



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis, Caracterización y Estudio Supramolecular de complejos de Níquel (II) y Paladio (II) Derivados de Bases de Schiff Tetrudentadas.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO
PRESENTA
RAFAEL LÓPEZ SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2015



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.

PRESIDENTE: **Profesor:** José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: **Profesor:** David Morales Morales

SECRETARIO: **Profesor:** Marcos Flores Álamo

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Carmela Crisóstomo Lucas

2° SUPLENTE: **Profesor:** José Roberto Pioquinto Mendoza

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 3. Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. David Morales Morales _____

SUPERVISOR TÉCNICO

Dr. José Roberto Pioquinto Mendoza _____

SUSTENTANTE

Rafael López Sánchez _____

Índice General

Universidad Nacional Autónoma de México	I
Índice General.....	III
a) Abreviaturas.....	1
b) Ligantes Sintetizados.....	2
c) Complejos sintetizados.....	3
1. Introducción.....	4
2. Antecedentes.....	5
2.1 Quelatos y macrociclos.....	5
2.2 Bases de Schiff.....	6
2.3 Bases de Schiff coordinadas a un centro metálico.....	12
2.4 Compuestos de coordinación de Níquel y Paladio.....	20
2.5 Aplicaciones en la industria.....	22
3. Parte experimental.....	24
3.1 Síntesis del ligante 4,4'-(1E,1'E)-(etan-1,2-diilbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)dibenceno-1,3-diol [L2C].....	25
3.2 Síntesis del complejo Ni[L2C].....	26
3.3 Síntesis del complejo Pd[L2C].....	26
3.4 Síntesis del ligante 4,4'-(1E,1'E)-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)dibenceno-1,3-diol [L3C].....	26
3.5 Síntesis del complejo Ni[L3C].....	27
3.6 Síntesis del complejo Pd[L3C].....	27
3.7 Síntesis del ligante 4,4'-(1E,1'E)-(1,2-fenilenbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-yl-1-iliden)dibenceno-1,3-diol[LPhC].....	27
3.8 Síntesis del complejo Ni[LPhC].....	28
3.9 Síntesis del complejo Pd[LPhC].....	28
4. Resultados y discusión.....	29
4.1 Infrarrojo (IR).....	29
4.1.1 [L2C].....	29
4.1.2 Ni[L2C].....	30
4.1.3 Pd[L2C].....	31

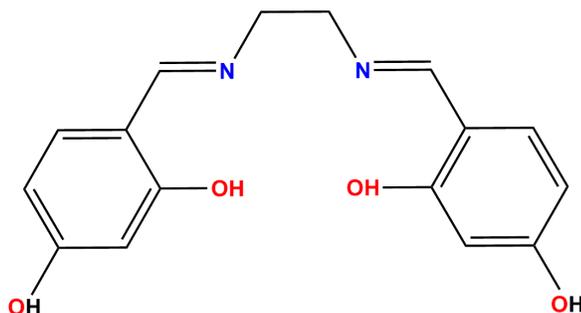
4.1.4 [L3C].	32
4.1.5 Ni[L3C].	33
4.1.6 Pd[L3C].	34
4.1.7 [LPhC].	35
4.1.8 Ni[LPhC].	36
4.1.9 Pd[LPhC].	37
4.2 Análisis Elemental.	39
4.3 Resonancia Magnética Nuclear.	40
4.3.1 Ligante [L2C].	40
4.3.2 Complejo Ni[L2C].	44
4.3.2 Complejo Pd[L2C].	48
4.3.4 Ligante [L3C].	51
4.3.5 Complejo Pd[L3C].	55
4.3.6 Ligante [PhC].	59
4.3.7 Complejo Ni[LPhC].	63
4.3.8 Complejo Pd[LPhC].	67
4.4 Espectrometría de masas.	72
4.4.1 [L2C].	72
4.4.2 Ni[L2C].	73
4.4.3 Pd[L2C].	74
4.4.4 [L3C].	75
4.4.5 Ni[L3C].	76
4.4.6 Pd[L3C].	77
4.4.7 [LPhC].	78
4.4.8 Ni[LPhC].	79
4.4.9 Pd[LPhC].	80
4.5 Rayos-X.	81
4.5.1 Ni[L2C].	81
4.5.2 Ni[L3C].	85
4.5.3 Ni[LPhC].	88
4.5.3 Pd[LPhC].	92
4.6 Evaluación citotóxica.	99
5. Conclusiones.	100

6. Apéndice.....	102
7. Referencias.....	118

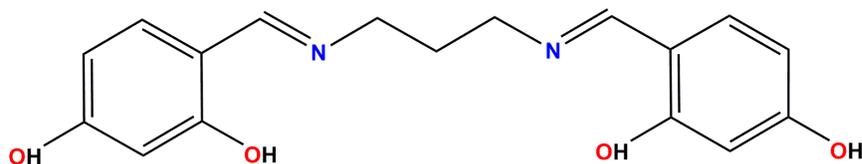
a) Abreviaturas.

Å	Angstroms
DNA	Acido desoxirribonucleico
g	Gramo
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
kJ	kilojoules
m/z	Relación masa-carga
mg	Miligramo
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 desacoplado de protón
π - π	Interacción aromática
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celcius
ν	Frecuencia
δ	Desplazamiento químico
ESI	Ionización por Electrospray
X-H \cdots Y	Interacción Hidrógeno- Átomo aceptor

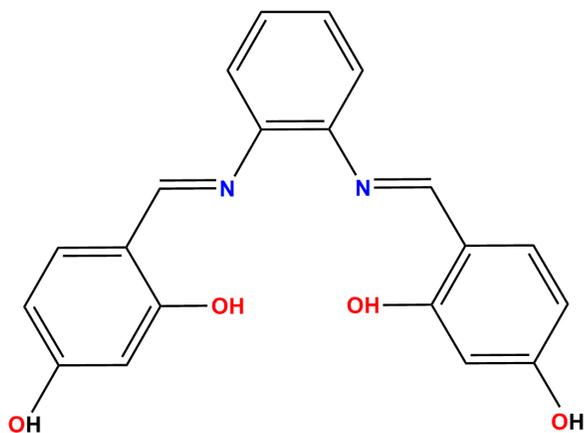
b) Ligantes Sintetizados.



4,4'-(1*E*,1'*E*)-(etan-1,2-diilbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)dibenzeno-1,3-diol [L2C]

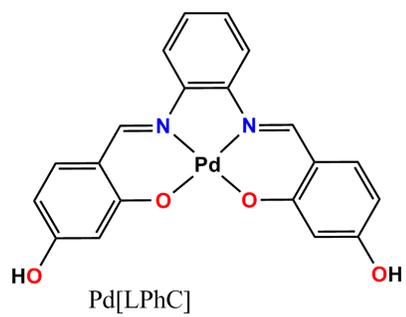
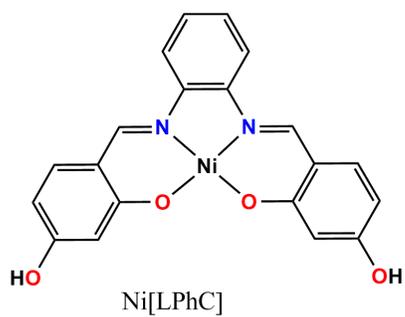
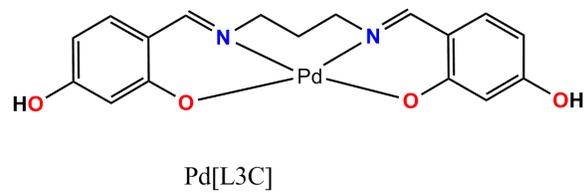
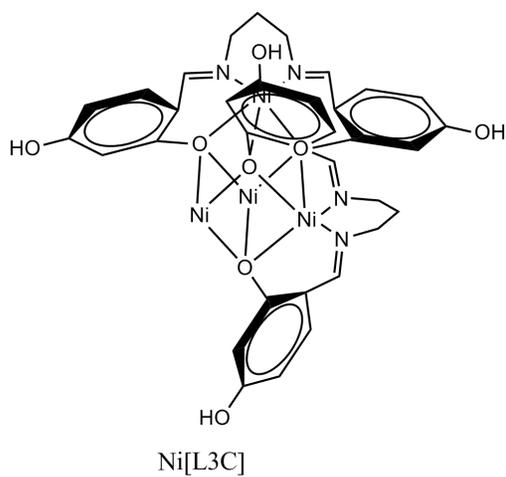
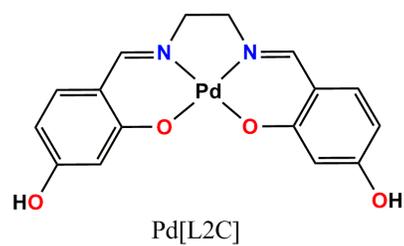
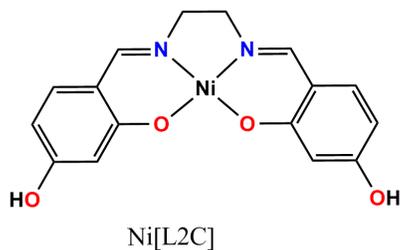


4,4'-(1*E*,1'*E*)-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)dibenzeno-1,3-diol [L3C]



4,4'-(1*E*,1'*E*)-(1,2-fenilenbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)dibenzeno-1,3-diol [LPhC]

c) Complejos sintetizados.



1. Introducción.

Los compuestos de coordinación y organometálicos tienen aplicaciones en la industria, ya sea como catalizadores homogéneos y heterogéneos, como agentes antifúngicos, en la agricultura evitando plagas, en medicina como fármacos para combatir enfermedades como el cáncer así como muchas otras.

En la actualidad se trata de encontrar nuevos complejos metálicos que puedan reemplazar muchos de los compuestos ya sintetizados en la industria intentando obtener mejores resultados tanto en calidad y eficiencia, así como en precio. El uso de ligantes a base de Nitrógeno es algo muy común en la química de coordinación y organometálica.

Las bases de Schiff (Iminas substituidas) son un ejemplo de este tipo de ligantes que cumple con esos requisitos y en particular los sistemas N_2O_2 han sido estudiados debido al interés que se tiene en química supramolecular e ingeniería de cristales.

Estos complejos tienden a formar complejos cuadrados con metales del grupo 10 en su estado de oxidación (II) y suelen tener actividad tanto catalítica como citotóxica y/o biológica.

El objetivo general de nuestro laboratorio es y ha sido el sintetizar ligantes y complejos en buenos rendimientos, utilizando materias primas económicas asequibles y para posteriormente realizar pruebas catalíticas y biológicas con estas nuevas especies. El fundamento de esto es encontrar nuevos compuestos capaces de emular con alto grado de efectividad reacciones catalíticas o por sí solos tener actividad biológica y que sean más eficientes y económicos que los ya reportados.

Debido a esto, se sintetizaron tres ligantes tipo base de Schiff partiendo del 2,4 dihidroxialdehído haciéndolo reaccionar por separado con las diaminas etilendiamina, 1,3-diaminopropano y la 1,2-fenilendiamina respectivamente, dando lugar a tres nuevos ligantes distintos [L2C], [L3C], [LPhC].

Estos ligantes se hicieron reaccionar con $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ y $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ produciendo un total de 6 complejos diimínicos ($\text{Ni}[\text{L2C}]$, $\text{Pd}[\text{L2C}]$, $\text{Ni}[\text{L3C}]$, $\text{Pd}[\text{L3C}]$, $\text{Ni}[\text{LPhC}]$, $\text{Pd}[\text{LPhC}]$).

Los ligantes y complejos sintetizados fueron caracterizados por técnicas analíticas como Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía de infrarrojo (IR), Análisis Elemental, Espectrometría de masas por ionización por electrospray (ESI) y cuando fue posible por técnicas de Difracción de Rayos-X de cristal único.

A continuación se presenta información básica necesaria para el entendimiento del trabajo realizado.

2. Antecedentes.

2.1 Quelatos y macrociclos.

El término quelato proviene de la palabra griega “*chele*” que significa “garra”. En química de coordinación se refiere a la formación de anillos que incluyen al centro metálico en compuestos de coordinación (*Figura 1*).¹

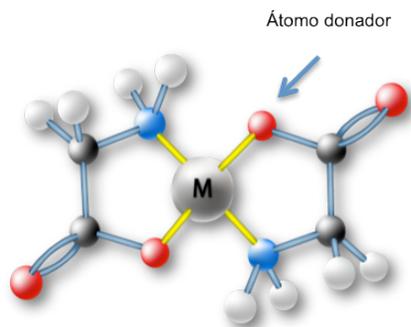


Figura 1. Ejemplo gráfico de un compuesto de coordinación quelato.

La formación de este tipo de compuestos se da cuando un ligante se coordina a un centro metálico a través de más de un sitio de coordinación. A este proceso lo llamamos quelación y al ligante lo llamamos quelato o agente quelante. Los anillos quelato que poseen 5 ó 6 miembros son los más estables y esto se debe al efecto quelato.¹ Los sistemas quelato son más estables que aquellos que solo contienen ligantes monodentados debido a una cuestión entrópica. Un subtipo de ligantes quelato son los ligantes macrociclos que consisten en ligantes polidentados cuyos átomos forman un anillo rodeando a un átomo metálico. Un ejemplo de esto son los ligantes tipo “éter corona”(*Figura 2*).²

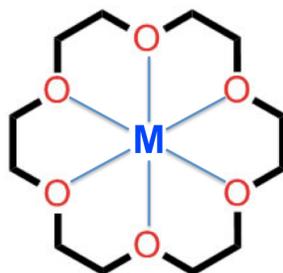


Figura 2. Ejemplo de un ligante tipo corona.

2.2 Bases de Schiff.

Los complejos metálicos juegan un papel importante en la agricultura, la industria farmacéutica y la industria química. Las iminas sustituidas, también conocidas comúnmente como bases de Schiff, son un grupo funcional análogo a las₆

cetonas y aldehídos cuya diferencia es que el enlace doble es entre un átomo de carbono y un átomo de nitrógeno. Bajo determinadas condiciones de reacción (pH menor a 4.5), las bases de Schiff son los productos de condensación de aminas primarias con aldehídos y cetonas ($RCH=NR'$ donde R y R' pueden ser sustituyentes alquilo o arilo).³

La formación de las iminas es un ejemplo de reacciones de condensación en las cuales se da la pérdida de una molécula de agua (*Figura 3*) de la siguiente manera: Una adición nucleofílica (catalizada por ácido) de la amina al grupo carbonilo, seguida de una desprotonación del átomo de nitrógeno, da lugar a un intermediario de reacción muy inestable como es la carbinolamina (*Figura 4*).⁴

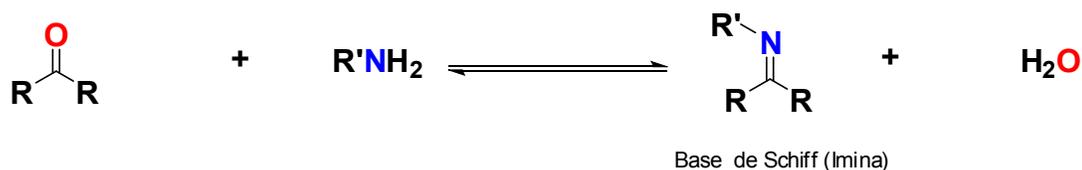


Figura 3. Formación de una base de Schiff.

Esta se convierte en una imina por la pérdida de agua (deshidratación) formando un enlace doble entre el Carbono y el Nitrógeno. Al protonarse, el hidroxilo se convierte en un buen grupo saliente (*Figura 4*). Debido a la deshidratación, la formación de las iminas es reversible y en su mayoría se pueden hidrolizar para restablecer las materias prima de partida.⁴

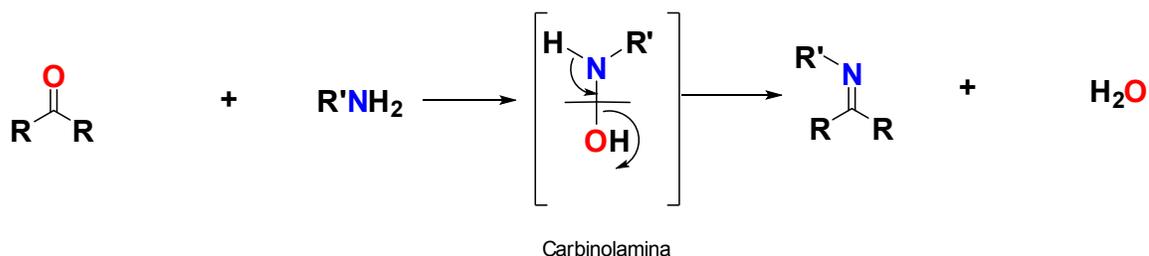


Figura 4. Mecanismo de reacción de las Iminas.

