



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD COORDINATIVA DE UNA
 β -AMINO CETONA CON METALES DE TRANSICIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

L I C E N C I A D O Q U Í M I C O

FARMACÉUTICO BIOLÓGICO

P R E S E N T A :

MARCOS PANTOJA CARPINTEYRO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. CECILIO ÁLVAREZ TOLEDANO

SEPTIEMBRE-2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

VIDA

YA PERDONÉ ERRORES CASI IMPERDONABLES
TRATE DE SUSTITUIR PERSONAS CASI INSISTITUIBLES,
DE OLVIDAR A PERSONAS INOLVIDABLES.
YA HICE COSAS POR IMPULSO
Y OTRAS POR MANDATO.
YA ME DECEPCIONÉ CON ALGUNAS PERSONAS
MÁS TAMBIÉN YO DECEPCIONE A ALGUIEN
YA ABRACÉ PARA PROTEGER
YA ME REÍ CUANDO NO PODÍA
YA HICE AMIGOS ETERNOS
YA AMÉ Y FUI AMADO, PERO TAMBIÉN FUI RECHAZADO
YA GRITÉ Y SALTÉ DE FELICIDAD
YA VIVÍ DE AMOR E HICE JURAMENTOS ETERNOS,
PERO TAMBIÉN LOS HE ROTO Y MUCHOS
YA LLORÉ ESCUCHANDO MÚSICA Y VIENDO FOTOS
YA LLAMÉ SÓLO PARA ESCUCHAR UNA VOZ
YA ME ENAMORÉ SÓLO DE UNA SONRISA
YA PENSÉ QUE IBA A MORIR DE TANTA TRISTEZA Y NOSTALGIA Y...
TUVE MIEDO DE PERDER A ALGUIEN ESPECIAL
Y TERMINÉ PERDIÉNDOLO
PERO SOBREVIVÍ
Y TODAVÍA VIVO

NO PASO POR LA VIDA
Y TU TAMPOCO DEBERÍAS SÓLO PASAR,
VIVE
ES IR A LA LUCHA CON DETERMINACIÓN
ABRAZAR LA VIDA Y VIVIR CON PASIÓN
PERDER CON CLASE Y VENCER CON OSADÍA
PORQUE EL MUNDO PERTENECE A QUIEN SE ATREVE
A QUIEN SUEÑA
Y LA VIDA ES MUCHO MÁS, PARA SER
INSIGNIFICANTE.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano.

A los Doctores Carmen Ortega Alfaro y José Guadalupe López.

A los miembros del H. Jurado.

M. en C. A. Lourdes Castillo Granada

Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Dr. Adelfo N. Reyes Ramírez

Q. Martha Trinidad J. Oliveros García

M. en C. Ángel Tlapanco Ochoa

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Instituto de Química de la UNAM.

A los Técnicos de IR, EM Y RMN.

A todos aquellos que contribuyeron en la realización de este trabajo.

DEDICATORIAS

A Dios por iluminar mi vida todos los días.

A mis padres Rebeca Carpinteyro y Ramón Pantoja por haberme regalado el tesoro más preciado, la vida. Por su apoyo incondicional cuando más lo he necesitado, por sus consejos y regaños que han hecho de mí un hombre y me han enseñado a disfrutar con mayor plenitud cada día de mi vida, haciendo de mí un aprendiz y un hombre curioso, cosas por las que he llegado hasta aquí.

A mis cinco hermanos Mónica, Elsa, Ramón, Alberto y Teresa por sus grandes enseñanzas, consejos que alimentan mi alma, paciencia para hacerme entender, amor sin condición, y por supuesto por todos los momentos increíbles que paso junto a ellos, además de ser lo más valioso y maravillosos que poseo.

A mis sobrinos Daniela, Fernando, Rebeca, Alan, Mateo, Jerónimo, Melani y Diego que llenan con sonrisas los días en que convivo con ellos, además de que logran hacerme sonreír y reflexionar cuando más lo necesito, y por sus enseñanzas que hacen de mí un mejor tío para ellos.

A mis cuñados Arturo, Azalia, Martha y Fernando por su apoyo en todo lo que hago y su cariño.

A Héctor J. Ramírez por su apoyo incondicional, sus enseñanzas, sus consejos y por ayudarme a salir adelante.

Al Dr. Cecilio por la confianza y el apoyo sin condición brindada desde el primer día que lo conocí hasta la realización de este sueño. Gracias por sus consejos, su tiempo que me brindó, sus enseñanzas y las buenas bromas en el laboratorio.

A los Doctores Carmen Ortega Alfaro y José Guadalupe López Cortés por su confianza, apoyó y grandes consejos brindados para la realización de este trabajo durante mi estancia en el laboratorio.

Al Dr. Adelfo Reyes Ramírez por su asesoramiento y sus consejos para la mejora de este trabajo.

A mis amigos Anely, Héctor, Janet, Jessica, Johnny, Kenya, Mayra, Paula y Raúl por su compañía durante mi travesía, su apoyo, consejos, enseñanzas y los buenos momentos que pasamos juntos.

A todos muchas gracias.
Marcos Pantoja Carpinteyro



El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Inorgánica 4 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del Dr. Cecilio Álvarez Toledano.

ÍNDICE

	Página
Introducción	1
Antecedentes	3
1. Química de coordinación	3
1.1 Compuestos de coordinación	3
1.2 Importancia y aplicaciones de los complejos de coordinación	3
1.3 Complejo de coordinación	7
1.3.1 Regla del número atómico efectivo (NAE)	9
1.4 Metales de transición	10
1.4.1 Propiedades magnéticas	11
1.5 Aspectos generales de Ni, Cu y Pd	12
1.6 Ligante	12
1.6.1 Ligantes donadores σ	13
1.6.2 Ligantes donadores σ y aceptores π	13
1.6.3 Agentes polidentados o agentes quelantes	14
1.7 Teorías de enlace	14
1.7.1 Teoría de enlace valencia (TEV)	15
1.7.2 Teoría de campo cristalino (TCC)	16
1.7.3 Teoría de orbital molecular (TOM)	19

1.8 Reacciones de adición nucleofílica	21
1.8.1 Enamina	23
1.8.2 Hidrazona	25
2. Planteamiento del problema	27
3. Hipótesis	28
4. Objetivo General	29
4.1 Objetivo particular	29
4.2 Metas	29
5. Desarrollo experimental	30
5.1 Instrumentación y reactivos utilizados	30
5.2 Síntesis de ligantes	30
5.2.1 Ligante (<i>N,N'</i> -difenilhidracino)-1-fenilbutil-2 <i>Z</i> -en-1-ona (HI)	31
5.2.2 Ligante <i>Z</i> -4-(fenilamino) pent-3-en-2-ona (EN)	31
5.3 Síntesis de complejos	32
5.3.1 Método para preparar el complejo HIPd	32
5.3.2 Método para preparar el complejo HICu	33
5.3.3 Método para preparar el complejo HINi	34
5.3.4 Método para preparar el complejo ENPd	35
5.3.5 Método para preparar el complejo ENCu	36
5.3.6 Método para preparar el complejo ENNi	37

6. Resultados y análisis	38
6.1 Enamina	38
6.2 Hidracina	39
6.3 Espectros de HIPd	41
6.4 Espectros de HICu	46
6.5 Espectros de HINi	46
6.6 Espectros de ENPd	50
6.7 Espectros de ENCu	54
7. Conclusiones	58
7.1 Perspectivas	59
8. Bibliografía	60

INTRODUCCIÓN

La química ha transformado los materiales de la vida diaria, modificándolos y haciéndolos cada vez mejores; también ha reproducido moléculas biológicas en el laboratorio, descubierto nuevos compuestos, y para lograrlo, surge la necesidad de desarrollar procesos de síntesis más eficientes.

Para el desarrollo de este trabajo, el punto de interés se centró en los compuestos con capacidad catalítica, capaces de modificar la velocidad de una reacción o proceso con sólo intervenir en ella, aumentando la eficiencia y algunas veces la selectividad.¹

Ejemplos de estos compuestos son, los complejos metálicos de coordinación, estudiados por primera vez por Alfred Werner y que por sus propiedades y estructuras, actúan como catalizadores,² además de que son cruciales para muchos de los más importantes procesos industriales, biológicos y bioquímicos en los seres vivos.

Los complejos metálicos son especies químicas formadas por un átomo metálico o ion generalmente como catión, rodeado por aniones o moléculas dotadas de pares de electrones de no enlace llamadas ligantes. Las reacciones de formación de complejos metálicos se llevan a cabo por un enlace covalente coordinado por parte de los electrones de valencia no compartidos de un ligante y los orbitales vacíos *d* de un átomo o catión central.³

Dentro de la síntesis de complejos metálicos, se han utilizado ligantes derivados de compuestos carbonílicos, como son las hidrazonas y enaminas.⁴

Las hidrazonas y enaminas se encuentran dentro del grupo de moléculas que pueden emplearse como ligantes, ya que poseen pares de electrones libres por lo que se han empleado en la síntesis de numerosos compuestos con aplicaciones catalíticas.

Los complejos coordinados con metales de transición derivados de hidrazonas y enaminas han sido utilizados en los últimos años principalmente como: medicamentos, catalizadores, agentes antitumorales,⁵ compuestos antibacteriales; además de que han intervenido en distintas formulaciones y son de gran utilidad dentro de la industria.

En este trabajo, se propone un método de síntesis de complejos metálicos de coordinación que consta de dos etapas. En una primera se realiza la síntesis de dos ligantes, uno derivado del grupo hidrazona y otro partiendo del grupo enamina; en la segunda; los ligantes obtenidos se harán reaccionar con: cloruro de paladio, cloruro de níquel y acetato de cobre, lo anterior con la finalidad de formar complejos de coordinación estables con propiedades adecuadas para su uso como catalizadores.

ANTECEDENTES

1. QUÍMICA DE COORDINACIÓN

Parte de la química inorgánica que se encarga del estudio, formación, propiedades y reactividad de los compuestos de coordinación, formados entre un átomo o ion central y sus ligantes.

1.1 Compuestos de coordinación

Existen dos tipos de compuestos en los que un ligante puede coordinarse a un metal:

El primer tipo corresponde a los complejos organometálicos; que son aquellos que se caracterizan por tener al menos un enlace entre un átomo de carbono y un metal, y en general pueden formarse con casi todos los elementos metálicos.

El segundo tipo denominado complejos de coordinación, que se caracterizan por la presencia de un enlace covalente coordinado en el cual el ligante (molécula polar o fácilmente polarizable, o anión que posee pares de electrones de valencia no compartidos), aporta un par de electrones de valencia no compartidos (base de Lewis), al catión central o metal que los acepta (ácido de Lewis) para formar un complejo.¹

1.2 Importancia y aplicaciones de los complejos de coordinación.

Para mencionar la importancia que los complejos metálicos de coordinación tienen, podemos citar los encontrados en sistemas biológicos (figura 1) como: el grupo hemo de la hemoglobina que se encarga de transportar oxígeno por la sangre; la cianocobalamina

(vitamina B₁₂), que entre sus principales funciones en el humano se encuentran la de intervenir en la síntesis de ADN, ARN y la formación de glóbulos rojos y la clorofila, la cual, es el elemento básico para la transformación de la energía del sol durante el proceso de la fotosíntesis.⁶

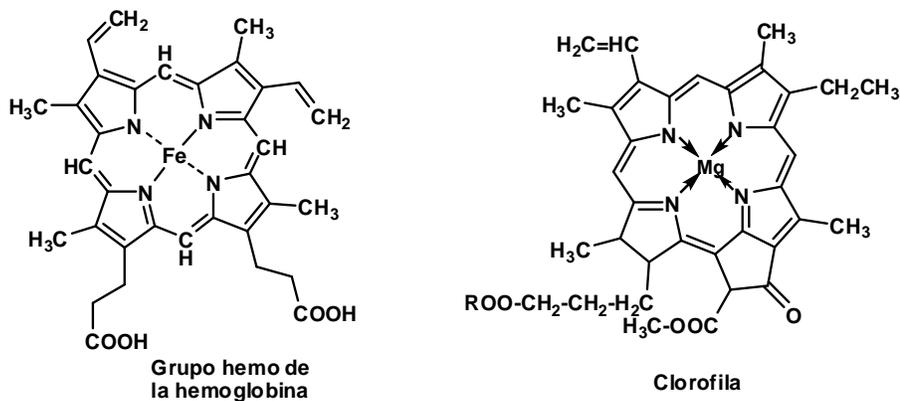
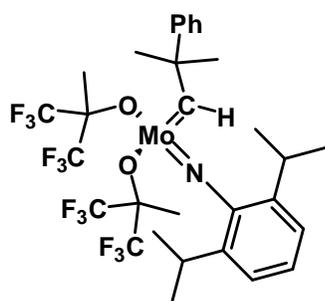


Figura 1. Complejos en sistemas biológicos

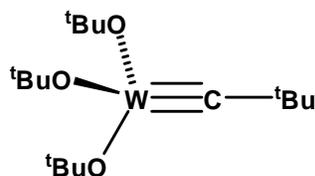
En la industria, los complejos de coordinación tienen un papel muy importante, ya que se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa del proceso de su fabricación y debido a su capacidad catalítica son capaces de modificar la velocidad de una reacción o proceso con solo intervenir en ella, aumentando la eficiencia y algunas veces la selectividad.⁹

Con mezclas de trietilaluminio y tetracloruro de titanio, el premio Nobel Karl Ziegler preparó polietileno de alta densidad polimerizando etileno a baja presión y temperatura ambiente, así como Giulio Natta otro premio Nobel, utilizó el catalizador de coordinación del complejo de Ziegler para producir polipropileno y polietileno cristalino. Estos catalizadores denominados Ziegler-Natta, han sido utilizados en los últimos años para preparar polibuteno y poli(-4-metil,1-penteno) TPX⁷, dos polímeros importantes por su

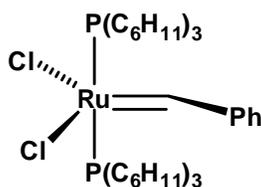
utilización a altas temperaturas (300°C). Para la reacción de metátesis olefínica (aquella que permite romper dobles enlaces de dos olefinas e intercambiar los fragmentos, de tal manera que los átomos cambian de lugar, además de que permite construir una molécula a deseo, introduciendo selectivamente átomos, y que posea propiedades químicas específicas), los premios Nobel Schrock y Grubbs ha sintetizado tanto catalizadores de molibdeno y tungsteno que conducen a la formación de compuestos quirales, como de rutenio respectivamente, que permiten sintetizar polímeros, y lo más importante, controlar su estructura, (ver figura 2).⁸



Catalizador Schrock para metátesis de alquenos



Catalizador Schrock para metátesis de alquinos



Catalizador Grubbs para metátesis de alquenos

Figura 2. Complejos de coordinación en la industria

Los ligantes derivados de hidrazonas y enaminas son utilizados para resolver problemas de contaminación ambiental, provocando la formación de complejos de coordinación en

su mayoría con especies inorgánicas; tales como: fosfatos y mercurio dentro del agua, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno en el aire, así como el plomo prácticamente en todas partes; lo anterior se debe en gran parte a la capacidad que poseen los ligantes de coordinarse con distintos metales.¹

También se encuentran formando infinidad de moléculas tanto naturales como sintéticas que presentan propiedades farmacológicas importantes; como los complejos de níquel (II) derivados de hidrazonas (figura 3), que presentaron actividad quelatante, la cual es utilizada para el transporte de distintos metales a través de membranas y funcionar como antibióticos,⁹ pudiendo interferir en el crecimiento de bacterias como: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* y *Salmonella enteritidis*.¹⁰

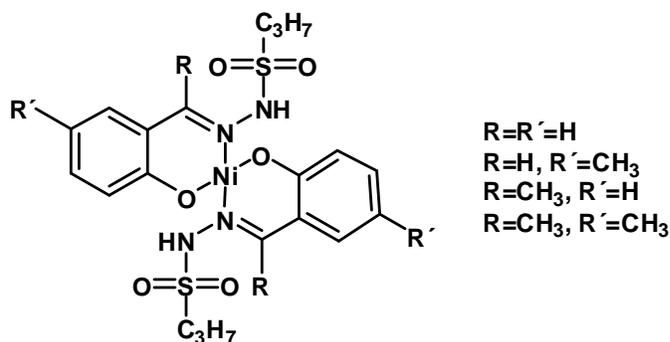


Figura 3. Complejos de Ni⁺²

En los laboratorios de investigación se sintetizan complejos de coordinación como ejemplo tenemos: al preparado con paladio derivado de una tiosemicarbazona [Pd(*p*-is.TSCN-Hex)]₄ que presenta propiedades antitumorales,¹¹ y los complejos sintetizados por nuestro equipo de trabajo en el laboratorio 4 de química inorgánica del Instituto de Química, entre los que destacan; los complejos ciclopaladados derivados de

fenilhidrazonas, que fueron utilizados como catalizadores en la polimerización de etileno, obteniendo una alta actividad¹²; los complejos de Fe(0) sintetizados a partir de nuevos ligandos derivados de cetonas α , β -insaturadas con sustituyentes en posición β ¹³ y con azufre;¹⁴ así como los complejos de hierro con hidrazonas 1-2-dicarbonílicas.¹⁵(figura 4).

