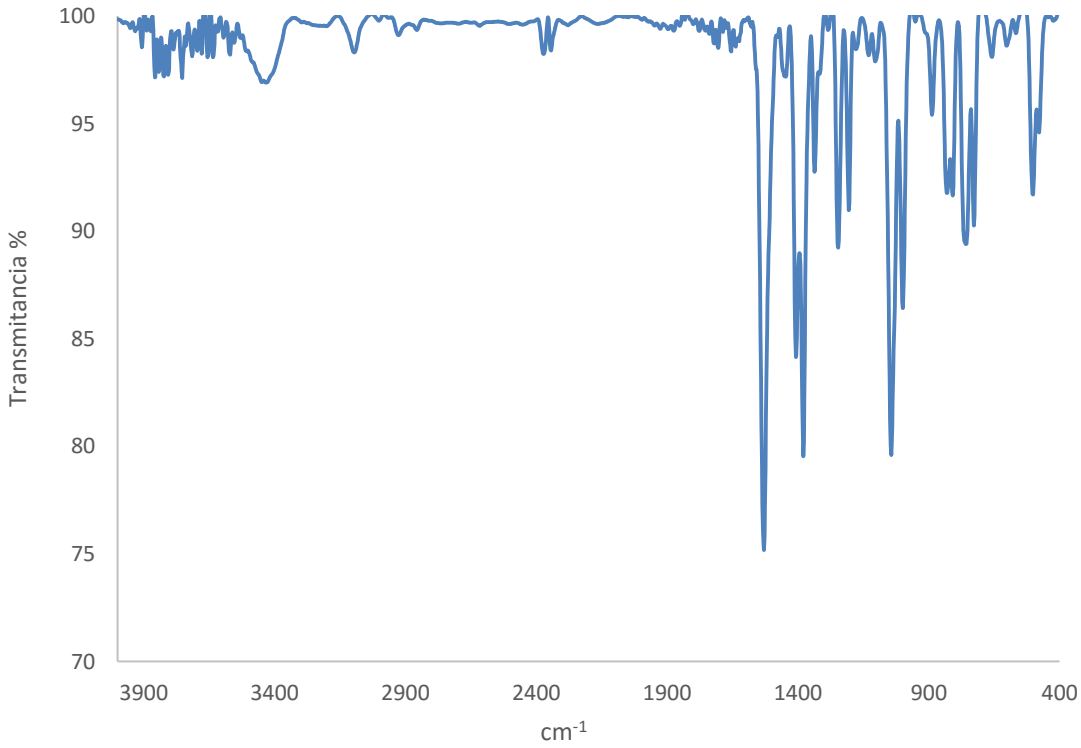
Espectro de IR del compuesto 2 en KBr.



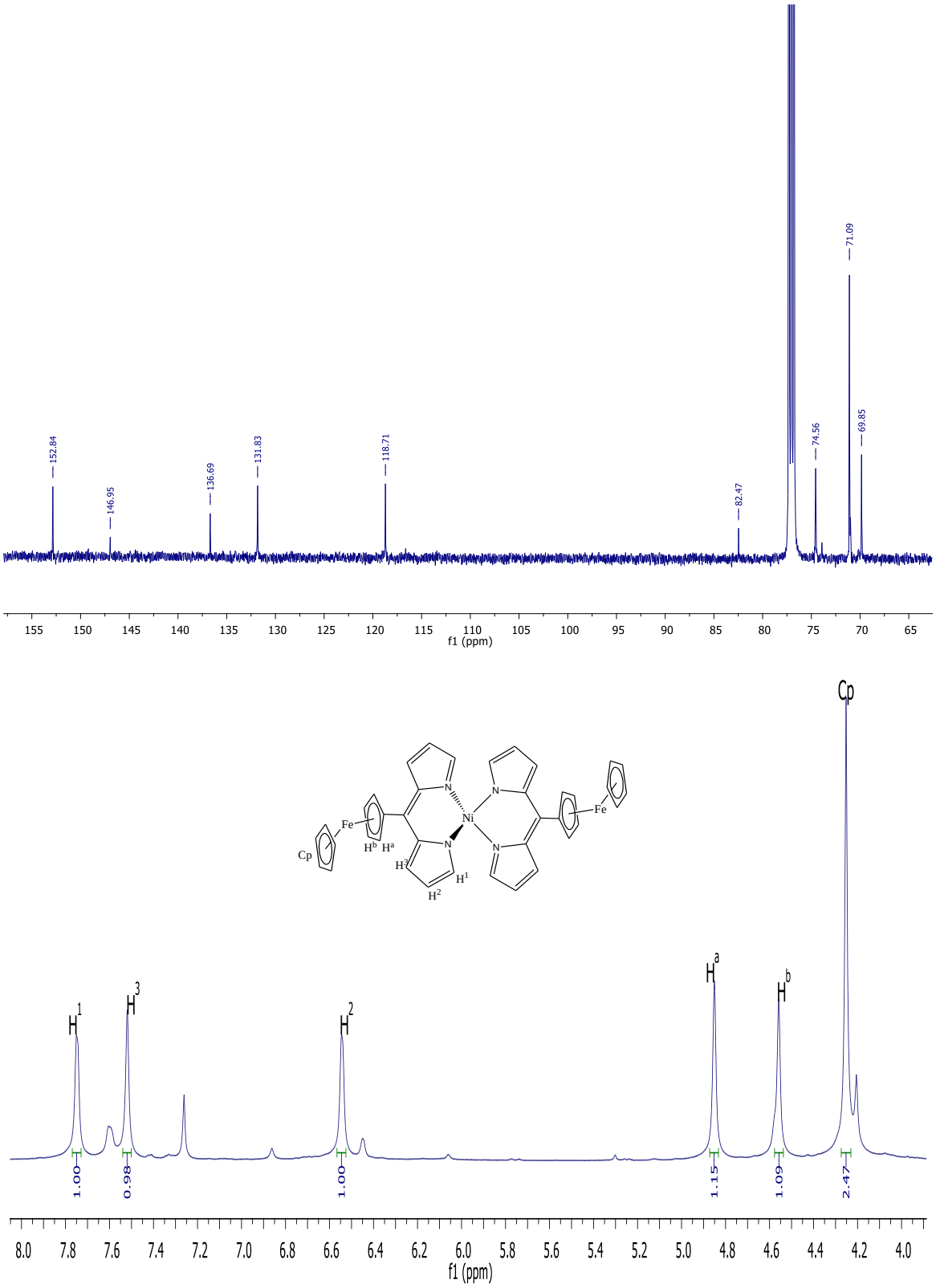
Espectro de RMN abajo ^{1}H, arriba ^{13}C del compuesto 2 en $CDCl_3$.