Las bases de Schiff se utilizan en biosíntesis y a nivel industrial, principalmente como intermediarios de síntesis.⁴ Debido a que son fáciles de obtener y sus materias primas son de bajo costo, este tipo de ligantes han sido ampliamente estudiado en múltiples aplicaciones.⁵ Además de que su síntesis es sencilla, se puede controlar la estereoquímica de potenciales centros quirales así como su tamaño a través de la apropiada selección de materia prima (aldehídos y cetonas con aminas primarias).⁶ Otras características de estos compuestos que también han motivado mucho interés, en particular en aquellos derivados del salicilaldehído, son su basicidad y estabilidad.⁷

Adicionalmente, los derivados del salicilaldehído poseen un puente de hidrógeno intramolecular, y siendo capaces de exhibir el fenómeno de transferencia de protón para dar lugar a formas tautoméricas enol-imina y ceto-enamina (*Figura 5*) que tienen un papel importante en varias áreas como lo son la bioquímica, los materiales fotocromáticos y termocromáticos, así como el ensamblaje supramolecular.⁸

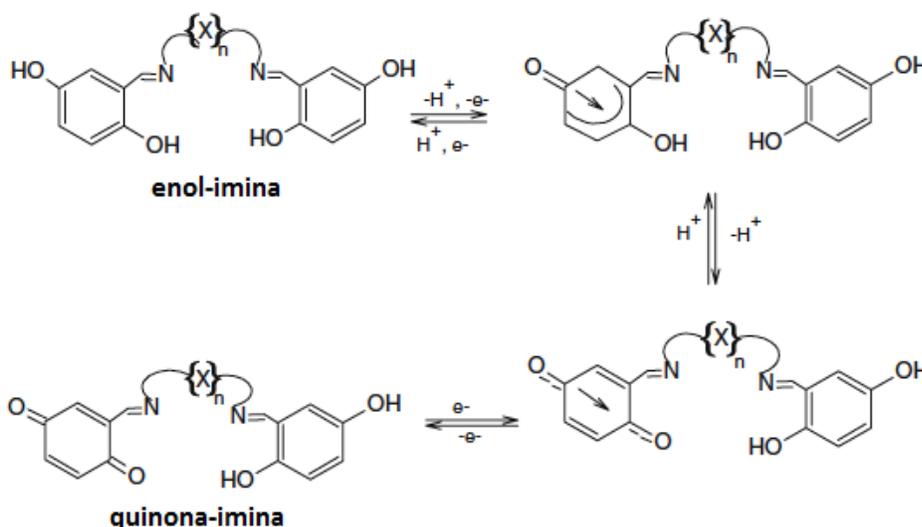


Figura 5. Estructuras tautoméricas propuestas de los derivados del salicilaldehído .

Estas bases de Schiff también tienen aplicaciones en medicina y química farma-⁸

céutica, exhibiendo su actividad antibacterial, antifúngica y antitumoral. Un gran número de estudios indica que la coordinación de las bases de Schiff a un átomo metálico puede incrementar sus propiedades biológicas.⁹

Por otra parte, los macrociclos incluyendo bases de Schiff también han cobrado gran relevancia en la química supramolecular.¹⁰

La manera de abordar estos complejos es a través de la síntesis de un sistema heterodimetálico y aislarlo. El Cu(II) y el Ni(II) son dos buenos ejemplos de lo anterior ya que forman compuestos mononucleares y posteriormente son tratados con metaloligantes para la posterior complejación con otro ion metálico, dando lugar a la formación de nuevos complejos heterodimetálicos.¹¹

Las diiminas que se forman con compuestos aromáticos y alifáticos, utilizando etilendiamina, 1,3-diaminopropano y 1,2-fenilendiamina como materia prima de partida, son buenos precursores para la síntesis de ligantes multidentados que se pueden coordinar a centros metálicos.¹²

Ejemplos representativos son el *N,N'*- etilen-bis(salicilimina), mejor conocido como “Salen” (*Figura 6*), un ligante tetradentado muy popular que según el metal empleado da lugar a geometrías octaédricas ó cuadradas alrededor de un centro metálico. El *N,N'*-bis(2,3 hidroxibenciliden)-1,3-diaminopropano (*Figura 7*) que es un ligante potencialmente hexadentado⁶ y el *N,N'*- fenilbis(salicilimina) comúnmente conocido como “Salophen” (*Figura 8*), se pueden preparar en un sólo paso de reacción a partir de materias primas baratas hecho que ha permitido su funcionalización para el desarrollo de nuevos catalizadores empleados en, por ejemplo, reacciones de polimerización asimétrica.¹³

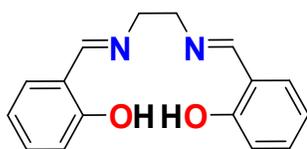


Figura 6. Ligante Salen

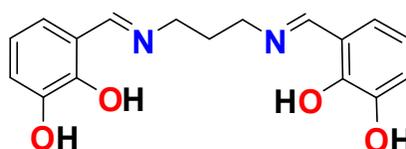


Figura 7. Ligante *N,N'*-bis(2,3-hidroxibenciliden)-1,3-diaminopropano

Los tres ligantes anteriores y sus análogos, comúnmente se comportan como ligantes potencialmente tetradentados en química de coordinación, dando lugar a complejos metálicos estables con una gran variedad de iones metálicos. Estos complejos han sido utilizados para la obtención de catalizadores útiles en diversas transformaciones de potencial relevancia a nivel industrial y en la óptica no lineal.¹⁴

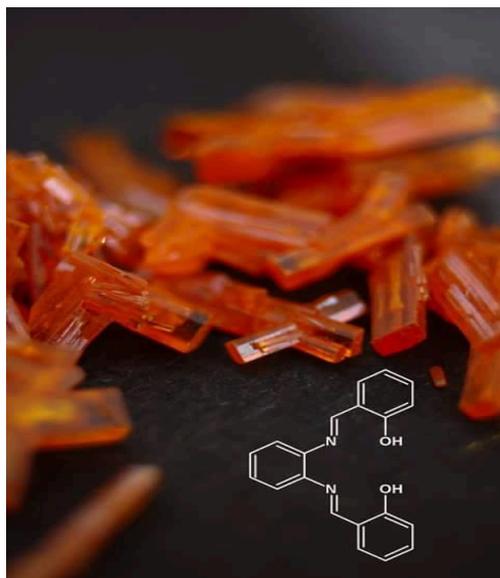


Figura 8. Ligante Salophen y monocristal

Como ya se mencionó anteriormente los ligantes tipo salen usualmente se coordinan a un ion metálico de forma tetradentada, en estado sólido estos complejos metal-salen tienden a presentar interacciones π - π como es el caso en muchas moléculas aromáticas planas.¹⁴

Las bases de Schiff tipo salen también forman complejos muy estables con metales de transición, cuyas constantes de complejación son del orden de $\log K > 20$ lo cual hace a estos complejos ideales para múltiples aplicaciones. Por ejemplo, complejos de estos ligantes que contienen manganeso tienen muchas aplicaciones en catálisis, como agentes antifúngicos y antibacteriales. También se han reportado complejos tipo salen derivados de la *meso*-1,2-difenil-1,2-etilendiamina que se han aplicado exitosamente por sus propiedades catalíticas y biológicas.¹⁵

Por otro lado, el ligante *N,N'*-bis (2,3-dihidroxibenciliden)-1,3-diaminopropano tiene un sitio de coordinación pequeño que contiene dos átomos donadores de nitrógeno y dos de oxígeno apropiados para coordinar iones metálicos con un radio de 0.60-0.75 Å como lo son Ni(II), Cu(II) y Zn(II), o un sitio de coordinación mayor creado por los cuatro oxígenos donadores para metales cuyo radio iónico es de 0.85-1.06 Å (iones lantánidos). También se ha reportado la combinación de ambos tipos potenciales de metales (Figura 9) como la estructura de Rayos X de un cristal de un complejo heterodinuclear de Cu(II)-Gd(III).⁶

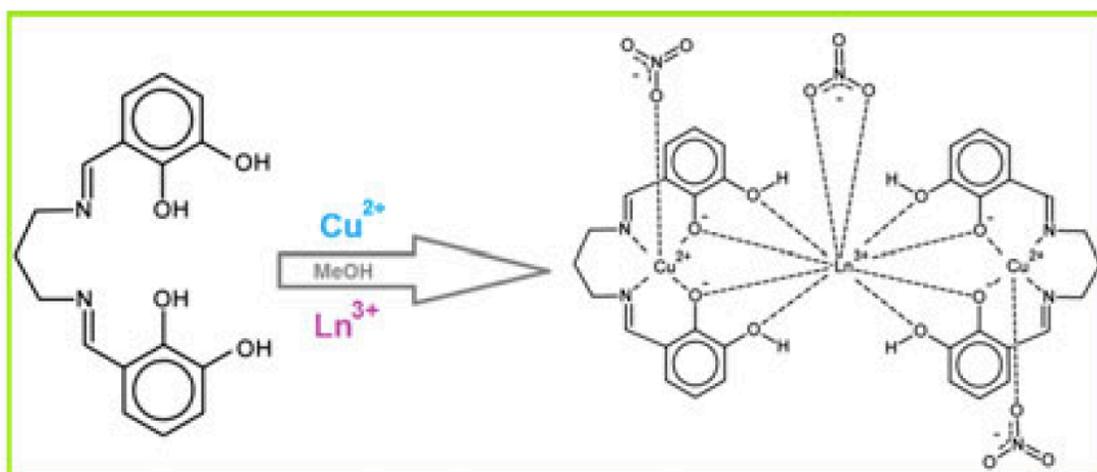


Figura 9. Esquema general de complejos trinucleares utilizando Cobre y Lantánidos.

Los ligantes del tipo N_2O_2 se obtienen mediante la reacción de condensación del salicilaldehído y la fenilendiamina (salophen). Estos ligantes pueden coordinar uno o varios metales dependiendo de la relación posicional entre los grupos amino de su precursor. Así, el derivado de la 1,2-fenilendiamina es un quelato tetradentado que forma complejos mononucleares; el que se obtiene de la 1,4-fenilendiamina provee complejos dinucleares; y el que proviene de la 1,3-fenilendiamina tiende a formar estructuras polinucleares. Para los ligantes que se forman con 1,3-fenilendiamina se han reportado por ejemplo complejos de Co(II).¹²

Un ejemplo de un ligante tipo salophen se encuentra en un sensor de membrana

basado en la inmovilización del 4-hidroxi salophen en triacetil celulosa. Debido a su elevada selectividad, este ligante ha sido desarrollado para la determinación del Cd(II) , que es un metal cancerígeno que se puede encontrar en elevadas concentraciones en agua.¹⁶

Otro ejemplo son los complejos tanto oligoméricos como poliméricos y macrocíclicos de Ni(II)(salophen), que se han sintetizado partiendo de un dialdehído aquiral y de uno ópticamente activo (BINOL). Se encontró que estos polisalophens se coordinan de manera no planar con el ion Ni(II) y por lo tanto forman complejos paramagnéticos. Estos complejos se diferencian de otros previamente reportados que eran cuadrados y diamagnéticos.¹⁷

Debe señalarse que los complejos poliméricos de Salen y Salophen se han sintetizado para muchas aplicaciones en materiales. Por ejemplo, el polímero de Ni(II)(salophen) tiene aplicaciones en química de materiales.¹⁷

Un aspecto importante de estos tres ligantes es que poseen un grupo hidroxilo. La presencia de grupos hidroxilo pueden mejorar la solubilidad de los complejos en disolventes polares que son usados comúnmente en las reacciones de acoplamiento C-C y Carbono-heteroátomo.¹³

2.3 Bases de Schiff coordinadas a un centro metálico.

Los compuestos que contienen iones del grupo $3d$ y $4f$ han generado mucho interés por el tipo de estructuras que dan lugar así como sus propiedades magnéticas, ópticas y catalíticas. El tipo de coordinación que exhiben estos complejos depende de muchos factores, como son la geometría del ion metálico, la naturaleza de los ligantes, los contraiones, así como las potenciales interacciones con el disolvente.⁶

La interacción de las bases de Schiff con varios iones metálicos ha sido estudiada e investigada ampliamente tanto en disolución como en estado sólido.

Estos sistemas han sido evaluados por su actividad biológica y cataítica.⁷

Los complejos de metales de transición con bases de Schiff han sido usados selectiva y eficientemente como catalizadores homogéneos en muchas reacciones como la epoxidación de olefinas, oxidación de alcoholes, oxidación de fenoles, reducción de cetonas, polimerización, descomposición de peróxidos de hidrógeno, isomerización y condensaciones aldólicas.¹⁸

El interés por los complejos metálicos que contienen bases de Schiff donadoras por átomos de oxígeno y nitrógeno es debido a su gran versatilidad y la facilidad con la que se puede modificar sus propiedades estéricas y electrónicas. El valor de estos ligantes tetradentados, cuya fórmula es N_2O_2 es que sus complejos con metales de transición, sirven como catalizadores que han atraído mucho la atención, siendo relevantes por su participación en el desarrollo agroquímico y de catalizadores importantes en la industria farmacéutica.¹⁹

A continuación se presentan algunos ejemplos del uso de complejos metálicos derivados de bases de Schiff :

a) Catalizadores.

Se clasifican en homogéneos y heterogéneos. Esta clasificación es debida a su solubilidad en el medio de reacción; si son solubles en el medio de reacción son homogéneos y si son insolubles son heterogéneos. Los sistemas homogéneos constituyen una sola fase, y los catalizadores tienen un tiempo de vida media de días a meses y una elevada selectividad. Operan desde temperatura ambiente hasta 250° C y como inconveniente, a menudo son difíciles de separar del medio de reacción. Por otro lado, los catalizadores heterogéneos no se encuentran en la misma fase, su tiempo de vida media es de meses a años y no tienen una buena selectividad. Sin embargo, resisten mayores temperaturas de operación (250 °C hasta 600 °C) y son fáciles de separar del seno de la reacción.²

Los complejos derivados de bases de Schiff aromáticas o sus complejos metáli-13

cos catalizan reacciones de oxigenación, hidrólisis, electro-reducción y descomposición. De manera completa algunos complejos quelato tetradentados de Co(II) con bases de Schiff muestran actividad catalítica en la oxigenación de alquenos.³

Una clase de catalizadores de Ni(II) y Pd(II) para la polimerización de α -olefinas y etileno fue reportada por Brookhart y colaboradores.²⁰ Además desde su descubrimiento en 1995 se han usado complejos diimínicos de Ni(II) y Pd(II) debido a que son catalizadores muy activos y atractivos debido a su baja oxofilicidad. La clave estructural de estos complejos d^8 para lograr lo anterior es la incorporación de sustituyentes voluminosos en el ligante. Estos servirán para retardar la cadena de transferencia y por lo tanto la obtención de polímeros de alto peso molecular. Además de los ligantes diiminas aril-sustituidas, otros ligantes quelato derivados de Ni(II) y Pd(II) son usados en la polimerización de etileno; estos ligantes incluyen sistemas nitrógeno-oxígeno, fósforo-fósforo y fósforo-oxígeno.²¹

Las reacciones de formación de enlaces carbono-nitrógeno entre halogenuros de arilo y aminas son catalizadas por complejos derivados de bases de Schiff de Pd(II). Estas reacciones de aminación se llevan a cabo en condiciones suaves.²²

Por otro lado complejos formados con bases de Schiff y Estaño son también de amplia relevancia en la industria como catalizadores homogéneos.²³

Mientras que sistemas tipo metaloporfirinas (*Figura 10*) oxidan fenoles (naftol), y algunos complejos de Cobre derivados de aminoácidos potencian la velocidad de la hidrólisis (de 10 a 50 veces más rápido) respecto a lo que ocurre al usar el simple ion de Cu(II) sólo.

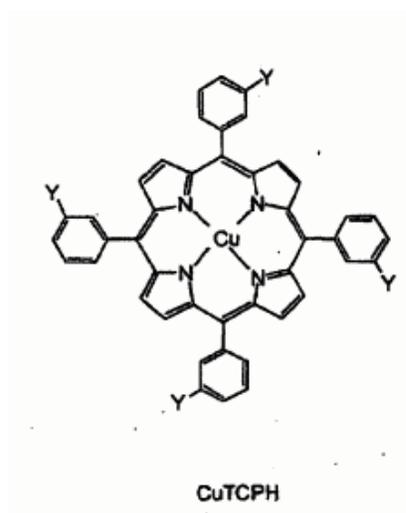


Figura 10. Ejemplo de metaloporfirina con el metal Cobre.