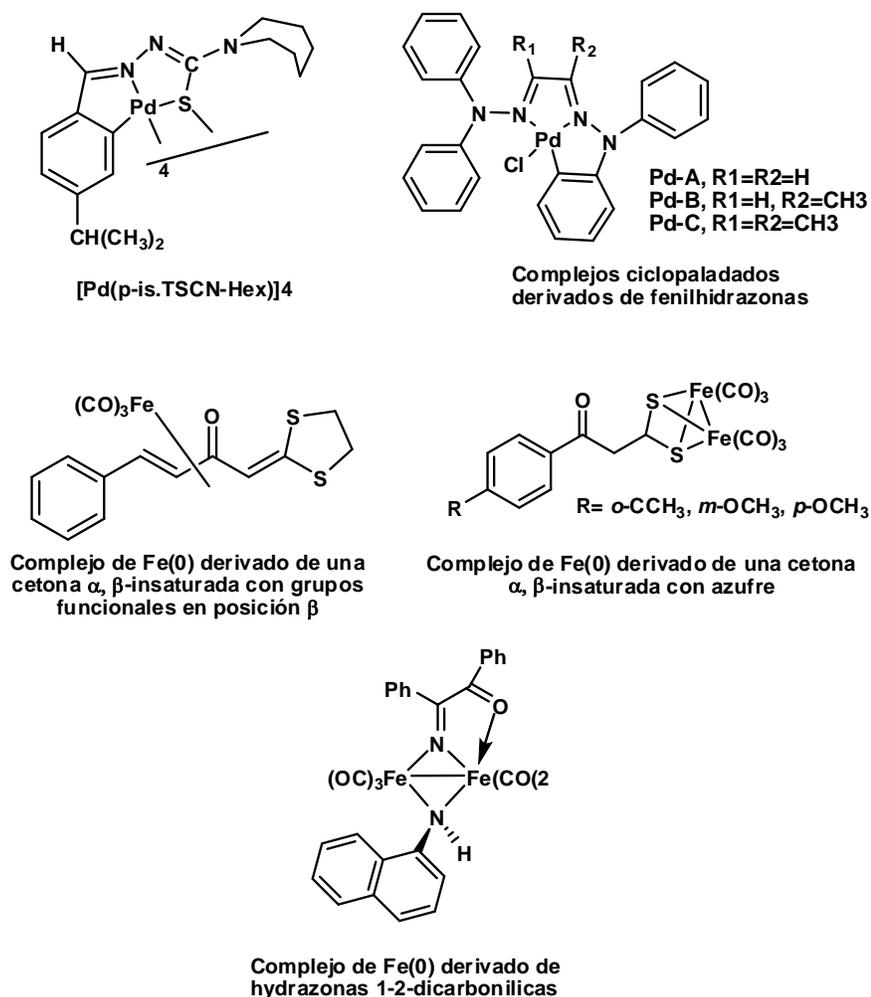


Figura 4. Complejos sintetizados en laboratorios de investigación

1.3 Complejo de coordinación

La formación de compuestos de coordinación es propiedad de los metales y hace algunos años se llamaban combinaciones complejas a las sustancias constituidas por la unión en

proporciones estequiométricas, de una sal metálica unida a un número definido de moléculas neutras como: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ hexa amino de cloruro de cromo III, $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ tetra amino de cloruro de platino II; o a otra sal como: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ cloruro de potasio y platino II, $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{KCN}$ cianuro de potasio y calcio, etc.

El número de compuestos de esta clase, conocidos era muy grande, en 1893 Werner estableció la teoría de que; “alrededor de un ion metálico que llamo átomo central, se sitúa un número determinado de moléculas neutras o de iones negativos, que llamo ligantes.” El conjunto puede ser un ion positivo como; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ ion triaminocobalto III; o negativo como; $[\text{CoCl}_6]^{3-}$; ion hexaclorocobalto III, además estableció que el conjunto formado por esta unión conserva su identidad tanto en cristal como en disolución.² Tiempo después Sidwick, introdujo la idea del enlace covalente de coordinación lo que dio pauta a entender su naturaleza y reactividad como hoy los conocemos.³

Generalmente los ligantes (los cuales pueden ser tanto moléculas orgánicas como inorgánicas), son aniones, moléculas polares o fácilmente polarizables que poseen pares de electrones de valencia no compartidos. La unión entre catión y ligante es en principio de naturaleza electrostática, el par de electrones libre del ligante es intensamente atraído por la alta carga del catión.

Una vez que los ligantes se encuentran suficientemente cerca del catión central, comienza a generar un cierto grado de enlace covalente coordinado en el cual participan los electrones del par no compartido y los orbitales vacíos *d* del catión central. En la unión

el ligante aporta un par de electrones de valencia no compartidos (base de Lewis), y el catión central los acepta (ácido de Lewis) para formar un complejo.¹

La capacidad para formar complejos de coordinación dependerá del número de orbitales vacíos, de la carga positiva del ion metálico y de su radio iónico, lo cual explica el mayor número de complejos formados con cationes de mayor carga y menor tamaño, en algunos casos debe considerarse el impedimento estérico que poseen determinados aniones o moléculas de gran tamaño para acercarse lo suficiente a cationes pequeños.¹⁶

Las diversas combinaciones entre los metales y los ligantes producen compuestos con propiedades diferentes de solubilidad y polaridad, entre otras, que pueden ser usadas para su síntesis, purificación y análisis.

Al número de ligantes que rodean al átomo central se llama número de coordinación. Este constituye una propiedad del átomo central, pero puede cambiar al variar la naturaleza de los ligantes. Los ligantes se unen al ion central en una región bastante próxima al mismo llamada esfera de coordinación, que es el lugar en el espacio donde es posible que los electrones del ligante interactúen con los orbitales vacíos del catión. Cada uno de los átomos del ligante que accede a la esfera de coordinación para aportar un par de electrones no compartidos se denomina átomo donador.

1.3.1 Regla del número atómico efectivo (NAE)

En los complejos de coordinación el metal está rodeado por ligantes, generalmente el número máximo permitido para cualquier metal en cualquier estado de oxidación se determina por la regla del número atómico efectivo (NAE) o de los 18 electrones.¹⁷

La regla del número atómico efectivo postula que la suma de los electrones *d* del metal, más los proporcionados por los ligantes no debe de exceder de 18 electrones, para generar un número atómico efectivo igual al del gas noble del mismo periodo.³

1.4 Metales de transición

Los metales de transición son definidos como elementos con orbitales *d* o *f* parcialmente llenos, que son los que tienen mayor importancia en la formación del enlace en los correspondientes complejos, se diferencian entre sí por su amplia gama de estados de oxidación y por sus propiedades físicas y químicas, entre las que destacan las magnéticas y espectroscópicas.¹⁸

La mayoría de los compuestos formados por metales de transición cristalizan formando agrupaciones de esfera y presentan buena conductividad, además de que son materiales industriales importantes compuestos de; Fe, Ni, Cr, Mn, Cu, Zn, Hg, Au, Mo, W, Pd, Pt.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub

Figura 5. Metales de transición, resaltando los utilizados en el presente trabajo

Los metales de transición que fueron utilizados en el presente trabajo son: níquel, paladio y cobre, los cuales pueden ser encontrados en varios estados de oxidación.

Los elementos situados en el centro de una serie de transición aparecen, además, en un número mayor de estados de oxidación que los elementos situados al principio y al final de la misma.¹⁹

Tabla 1: Estados de oxidación de Ni, Cu y Pd

Ni	Cu
+ II	+ I
(+ III)	+ II
Pd	
+ II	
(+ III)	
+ IV	

Por lo general al disminuir el número de electrones del radio atómico, este disminuye, mientras que al aumentar electrones al radio, este aumenta. Los radios iónicos de los aniones son tanto mayores como negativa sea su carga.

1.4.1 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas dependen del número de electrones desapareados que posea el complejo. Cuando haya uno o más electrones desapareados, el complejo será paramagnético y se verá atraído por los campos magnéticos en grado proporcional al número de electrones desapareados. Si no hay electrones desapareados, el compuesto será diamagnético y se verá ligeramente repelido por los campos magnéticos.¹

1.5. Aspectos generales del Níquel, Paladio y Cobre.

METAL	Níquel	Paladio	Cobre
Símbolo	Ni	Pd	Cu
Número atómico	28	46	29
Masa atómica	58,69	106,42	63,546
Configuración electrónica ¹⁸	[Ar]3d ⁸ 4s ²	[Kr]4d ⁸ 5s ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
COMPORTAMIENTO QUÍMICO			
Electronegatividad	1,91	2,20	1,90
Estados de oxidación comunes	(-1,0, +1, +2, +3, +4)	(0, +2, +4)	(0, +1, +2, +3, +4)
Radio atómico (pm) ¹⁸	125	138	128
APLICACIONES			
Uso común ²⁰	<ul style="list-style-type: none"> • Catalizador en polimerización • Niquelado • Aleaciones como: acero inoxidable 	<ul style="list-style-type: none"> • Catalizador en polimerización • Aleaciones como: el oro blanco 	<ul style="list-style-type: none"> • Conductor eléctrico • Catalizador • Oxidante • Aleaciones
Aspectos biológicos ²¹	El níquel forma enzimas: <ul style="list-style-type: none"> • Ureasa • Hidrogenasa • Metil-CoM • Acetil CoA • CO-deshidrogenasa 	El paladio forma algunos complejos que se comportan como antivirales como: <ul style="list-style-type: none"> • Trans-[PdX₂(py)₂] • cis-[PdX₂(NH₃)₂] • (NH₄)₂[PdCl₄]. 	Forma: <ul style="list-style-type: none"> • Hemocianina • Tirosinasa • Proteínas azules • Superoxido dismutasa Insecticida y fungicida
Coordinación ²²	<ul style="list-style-type: none"> • Forma complejos tetraplanares por consecuencia de su configuración. • Forma complejos diamagnéticos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Forma complejos tetraplanares estables, muy usados en catálisis. 	<ul style="list-style-type: none"> • Forma complejos tetraplanares. • En disolución acuosa el Cu⁺¹ es inestable y cambia a Cu⁰ y Cu^{+II}.

1.6 Ligante

Como se menciona anteriormente los ligantes son moléculas polares o fácilmente polarizables, o aniones que poseen pares de electrones de valencia no compartidos. Los ligantes simples, como el agua o el anión cloruro sólo forman un enlace con el átomo

central y por ello se llaman monodentados. Algunos ligantes son capaces de formar múltiples enlaces de coordinación y se describen como bidentados, tridentados, etc. El EDTA es un ligante hexadentado, lo cual le da una gran estabilidad a sus complejos.²³

Los ligantes de complejos de coordinación pueden ser de varios tipos, dependiendo de la naturaleza del enlace que forma con el metal:

1.6.1 Ligantes donadores σ : Son ligantes que hibridan sus orbitales con los del átomo o ion central para la formación de un enlace σ_{M-L} , con regularidad los ligantes son monodentados y forman una coordinación octaédrica (número de coordinación 6).

Tabla 2: Unión M-L en los compuestos de coordinación

Fórmula	Átomo central		Geometría del Complejo	
	No. Coordinación	Configuración		
[ML ₂]	2	dp, sd		Lineal
[ML ₃]	3	sp^2, sd^2		Triangular
[ML ₄]	4	sp^3, sd^3		Tetraédro
		dsp^2		Cuadrada-plana
[ML ₅]	5	d_2sp^3		Bipirámide trigonal
		$d_{x^2-y^2}sp^3$		Pirámide cuadrada
[ML ₆]	6	d^2sp^3, sp^3d^2		Octaédrico

1.6.2 Ligantes donadores σ y aceptores π : Son ligantes que estabilizan estados de oxidación bajos. Al ser este bajo, el metal ha perdido pocos electrones responsables de la unión M-L, con lo que todavía tiene electrones en sus orbitales de

valencia para cederlos vía una interacción π con el ligante. Cuando el átomo o ion central M tiene al menos un orbital d lleno, la retrodonación del par de electrones, (que ocupa dicho orbital d en M) a un orbital d vacío de un átomo básico del ligante que se coordina a M origina un enlace π_{M-L} , que refuerza la unión ML. Ejemplos son; CO, CN^- , N_2 , NO, etc. El metal y el ligante deben tener simetría adecuada para la estabilización.

Dentro de este tipo de ligantes se encuentra la hidrazona y la enamina utilizadas para formar los complejos metálicos de coordinación, formadas a través de reacciones de adición nucleofílica.²⁴

1.6.3 Agentes polidentados o quelantes: Son los que forman un anillo entre el ligante bidentado y el metal. El ligante es similar en apariencia a los brazos de un cangrejo con el metal en sus pinzas y generalmente tiene mayor tendencia a formar complejos debido a la estabilidad de los mismos. Un ejemplo es, la dimetilglioxima, que forma un sólido insoluble rojo ladrillo con el Ni^{+2} y un sólido amarillo con el Pd^{+2} .²⁵

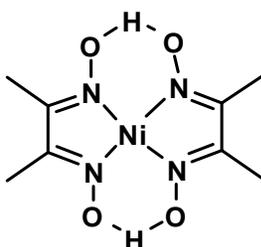


Figura 6. Estructura de la dimetilglioxima de níquel

1.7 Teorías de enlace

Los metales de transición que son los átomos centrales en los compuestos de coordinación, contienen orbitales d (de valencia) parcialmente llenos que son capaces de

coordinarse con ligantes para formar complejos. Para entender la formación y la descripción de los compuestos de coordinación, varias teorías han sido usadas y serán descritas a continuación.

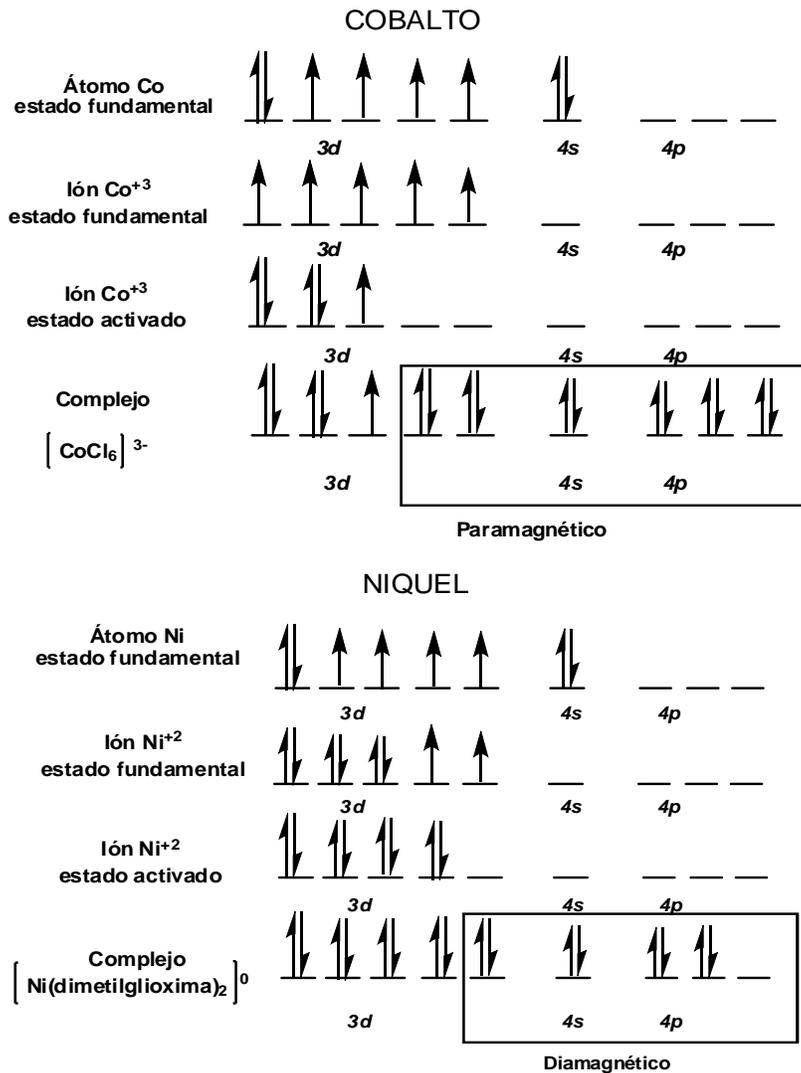
1.7.1 Teoría de enlace valencia (TEV)

Supone la formación de enlaces covalentes entre el ion central con los ligantes que existan en el complejo. Se forman enlaces sigma (σ), mediante el principio de hibridación de los orbitales de valencia del átomo central y los del ligante.¹

Los orbitales que utiliza el átomo central no son los orbitales atómicos originales, sino orbitales híbridos, con el fin de aceptar los electrones de los ligantes, los cuales a su vez también deben tener sus pares electrónicos en orbitales híbridos, de forma que sea posible un traslape máximo y provechoso, lo que proporciona mayor energía al enlace. El número y naturaleza de éstos depende del número de electrones del átomo central. Por unión de éstos en orbitales degenerados, resulta un mayor número de orbitales desocupados en el átomo central y la posibilidad de mayor número de enlaces con ligantes.