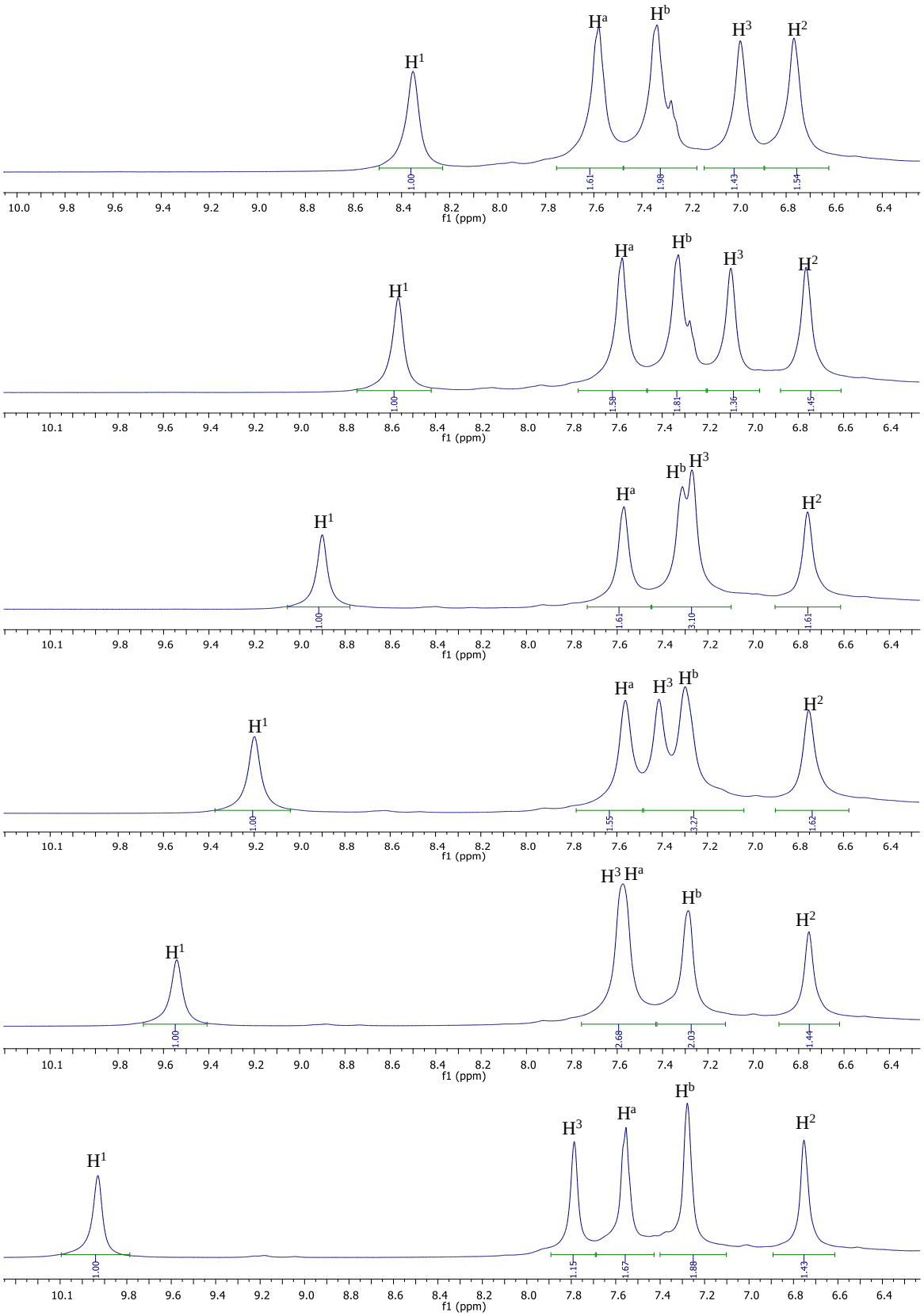
Espectro de UV-Vis del compuesto 3 en $CHCl_3$.