Es bien sabido que las especies catalíticamente activas en las reacciones de acoplamiento de ácidos arilborónicos como electrófilos son de Pd(II), que son diferentes a las reacciones de acoplamiento entre halogenuros de arilo, en los cuales el Pd(0) es la especie activa. Por eso los compuestos de paladio con ligantes N,O- tetradentados pueden funcionar como catalizadores adecuados en el acoplamiento de ácidos arilborónicos.¹³ Ejemplo de estas reacciones incluyen las reacciones de Negishi, Suzuki-Miyaura y la reacción de Heck-Mizoroki (*Figura 11*).

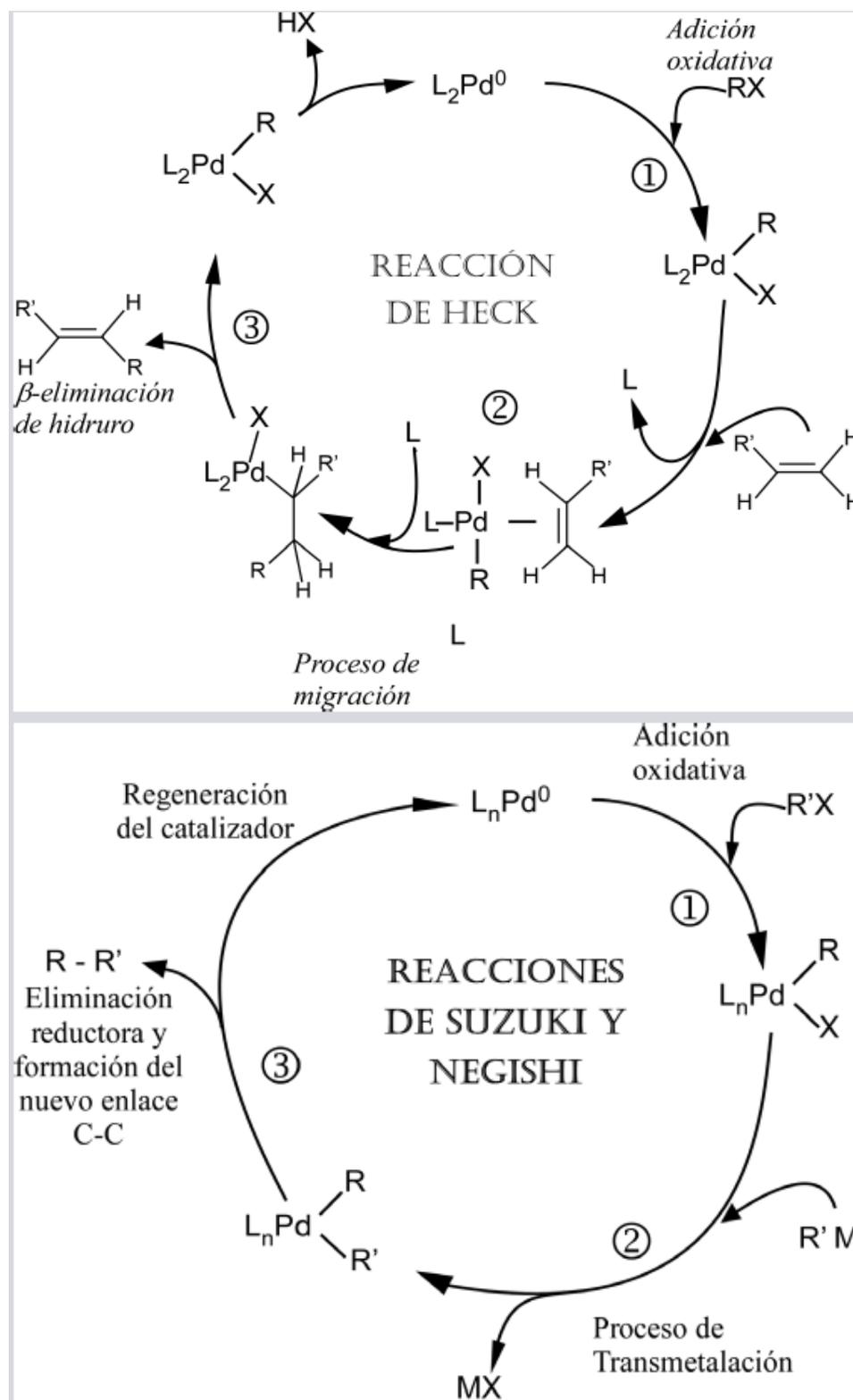


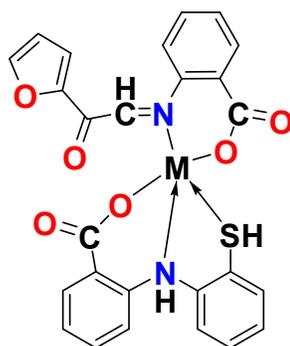
Figura 11. Ciclos catalíticos de las reacciones de acoplamiento de Heck y de Suzuki-Miyaura y Negishi.

También algunos complejos de Pd(II) derivados de 2-pirimidilinas han sido estudiados en la polimerización de etileno.²⁴

b) Actividad antimicrobiana.

Derivados de las bases de Schiff provenientes de furilglioxal (*Figura 12*) y *p*-toluidina (*Figura 13*) han mostrado actividad antibacteriana contra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* y *Proteus vulgaris*.

Complejos de Tl(I) con benzotiazolinas (*Figura 13*) muestran actividad antibacteriana contra bacterias patogénicas como *Staphylococcus aureus*.



Donde M= Co(II), Ni(II), Cu(II) & Zn(II)

Figura 12. Ejemplo de complejo furilglioxal antibacterial.

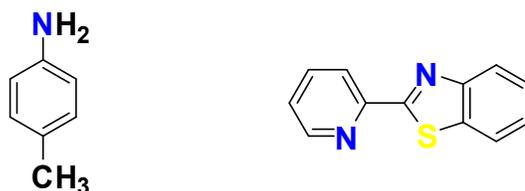


Figura 13. Molécula de *p*-toluidina (izquierda) y molécula de benzotiazolina(derecha).

Los derivados de Saliciliden, ligantes neutros, tetradentados y sus complejos metálicos de Cu(II) y Ni(II) han mostrado actividad antibacteriana contra *Staphylococcus typhi*, *Staphylococcus aureus*, *Kelbsiella pneumoniae*, *Bacillus subtilis* y *Staphylococcus flexneri*.

Además, complejos de Ni(II) con bases de Schiff derivados de furfural y semicarbazidas (*Figura 14*) y furfuralidén diaminas, muestran actividad antibacterial contra *Bacillus Subtilis* y *E.Coli*.

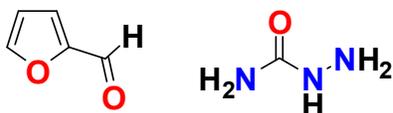


Figura 14. Estructuras moleculares del furfural (Izquierda) y semicarbazida(derecha)

Finalmente, bases de Schiff derivadas de salicilaldehído y O,O-dimetilfosforamida y sus complejos con Cu(II), Ni(II) y Zn(II) son compuestos químicos muy efectivos contra *Tetranychus bimaculatus*.³

c) Actividad Antifúngica.

De manera adicional, las bases de Schiff de benzotiazoles y tiazoles poseen una actividad antifúngica bastante efectiva. La presencia de grupos metoxi, halógenos y naftil aumenta la actividad fungicida en contra de *Curvularia*. Mientras que las bases de Schiff derivadas de pirandiona (*Figura 15*) muestran actividad fisiológica en contra de *Aspergillus Niger*.

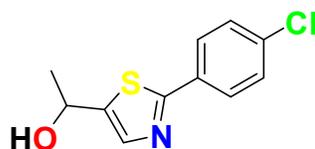


Figura 15. Molécula de pirandiona.

De la misma forma, algunas bases de Schiff derivadas de quinazolinonas (*Figura 16*) muestran actividad antifúngica contra *Candida albicans*, *Tricophyton rubrum*, *T. mentagrophytes*, *A.niger* y *Microsporium gypseum*.³

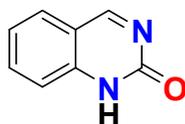


Figura 16. Estructura molecular de las quinazolinonas

d) Actividad Antiviral.

Por otra parte, las bases de Schiff derivadas de gossipol (*Figura 17*) muestran una alta actividad antiviral. Los complejos de Ag(I) muestran inhibición contra el virus del mosaico del pepino, mientras que la base de Schiff de la glicina salicilaldehído de Ag(I) produce resultados de efectividad del 74.4% en contra de dicho virus.³

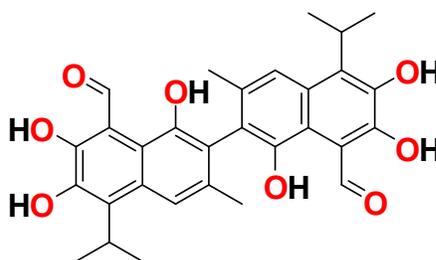


Figura 17. Gossipol.

e) Acción Sinérgica como Insecticidas.

Asimismo, las bases de Schiff derivadas del sulfan tiazol y el salicilaldehído o del tiofen-2-aldehído y sus complejos de Mo(IV) muestran toxicidad en contra de insectos como gusanos y/o orugas. La inclusión de flúor en el fragmento del aldehído de la base de Schiff aumenta la actividad insecticida.³

f) Otras actividades terapéuticas: Actividades citotóxica y antitumoral.

Estudios químicos que involucran complejos con lantánidos y macrociclos inclu-

yendo las bases de Schiff poseen un amplia actividad biológica. Los complejos metálicos de las semicarbazidas tienen aplicaciones en medicina como agentes latirogénos y teratógenos. También se han reportado complejos de Cu(II) con ligantes semicarbazidas con actividad antitumoral.²⁵

Además muchas bases de Schiff poseen actividad antiinflamatoria, son inhibidores de alergias reduciendo la actividad de radicales, actúan como analgésico y tienen acción antioxidante. En particular aquellas derivadas de tiazoles muestran actividad analgésica y antiinflamatoria.

El ácido salicildienantranílico posee actividad antiúlcera y se compleja con Cobre(II), para aumentar su actividad.³

Las metaloenzimas están frecuentemente involucradas en las células cancerígenas por su rapidez metabólica en comparación a las células normales. Por lo tanto, el desarrollo de quelatos que nos brinden cierta especificidad para la creación de medicamentos anticancerígenos es muy importante. La introducción de un metaloquelato en las células cancerosas puede disminuir la concentración de iones metálicos en dichas células y por lo tanto causar la muerte de las mismas; Por ejemplo, la deficiencia de Hierro causada por la remoción de éste de las células cancerosas inhibe la proliferación de las mismas. Algo similar ocurre también con las funciones biológicas de las enzimas que contienen Hierro como es la ribonucleótido reductasa en la síntesis del DNA.²⁶

Algunas bases de Schiff y sus complejos metálicos conteniendo Cu(II), Ni(II), Zn(II) y Co(II) fueron sintetizadas a partir del salicilaldehído, 2, 4, dihidroxi-benzaldehído, la glicina y L-alanina, los cuales poseen actividad antitumoral y su orden de reactividad con los iones metálicos es la siguiente níquel>cobre>zinc>cobalto.³

2.4 Compuestos de coordinación de Níquel y Paladio.

El Níquel es un metal de transición que pertenece al grupo 10 con orbitales d vacíos, su configuración electrónica es $[\text{Ar}]4s^2d^8$.

El Paladio es un metal de transición, perteneciente al grupo 10 con orbitales d vacíos, su configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^{10}$.²

Tanto el Ni(II) como el Pd(II) son iones d_8 ; por lo general son tetracoordinados y suelen adoptar una geometría cuadrada en este estado de oxidación, además de que son diamagnéticos. Las geometrías también son favorecidas por los campos magnéticos producidos por los ligantes. Si un ion metálico que tiene una configuración d_8 se encuentra en presencia de un ligante de campo fuerte, la geometría óptima será cuadrada, mientras que si se encuentra en presencia de un ligante de campo débil, optará por una geometría tetraédrica.

Los complejos de Ni(II) tienden a ser cuadrados y suelen ser de colores rojos y amarillos. También hay complejos de Níquel con ligantes muy voluminosos que presentan coloraciones cafés o también azul oscuro o azul-verdoso, siendo estos dos últimos colores característicos de complejos tetraédricos y octaédricos.

En algunos casos el Ni(II) es capaz de formar complejos tetracoordinados que muestran una geometría tetraédrica. Un ejemplo de estos ligantes es el Cl^- . Según la teoría de enlace valencia, la razón de lo anterior es que la ocupación en el orbital d del complejo es igual a la del ion libre y esto descarta la posibilidad de que los orbitales d en los niveles de valencia acepten electrones del ligante. Teniendo en cuenta el llamado "criterio magnético de enlace", basado en numerosos ejemplos, se pueden predecir las distintas geometrías de los complejos d_8 tetracoordinados conociendo sus propiedades magnéticas; si es paramagnético es tetraédrico y si es diamagnético es cuadrado.

Los complejos hexacoordinados que se pueden formar utilizando al ion Ni(II) son los que se obtienen de ligantes idénticos, poniendo como ejemplo el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$. La otra opción es la síntesis con dos ligantes axiales que serán distintos de los otros cuatro ligantes. El primer caso tiene dos electrones₂₁

desapareados y por lo tanto forma un complejo paramagnético. El segundo caso es el resultado de dos complejos cuadrados con otros dos ligantes, que en muchas ocasiones suelen ser moléculas de disolvente.

Algunos ejemplos de complejos cuadrados de Níquel y Paladio son $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ y $[\text{PdCl}_4]^{2-}$

2.5 Aplicaciones en la industria.

Como se mencionó anteriormente, en las reacciones de acoplamiento cruzado Carbono-Carbono se utilizan catalizadores (principalmente de Paladio). Un ejemplo de esto a nivel industrial es la reacción de Heck-Mizoroki que ha generado el herbicida llamado Prosulfuron® (*Figura 18*) que fue desarrollado por Ciba-Geigy. El paso más importante para la síntesis de este herbicida es la reacción de Heck-Mizoroki donde la sal de diazonio genera el intermediario arilpaladio, el cual se acopla a la olefina.

Reacción de Heck para la formación de ese enlace

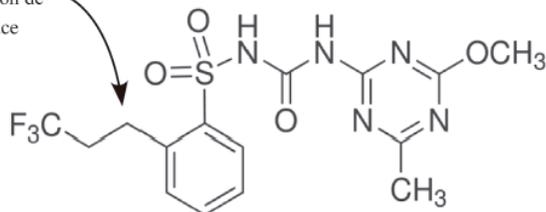


Figura 18a. Molécula de Prosulfuron® **Figura 18b. Contenedor de Prosulfuron®**

Otros ejemplos de la aplicación de esta reacción son en la síntesis de la droga antiinflamatoria naproxeno (*Figura 19*).²⁷

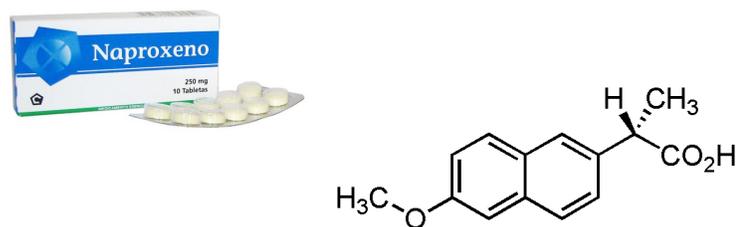


Figura 19. Droga desinflamatoria Naproxeno .