Por consiguiente la configuración electrónica del átomo central, en el complejo no es la correspondiente al estado fundamental y los orbitales empleados por este son orbitales híbridos. El átomo central se encuentra por tanto, en un estado activado. El incremento de energía que representa este estado, es compensado por el mayor número de enlaces posibles y la mayor energía de estos.

En el siguiente ejemplo se muestra la hibridación de los orbitales del Co y el Ni.²



Esquema 1: Hibridación de orbitales

1.7.2 Teoría de campo cristalino (TCC)

Considera lo que podría suceder cuando se construye un campo de ligantes octaédrico alrededor de un metal M^{n+} con electrones d , además toma en consideración el enlace de un ión complejo como una atracción electrostática entre el núcleo del ión metálico central con carga positiva y los electrones de los ligantes, produciéndose repulsiones entre los electrones de los ligantes y los electrones del ion central. Es decir, los orbitales

de éste experimentan un aumento de energía que depende de la intensidad, forma del campo y de la naturaleza de los orbitales.¹

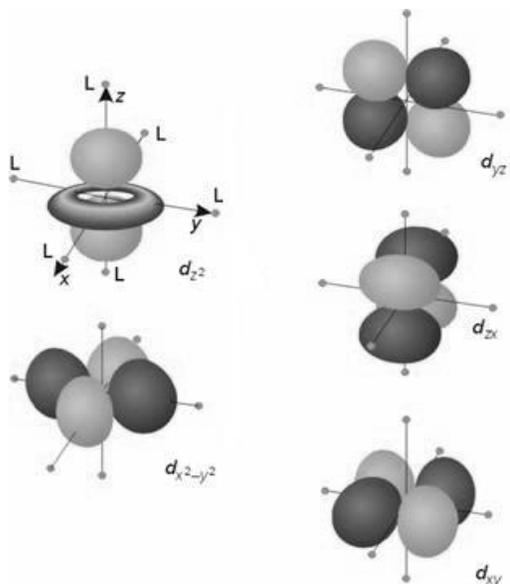


Figura 7. Forma de los cinco orbitales d

En un inicio el metal y los electrones se encuentran situados a una distancia infinita. Los orbitales d del ion metálico libre no se afectarán por los electrones de los ligantes y permanecerán degenerados.

Después los ligantes se sitúan a una distancia M-L del ion metálico. Como los ligantes se distribuyen en una simetría esférica, cada uno de los orbitales d se encuentra igualmente afectado, por tanto siguen siendo degenerados y presentan algunas interacciones.

Finalmente los ligantes se sitúan en un campo octaédrico. Se pierde la degeneración de los orbitales d del ion metálico. Aquellos orbitales directamente dirigidos hacia los electrones de los ligantes, los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, experimentarán mayores repulsiones interelectrónicas y por tanto aumentarán su energía potencial. Los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz}

se sitúan entre los ligantes, disminuyendo las repulsiones entre los electrones del metal y los de los ligantes, y por tanto disminuyen en energía.

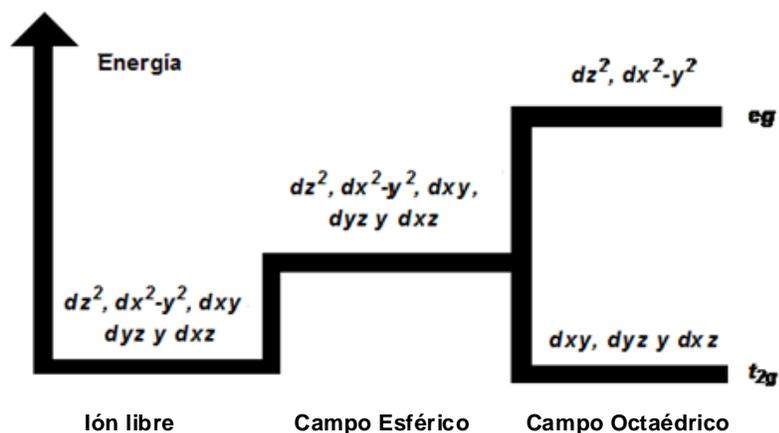


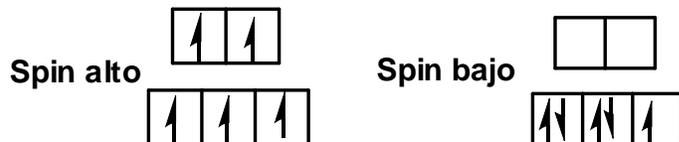
Figura 8. Modelo del campo cristalino

Debido a esto, hay un desdoblamiento degenerado en dos estados, uno doble eg , de alta energía, y otro triple t_{2g} , de más baja energía, por lo que los electrones tenderán a ocupar las t_{2g} que son más estables, como se muestra en la figura 8.

Esta teoría también hace referencia, a la existencia de electrones en estados de energía altos (spin alto) y en estados de energía bajos (spin bajo). Un complejo de spin alto ocurre cuando los electrones de metal están distribuidos en los orbitales disponibles de modo que permanecen sin aparearse, pero cuando esto no es posible y se encuentran apareados el complejo resultante es de spin bajo.

Si tomamos el caso de Fe^{3+} el cual tiene 5 electrones desapareados y los acomodamos cada uno en un orbital d , en un complejo de spin alto, todos estarán desapareados. En un complejo de spin bajo, los electrones están confinados al conjunto de orbitales de menor

energía, lo que da como resultado un electrón no apareado, como se muestra en el siguiente esquema.



Esquema 2: Acomodo de electrones de Fe³⁺

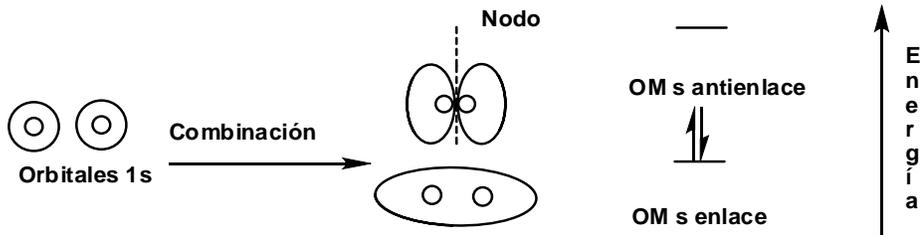
1.7.3 Teoría de orbital molecular (TOM)

Esta teoría describe como la formación del enlace covalente se debe a una combinación lineal matemática de orbitales atómicos (CLOA) con los orbitales del metal, para formar orbitales moleculares, llamados así, porque pertenecen a toda la molécula en lugar de a un átomo individual. Así como un orbital atómico, ya sea hibridado o sin hibridar, describe una región en el espacio en una molécula donde es más factible que se encuentren los electrones.¹

Al igual que un orbital atómico, un orbital molecular tiene tamaño, forma y energía específica; por ejemplo: en la molécula de Hidrógeno (H₂), se combinan dos orbitales atómicos 1s con un solo electrón para formar dos orbitales moleculares.

Existen dos maneras de que ocurra una combinación de orbitales: la manera constructiva y la manera destructiva. La combinación constructiva lleva a la formación de un orbital molecular enlazante que es en menor energía y de forma eclipsada, este orbital a su vez disminuye la repulsión entre los núcleos y ocasiona un enlace fuerte.

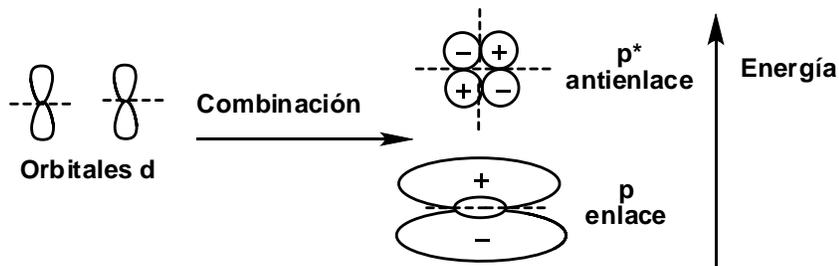
La combinación sustractiva lleva a la formación de un orbital molecular que es en mayor energía y tienen un nodo entre los núcleos, los núcleos no están unidos, produciéndose fuertes repulsiones provocando que el enlace se debilite.



Esquema 3: Combinación de orbitales

De forma similar a como los orbitales moleculares σ de enlace y de antienlace resultan a partir de la combinación de estos dos orbitales atómicos s en el Hidrógeno, también los orbitales moleculares π de enlace y antienlace resultan de la combinación de dos orbitales d en los complejos de coordinación.

El orbital molecular π de enlace de menor energía no tiene nodo entre los núcleos y resulta de la combinación de lóbulos de orbitales d con el mismo signo algebraico. El orbital molecular π de antienlace de energía mayor, tiene un nodo entre los núcleos y resulta de la combinación de los lóbulos con signos algebraicos opuestos.



Esquema 4: Enlace π

Para llenar los orbitales moleculares, primero se llenan los de más baja energía, los de enlace y después los de antienlace (principio de Aufbau).

El orden es $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$.

Los electrones se comportan como si giraran en torno a un eje. Este giro, o espín puede tener dos orientaciones, que se llama arriba \uparrow y abajo \downarrow . Solo dos electrones pueden ocupar un orbital y deben de tener espín opuesto (principio de exclusión de Pauli).

Si están disponibles dos o más orbitales de igual energía, un electrón ocupa cada uno hasta que todos los orbitales están medio llenos. Solo entonces un segundo electrón puede ocupar cualquiera de los dos orbitales (regla de Hund).

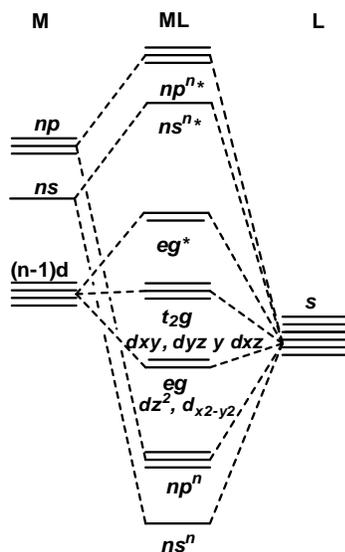


Figura 9. Diagrama de un complejo octaédrico

1.8 Reacciones de adición nucleofílica

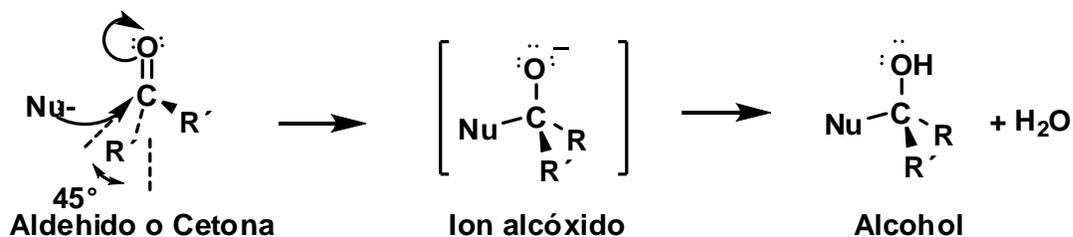
Son reacciones que normalmente se llevan a cabo por los grupos aldehídos y cetonas, tanto en medio básico como en ácido, dependiendo de que los reactivos nucleofílicos

sean cargados o neutros,²⁶ con la finalidad de formar hidrazonas y enaminas que serán los ligantes para la formación de complejos metálicos de coordinación.

Tabla 3: Nucleófilos más comunes

Con carga negativa	Neutros
HO^- (ion hidróxido)	H_2O (agua)
H^- (ion hidruro)	ROH (alcohol)
R_3C^- (un carbanión)	H_3N (amoníaco)
RO^- (ion alcóxido)	RNH_2 (amina)
$\text{N}\equiv\text{C}^-$ (ion cianuro)	R_2NH (amina secundaria, enamina)
	$\text{R}_2\text{N}_2\text{H}_2$ (hidracina)

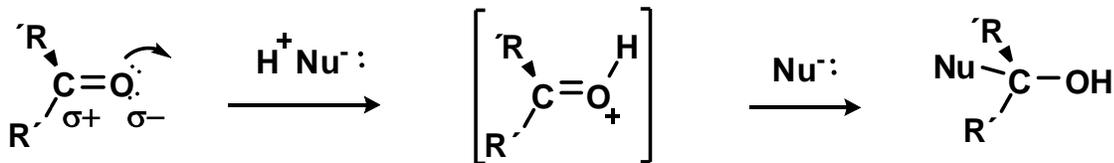
De manera general cuando la reacción se lleva a cabo en medio básico, el ataque del nucleófilo al átomo de carbono del grupo carbonilo produce un ion alcóxido tetraédrico que posteriormente es neutralizado al alcohol correspondiente, lo cual ocurre por el corrimiento del par de electrones π del enlace $\text{C}=\text{O}$ hacia el átomo de oxígeno electronegativo, dando lugar a un cambio de hibridación de dicho átomo de sp^2 a sp^3 .²⁷



Esquema 5: Reacción en medio básico

Cuando es en medio ácido la reacción se lleva a cabo por la protonación del oxígeno del grupo carbonilo, produciendo una polarización mayor, provocando que el átomo de

carbono tenga más carácter electrofílico y pueda reaccionar con un nucleófilo débil, ocurriendo un cambio de hibridación de dicho átomo de carbono de sp^2 a sp^3 .²⁸



Esquema 6: Reacción en medio ácido

Para nucleófilos neutros como: las aminas primarias, secundarias, hidracinas, hidroxilamina, etc; las adiciones nucleofílicas tienen como producto final un enlace C=Nu.

1.8.1 Enamina

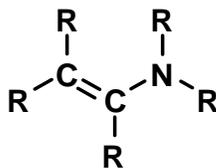


Figura 10: Enamina

Por ejemplo cuando la reacción se lleva a cabo entre una amina secundaria y una cetona se produce una enamina. Las enaminas tienen por estructura general un átomo de nitrógeno en posición alfa a un doble enlace carbono-carbono.

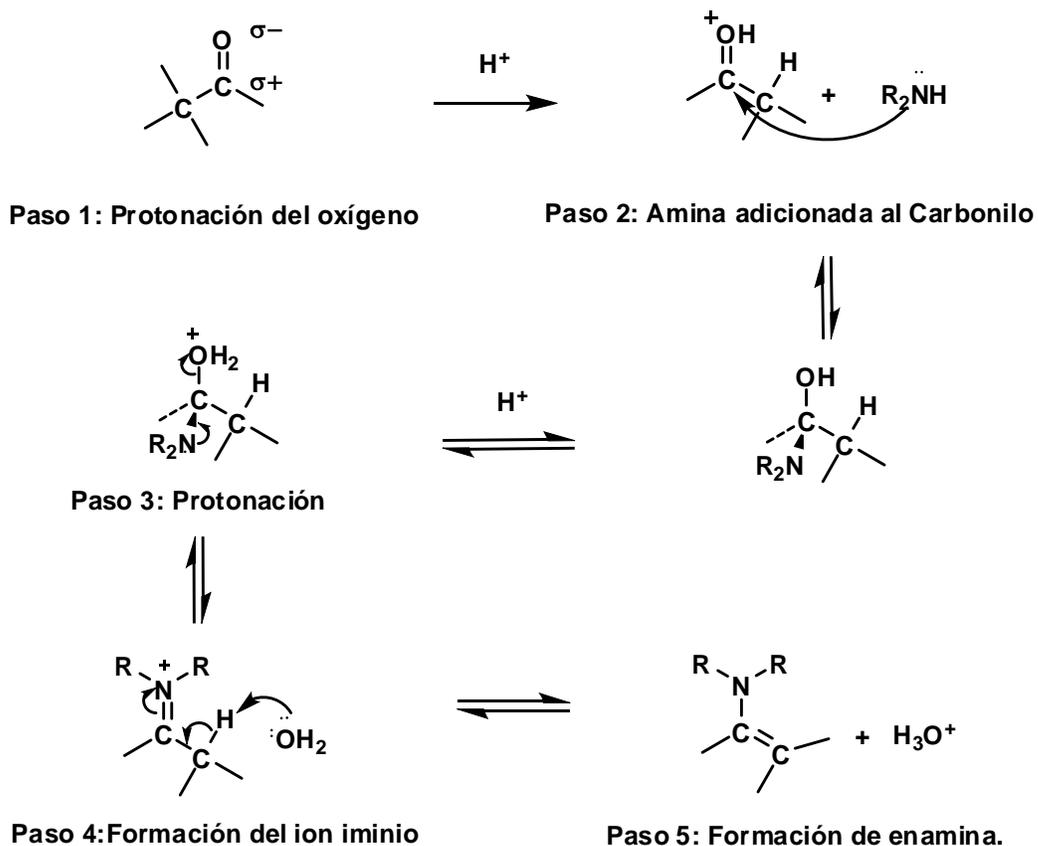
Las enaminas son muy usadas como sintones en química orgánica, además de pertenecer a un grupo de moléculas que actúan como ligantes para la formación de muchos complejos de coordinación.