Espectro de IR del compuesto 3 en KBr.

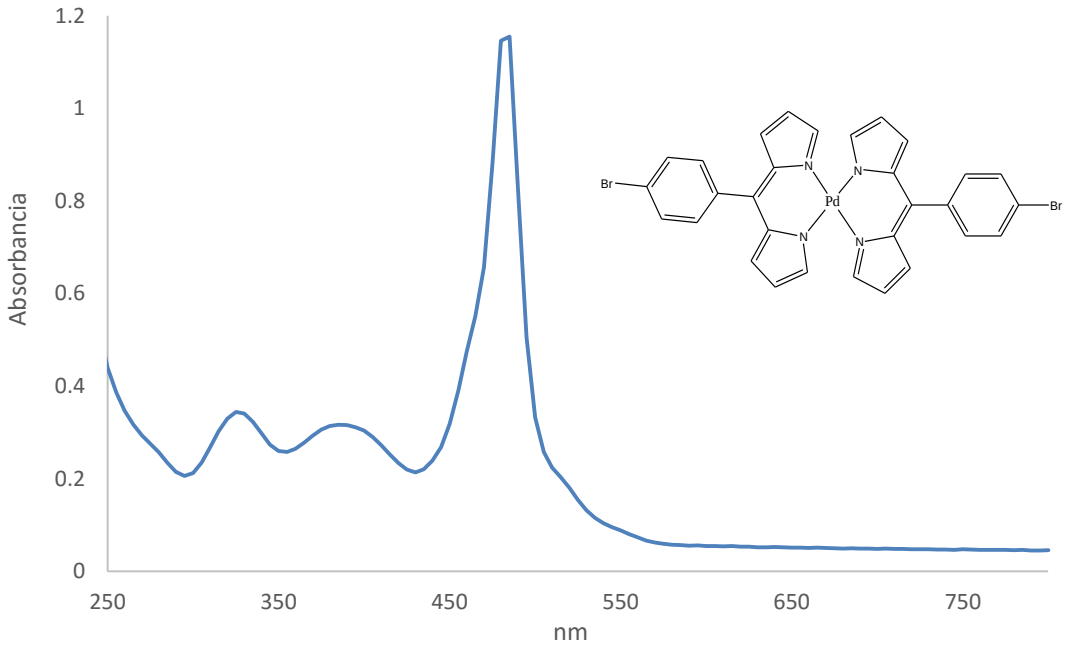


Espectro de RMN abajo ^{1}H, arriba ^{13}C del compuesto 3 en $CDCl_3$.