Otros ejemplos de reacciones de acoplamiento son el de Negishi y el de Suzuki-Miyaura. El acoplamiento de Negishi fue empleado en la síntesis de un antiviral natural: el henoxazol A (*Figura 20*).²⁷

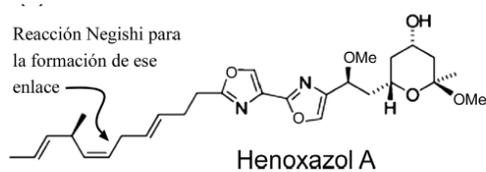
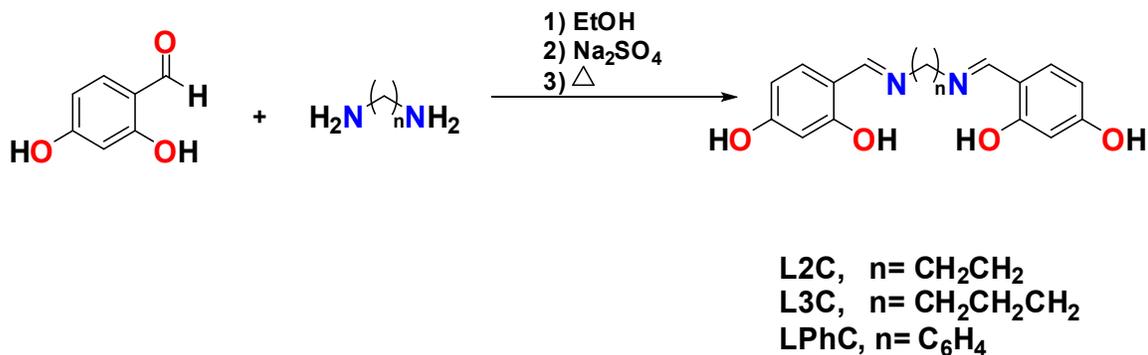
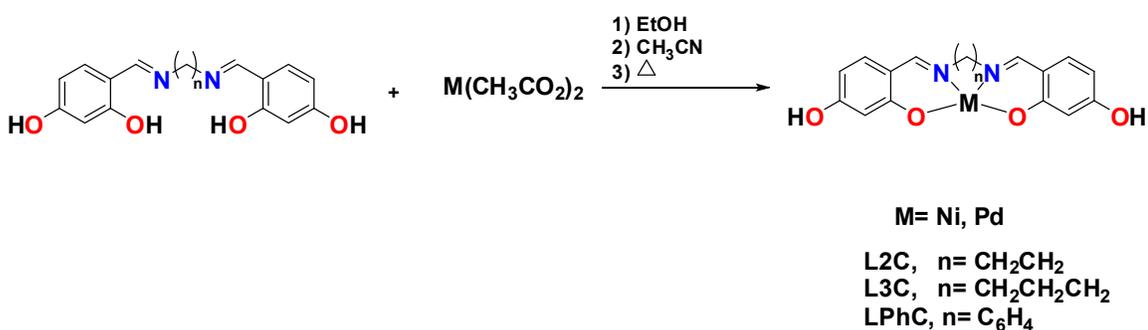


Figura 20. Molécula de Henoxazol A

3. Parte experimental.



Esquema 1. Síntesis de los ligantes.



Esquema 2. Síntesis de los compuestos de coordinación.

El 2,4-dihidroxibenzaldehído, la etilendiamina, la 1,3-diaminopropano, la orto-fenilendiamina, el acetato de Níquel(II) y el acetato de Paladio(II) fueron adquiridos de Aldrich Chem Co. Todos los reactivos fueron usados sin recibir tratamiento previo.

Todos los disolventes utilizados fueron de grado reactivo, (el metanol, el etanol, la acetona, el hexano y el acetonitrilo) y fueron adquiridos de Aldrich Chem Co. Se emplearon sin purificación previa.

Los espectros de RMN fueron adquiridos empleando un espectrómetro Bruker Advance 300 MHz, utilizando como disolvente DMSO-d₆

Los experimentos de difracción de Rayos-X se realizaron en un equipo Bruker SMART APEX equipado con detector bidimensional CCD (del inglés *Charge Coupled Device*) y con dispositivo de baja temperatura.

La espectroscopía de infrarrojo se llevó a cabo en un equipo BRUKER TENSOR 27 utilizando la técnica de pastilla en KBr.

3.1 Síntesis del ligante 4,4'-(1E,1'E)-(etan-1,2-diilbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)dibenzeno-1,3-diol [L2C].

En un matraz bola de 100 mL se agregaron 300 mg de 2,4 hidroxibenzaldehído (2.172 mmol) y se disuelven en aproximadamente 50 mL de etanol obteniendo una disolución color rosa tenue, a esta disolución se le agregaron 70 microlitros de etilendiamina (1.086 mmol), una vez mezclados ambos reactivos se le agregan aproximadamente 1150 mg de sulfato de sodio anhidro (8.096 mmol) como agente desecante.

La reacción se deja 24 horas a reflujo con el matraz cubierto con papel aluminio; Después de ese lapso de tiempo, la disolución cambia de color a un naranja intenso. Se filtra la reacción por gravedad y se lava el sulfato de sodio con etanol caliente; una vez acabado el filtrado, la solución se pasa por una columna de sulfato de sodio para tratar de remover la mayor cantidad de agua residual posible. Posteriormente, el disolvente se evapora a presión reducida y se seca el compuesto, haciéndole lavados con acetona para remover el disolvente ocluido. El producto obtenido es un sólido color naranja/rojo. punto de fusión 230-232 ° C. Rendimiento 54% (352.23 mg). El producto es ligeramente soluble en etanol y muy soluble en DMSO. Se guarda en un vial recubierto con papel aluminio debido a que el producto es fotosensible.

3.2 Síntesis del complejo Ni[L2C].

A una solución que contiene 60.3 mg de [L2C] (0.20 mmol) en 25 mL de etanol se le agrega una disolución que contiene 50 mg de acetato de níquel (0.20 mmol) disueltos en 25 mL de acetonitrilo, la disolución final se torna de color rojo. Se deja bajo reflujo durante 12 horas, terminado el tiempo de reacción el disolvente se evapora a presión reducida. Se obtiene un sólido color rojo ladrillo. Punto de fusión 267 - 268 ° C. Se cristalizó en una solución de metanol. El rendimiento es del 97% (69.97mg).

3.3 Síntesis del complejo Pd[L2C].

A una disolución de 66.88 mg del ligante [L2C] (0.22 mmol) en 25 mL de etanol se le agrega otra disolución que contiene 50 mg de acetato de paladio(II) (0.22 mmol) disueltos en 25 mL de acetonitrilo. La disolución final se torna de color amarillo oscuro, la cual se deja a reflujo durante 12 horas, posteriormente el disolvente se evapora a presión reducida. Se obtiene un sólido color amarillo mostaza. Punto de fusión 282 - 283° C. Rendimiento: 98% (87.26 mg).

3.4 Síntesis del ligante 4,4'-(1E,1'E)-(propan-1,3-diilbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-il-1-iliden)dibenceno-1,3-diol [L3C].

En un matraz bola de 100 mL se disuelven 300 mg de 2,4 hidroxibenzaldehído (2.17 mmol) en aproximadamente 50 mL de etanol. A esta disolución se le agregan 90 microlitros de 1,3-diaminopropano (1.09 mmol), una vez mezclados ambos reactivos se le agregan aproximadamente 1150 mg de sulfato de sodio anhidro (8.10mmol) como agente desecante. La reacción se deja 12 horas a reflujo con el matraz cubierto con papel aluminio; terminado el tiempo de reacción se obtiene una mezcla de reacción de color amarillo intenso, la cual se filtra por gravedad y se lava el sulfato de sodio con etanol caliente; una vez acabado el filtrado, la disolución se pasa por una columna de sulfato para tratar de remover la mayor cantidad de agua residual posible. Finalmente el disolvente se evapora²⁶

a presión reducida obteniéndose un sólido color naranja, punto de fusión 152 a 152 ° C y un rendimiento del 60 % (409.62 mg). El producto es ligeramente soluble en etanol y muy soluble en DMSO. Se guarda en un vial recubierto con papel aluminio debido a que el producto es fotosensible.

3.5 Síntesis del complejo Ni[L3C].

A una disolución de 63.2 mg del ligante [L3C] (0.20 mmol) en 25 mL de etanol se le agrega una disolución de 50 mg de acetato de níquel (0.20 mmol) disueltos en 25 mL de acetonitrilo; la reacción se deja a reflujo durante 12 horas, al término del tiempo de reacción se obtiene una disolución de color café. finalmente, el disolvente se le evapora a presión reducida obteniéndose un sólido de color verde militar. Punto de fusión 242 - 243 ° C. Se cristalizó en una disolución de metanol. El rendimiento es del 98. % (72.71 mg).

3.6 Síntesis del complejo Pd[L3C].

A una disolución de 70 mg del ligante [L3C] (0.22 mmol) en 25 mL de etanol se le agrega una disolución de 50 mg de acetato de paladio (0.22 mmol) disueltos en 25 mL de acetonitrilo, la reacción se deja en agitación durante 12 horas. Al término del tiempo de reacción se obtiene una disolución de color amarillo oscuro. Finalmente el disolvente es removido a presión reducida, obteniéndose un sólido color amarillo mostaza. Punto de fusión 273 - 274° C. Rendimiento: 99% (91.20 mg).

3.7 Síntesis del ligante 4,4'-(1E,1'E)-(1,2-fenilenbis(azan-1-il-1-iliden))bis(metan-1-yl-1-iliden)dibenceno-1,3-diol[LPhC].

En un matraz bola de 100 mL y se disuelven 300 mg de 2,4 hidroxibenzaldehído (2.17 mmol) en aproximadamente 50 mL de etanol. A esta disolución se le agregan 117 mg de 1,2-fenilendiamina (1.09 mmol), una vez mezclados ambos reactivos se le agregan aproximadamente 1150 mg de sulfato de sodio anhidro (8.10₂₇

mmol) como agente desecante. La reacción se deja 12 horas a reflujo con el matraz cubierto con papel aluminio; al término del tiempo de reacción, se obtiene una disolución amarillo tenue la cual se filtra por gravedad y se lava el sulfato de sodio con etanol caliente; una vez acabado el filtrado, la disolución se pasa por una columna de sulfato para tratar de remover la mayor cantidad de agua residual posible. Finalmente se evapora el disolvente a presión reducida y se seca el compuesto, haciéndole lavados con hexano para remover el disolvente ocluido. El producto es un sólido color amarillo mostaza. Punto de fusión: 128 - 129 ° C. Rendimiento: 58 % (438.85 mg). El producto es ligeramente soluble en etanol y muy soluble en DMSO y acetona. Se guarda en un vial recubierto con papel aluminio debido a que el producto es fotosensible.

3.8 Síntesis del complejo Ni[LPhC].

A una disolución de 70 mg del ligante [LPhC] (0.20 mmol) en 25 mL de acetona se le agrega una solución que contiene 50 mg de acetato de níquel (0.2009161 mmol) disueltos en 25 mL de acetonitrilo. La disolución final se torna de color rojo. Se deja bajo reflujo durante 12 horas y posteriormente se evapora el disolvente a presión reducida. obteniéndose un sólido color rojo. Punto de fusión: 233 - 235 ° C. Se cristalizó en una solución de metanol/acetona. Rendimiento: 96% (77.77 mg).

3.9 Síntesis del complejo Pd[LPhC].

En un matraz bola de 100 ml se disuelven 77.6 mg del ligante [LPhC] (0.22 mmol) en 25 mL de etanol, a esta mezcla se le agrega una disolución de 50 mg de acetato de paladio (0.22 mmol) disueltos en 25 mL de acetonitrilo. la mezcla de reacción final adquiere una coloración café oscuro, la cual se deja a reflujo durante 12 horas. Al término de la reacción se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido de color café. Punto de fusión 250 a 252° C. Rendimiento: 98% (97.62 mg).

4. Resultados y discusion.

4.1 Infrarrojo (IR).

4.1.1 [L2C].

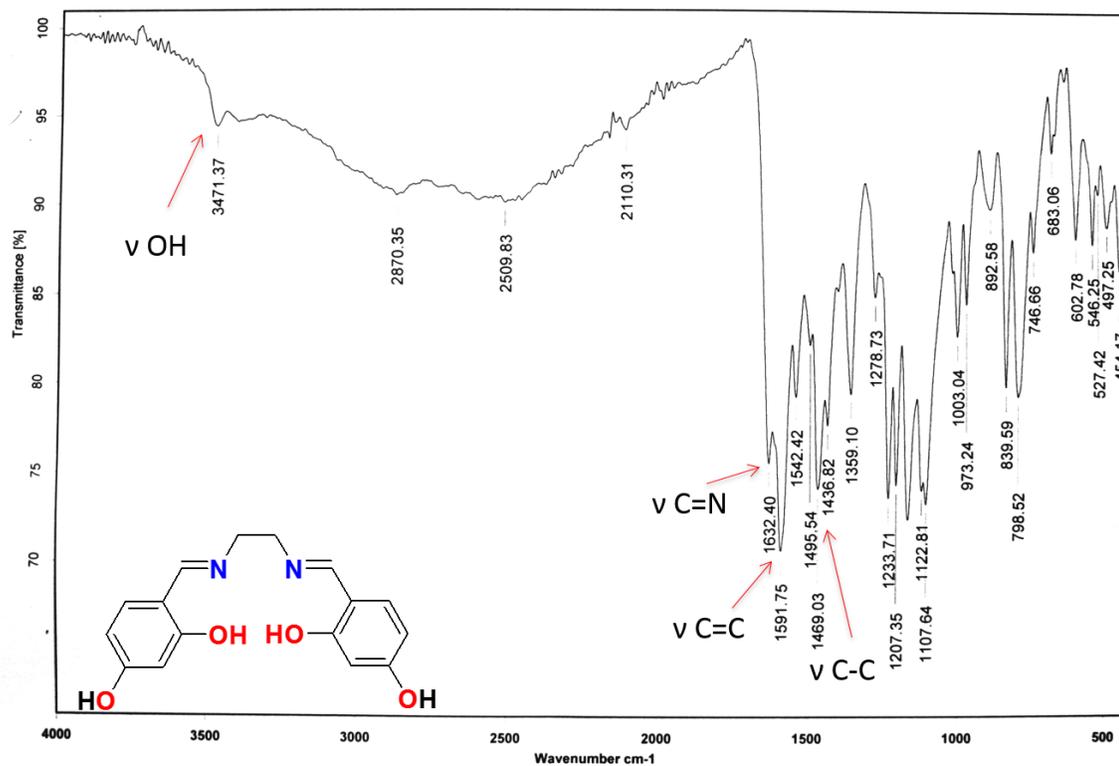


Figura 21. Espectro de Infrarrojo del ligante [L2C] en pastilla de KBr.

4.1.2 Ni[L2C].

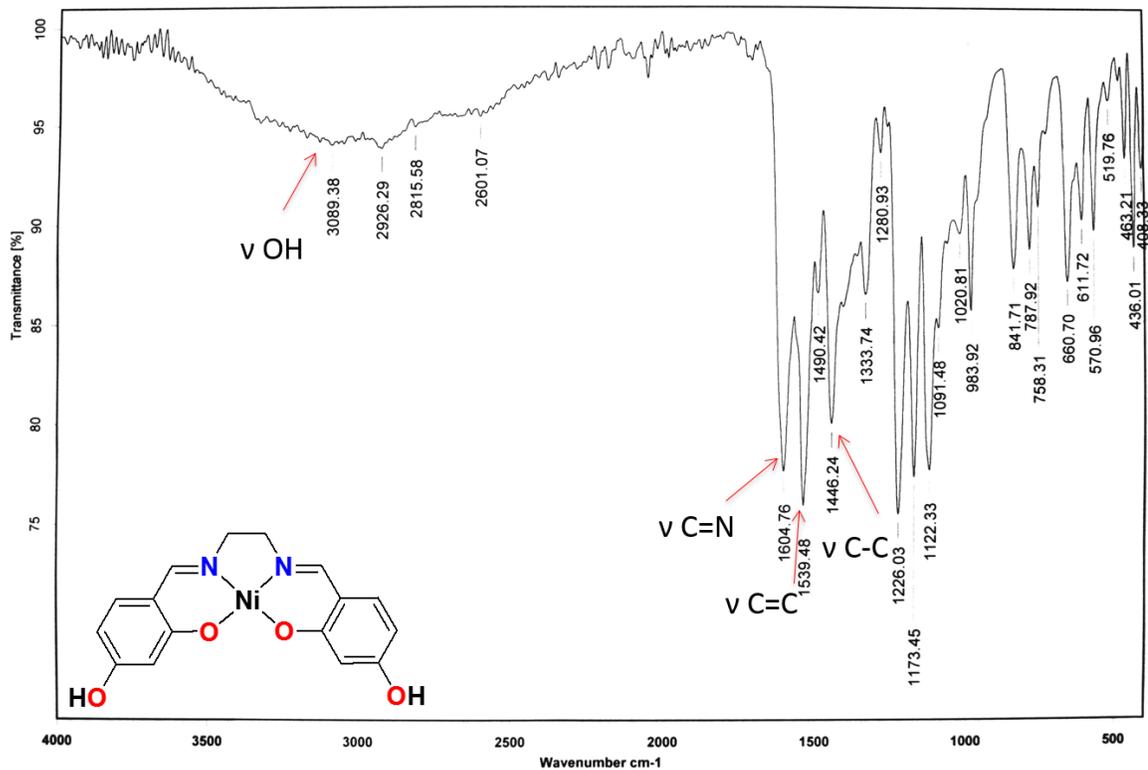


Figura 22. Espectro de Infrarrojo del complejo Ni[L2C] en pastilla de KBr.