Para la formación de la enamina, en un primer paso, debido a la polarización del grupo carbonilo, el átomo de oxígeno se protona por el medio ácido, seguido de un ataque

nucleofílico de una amina secundaria al grupo cetona o aldehído, posteriormente ocurre la transferencia de un protón del nitrógeno al oxígeno, lo que produce una carbinolamina intermedia.

Después el catalizador ácido protona al grupo hidroxilo y lo convierte en un mejor grupo saliente, la deslocalización del par de electrones sin compartir del nitrógeno, genera un ion iminio como intermediario, seguido de la eliminación de agua.

Finalmente la pérdida de un protón del átomo de carbono α genera como producto una enamina, mediante un equilibrio tautomérico imina-enamina y regenera al catalizador ácido.



Esquema 7: Formación de una enamina

1.8.2 Hidrazona

Cuando la reacción de adición nucleofílica se lleva a cabo entre una hidracina y un aldehído o cetona se forman hidrazonas. Una hidrazona tiene en su estructura general un doble enlace carbono-nitrógeno y un enlace nitrógeno-nitrógeno:

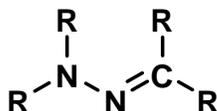


Figura 11: Hidrazona

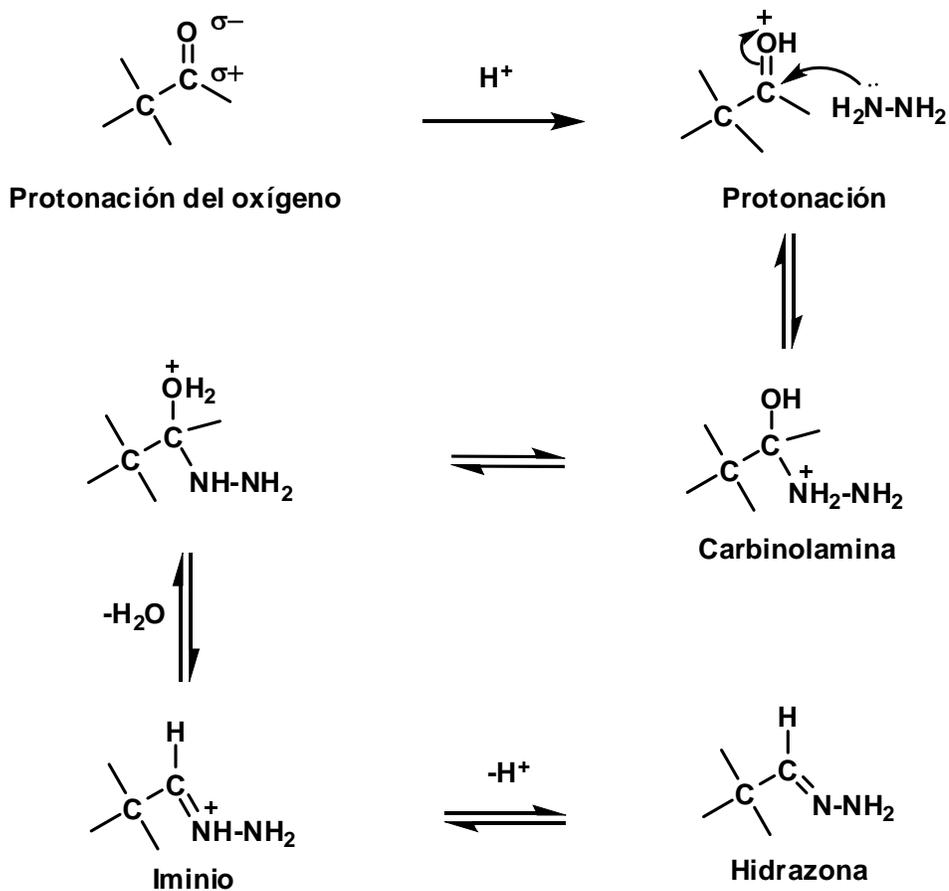
Las hidrazonas se han empleado como ligantes para ciertos tipos de complejos de coordinación y algunos de estos han sido utilizados como agentes antitumorales, compuestos antibacteriales, además algunos poseen actividad catalítica y otros intervienen como catalizadores de reacciones de polimerización en síntesis orgánica.⁸

Las hidrazonas se han empleado de forma tradicional como derivados en la caracterización de aldehídos y cetonas ya que poseen puntos de fusión o ebullición bien definidos.

La formación de hidrazona es, en un primer paso debido a la polarización del grupo carbonilo, el átomo de oxígeno se protona por el medio ácido, seguido de un ataque nucleofílico de una hidracina al átomo de carbono del grupo carbonilo, originando un intermediario tetraédrico polar. Seguida por la transferencia de un protón de nitrógeno al oxígeno, que da como intermediario una carbinolamina neutra.

Después se elimina agua por los electrones sin compartir del átomo de nitrógeno, dando como resultado un ion iminio como intermediario.

Finalmente la pérdida de un protón del nitrógeno genera como producto a la hidrazona correspondiente.



Esquema 8: Formación de una hidrazona

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El grupo de investigación está interesado en preparar nuevos compuestos estables derivados de enaminas e hidrazonas, ya que en los últimos años los complejos metálicos de estos ligantes han sido utilizados como, agentes antitumorales, antibacteriales, etc, y han sido de gran utilidad entre otros, por su capacidad de intervenir como catalizadores en reacciones de polimerización de olefinas.

La formación de los complejos de coordinación, se lleva a cabo por medio de un enlace covalente coordinado por los electrones de valencia no compartidos del ligante, y los orbitales vacíos *d* del metal central, su preparación depende de la sal metálica del ligante y del control de las condiciones de reacción, tales como: temperatura, tiempo y disolvente.

En el presente trabajo se propuso llevar a cabo la síntesis y caracterización de nuevos complejos metálicos de coordinación, susceptibles de presentar propiedades adecuadas para su uso como catalizadores, teniendo como metal central átomos de níquel, cobre y paladio, y como ligantes una enamina, *Z*-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN), y una hidracina, *Z*-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (Ligante HI), recientemente sintetizada en el laboratorio.

3. HIPÓTESIS

Si se ponen a reaccionar los ligantes *Z*-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (Ligante HI) y *Z*-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN), conteniendo pares de electrones libres y un núcleo aromático, frente a las distintas sales de níquel, paladio y cobre, se formarán complejos monoméricos estables metal-ligante por una unión covalente- coordinada.

4. OBJETIVO GENERAL

Contribuir a la química inorgánica de coordinación y a la docencia, con el estudio y la formación de nuevos complejos de coordinación de níquel, paladio y cobre.

4.1 OBJETIVO PARTICULAR

Estudiar la reactividad de los ligandos derivados de Z-2-(*N,N*-difenílhidrácino)-1-fenilbutil-en-1-ona (Ligante HI) y Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN) frente a distintas sales metálicas de: paladio, níquel y cobre con la finalidad de formar complejos estables con posible actividad catalítica.

4.2 METAS

Sintetizar los ligandos Z-2-(*N,N*-difenílhidrácino)-1-fenilbutil-en-1-ona (Ligante HI) y Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN).

Sintetizar y caracterizar los complejos coordinados sintetizados anteriormente mediante técnicas espectroscópicas de IR, RMN ^1H y ^{13}C , así como espectrometría de masas.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 Instrumentación y reactivos utilizados

La espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C se realizó en un espectrómetro JEOL Eclipse +300, utilizando como disolventes cloroformo deuterado (CDCl_3) y dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6). Los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Las abreviaturas de las señales s, d, dd, ddd, t, td, tc, m y c, cd indican la multiplicidad de las mismas.

Los espectros de IR se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet FT-1 Magna 750 en el intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} utilizando una pastilla de bromuro de potasio (KBr).

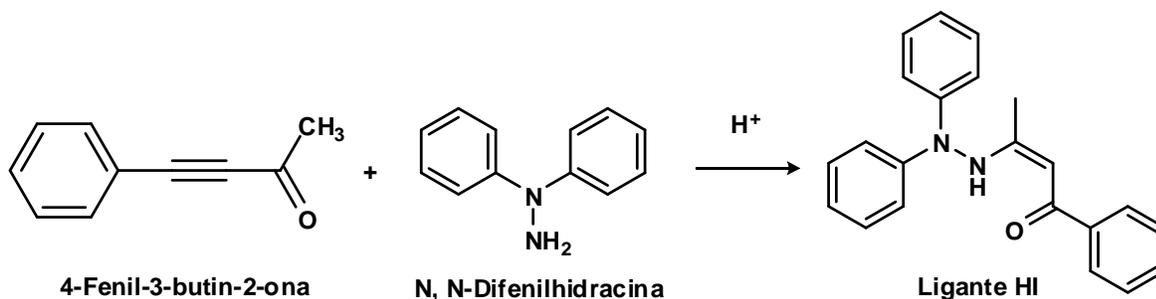
La espectrometría de masas se realizó utilizando un espectrómetro JEOL JMS-AX 505 HA usando la técnica de FAB^+ .

Los reactivos utilizados fueron marca Aldrich y se utilizaron sin purificación previa. Los disolventes anhidros fueron destilados bajo atmósfera inerte, empleando el desecante apropiado.

5.2 Síntesis de ligantes

Se sintetizaron los ligantes Z-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (Ligante HI)²⁹ y Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN)³⁰⁻³¹, de acuerdo a la literatura.

5.2.1 Preparación de Z-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (Ligante HI).

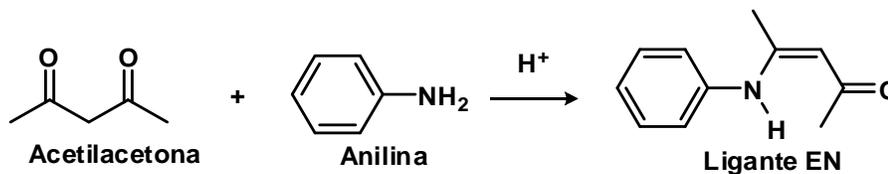


Esquema 9: Síntesis del ligante HI

En un matraz con agitación mecánica y bajo atmósfera de nitrógeno, se hizo reaccionar 1 mL (7 mmoles) de 4-fenil-3-butin-2-ona, con 1.53 g (7 mmoles) de *N, N*-difenilhidracina a reflujo en medio ácido durante 4 horas. Pasado el tiempo se procedió a purificar por cromatografía en columna.

De la reacción se obtuvo el ligante HI, como un sólido cristalino de color amarillo, con las mismas características físicas y espectroscópicas reportadas en la literatura.²⁹

5.2.2 Preparación de Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN)



Esquema 10: Síntesis del ligante EN

En un matraz con agitación mecánica y bajo atmósfera de nitrógeno, se hizo reaccionar 1 mL (0.99 g, 9.88 mmoles) de acetilacetona, con 0.62 mL (0.64 g, 6.9 mmoles) de anilina a

reflujo en medio ácido durante 2 horas. Pasado el tiempo se procedió a purificar por cromatografía en columna.

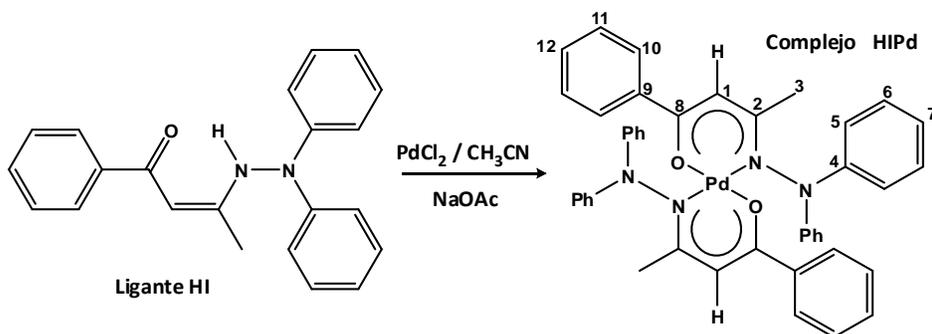
El ligante EN se obtuvo como un sólido cristalino de color amarillo, con las mismas características físicas y espectroscópicas reportadas en la literatura.³⁰⁻³¹

5.3 Síntesis de complejos

Con los ligantes Z-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (HI) y Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (EN), preparados anteriormente, se procedió a sintetizar los complejos de coordinación, haciéndolos reaccionar cada uno frente a cloruro de paladio, cloruro de níquel y acetato de cobre en medio básico.

Complejos con el Ligante Z-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil--en-1-ona (HI).

5.3.1 Método para preparar el complejo HIPd



Esquema 11: Reacción para formar el complejo HIPd

En un matraz equipado con agitación mecánica y bajo atmósfera de nitrógeno, se colocaron; 0.05 gramos (0.15 mmoles) del ligante Z-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (HI) en 10mL de acetonitrilo, se dejó disolver el ligante, y posteriormente se adicionaron 0.012 gramos (0.15 mmoles) de acetato de sodio. A continuación, se

adicionaron 0.013 gramos (0.076 mmoles) de cloruro de paladio y se dejó reaccionar la mezcla durante 24 horas (formándose un precipitado amarillo). Transcurrido el tiempo se decantó y se lavó con tres porciones de 5 mL de acetonitrilo en frío y se filtró el precipitado.

El producto se obtiene como un polvo color amarillo, que funde a 229°C, con un rendimiento de 87%, fórmula mínima $C_{44}H_{44}N_4O_2Pd$ y peso molecular de 760 g/mol.³²

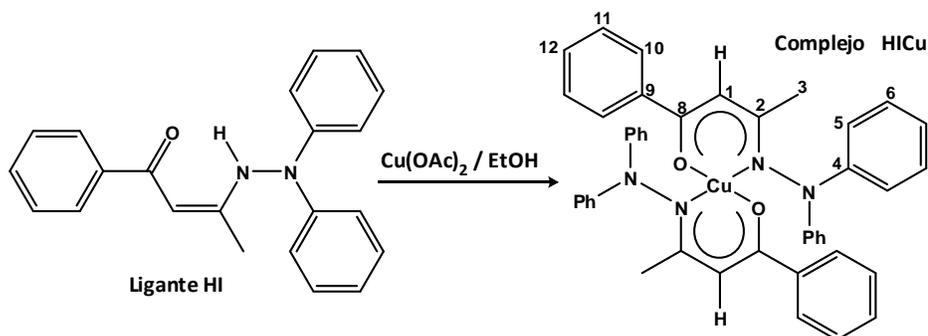
IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: 3056 cm^{-1} (C-H aromáticos), 2924 cm^{-1} (C-H alifáticos), 1584 cm^{-1} (C=O), 1551 cm^{-1} (C=C), 1493 cm^{-1} (C=N).

EM (FAB⁺) m/z (%): 760 M⁺ (50), 431 [M-C₂₂H₁₉N₂O]⁺ (18), 327 [M- C₂₂H₁₉N₂O Pd]⁺ (10), 168 [M- C₃₂H₂₈N₃O₂Pd]⁺ (100).

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃), 1.93 (3H, H-3), 5.32 (1H, H-1), 7.00-7.31 (o, 6H, H-5 y H-10), (p, 3H, H-7 y H-12) y (m, 6H, H-6 y H-11).

RMN de ¹³C (75.58 MHz, CDCl₃), 21.69 (C-3), 93.03 (C-1), 117.34 (C-5), 120.40 (C-10), 126.50 (C-7), 126.99 (C-12), 127.85 (C-6), 128.77 (C-11), 144.32 (C-4), 137.18 (C-9), 169.05 (C-2), 174.06 (C-8).

5.3.2 Método para preparar el complejo HICu



Esquema 12: Reacción para formar el complejo HICu

En un matraz equipado con agitación mecánica y bajo atmósfera de nitrógeno, se colocaron; 0.1 gramos (0.30 mmoles) de ligante Z-2-(*N,N*-difenílhidracino)-1-fenilbutil-en-

1-ona (HI), 5 mL de etanol y 1 mL de diclorometano, se dejó disolver el ligante. En otro matraz se colocaron 0.0276 (0.15 mmoles) gramos de acetato de cobre en 10 mL de etanol y se dejó disolver. A continuación, se adiciona la mezcla 2 a la mezcla 1 y se dejó reaccionar durante 24 horas (formándose un precipitado café brillante). Transcurrido el tiempo se decantó y se lavó con dos porciones de etanol de 5 mL y tres porciones de acetonitrilo de 5 mL en frío, finalmente se filtró el precipitado.