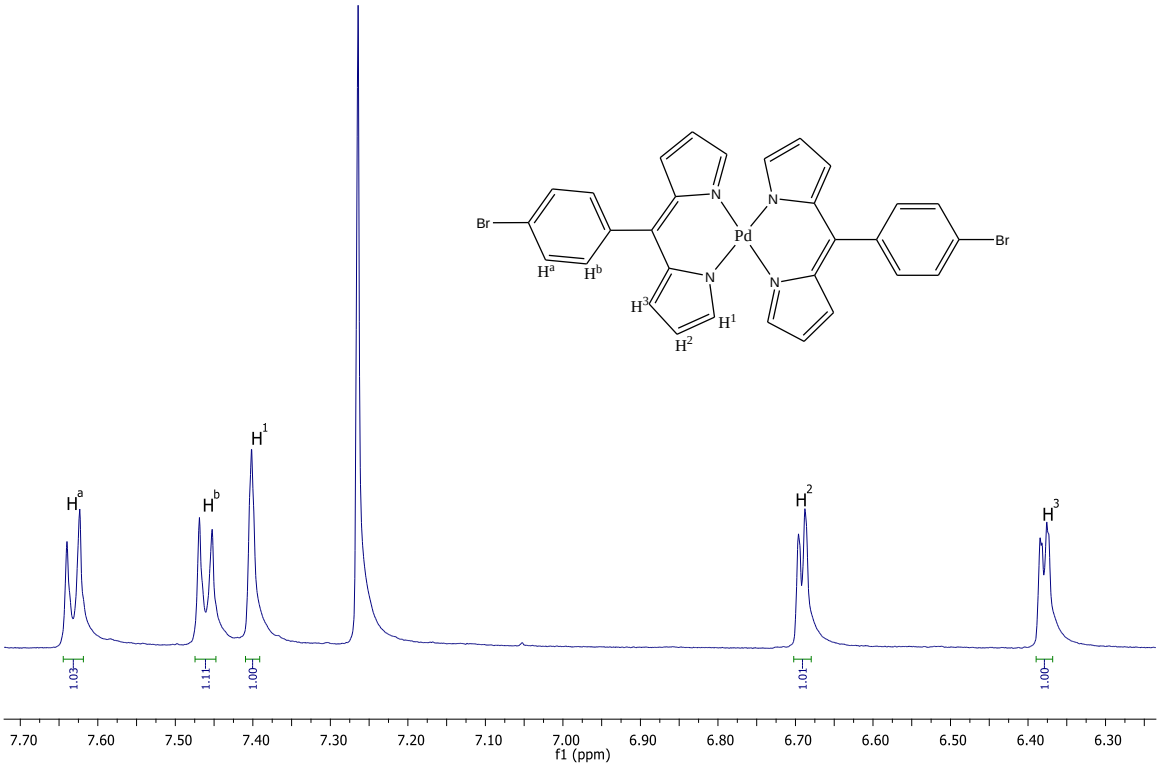


Espectro de RMN ^{1}H del compuesto 2 en $CDCl_3$ en función de la temperatura.

Espectro de UV-Vis, RMN de ^{1}H del complejo de Paladio.



Espectro de UV-Vis del compuesto 5 en $CHCl_3$.



Espectro de RMN ^{1}H del compuesto 5 en $CDCl_3$.

RMN para compuestos paramagnéticos.

Los compuestos paramagnéticos son caracterizados por la presencia de electrones no apareados. Uno de los efectos más relevantes de la presencia de electrones no apareados es una banda considerablemente ancha de las señales en RMN correspondiente a los núcleos alrededor de los centros paramagnéticos. El desplazamiento químico en compuestos diamagnéticos está dado por el efecto de protección y desprotección causado por el movimiento de los electrones en la molécula en presencia de un campo magnético externo. En el caso de los compuestos paramagnéticos, se debe recordar que los electrones no apareados tienen un momento magnético μ_s dada por:

$$\mu_s = g\mu_B\sqrt{S(S+1)}$$

Donde g es un parámetro de proporcionalidad entre los momentos angular y magnético, S es la mitad del número de electrones desapareados y μ_B es el electrón que se comporta como el magnetón de Bohr. Un momento magnético de este tipo puede ser el principal contribuyente a la constante de apantallamiento de los núcleos del centro paramagnético. Entonces será un factor determinante en la determinación del valor del desplazamiento químico en una sustancia paramagnética. Tal contribución es llamada desplazamiento hiperfino y esto es debida al acoplamiento hiperfino entre el electrón desapareado y el núcleo de resonancia. Podemos describir tal efecto ya sea como un campo magnético generado por los electrones no apareados o como un aporte de energía a los niveles de energía nuclear de Zeeman.

La interacción entre los electrones no apareados y un núcleo dado, puede ser descrita por el siguiente hamiltoniano:

$$\widehat{H} = A_{FC}\hat{I}\cdot\hat{S} + A_D\hat{I}\cdot\hat{S}$$

Donde A_{FC} es la contante de acoplamiento de contacto de Fermi, $\hat{I}$ y $\hat{S}$ son los operadores de espin nuclear y electrones respectivamente y A_D es la contribución dipolar del acoplamiento electron-nucleo. A_{FC} es isotrópico mientras que A_D no lo es. La constante de acoplamiento de contacto de Fermi proporciona una medida de la interacción electrón-núcleo que se relaciona con la densidad de espín desapareado fraccional en el núcleo de interés $\rho_{\alpha\beta}$. Los tiempos de relajación espín-electrón (T_{1e}) son generalmente mucho más cortos que A_{FC}. Esto se traduce en la ausencia de multipletes discretos debido al desdoblamiento de los niveles de energía nuclear en el espectro de RMN observados, como el nucleo ve el espín promediado en el tiempo del electrón [31].