4.1.3 Pd[L2C].

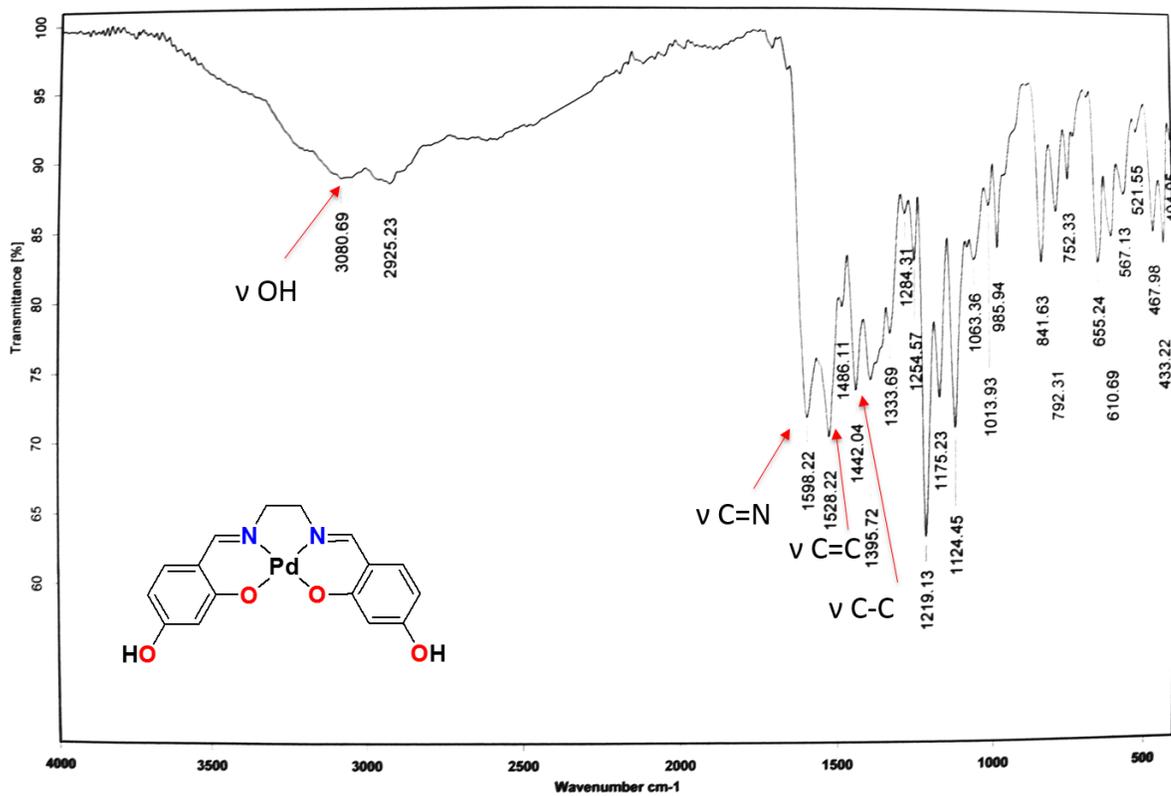


Figura 23. Espectro de Infrarrojo del complejo Pd[L2C] en pastilla de KBr.

4.1.4 [L3C].

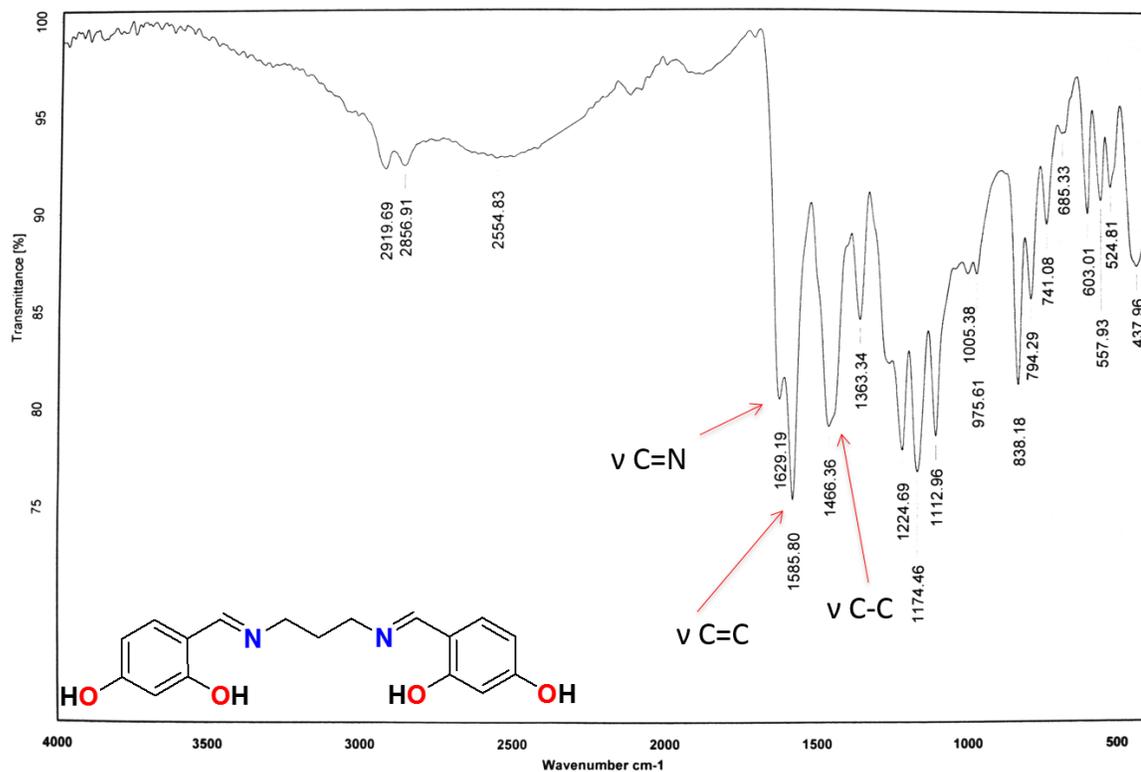


Figura 24. Espectro de Infrarrojo del ligante [L3C] en pastilla de KBr.

4.1.5 Ni[L3C].

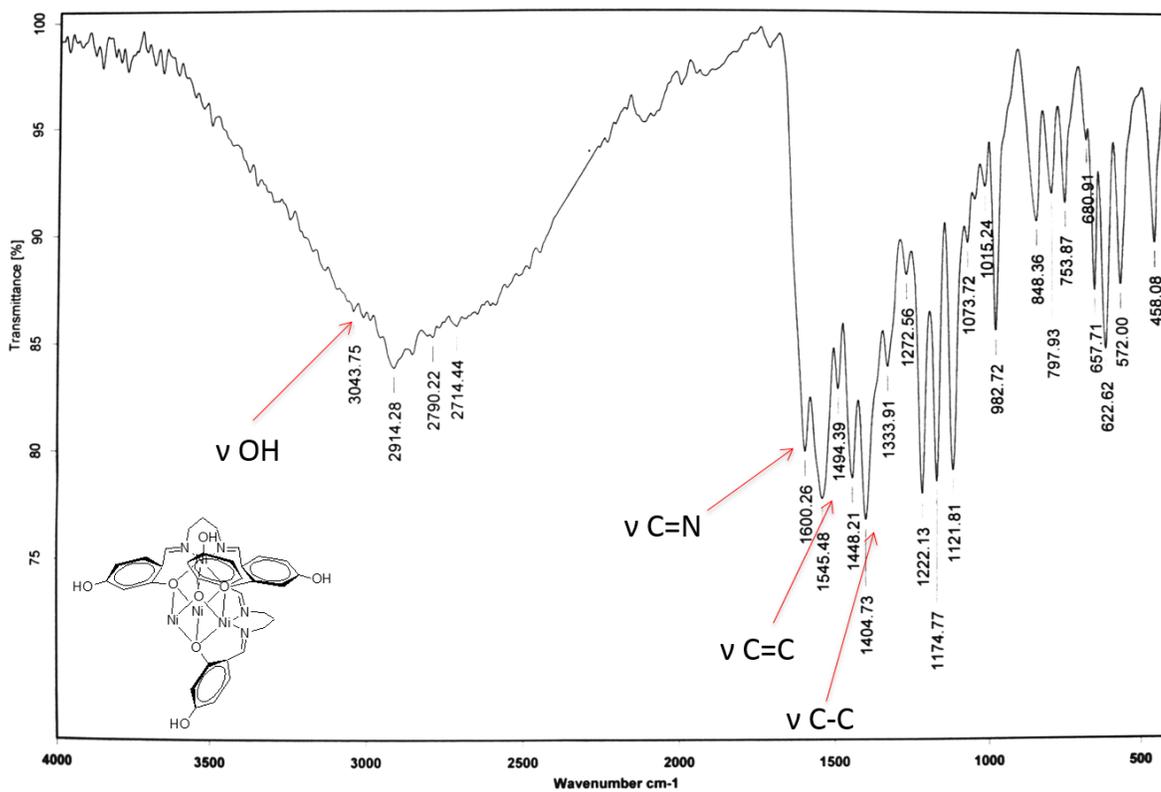


Figura 25. Espectro de Infrarrojo del complejo Ni[L3C] en pastilla de KBr.

4.1.6 Pd[L3C].

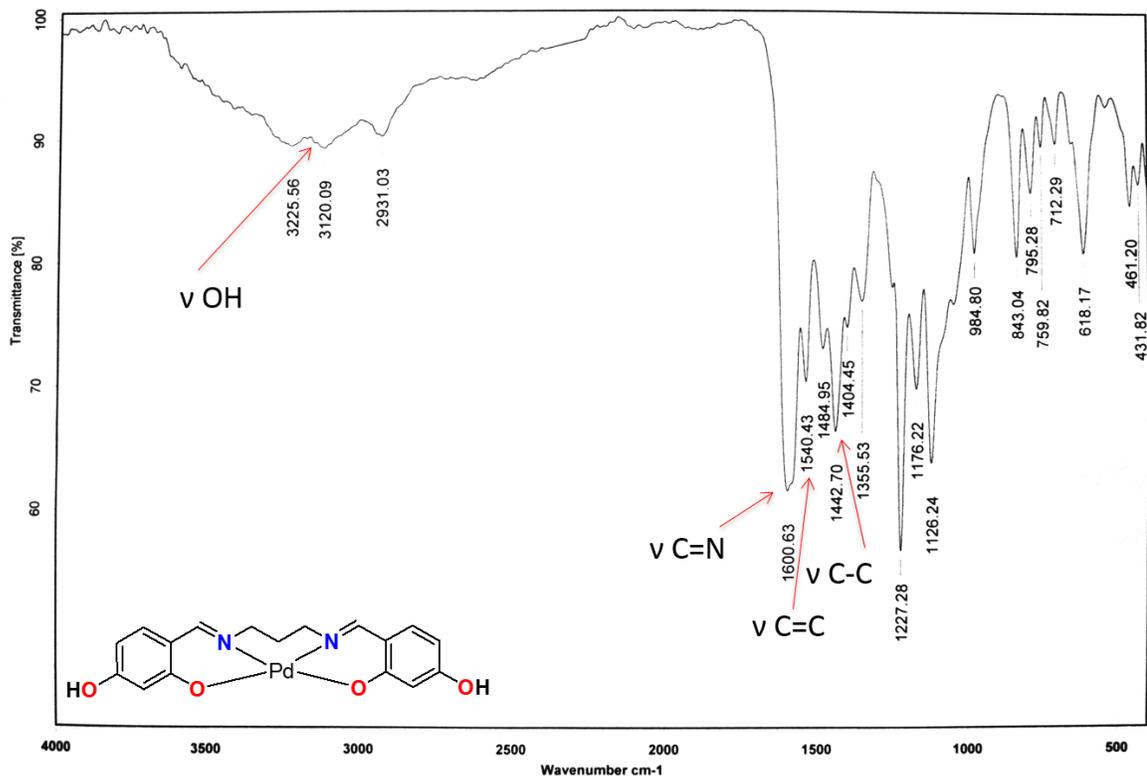


Figura 26. Espectro de Infrarrojo del complejo Pd[L3C] en pastilla de KBr.

4.1.7 [LPhC].

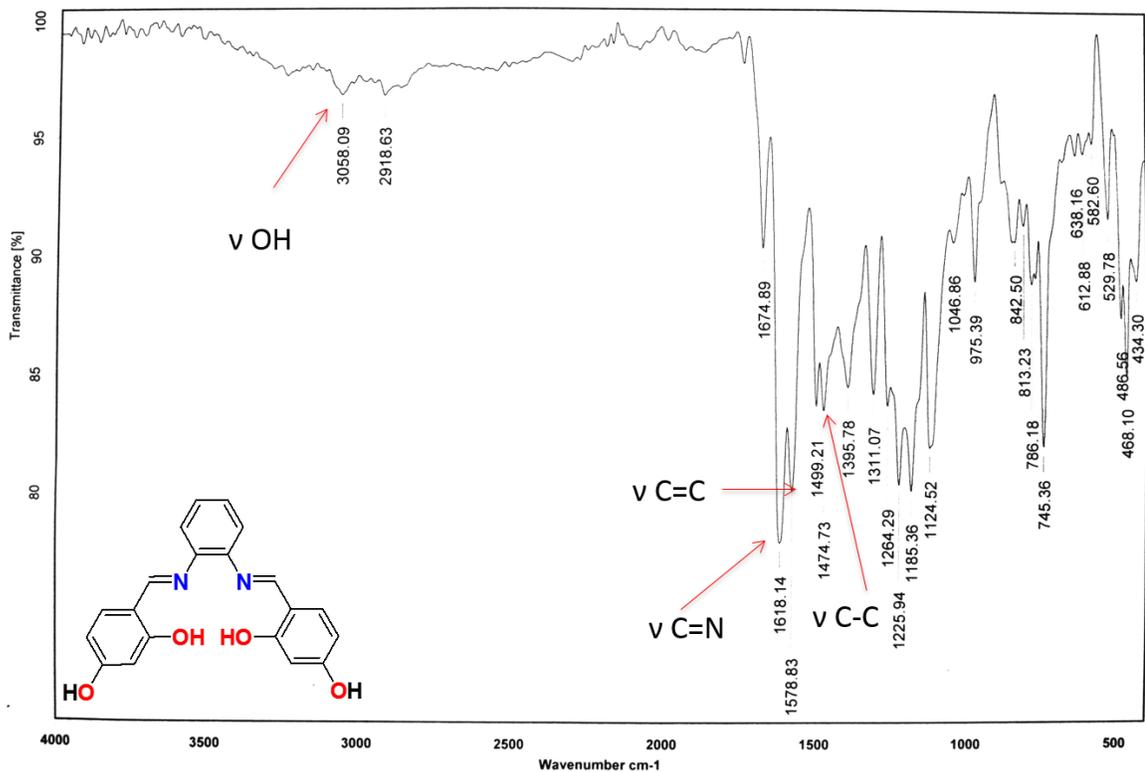


Figura 27. Espectro de Infrarrojo del ligante [LPhC] en pastilla de KBr.