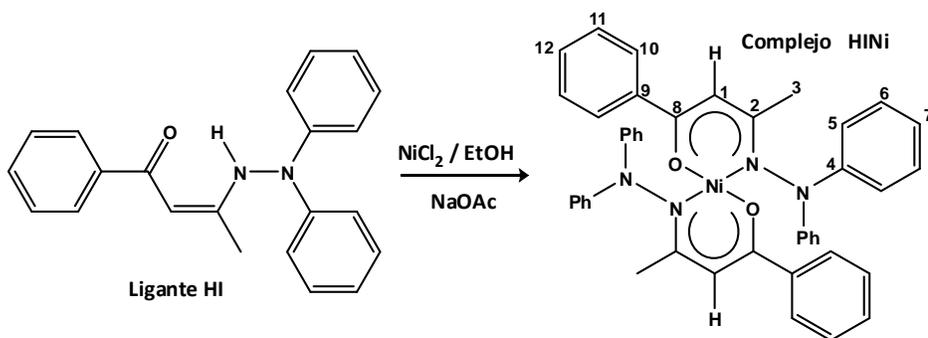
El producto obtenido es un complejo sólido color café, que funde a 215°C, con un rendimiento de 55%, fórmula mínima $C_{44}H_{44}N_4O_2Cu$ y peso molecular de 717.5 g/mol.

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: 3057 cm^{-1} (C-H aromáticos), 2924 cm^{-1} (C-H alifáticos), 1589 cm^{-1} (C=O), 1551 cm^{-1} (C=C), 1492 cm^{-1} (C=N).

EM (FAB⁺) m/z (%): 717 M⁺ (55), 390 [M-C₂₂H₁₉N₂O]⁺ (43), 328 [M-C₂₂H₁₉N₂OCu]⁺ (45), 168 [M-C₃₂H₂₈N₃O₂Pd]⁺ (100).

EPR (mT, T=77K, CH₂Cl₂) Señal simple en g = 2.060, A = 316.99

5.3.3 Método para preparar el complejo HINi



Esquema 13: Reacción para formar el complejo HINi

En un reactor para microondas³³⁻³⁴ equipado con agitación mecánica y bajo atmósfera de nitrógeno, se colocaron 0.05 gramos (0.15 mmoles) de ligante Z-2-(N,N-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (HI) en 30 mL de etanol hasta disolver. A continuación se

adicionaron 0.012 gramos (0.15 mmoles) de acetato de sodio y 0.018 gramos (0.076 mmoles) de cloruro de níquel. Se inició la radiación de microondas a 300 W durante 3 minutos a 70°C. Transcurrido el tiempo se decantó y se lavó con dos porciones de etanol de 5 mL y dos porciones acetonitrilo de 5 mL en frío, finalmente se filtró el precipitado.

El producto obtenido es un polvo color rojo, que funde a 225°C, con un rendimiento de 60%, fórmula mínima $C_{44}H_{44}N_4O_2Ni$ y peso molecular de 712.6 g/mol.

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: ;3060 cm^{-1} (C-H aromáticos), 1586 cm^{-1} (C=O), 1551 cm^{-1} (C=C), 1493 cm^{-1} (C=N).

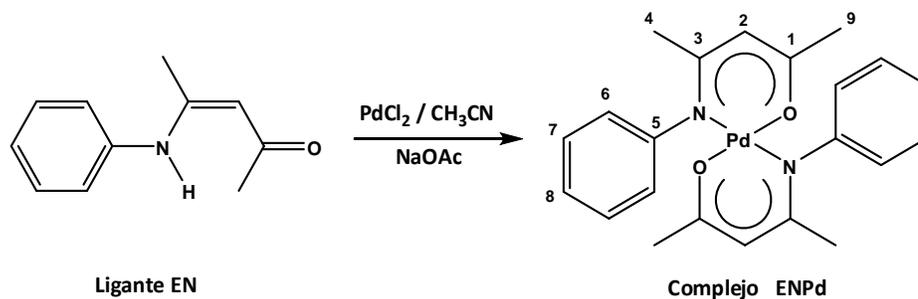
EM (FAB⁺) m/z (%): 712 M⁺ (15), 387 [M-C₂₂H₁₉N₂O]⁺ (10), 329 [M- C₂₂H₁₉N₂ONi]⁺ (15), 136 [M- C₃₆H₃₂N₄NiO]⁺ (65).

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃), 1.66 (3H, H-3), 4.98 (1H, H-1), 6.95-7.02 (o, 6H, H-5 y H-10), en 7.22-7.24 (p, 3H, H-7 y H-12) y 7.40-7.42 (m, 6H, H-6 y H-11).

RMN de ¹³C (75.58 MHz, CDCl₃), 23.56 (C-3), 94.98 (C-1), 118.05 (C-5), 120.74 (C-10), 126.74 (C-7), 126.88 (C-12), 127.56 (C-6), 128.45 (C-11), 145.83 (C-4), 139.32 (C-9), 171.88 (C-2), 172.28 (C-8).

Complejos con el Ligante de Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (EN).

5.3.4 Método para preparar el complejo ENPd



Esquema 14: Reacción para formar el complejo ENPd

Este ligante fue sintetizado de la misma forma que su análogo el complejo HIPd. Se hicieron reaccionar 0.05 gramos (0.28 mmoles) del ligante Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (EN), 0.02 gramos (0.28 mmoles) de acetato de sodio, y se adicionaron 0.025 gramos (0.14 mmoles) de cloruro de paladio. Se formó un precipitado amarillo-naranja.

Se obtiene un complejo polvoso color amarillo-naranja, que funde a 220°C, con un rendimiento de 75%, fórmula mínima $C_{22}H_{30}N_2O_2Pd$ y peso molecular de 454.4 g/mol.

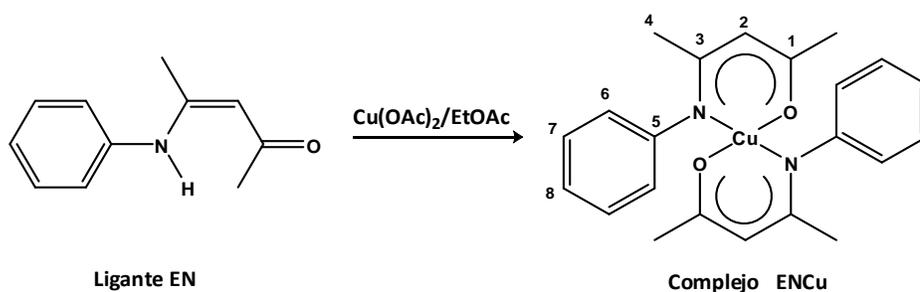
IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: 3053 cm^{-1} (C-H aromáticos), 2916 cm^{-1} (C-H alifáticos), 1580 cm^{-1} (C=O), 1544 cm^{-1} (C=C), 1507 cm^{-1} (C=N).

EM (FAB⁺) m/z (%): 454 M⁺ (10), 289 [M-C₁₁H₁₂NO]⁺ (28), 176 [M-C₁₁H₁₂NOPd]⁺ (45), 136 [M-C₁₃H₁₈NO₂Pd]⁺ (85).

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃), 1.35 (3H, H-4), 1.65 (3H, H-9), 4.83 (1H, H-2), 6.98-7.00 (o, 2H, H-6), en 7.14-7.19 (p, 1H, H-8), 7.20-7.26 (m, 2H, H-7).

RMN de ¹³C (75.58 MHz, CDCl₃), 23.5 y 23.8 (2C, C-4), 97.8 (C-2), 124.5 (C-6), 126.1 (C-8), 127.8 (C-7), 148.7 (C-5), 162.7 (C-3), 176.2 (C-1).

5.3.5 Método para preparar el complejo ENC_u



Esquema 15: Reacción para formar el complejo ENC_u

Este complejo fue preparado de forma similar a el complejo HIC_u, en un matraz se colocaron; 0.05 gramos (0.28 mmoles) de ligante Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (EN) en 5mL de acetato de etilo. En otro matraz se adicionan 0.02 gramos (0.14 mmoles) de

acetato de cobre disueltos en 10 mL de etanol, se mezclan las soluciones, y al final se lava con acetato de etilo.

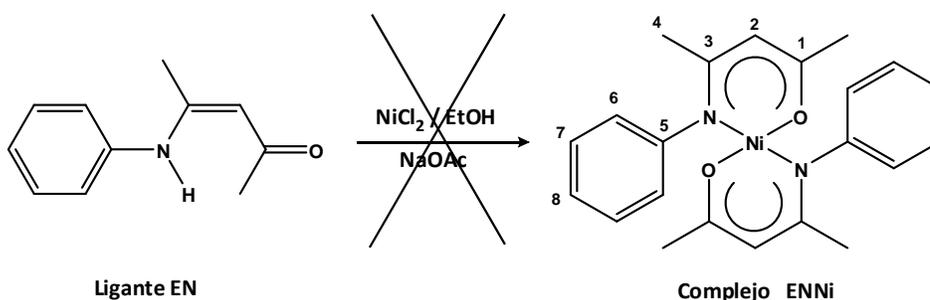
Se obtiene un complejo sólido cristalino color café, que funde a 235°C, con un rendimiento de 65%, fórmula mínima $C_{22}H_{30}N_2O_2Cu$ y peso molecular de 413 g/mol.

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: 3060 cm^{-1} (C-H aromáticos), 2922 cm^{-1} (C-H alifáticos), 1602 cm^{-1} (C=O), 1588 cm^{-1} (C=C), 1509 cm^{-1} (C=N).

EM (FAB⁺) m/z (%): 412 M⁺ (30), 238 [M-C₁₁H₁₂NO]⁺ (32), 176 [M-C₁₁H₁₂NOCu]⁺ (100).

EPR (mT, T=77K, CH₂Cl₂) Señal simple en g = 2.088, A = 312.45

5.3.6 Método para preparar el complejo ENNi



Esquema 16: Reacción para formar el complejo ENNi

La síntesis de este complejo fue parecida a la formación del complejo HINi. En el reactor para microondas se colocaron 0.05 gramos (0.28 mmoles) de ligante Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (EN) en 30 mL de etanol hasta disolver. A continuación se adicionaron 0.02 gramos (0.28 mmoles) de acetato de sodio y 0.018 gramos (0.14 mmoles) de cloruro de níquel, al término de la reacción se obtuvo un precipitado verde que corresponde al NiCl₂ recuperado.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 Enamina

La enamina Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN),³⁵⁻³⁶ utilizada como ligante para preparar los complejos de coordinación tienen por estructura general:

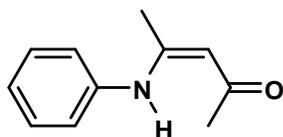
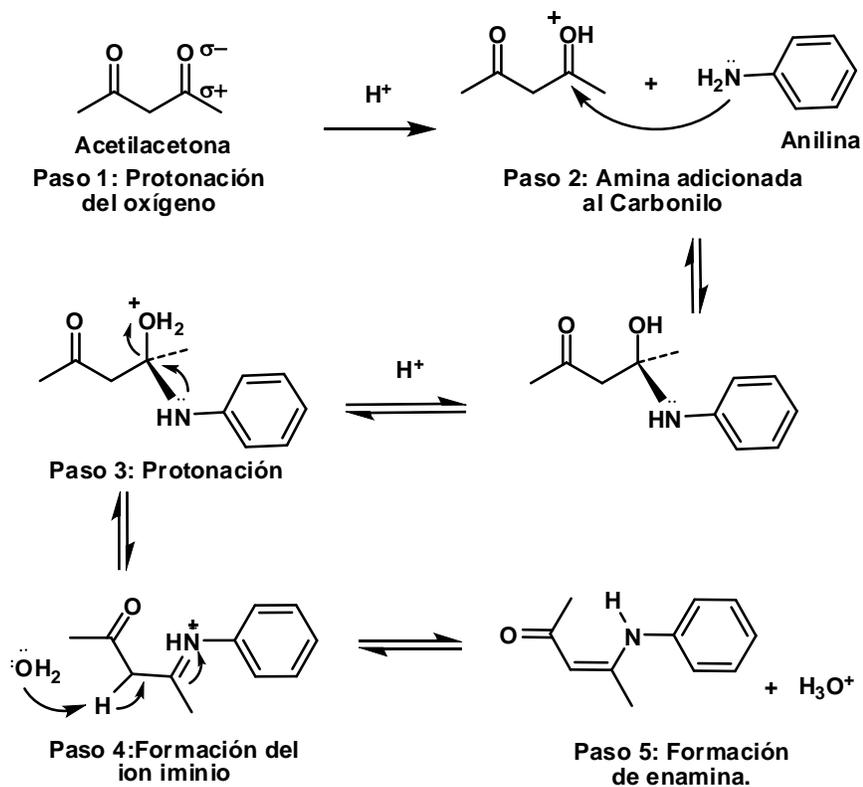


Figura 12. Enamina

Para la formación de la enamina Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN), se sigue el siguiente mecanismo:



Esquema 17: Formación del ligante EN.

De la reacción se obtuvo el ligante EN, como un sólido cristalino de color amarillo, con las mismas características físicas y espectroscópicas reportadas en la literatura.

Cuando la reacción de adición nucleofílica, para la preparación de nuestro segundo ligante se llevó a cabo entre una hidracina y una cetona esperábamos se formara una hidrazona; pero el resultado fue una hidracina.²⁹

6.2 Hidracina

La hidracina *Z*-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (Ligante HI) recientemente sintetizada en nuestro laboratorio, tiene por estructura general:

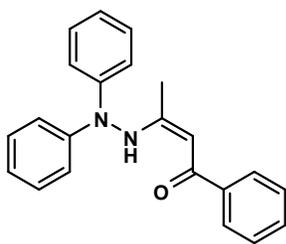


Figura 13. Hidracina

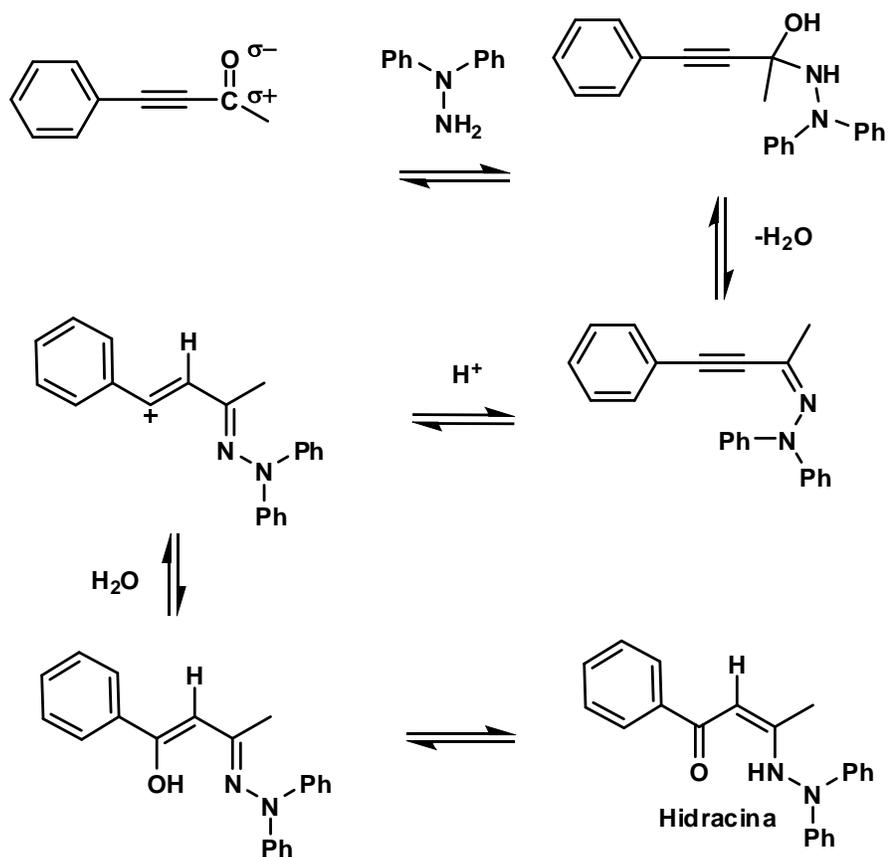
La reacción de una cetona con una hidracina produce una hidrazona por la ruta normal, pero lo que obtuvimos fue una hidracina y ésta se ocupó como ligante para la formación de los complejos de coordinación.

En un primer paso, debido a la polarización del grupo carbonilo, éste sufre un ataque nucleofílico de una hidracina al átomo de carbono, originando un intermediario tetraédrico polar. Seguida por la pérdida de agua, se forma una hidracina neutra, pero a causa del medio ácido y el medio acuoso el alquino sufre una hidratación. El alquino

utiliza un par de electrones para atacar al protón del ácido, produciendo un carbocatión intermediario.

El ataque nucleofílico del agua en el carbocatión forma un enlace C-O y produce un enol.

El enol experimenta tautomerización para dar cetona como producto final, dando como resultado a la hidracina correspondiente.⁴



Esquema 18: Formación de hidracina

De la reacción se obtuvo el ligante HI, como un sólido cristalino de color amarillo, con las mismas características físicas y espectroscópicas reportadas en la literatura.²⁹

6.3 De la reacción entre *Z*-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona y el cloruro de paladio se forma el complejo HIPd, de color amarillo al cual se asigno la siguiente estructura con base en sus datos espectroscópicos de IR, RMN ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas.