4.1.8 Ni[LPhC].

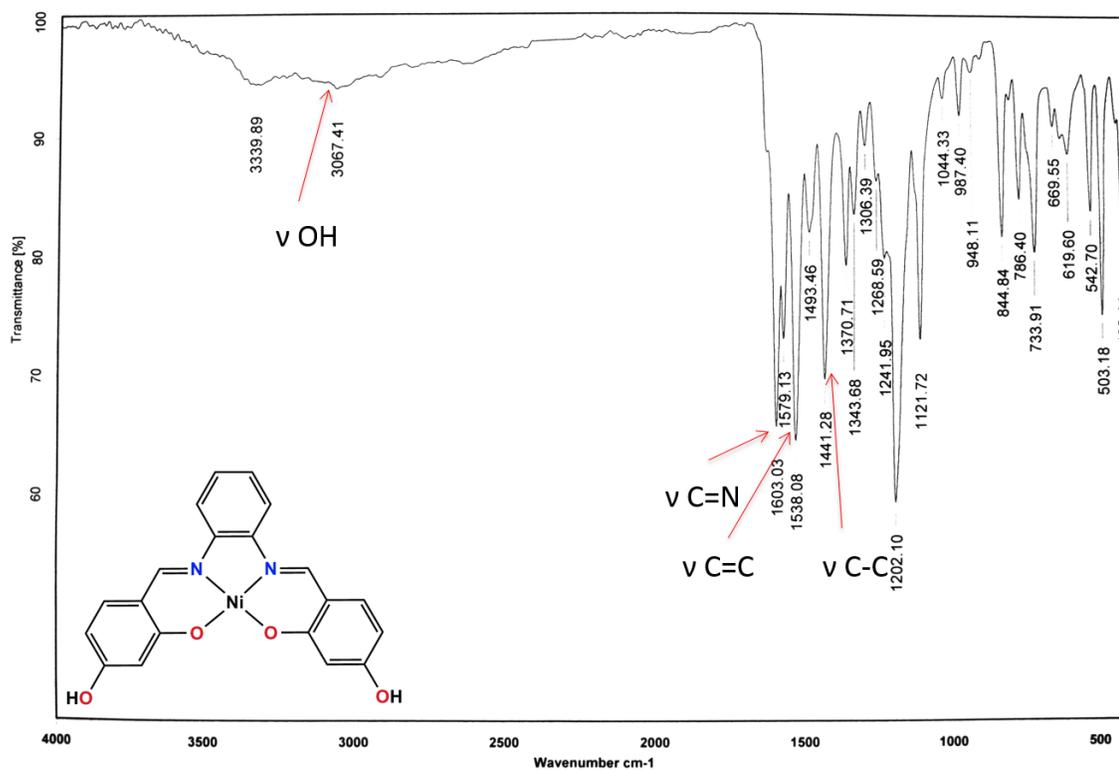


Figura 28. Espectro de Infrarrojo del complejo Ni[LPhC] en pastilla de KBr.

4.1.9 Pd[LPhC].

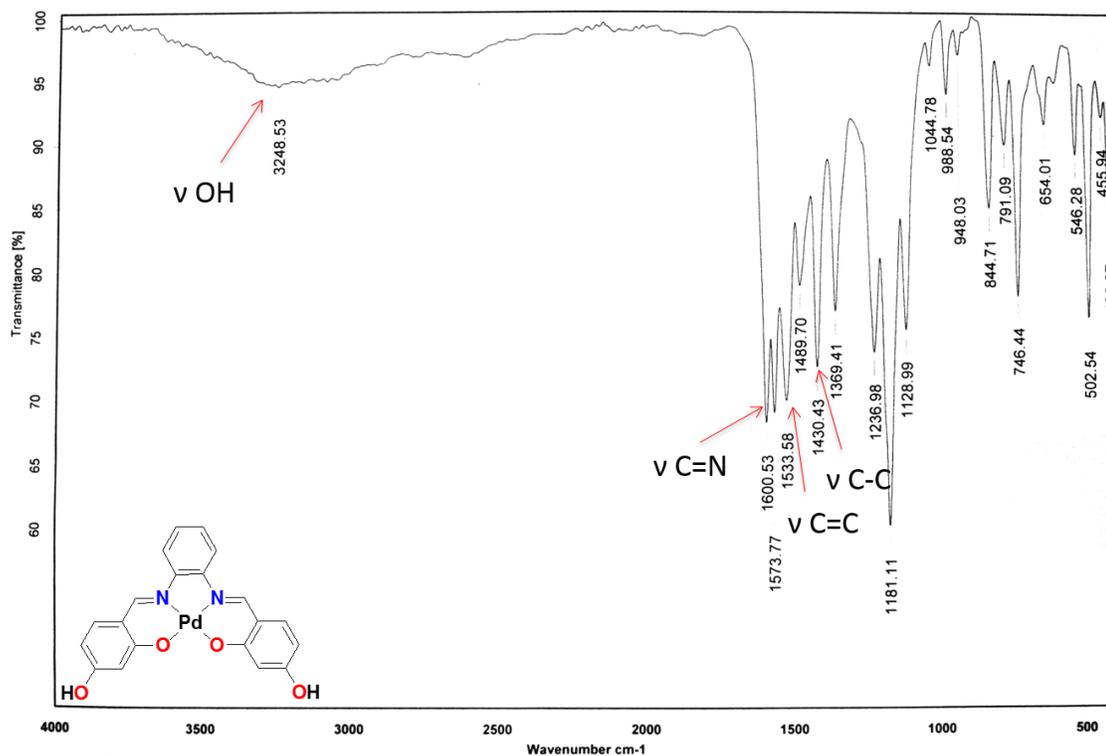


Figura 29. Espectro de Infrarrojo del complejo Pd[LPhC] en pastilla de KBr.

Tabla 1. Frecuencias vibracionales de Infrarrojo.

Compuesto	ν OH ⁻ (cm ⁻¹)	ν C=N (cm ⁻¹)	ν C=C (cm ⁻¹)	ν C-N (cm ⁻¹)
L2C	3471	1632	1592	1469
Ni[L2C]	3090	1605	1539	1446
Pd[L2C]	3080	1598	1528	1442
L3C	-----	1629	1586	1466
Ni[L3C]	3044	1600	1545	1405
Pd[L3C]	3120	1601	1540	1443
LPhC	3058	1618	1579	1475
Ni[LPhC]	3067	1603	1538	1441
Pd[LPhC]	3249	1601	1534	1430

En los espectros de infrarrojo se puede ver la banda de la formación de la imina para la serie ligantes en un intervalo entre ν 1618 cm^{-1} a ν 1632 cm^{-1} .

En el ligante [L2C] la banda correspondiente a la imina se encuentra en ν 1632.40 cm^{-1} mientras que en sus complejos ésta aparece en ν 1605 cm^{-1} y ν 1598 cm^{-1} en Ni[L2C] y Pd[L2C] respectivamente.

En el ligante [L3C] la banda correspondiente a la imina se encuentra en ν 1629 cm^{-1} mientras que en sus complejos ésta aparece en ν 1600 cm^{-1} y ν 1601 cm^{-1} en Ni[L3C] y Pd[L3C] respectivamente.

En el ligante [LPhC] la banda correspondiente a la imina se encuentra en ν 1618.14 cm^{-1} mientras que en sus complejos ésta aparece en ν 1603 cm^{-1} y ν 1601 cm^{-1} en Ni[LPhC] y Pd[LPhC] respectivamente.

En todos los casos la banda de la imina de los complejos se desplaza a frecuencias menores que las de sus respectivos ligantes libres lo que es consistente con la formación del enlace imina-metal. También se recorren todas las bandas de C=C, C-N a frecuencias menores en los complejos comparados con sus ligantes correspondientes.

4.2 Análisis Elemental.

Tabla 2. Comparación de A. E. calculados y encontrados.

Compuesto	Análisis Elemental Calculado.			Análisis Elemental Encontrado.		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
[L2C]·H ₂ O	60.37	5.70	8.80	60.24	6.02	9.67
Ni[L2C]·2H ₂ O	42.99	5.41	6.27	43.07	4.52	6.93
Pd[L2C]·2H ₂ O	41.89	4.39	6.11	42.65	4.94	7.75
[L3C]·H ₂ O	61.44	6.07	8.43	60.59	6.53	9.35
Ni[L3C]·2H ₂ O	44.34	4.46	4.8	42.71	4.85	4.75
Pd[L3C]·3H ₂ O	43.19	4.69	5.93	42.79	4.51	6.34
[LPhC]·H ₂ O	65.57	4.95	7.65	64.53	5.15	7.16
Ni[LPhC]·2H ₂ O	54.46	4.11	5.80	53.17	3.83	5.83
Pd[LPhC]·3H ₂ O	49.78	3.80	5.28	47.31	3.63	6.00

El Análisis Elemental coincide el valor encontrado con el valor calculado, sugiriendo la obtención de los compuestos con dicha fórmula molecular.

La variación entre los porcentajes teóricos y experimentales se debe a posibles impurezas en el compuesto como lo son el agua residual del etanol con el que se prepararon en el caso de los ligantes y agua y ácido acético remanente en el caso de los complejos de Níquel y Paladio con un porcentaje de error menor al 5%.

4.3 Resonancia Magnética Nuclear.

4.3.1 Ligante [L2C].

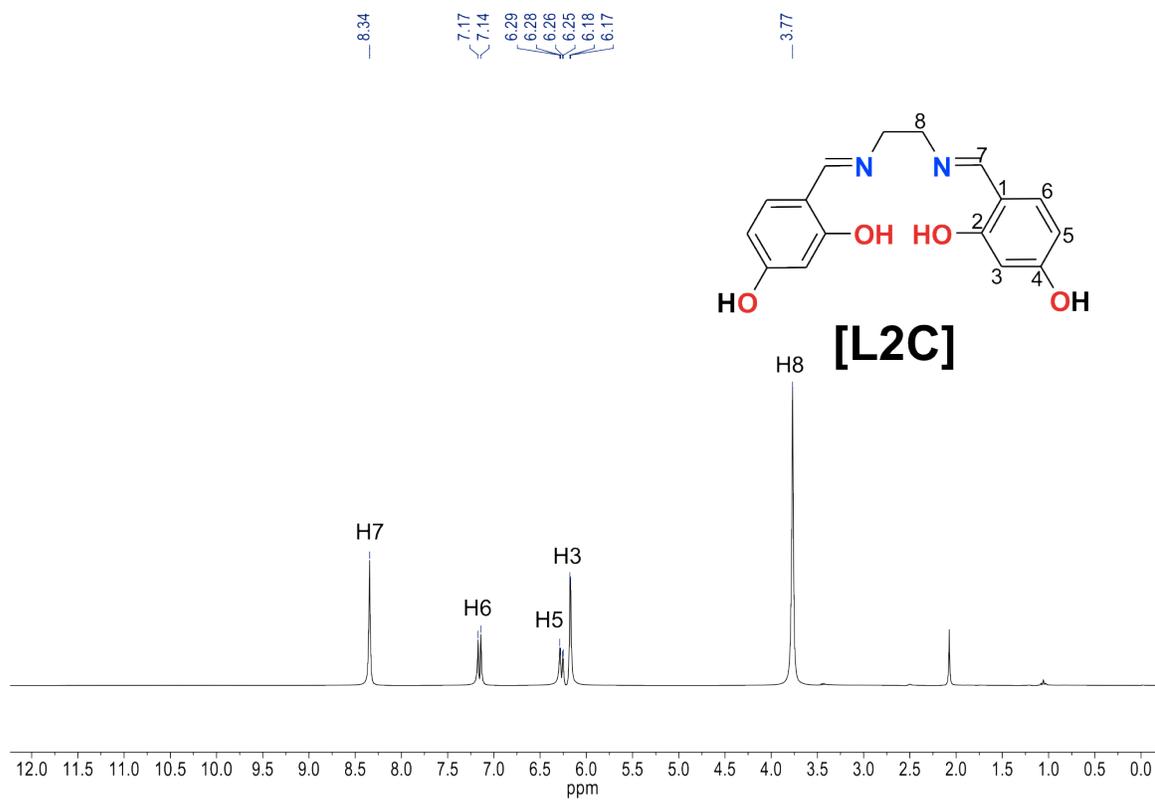


Figura 30. Espectro de RMN de ^1H de [L2C], en $\text{DMSO}-d_6$ a 300 MHz y 25 °C.

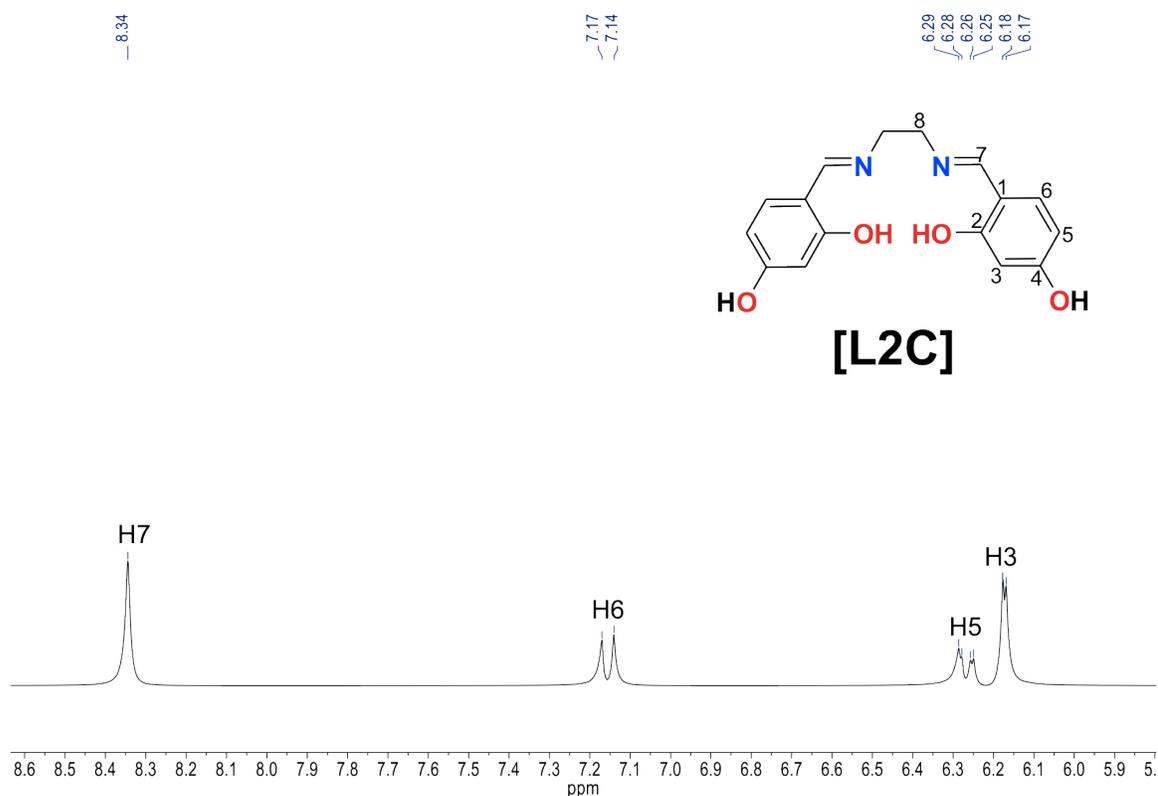


Figura 31. Ampliación de la zona aromática del espectro de RMN de ^1H de [L2C] DMSO- d_6 a 300 MHz y 25 °C.

RMN de ^1H

En el espectro observamos una señal simple en δ 8.34 ppm que integra para dos hidrógenos perteneciente a la señal de los hidrógenos H7 (los cuales se asignaron a los hidrógenos de la imina). En δ 7.16 ppm se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento es $^3J_{\text{H6-H5}} = 9.0$ Hz correspondiente a los hidrógenos H6, en δ 6.26 ppm se observa una señal doble de dobles que integra para dos hidrógenos cuyas constantes de acoplamiento son $^3J_{\text{H5-H6}} = 9.0$ Hz y $^4J_{\text{H5-H3}} = 2.7$ Hz la cual se asignó a los hidrógenos H5. En δ 6.17 ppm se observó una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento es $^4J_{\text{H3-H5}} = 2.7$ Hz y que fue asignada a los hidrógenos H3. En δ 3.77 ppm vemos una señal simple que integra para 4 hidrógenos y corresponde al H8. La asignación inequívoca de las señales se realizó con base en el experimento de correlación bidimensional ^1H - ^1H COSY.