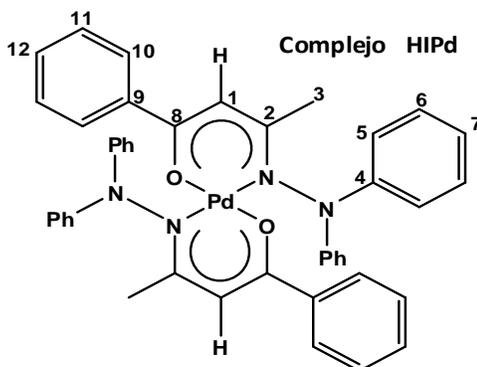
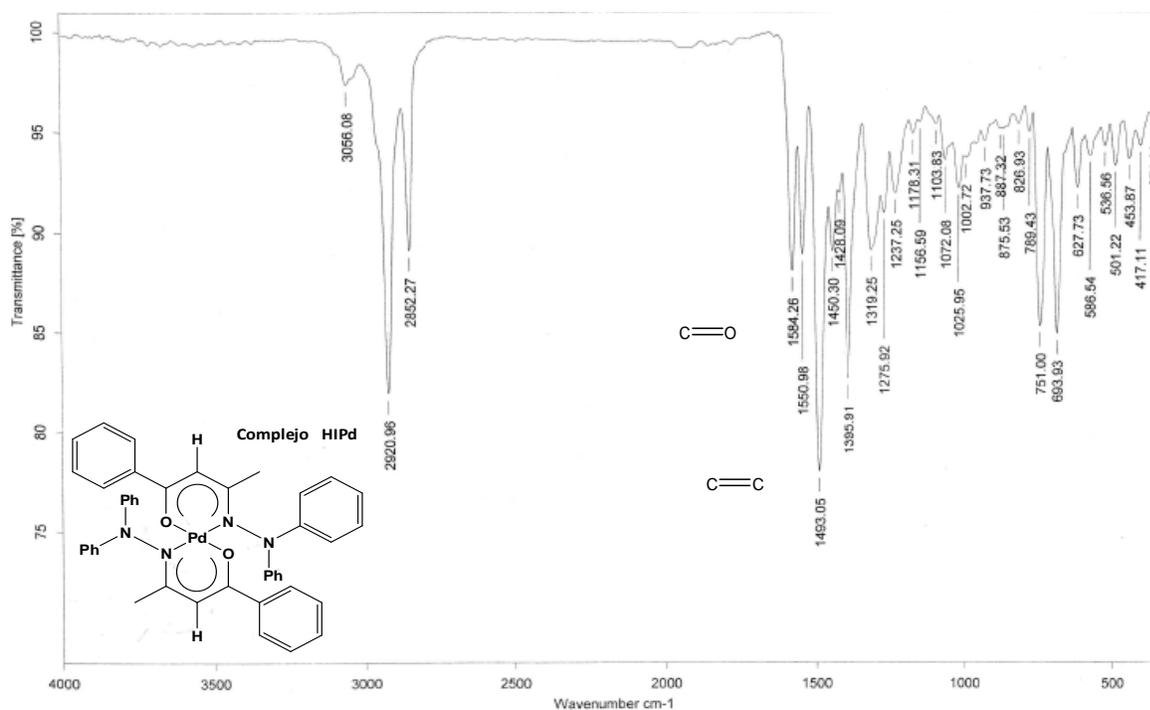


Figura 14. Estructura del complejo HIPd

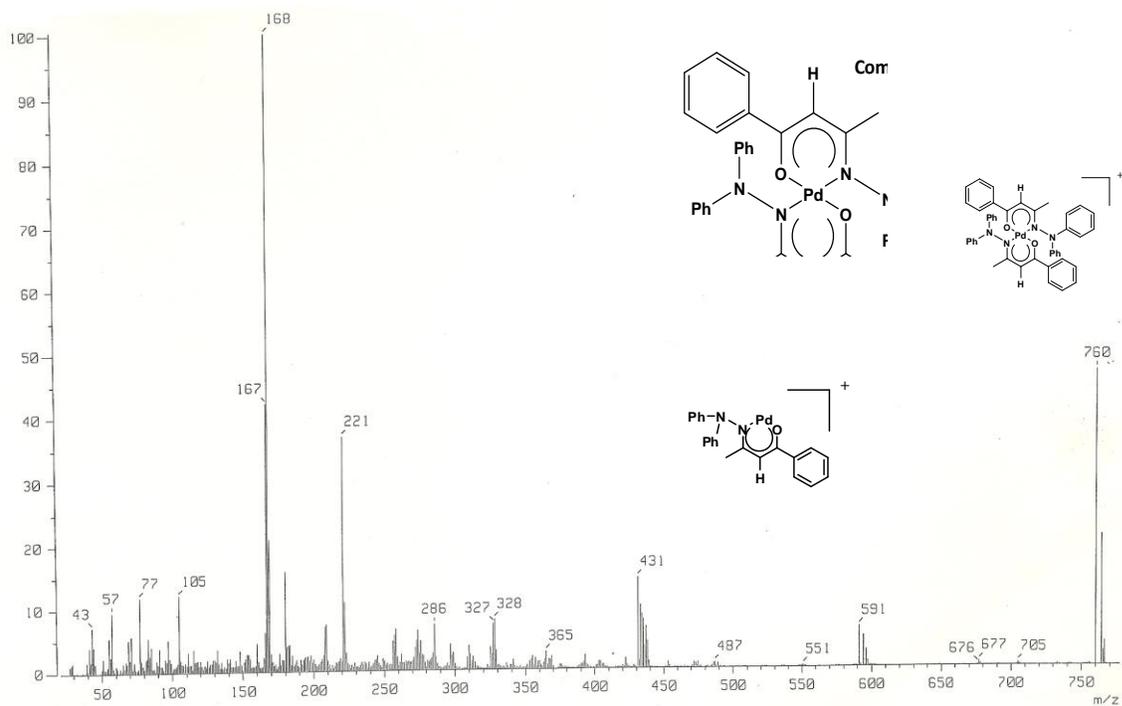
En el espectro de infrarrojo que presenta el complejo de coordinación HIPd se muestran las bandas características de las vibraciones que corresponden a la estructura propuesta, así en 3056cm^{-1} hay banda intensa asignada a los enlaces C-H aromáticos, de igual manera se puede observar una banda fuerte que corresponde al enlace C-H alifático en 2924cm^{-1} .

También se muestra la banda media del enlace C=O en 1584cm^{-1} , además de que se puede visualizar una banda media en 1551cm^{-1} , que es asignada a la vibración C=C, y finalmente en 1493cm^{-1} aparece como una banda intensa el enlace C=N. Estas señales no corresponden a las del ligante, por lo que se deduce que el metal al estar coordinado provoca un desplazamiento de estas bandas a frecuencias menores comparadas con las del ligante libre.



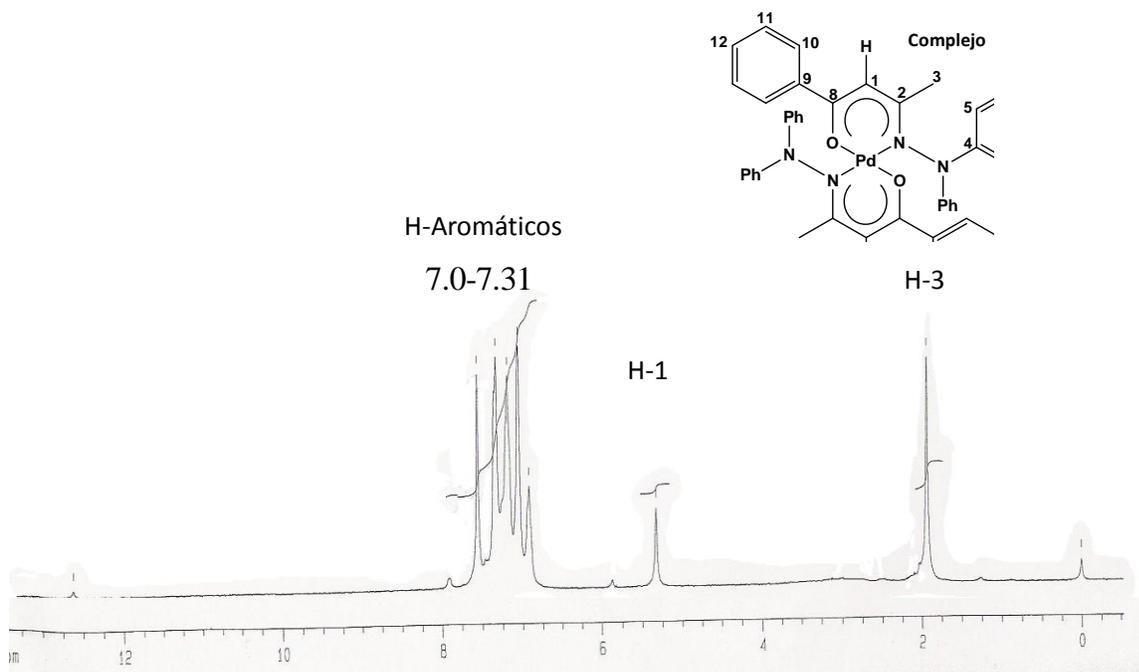
Espectro 1. Espectro de infrarrojo KBr del complejo HIPd

En lo que respecta a la espectrometría de masas del complejo de coordinación HIPd, es posible apreciar el pico que corresponde al ion molecular esperado en m/z 760, además se observa un pico en m/z 431, correspondiente a la pérdida del fragmento (*N,N*-difenhilhidracino)-1-fenilbutil-2*Z*-en-1-ona, seguida de otro fragmento en m/z 327 correspondiente a la pérdida del paladio y por último una señal asignada al fragmento difenilamina, en 168 m/z .



Espectro 2. Espectro de masas FAB⁺ del complejo HIPd

En el espectro de RMN de ¹H del complejo metálico HIPd se observa una señal simple que integra para tres protones en 1.93 ppm correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo, mientras que en 5.32 ppm se localiza una señal simple que integra para un protón asignada al hidrogeno H-1. Por último las señales correspondientes a los protones del anillo aromático aparecen entre 7.00 y 7.31 ppm.

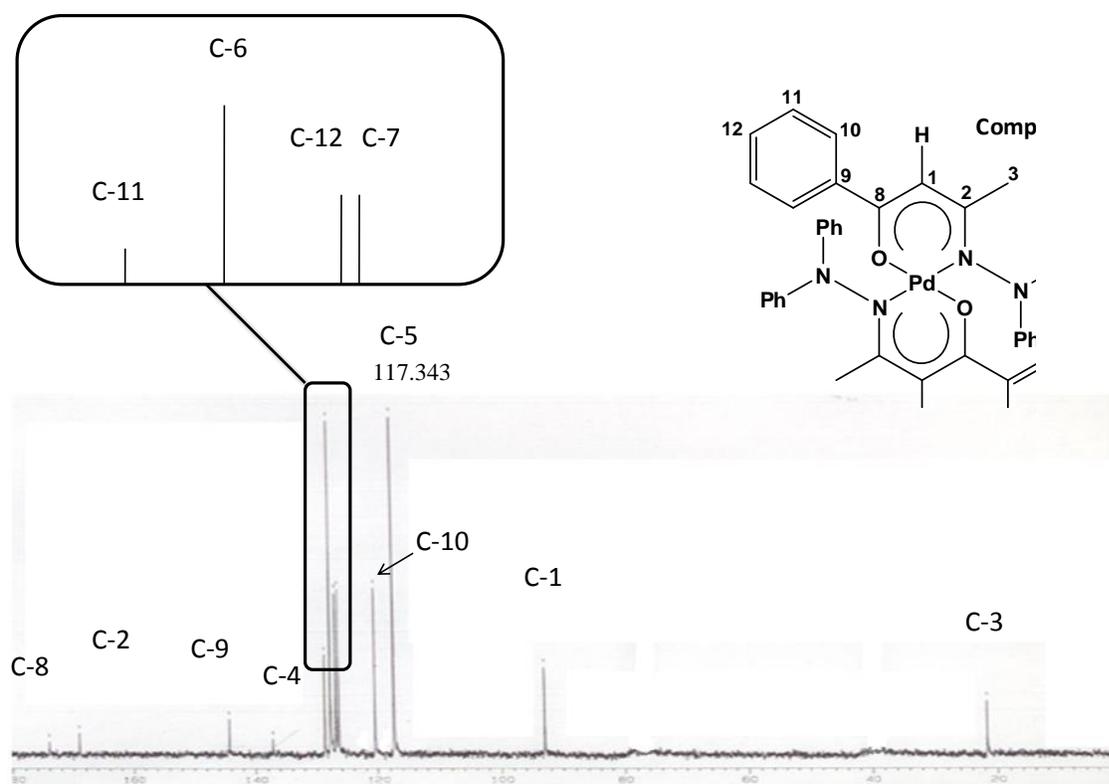


Espectro 3. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) del complejo HIPd

En lo que respecta al espectro de RMN de ^{13}C del complejo metálico HIPd resulta evidente la presencia del átomo de carbono del metilo (C-3), por la señal que se observa en 21.69 ppm, en 93.03 ppm se observa una señal correspondiente al C-1, que interviene en la formación del quelato de nuestro complejo formado. En lo que respecta al anillo aromático no unido al nitrógeno, aparece una señal en 120.40 ppm asignad al carbono C-10 en posición *orto*; en 126.99 ppm aparece la señal del C-12 en la posición *para* y en 128.77ppm y 137.18 ppm respectivamente las señales correspondientes a lo átomos de carbono C-11 en posición *meta* y C-9 en posición *ipso*.

Para los anillos aromáticos unidos al átomo de nitrógeno, se pueden observar señales en 117.34ppm, 126.50 ppm, 127.85 ppm y 144.32 ppm, que corresponden a lo átomos de carbono *orto* C-5, *para* C-7, *meta* C-6 e *ipso* C-4, respectivamente.

Y por último, también se pueden observar señales en 169.05 ppm para el carbono unido al nitrógeno C-2 y en 174.06 ppm para el carbono unido a le oxígeno C-8.



Espectro 4. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) del complejo HIPd

Los complejos de coordinación siguientes muestran una espectroscopia muy parecida a la del complejo de paladio, por lo que se resume su información en las siguientes figuras y tablas.

6.4 De la reacción entre (*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-2*Z*-en-1-ona y el acetato de cobre se forma un complejo HICu de color café, al cual se asignó la siguiente estructura con base en sus datos espectroscópicos de IR, RMN ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas.

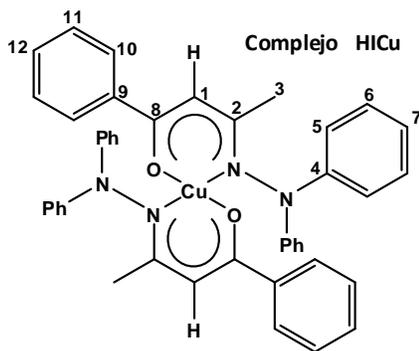


Figura 15. Estructura del complejo HICu

6.5 De la reacción entre (*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-2*Z*-en-1-ona y el cloruro de níquel se forma un complejo HINi de color rojo, al cual se asignó la siguiente estructura con base en sus datos espectroscópicos de IR, RMN ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas.

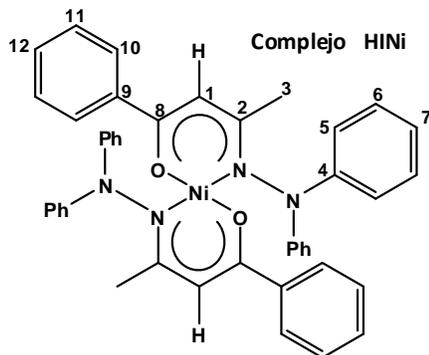


Figura 16. Estructura del complejo HINi

Tabla 4: Bandas (cm^{-1}) en el espectro de Infrarrojo de los complejos metálicos

BANDA DE ABSORCIÓN (cm^{-1})	Ligante ²⁶	Complejo HIPd	Complejo HICu	Complejo HINi
C-H Aromático	3060	3057	3057	3060
C-H Alifático	2927	2924	2924	-----
C=O	1596	1584	1589	1586
C=C	1581	1551	1551	1551
C=N	1492	1493	1492	1492

Tabla 5: Fragmentos de EM FAB⁺ de los complejos metálicos

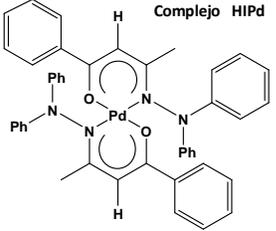
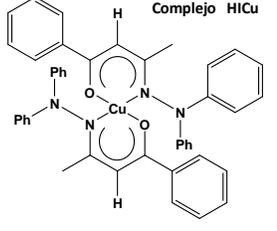
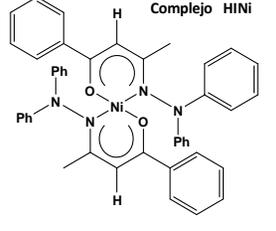
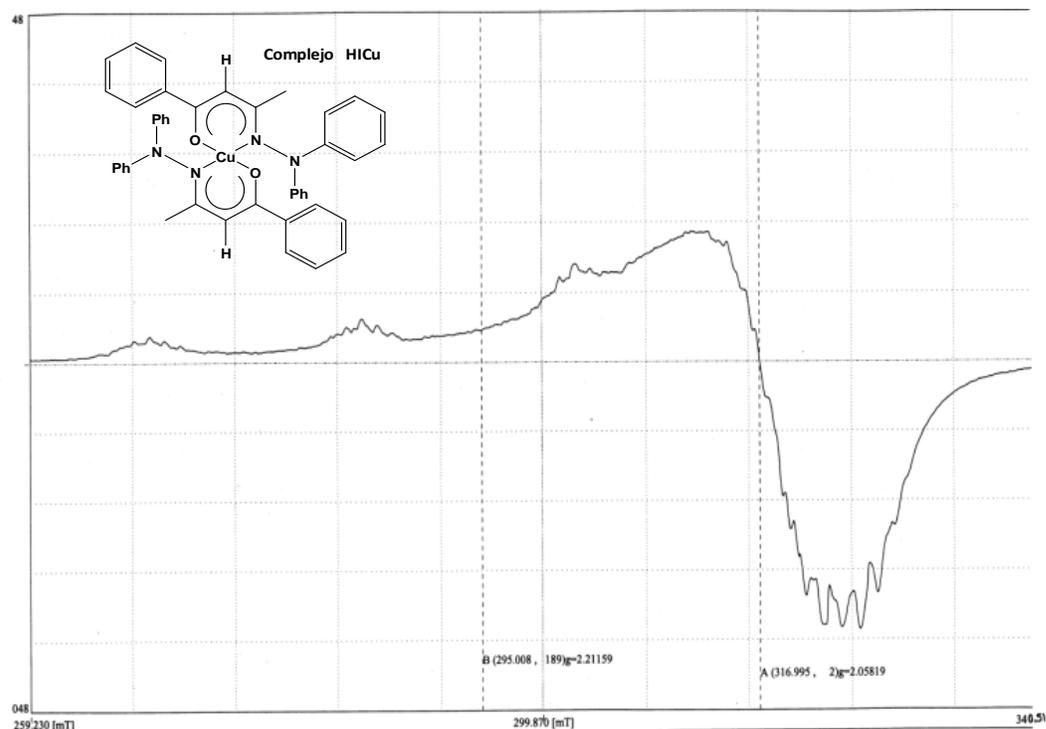
Fragmento (m/z) FAB ⁺	Complejo HIPd 	Complejo HICu 	Complejo HINi 
Ion molecular	760 m/z	717 m/z	712 m/z
Primer fragmento	431 m/z Pérdida del fragmento (N,N-difenilhidracino)-1-fenilbutil-2Z-en-1-ona.	390 m/z Pérdida del fragmento (N,N-difenilhidracino)-1-fenilbutil-2Z-en-1-ona.	387 m/z Pérdida del fragmento (N,N-difenilhidracino)-1-fenilbutil-2Z-en-1-ona.
Segundo fragmento	327 m/z Pérdida de paladio	328 m/z Pérdida de cobre	329 m/z Pérdida de níquel
Tercer fragmento	168 m/z Fragmento correspondiente a la difenilamina.	168 m/z Fragmento correspondiente a la difenilamina	136 m/z Fragmento correspondiente al 1-oxofenilpropano

Tabla 6: RMN¹H y RMN¹³C de los complejos

Posiciones	Complejo HIPd		Complejo HINi	
	RMN ¹ H	RMN ¹³ C	RMN ¹ H	RMN ¹³ C
1	5.32	93.03	4.98	94.98
2	–	169.05	–	171.88
3	1.93	21.69	1.66	23.56
4	–	144.32	–	145.83
5	7.00	117.34	6.95	118.05
6	7.28	127.85	7.40	127.56
7	7.17	126.50	7.22	126.74
8	–	174.06	–	172.28
9	–	137.18	–	139.32
10	7.04	120.40	7.02	120.74
11	7.31	128.77	7.42	128.45
12	7.19	126.99	7.24	126.88

El complejo metálico HICu es paramagnético y en su espectro de EPR (spectrometry paramagnetic resonance)³⁷ se observa una señal simple que corresponde a la primera

derivada denotando un electrón desapareado en $g = 2.060$, correspondiente al ion de Cu(II) .³⁸⁻³⁹



Espectro 5: Espectro de EPR en sólido del complejo HI-Cu

Al obtener los complejos de coordinación del ligante (*N, N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-2*Z*-en-1-ona (Ligante HI), con las sales de paladio, cobre y níquel, la estructura de éstos fue similar, aunque utilizaron rutas de síntesis diferentes debido a las propiedades del enlace de coordinación entre la molécula del ligante con los distintos metales usados.

El complejo metálico de coordinación HINi fue obtenido a reflujo durante 48 horas, con el propósito de aumentar la eficiencia de la técnica se llevó a cabo la síntesis de este complejo empleando como fuente de energía irradiación de microondas, lo cual acortó el tiempo de reacción. La implementación de esta técnica es una aportación importante en

la síntesis de complejos de coordinación que en muchos casos requieren tiempos largos de reacción en condiciones de reflujo. Al ser la síntesis del complejo HINi de coordinación más rápida; en buena parte debido al uso de técnicas alternativas como la irradiación de microondas así como al uso de métodos de purificación más sencillos, existe una repercusión positiva hacia nuestro medio ambiente ya que la cantidad de los desechos generados son menores y la reacción es mucho más rápida.

6.6 De la reacción entre Z-4-(fenilamino) pent-3-en-2-ona y el cloruro de paladio se forma un complejo ENPd de color amarillo-naranja, al cual se asignó la siguiente estructura con base en sus datos espectroscópicos de IR, RMN ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas.

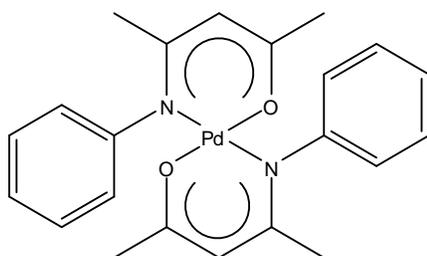
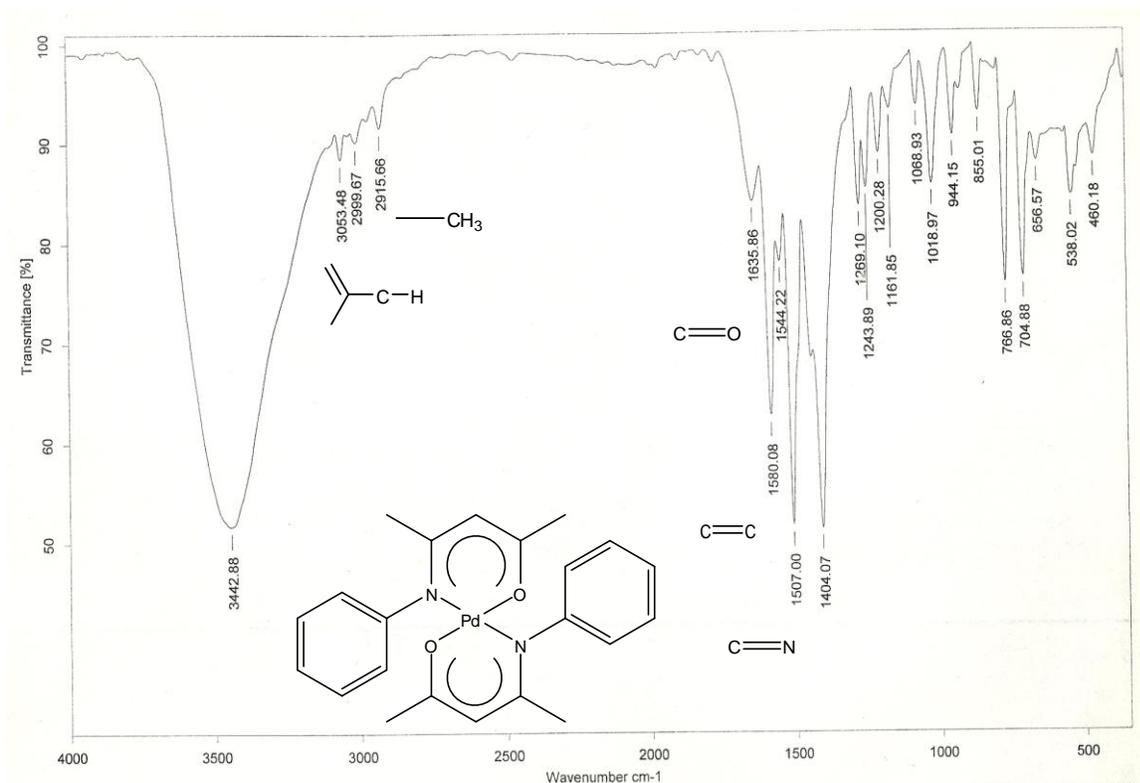


Figura 17. Estructura del complejo ENPd

En el espectro de infrarrojo que presenta el complejo de coordinación ENPd se muestran las bandas características de las vibraciones que corresponden a la estructura propuesta, así se pueden observar en 3053cm^{-1} y en 2916cm^{-1} dos bandas débiles asignadas a los enlaces C-H aromáticos y C-H alifáticos, respectivamente.

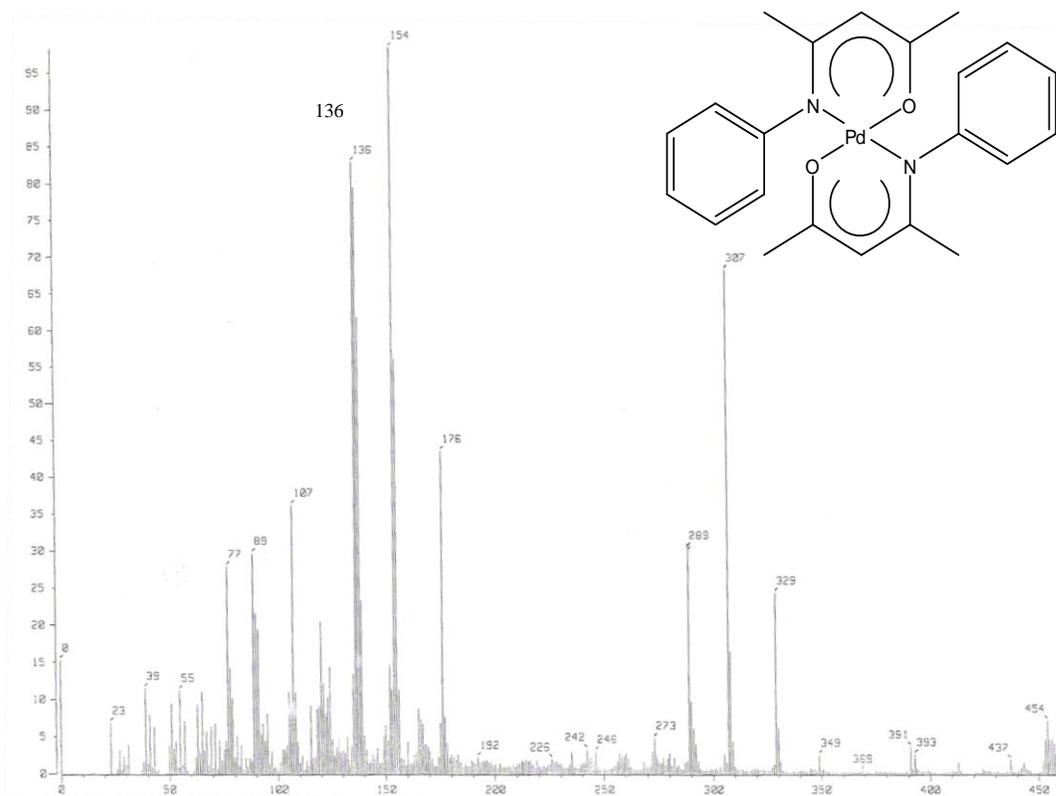
También se muestra la banda media del enlace C=O en 1580cm^{-1} , además de que se puede visualizar una banda media en 1544cm^{-1} , que es asignada a la vibración C=C, y

finalmente en 1507cm^{-1} aparece como una banda intensa el enlace C=N. Estas señales no corresponden a las del ligante, por lo que se deduce que el metal al estar coordinado provoca un desplazamiento a frecuencias menores comparadas con las del ligante libre.



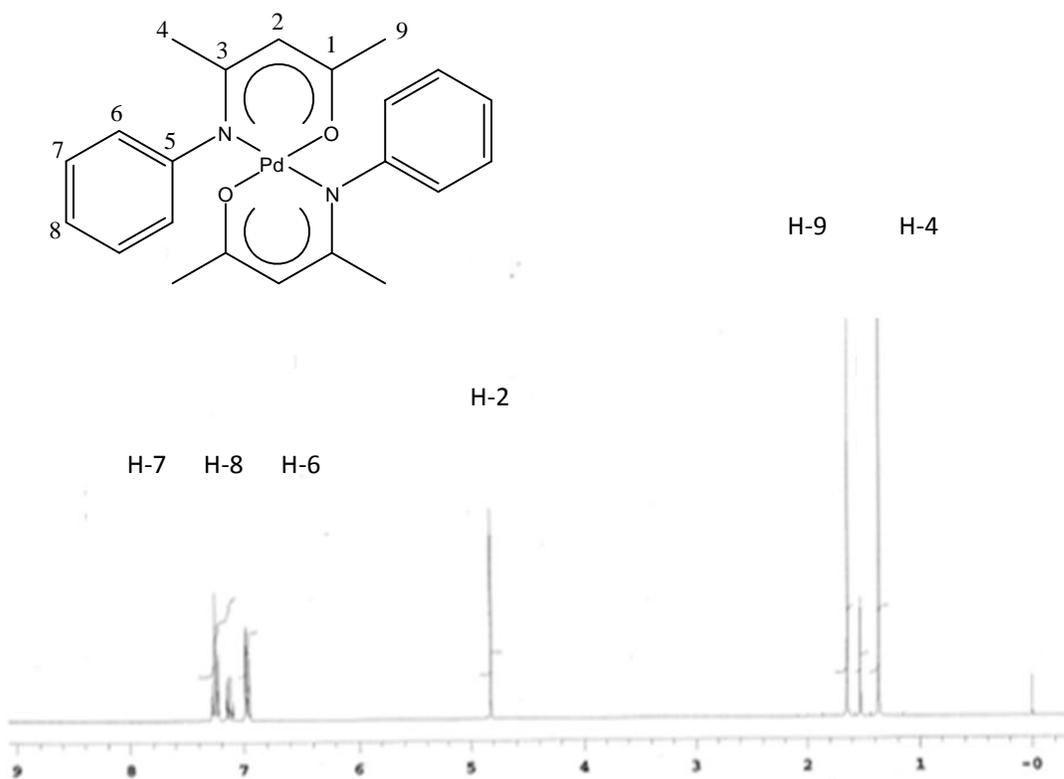
Espectro 6: Espectro de infrarrojo KBr del complejo ENPd

En lo que respecta a la espectrometría de masas del complejo de coordinación ENPd es posible apreciar el pico que corresponde al ion molecular esperado en m/z 454, además se observa un pico en m/z 289, correspondiente a la pérdida del fragmento Z-4-(fenilamino) pent-3-en-2-ona, seguida de otro fragmento en m/z 176 correspondiente a la pérdida del paladio y por último una señal asignada al fragmento 1-fenilaminopropeno, en $154 m/z$.



Espectro 7: Espectro de masas FAB⁺ del complejo ENPd

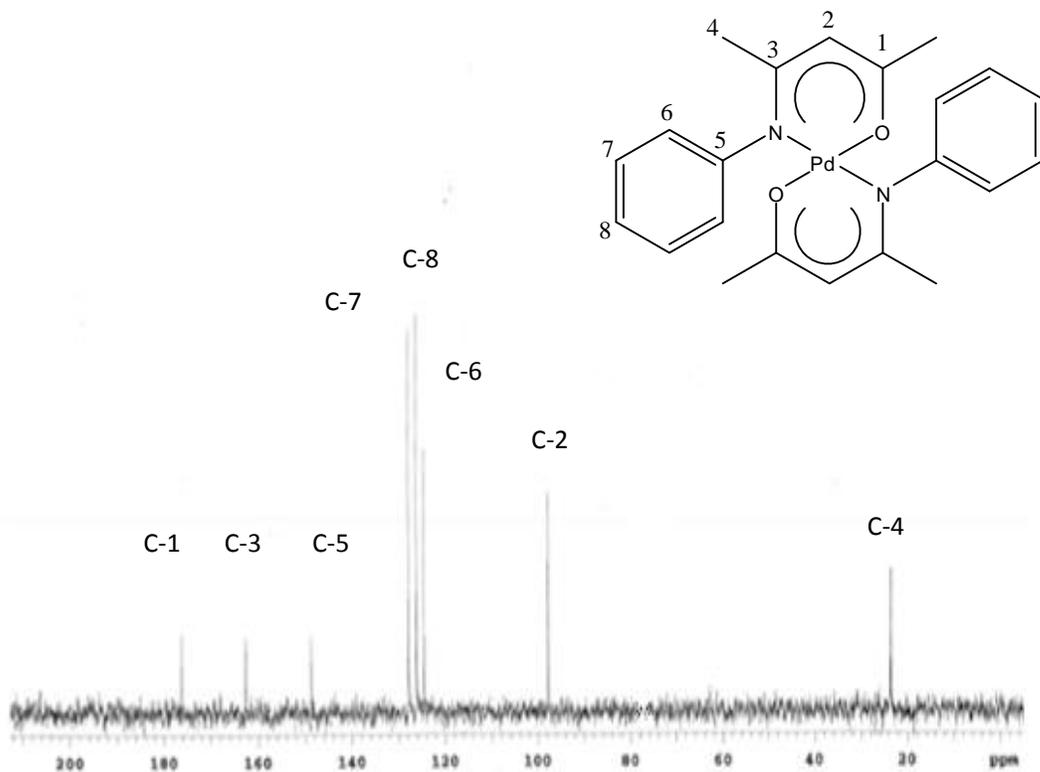
En el espectro de RMN de ¹H del complejo metálico ENPd se observa una señal en 1.35 ppm que integra para tres protones correspondientes a los H-4, en 1.65 ppm que integra para tres protones que son los H-9, mientras que en 4.83 ppm se localiza una señal simple que integra para un protón asignada al hidrógeno H-2. Por último las señales correspondientes a los protones del anillo aromático aparecen en los intervalos; entre 6.95 a 7.02 ppm asignada a los protones *orto* H-6, entre 7.22 a 7.24 ppm asignada a los protones *para* H-8 y entre 7.40 a 7.42 ppm asignada a los protones *meta* H-7.