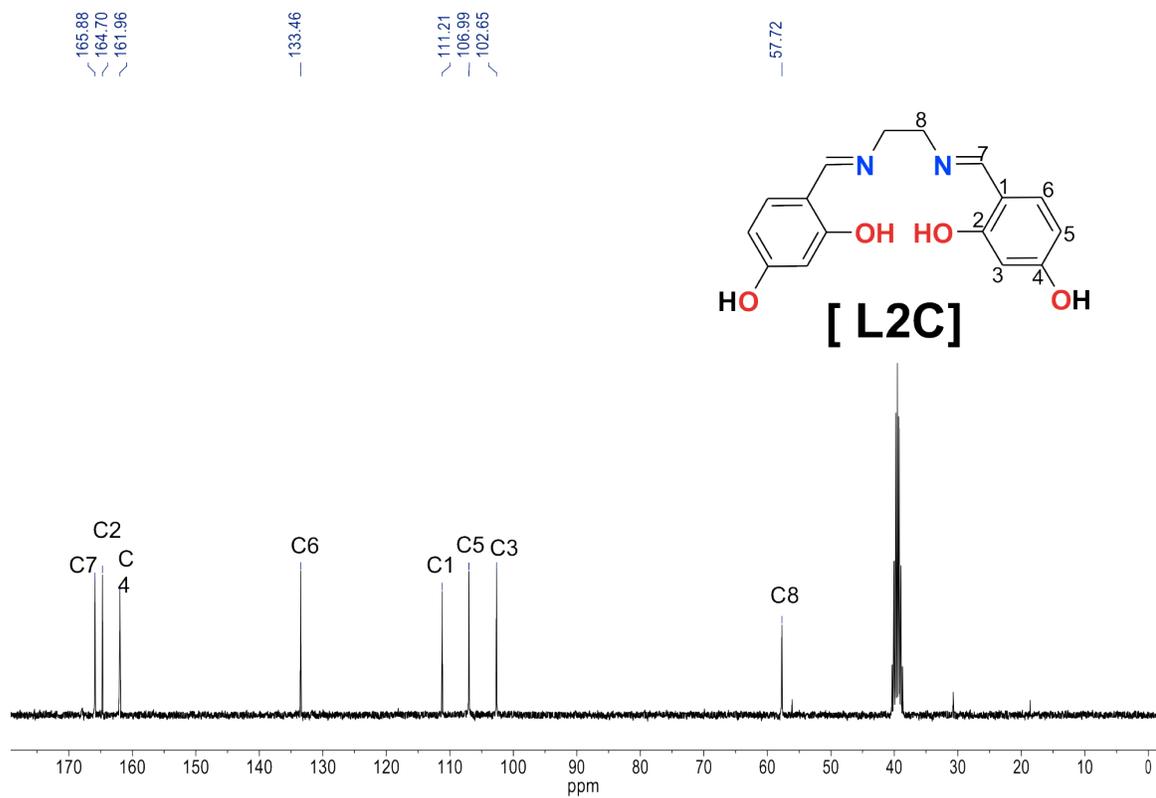


Figura 32. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de [L2C] en $\text{DMSO}-d_6$ a 75 MHz y 25 $^{\circ}\text{C}$.

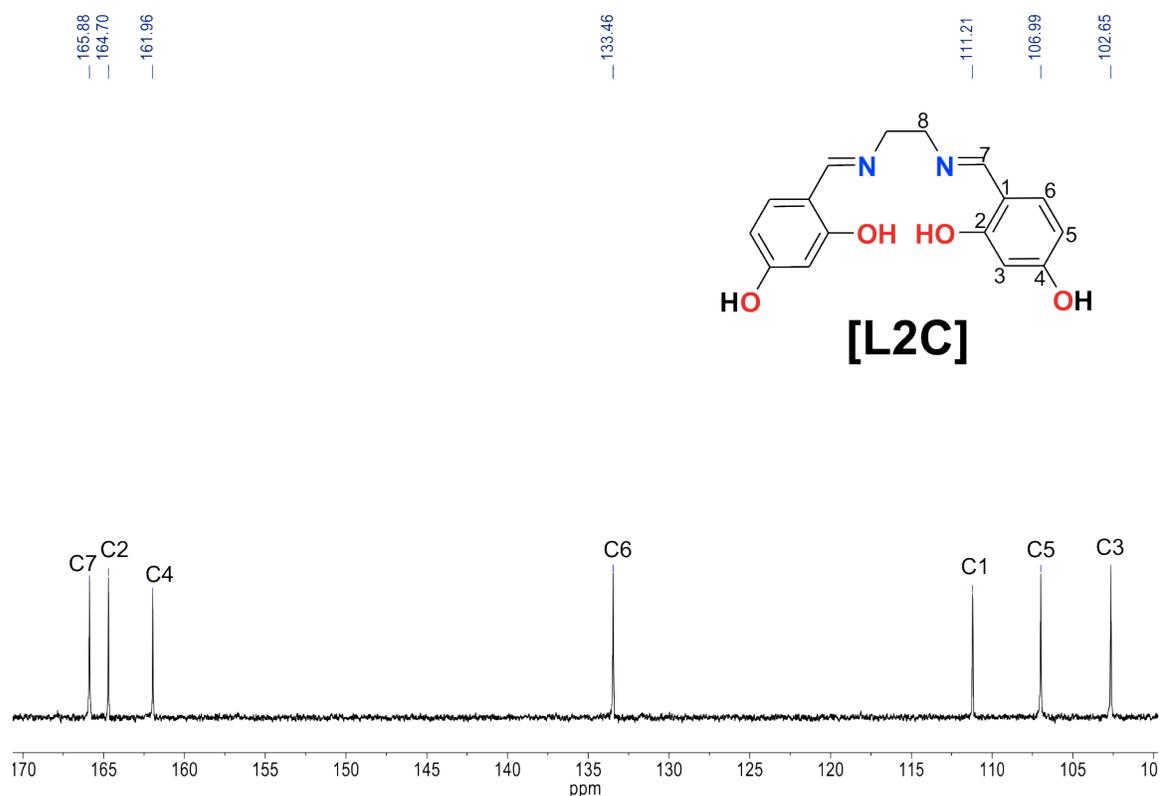


Figura 33. Ampliación de espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de [L2C] en $\text{DMSO}-d_6$ a 75 MHz y 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observó un conjunto de 7 señales en el intervalo de δ 166 a δ 102 ppm, las cuales son de tipo sp^2 ; la asignación inequívoca de dichas señales se realizó con base en el experimento bidimensional $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC, por lo que podemos decir que la señal que se observó a la frecuencia más alta en δ 165.9 ppm fue asignada al carbono etiquetado como C7, las señales observadas en δ 164.7 y δ 162.0 ppm fueron asignadas a los carbonos etiquetados como C2 y C4 respectivamente; en δ 133.5 ppm se observó una señal la cual fue asignada al carbono C6, mientras que el carbono C1 se observó en δ 111.2 ppm, los carbonos C5 y C3 mostraron desplazamientos en δ 107.0 y δ 102.7 ppm respectivamente; por último el carbono de tipo alifático etiquetado como C8 se observó en un δ de 57.7 ppm.

4.3.2 Complejo Ni[L2C]

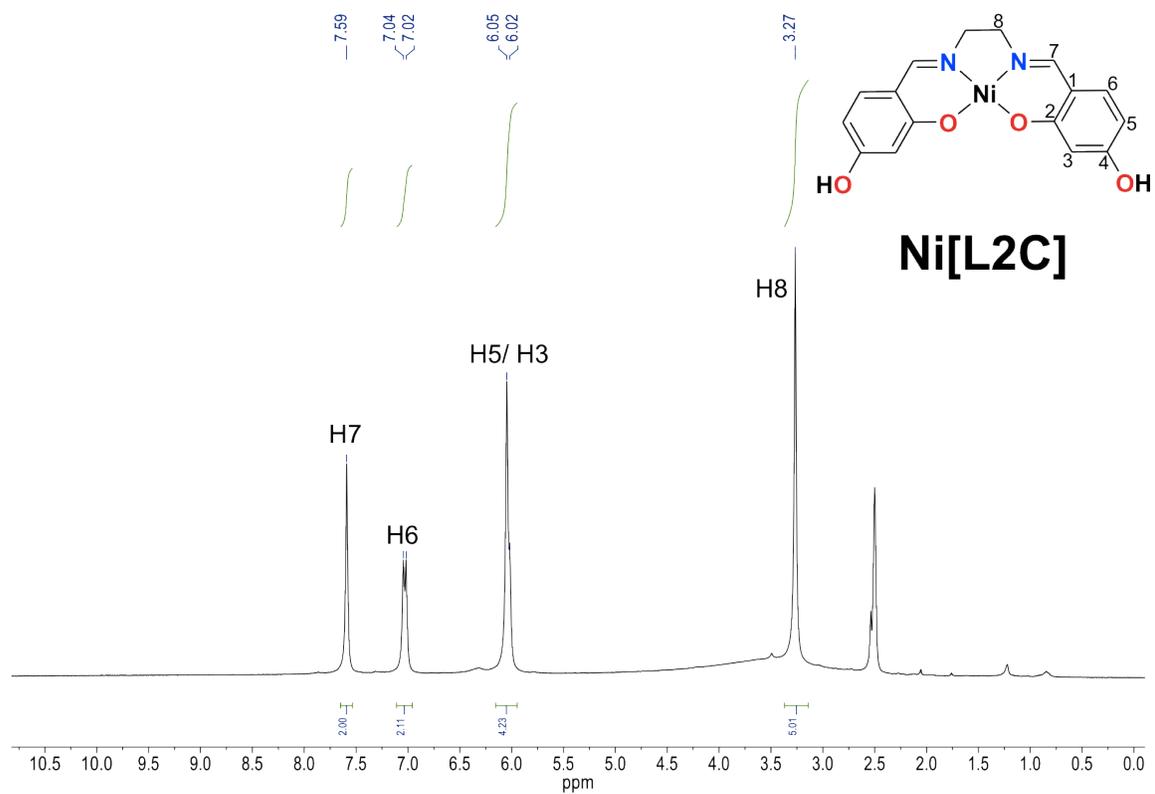


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H de Ni[L2C] en $\text{DMSO}-d_6$ a 300 MHz y 25 °C.

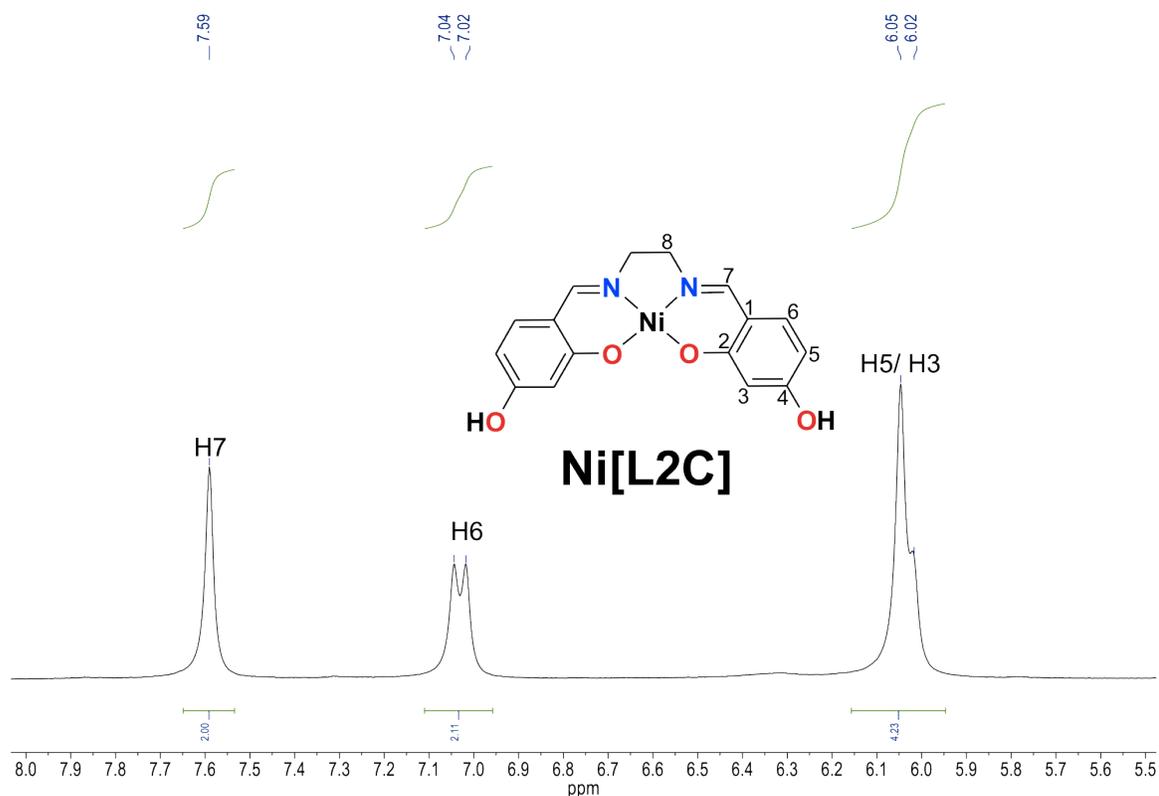


Figura 35. Ampliación de la zona aromática del espectro de RMN de ^1H del complejo Ni[L2C] en $\text{DMSO}-d_6$ a 300 MHz y 25°C .

RMN de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H se observan 3 señales en la región de hidrógenos aromáticos, dentro de las cuales podemos destacar que la señal de H7 se desplazó a frecuencias menores ($\delta = 7.59$ ppm) con respecto al ligante libre, esto puede ser atribuido al efecto de protección del centro metálico; en $\delta 7.03$ ppm se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^3J_{\text{H6-H5}} = 8.1$ Hz la cual fue asignada a los hidrógenos H6; en $\delta 6.03$ ppm una señal ancha que integra para cuatro hidrógenos la cual fue asignada a los hidrógenos H5 y H3; la asignación inequívoca de las señales se realizó con base en el experimento de correlación bidimensional $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY. Por último en $\delta 3.27$ ppm se observó una señal simple la cual integra para cuatro hidrógenos y que fue asignada a los hidrógenos H8.

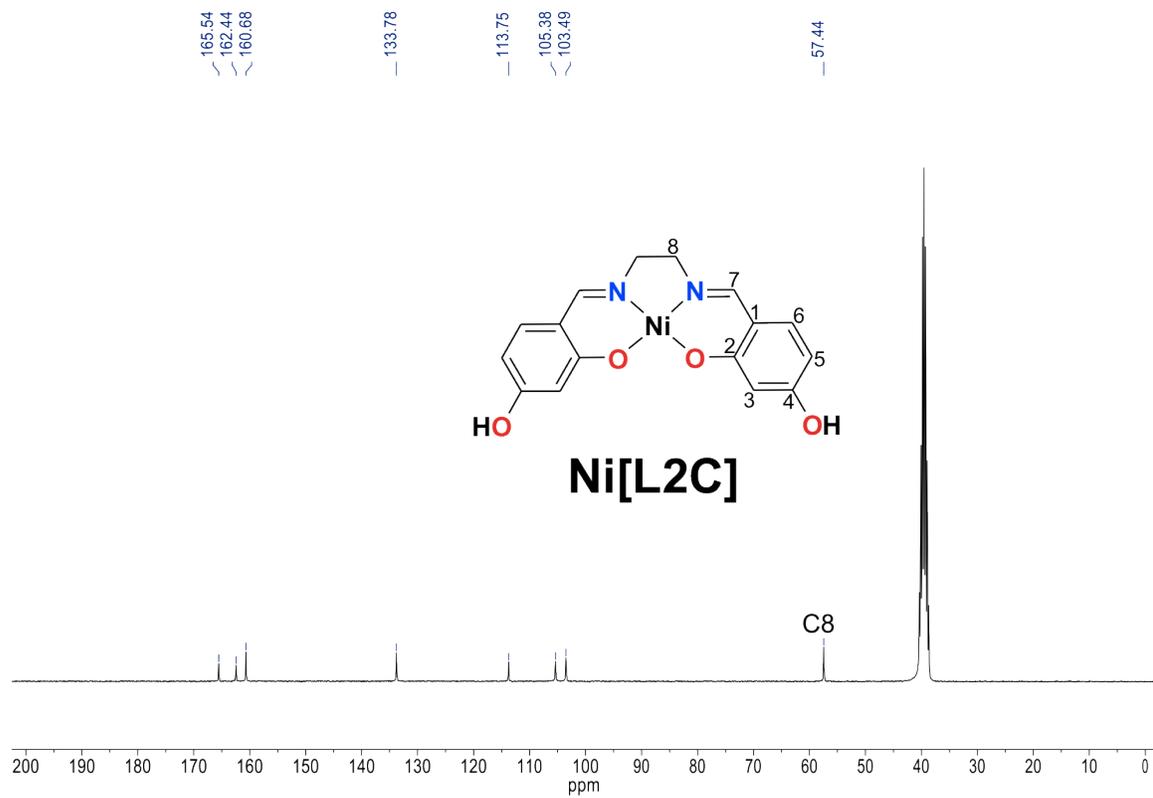


Figura 36. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Ni}[\text{L2C}]$ en $\text{DMSO-}d_6$ a 75 MHz y 25 °C.