Espectro 8: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) del complejo ENPd

En lo referente al espectro de RMN de ^{13}C del complejo metálico ENPd resulta evidente la presencia del átomo de carbono de los metilos (C-4), por la observación de dos señales en 23.5 y 23.8 ppm respectivamente, de igual forma en 97.8 ppm hay una señal correspondiente al C-2, que es el que interviene en la formación del quelato del complejo formado. En lo que respecta al anillo aromático, aparece una señal en 124.5 ppm para el carbono *orto* C-6, en 126.1 ppm para el carbono *para* C-8 y en 127.8 ppm y 148.7 ppm para el carbono *meta* C7 y el carbón *ipso* C-5 respectivamente.

Además también se pueden observar señales en 162.7 ppm para el C-3 y en 176.2 ppm para el C-1.



Espectro 9: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) del complejo ENPd

El complejo de coordinación siguiente muestra una espectroscopía muy parecida al complejo de paladio ENPd, además de que es paramagnético, por lo que a continuación se resume su información.

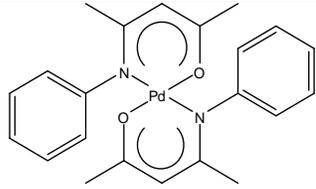
6.7 De la reacción entre Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona y el acetato de cobre se forma un complejo ENCu de color café, que presenta las siguientes características con base en su análisis espectroscópico:

Figura 18. Estructura del complejo ENCu.

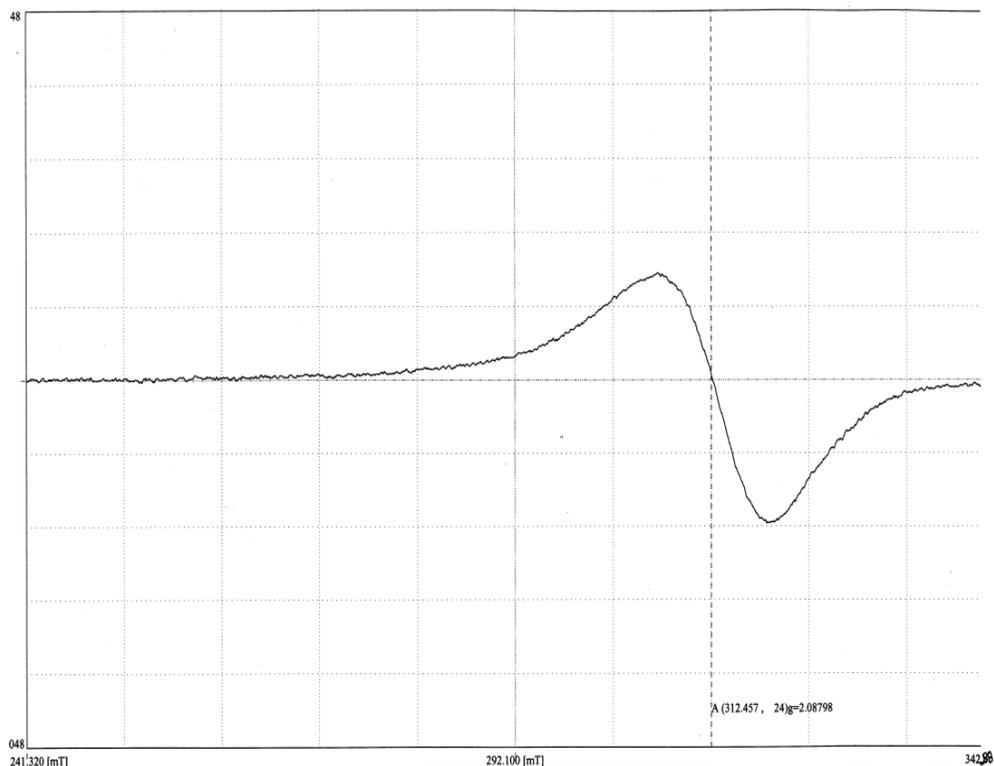
Tabla 7: Bandas (cm^{-1}) en el espectro de Infrarrojo de los complejos metálicos

BANDA DE ABSORCIÓN (cm^{-1})	Complejo ENPd	Complejo ENCu
C-H Aromático	3053	3060
C-H Alifático	2916	2922
C=O	1636	1602
C=C	1580	1570
C=N	1507	1509

Tabla 8: Fragmentos de EM FAB⁺ de los complejos metálicos

Fragmento (m/z) FAB ⁺		
Ion molecular	454 m/z	412 m/z
Primer fragmento	289 m/z Pérdida del fragmento Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona	238 m/z Pérdida del fragmento Z-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona
Segundo fragmento	176 m/z Pérdida de paladio	176 m/z Pérdida de cobre
Tercer fragmento	154 m/z Fragmento que corresponde al 1-fenilaminopropeno	-----

En el espectro de EPR del complejo metálico ENCu se observa una señal simple que corresponde a la primera derivada denotando un electrón desapareado en $g = 2.088$, correspondiente al ion de Cu (II).



Espectro 10: Espectro de EPR en sólido de ENCu

Los complejos de coordinación del ligante Z-4(fenilamino) pent-3-en-2-ona (Ligante EN), con las sales de paladio y cobre, son estructuralmente similares, aunque utilizaron rutas de síntesis diferentes debido a las propiedades del enlace de coordinación entre la molécula del ligante con los distintos metales usados.

Cuando se hizo reaccionar al ligante derivado de la enamina y la sal de níquel, el complejo esperado ENHi no se formó, recuperándose la sal de níquel.

El complejo ENCu fue el más inestable, debido a su decoordinación rápida en solución o al suministrarle alguna forma de calor.

Los complejos de coordinación son estables al estado sólido, pero inestables en solución, y a los cambios de temperatura, decoordinándose dando como resultado productos de

descomposición. Por lo anterior los nuevos complejos de coordinación sintetizados, fueron obtenidos en forma pura después de una serie de pruebas con distintas técnicas de purificación, siendo el lavado con diferentes disolventes seguido de una filtración, el método más eficiente de purificación. Gracias a los datos obtenidos a partir de las diferentes técnicas espectroscópicas como el IR, la Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas, se pudo asignar la estructura correspondiente para cada complejo sintetizado.

Los complejos sintetizados con paladio y cobre, fueron preparados haciéndolos reaccionar lentamente por agitación constante, obteniendo el mayor rendimiento después de 24 horas.

Muchos complejos de paladio obtenidos con ligantes derivados de hidracinas similares a las obtenidas en este trabajo han sido sintetizados por distintas rutas, y utilizados como agentes catalíticos en reacciones de polimerización con altos rendimientos,³³ por lo que se propone estudiar la aplicación catalítica de este complejo en reacciones de polimerización.

Los complejos de coordinación sintetizados, podemos dividirlos en dos grupos: los diamagnéticos preparados con los metales de paladio y níquel, asignados así con base en sus datos espectroscópicos en IR, RMN ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas; y los paramagnéticos, obtenidos a partir del metal cobre, aseveración descrita en base a sus datos espectroscópicos en IR, EPR y espectrometría de masas.

7. CONCLUSIONES

Se sintetizaron cinco nuevos complejos metálicos con posible actividad catalítica a partir de dos ligantes diferentes: *Z*-2-(*N,N*-difenilhidracino)-1-fenilbutil-en-1-ona (Ligante HI) y *Z*-4-(fenilamino)pent-3-en-2-ona (Ligante EN).

Los nuevos complejos HIPd, HICu, ENPd y ENC_u se obtuvieron en condiciones de agitación a temperatura ambiente, mientras que el complejo HINi es sintetizado bajo condiciones de energía de microondas.

En el aspecto teórico, la síntesis de estos cinco nuevos complejos es una aportación a la investigación en química de coordinación de los metales de transición como el paladio, cobre y níquel, por las condiciones de reacción y la forma en que se coordinaron estos metales a los ligantes, gracias a estos descubrimientos se puede obtener mayor información para entender aun más las interacciones entre los ligantes sintetizados con los átomos metálicos.

En el aspecto práctico-docente estos nuevos complejos aportan información al ámbito docente por que proporcionarán información que pueda ser reproducida en prácticas de laboratorio, ya que la formación de complejos de coordinación es un ejemplo práctico que ayuda a entender a la química inorgánica dentro de laboratorio.

Estos nuevos complejos de coordinación poseen características estructurales que los hacen posibles candidatos para ser empleados como agentes catalíticos en una gran variedad de reacciones como la catálisis, pudiendo ser estos candidatos a una diversidad de pruebas para conocerlos aún más.

7.1 PERSPECTIVAS

- ❖ Realizar la catálisis para cada nuevo complejo metálico sintetizado para conocer su efectividad real.
- ❖ Realizar la síntesis de nuevos complejos metálicos modificando los iones metálicos de reacción.
- ❖ Utilizar fuentes de energía alternas como la de microondas para realizar la síntesis de nuevos complejos metálicos de coordinación con sus respectivos ligantes.

8. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Huheey, J.E.; Química Inorgánica; 2a; Harla; México **1981**; Capítulo 9, 12 y 18.
- 2 Gutiérrez, R.E.; Química Inorgánica; Editorial Reverté S.A; España **2000**; Capítulo 23.
- 3 Manku, G.S.; Principios de Química Inorgánica, Mc Graw Hill, México **1990**
Capítulo 11-13.
- 4 McMurry, J; Química Orgánica; 7a; Cengage Learning; México **2008**; Capítulo 12-14 y 19.
- 5 Chabner; Bruce; Collins; Jerry; Cancer Chemotherapy; Principles and practice; J.B. Lippincott Company; EUA **1990**; Pág. 519-521.
- 6 Curtis, Helena.; Barnes, Sue.; Biología; 5a; Panamericana; Argentina **1993**. Pág.104-105
- 7 Raimond, B.; Charles E; Introducción a la química de los polímeros; Editorial Reverté; España; **1998**; Pág: 305-308.
- 8 Housecroft, C.E.; Sharpe, A.G.; Inorganic Chemistry; 3ª; Pearson Prentice Hall; England **2008**; Chapter 21, 22, 27, 29.
- 9 Katzung, B.; Farmacología básica y clínica; 10a; Manual Moderno; México **2007**; Pág. 904, 206-207.
- 10 Ummuhan, Ozdemir O.; Gulçin Olgun; Spectrochimica Acta Part A **2008** 70 641–645
- 11 Gómez, Q. A.; Navarro, R. C.; *Coord. Chem. Rev.* **2004** 248 119–133
- 12 Perez, M.A.; Quijada, R.; Ortega, J.F.; Cecilio, Álvarez T.C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005** 226 291–295.
- 13 Ortega, A.M.C.; Gutiérrez, R.; Sharma, P.; Gómez, E.; Toscano, R.A.; López, C.J.G.; Penieres, G.; Álvarez, C.; *Organometallic Chemistry* **2002** Vol. 4 19-31
- 14 Ortega, A.M.C.; Hernández, N.; Cerna, I.; López, C.J.G.; Gómez, E.; Toscano, R.A.; Álvarez, C.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2004** 689 885-893

15 Álvarez, C.; Gutiérrez, R.; Toscano, R.A.; Moya, M.; Velasco, L.; Rosas, R.; Tapia, R.; Penieres, G.; *J. Coord. Chem.* **1999**, *48*, 383-390.

16 Cotton; Wilkinson; Gaus; *Basic Inorganic Chemistry; Second Edition*, John Wiley y Sons US **1987**, Capítulo 5

17 Morgado, J; Chamizo, JA.; *Química organometálica*; UNAM; Facultad de química México **1996** Capitulo 1-2.

18 Petrucci, R.H., Harwood, W.S, Herring, F.G.; *Química General*; 8a; Prentice Hall; España **2003**; Capítulo 24-25.

19 Hegedus, L.S; *Transition metals in the synthesis of complexes organic molecules*, University Science Books, Mill Valley, **1994**, Pág. 135-136.

20 Katritzky, A. R.; Rees, C. W.; Scriven, E. F; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II A Review of the Literature 1982-1995. Volumen 3, Fifth Edition* ; New York, Elsevier Science Ltd., **1996**. pag. 1-75.

21 Valenzuela, C.C.; *Introducción a la química inorgánica*; Mc Graw Hill; España **1999**; Capítulo 8, 9 y 12

22 Burger, K. D.S.; *Coordination chemistry: Experimental Methods*; London Butterworths, Great Britain **1973**; Pág. 560-568.

23 Christen, H. R.; *Fundamentos de la química general e inorgánica*; Editorial Reverté S. A.; España, **2005**; Capítulo 7.

24 Wade, L.G.; *Química Orgánica*; 2a; Prentice Hall; México **1993**; Capítulo 11-12 y 18.

25 Chang, R.; *Química*; Séptima Edición; McGrawHill; Colombia; **2002**; Pág: 900-901.

26 Solomons, G.T., Fryhle, G.B.; *Organic Chemistry*; 7ª; EUA **1998**, Chapter 12.

27 Bruice, PY.; *Organic Chemistry*; Fifth Edition; Pearson Prentice Hall; EUA **2007**; Capítulo 17.

-
- 28 Carey, F.A.; Organic Chemistry; 6a; Mc GrawHill; E.U.A **2006**; Capítulo 17.
- 29 Aldeco, P.E.; Álvarez, T.C.; Toscano, A.; García, E.J.; Penieres, C. J.; *Tetrahedron Letters* **2008** 49 2942–2945
- 30 Mohammad, R.; Mohammadizadeh, A.; Hasaninejad, M.; Bahramzadeh, and Z. Sardari Khanjarlou.; *Synthetic Communications*. **2009**, 39: 1152–1165
- 31 Ramtohl, Y.K.; Chartrandm, A.; *Organic Letters* **2007** Vol. 9, No. 6 1029-1032
- 32 Ortega, J.F.; López, C.J.G.; Ortega, A.M.C.; Toscano, R.A.; Penieres, G.; Quijada, R.; Álvarez, C.; *J. Organ. Chem.* **2005** 690 454–462.
- 33 Suthakaran, R.; Kavimani, S.; Venkappayya, D.; Jayasree, P.; Deepth, V.; Tehseen F.; Suganthi K.; *Journal of chemistry* **2008**Vol.1, No.1, 30-38
- 34 Arrieta, A.; Carrillo, J.R.; Cossío, F.P.; Díaz, O.A.; Gómez, E.M.; De la Hoz, A.; Langa, F.; Moreno, A.; *Tetrahedron* **1998** 54 13167-13180
- 35 Xiang, Chen; Jin, She; Zhi-Cai, Shang; Jun, Wu; Peizhi, Zhang; *Synthetic Communications*; **2009** 39 947–957.
- 36 Xiang, Chen; Jin, She; Zhi-Cai, Shang; Jun, Wu; Haifeng, Wu; Peizhi, Zhang; *Synthesis* **2008** 21 3478–3486
- 37 Burger, K. D.S.; *Coordination chemistry: Experimental Methods*; London Butterworths, Great Britain **1973** Chapter 1-2
- 38 Ebsworth, E.; Rankin, D. W.H.; Cradock, S.; *Structural methods in inorganic chemistry*; Second edition; CRC Press USA **1991**. Chapter 2.
- 39 Van den Brenk, Anna L.; Byriel, Karl A.; Fairlie, David P. ; Gahan, Lawrence R. ; Hanson, Graeme R.; Hawkins, Clifford J.; Jones, Alun.; Colin, H.; Kennard, L.; Moubaraki, Boujemaa , Murray, Keith S.; *Inorg. Chem.*, **1994**, 33 (16), pp 3549–3557