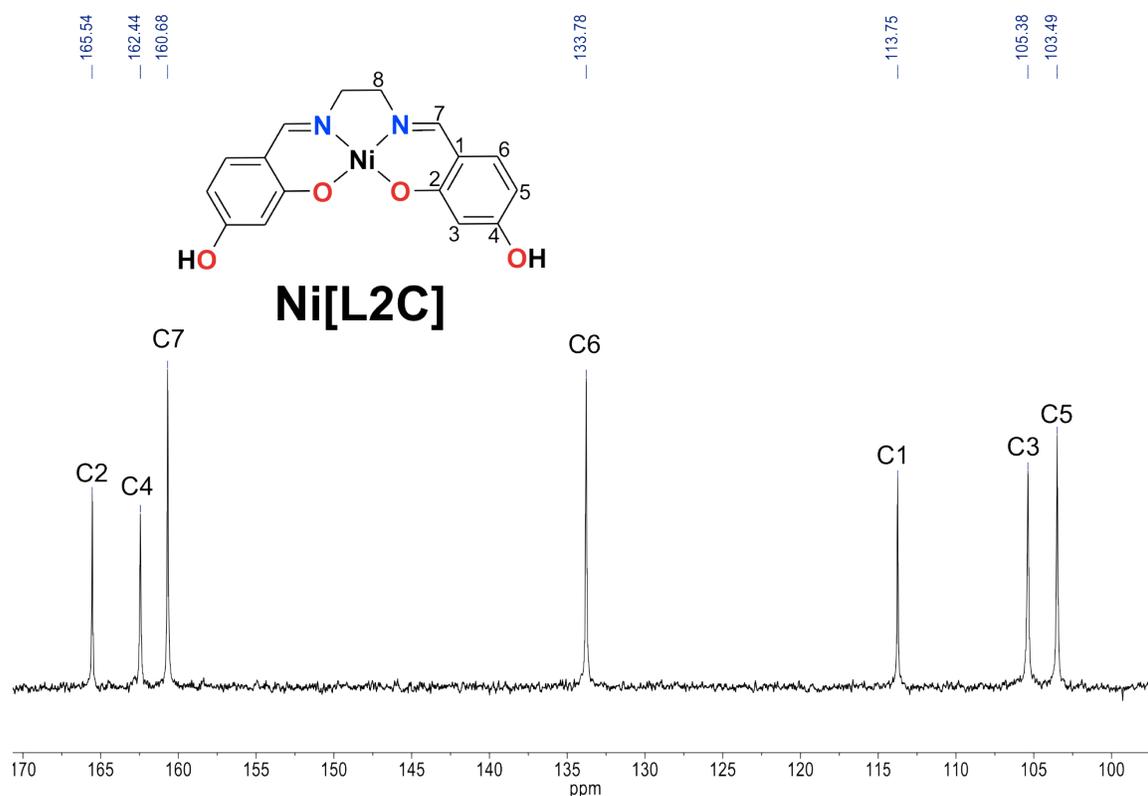


Figura 37. Ampliación de espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de Ni[L2C] en DMSO- d_6 a 75 MHz y 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El compuesto Ni[L2C] fue caracterizado además por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, mientras que la asignación inequívoca se realizó con base en el experimento $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC; en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observaron ocho señales las cuales concuerdan con la estructura propuesta; siendo el C2 el cual mostró el mayor desplazamiento químico en δ 165.5 ppm, mientras que en δ 162.4 ppm se observó una señal que fue asignada al C4, por su parte el C7 se observó a frecuencias menores con respecto al ligante libre en un δ = 160.7 ppm, con respecto a los carbonos C6, C1, C3 y C5 se observaron en δ 133.8, δ 113.8, δ 105.4 y δ 103.5 ppm respectivamente; por último el carbono de naturaleza alifática etiquetado como C8 se observó en δ 57.4 ppm.

4.3.2 Complejo Pd[L2C].

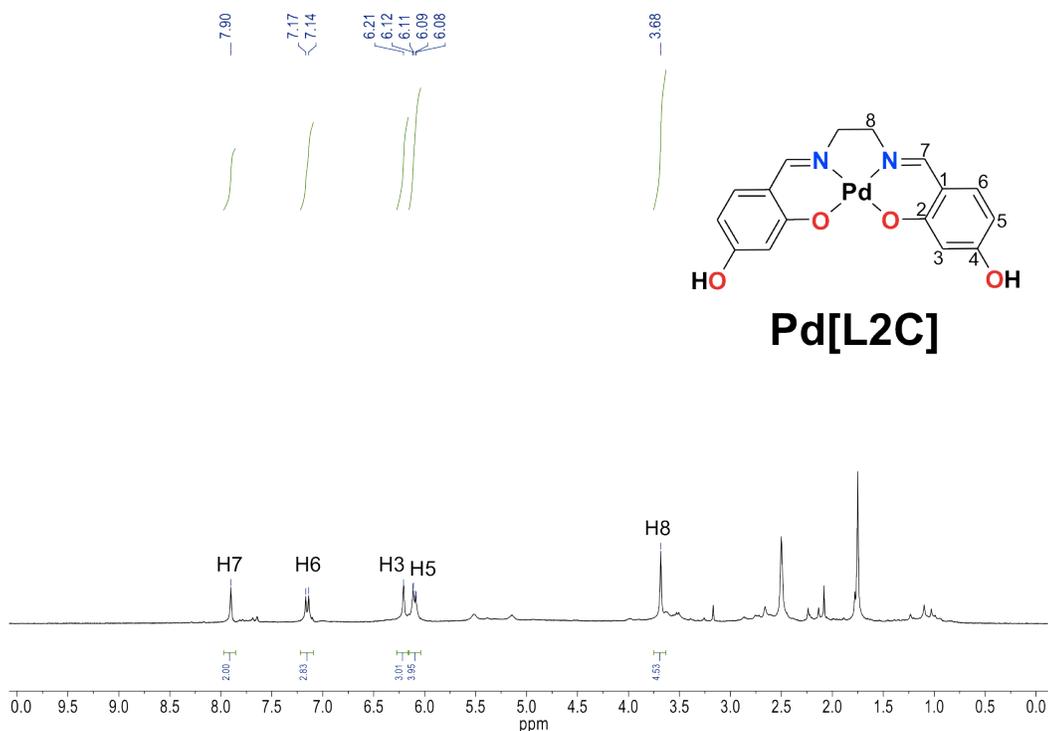


Figura 38. Espectro de RMN de ^1H de Pd[L2C] en DMSO-d_6 a 300 MHz y 25 $^\circ\text{C}$.

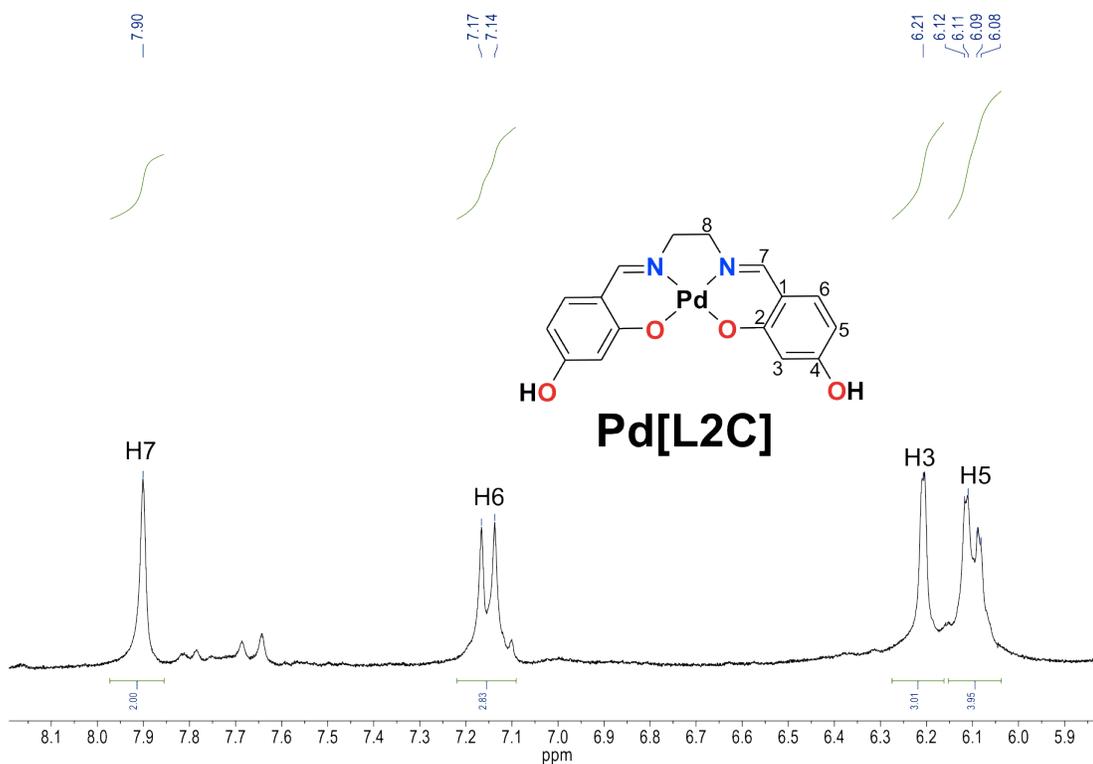


Figura 39. Ampliación de la zona aromática del espectro de RMN de ^1H del Pd[L2C] en DMSO-d_6 a 300 MHz y 25 $^\circ\text{C}$.

RMN de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H se observan 4 señales en la región de hidrógenos aromáticos y una en la región de los alifáticos, dentro de las cuales podemos destacar que la señal del H7 se desplazó a frecuencias menores ($\delta = 7.90$ ppm) con respecto al ligante libre, esto puede ser atribuido al efecto de protección del centro metálico; en $\delta 7.15$ ppm se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^3J_{\text{H6-H5}} = 8.7$ Hz la cual fue asignada a los hidrógenos H6; en $\delta 6.21$ ppm una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^4J_{\text{H3-H5}} = 2.6$ Hz correspondiente al hidrógeno H3. En $\delta 6.10$ ppm vemos una señal doble de dobles que integra para dos hidrógenos cuyas constantes de acoplamiento son $^3J_{\text{H5-H6}} = 8.7$ Hz y $^4J_{\text{H5-H3}} = 2.6$ Hz respectivamente y que corresponde al hidrógeno H5. En $\delta 3.69$ ppm vemos una señal simple que integra para 4 hidrógenos y corresponde al hidrógeno H8; la asignación inequívoca de las señales se realizó con base en el experimento de correlación bidimensional ^1H - ^1H COSY. Por último en $\delta 3.27$ ppm se observó una señal simple la cual integra para cuatro hidrógenos y que fue asignada a los hidrógenos H8.

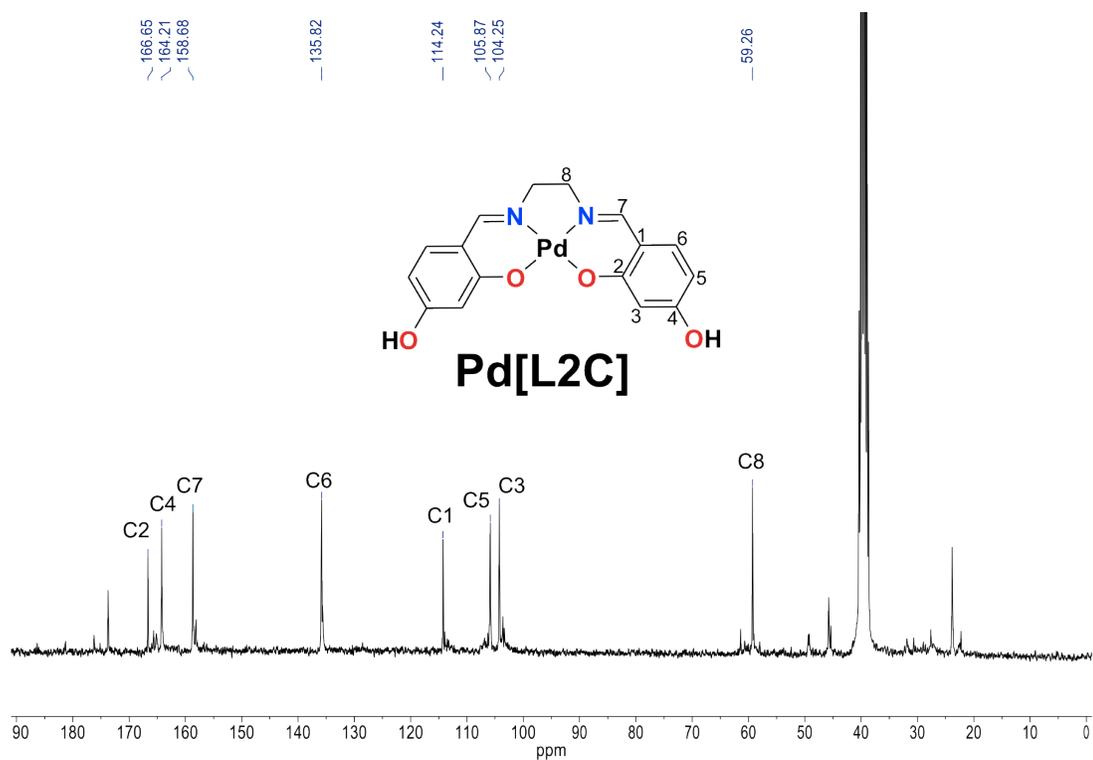


Figura 40. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Pd[L2C] en DMSO- d_6 a 75 MHz y 25 °C.

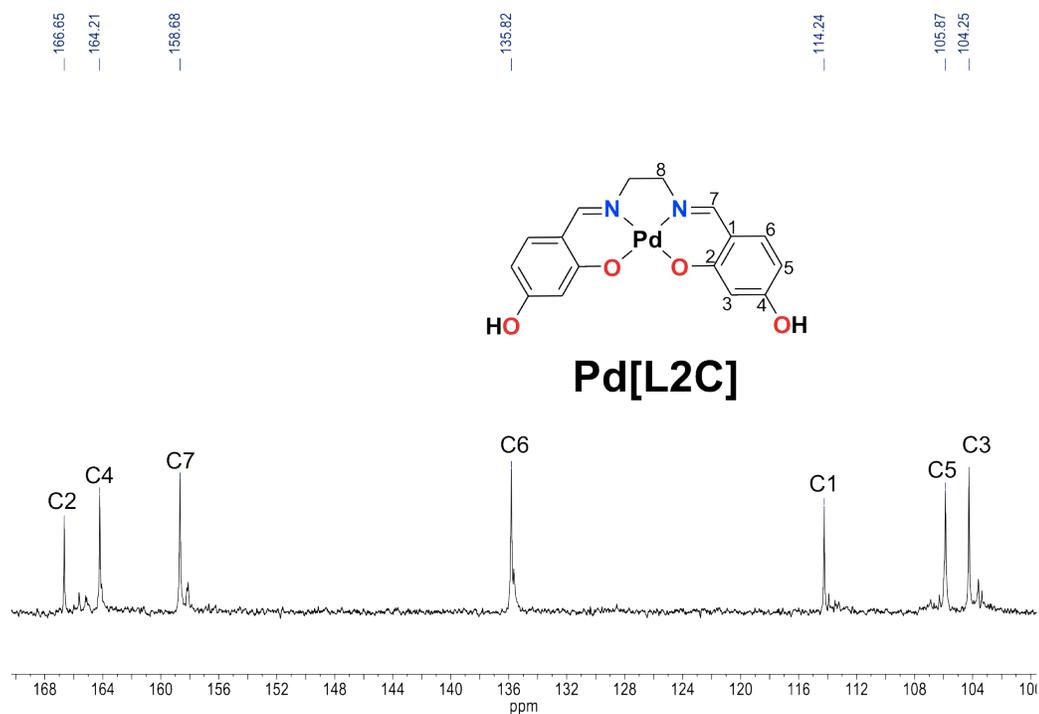


Figura 41. Ampliación de espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de Pd[L2C]

en DMSO- d_6 a 75 MHz y 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El compuesto Pd[L2C] fue caracterizado además por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, mientras que la asignación inequívoca se realizó con base en el experimento $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC; en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se observaron ocho señales las cuales concuerdan con la estructura propuesta; siendo el C2 el cual mostró el mayor desplazamiento químico en δ 166.7 ppm, mientras que en δ 164.2 ppm se observó una señal que fue asignada al C4, por su parte el C7 se observó a frecuencias menores con respecto al ligante libre en un $\delta = 158.7$ ppm, con respecto a los carbonos C6, C1, C5 y C3 se observaron en δ 135.8, δ 114.2, δ 105.9 y δ 104.3 ppm respectivamente; por último el carbono de naturaleza alifática etiquetado como C8 se observó en δ 59.3 ppm.

4.3.4 Ligante [L3C].

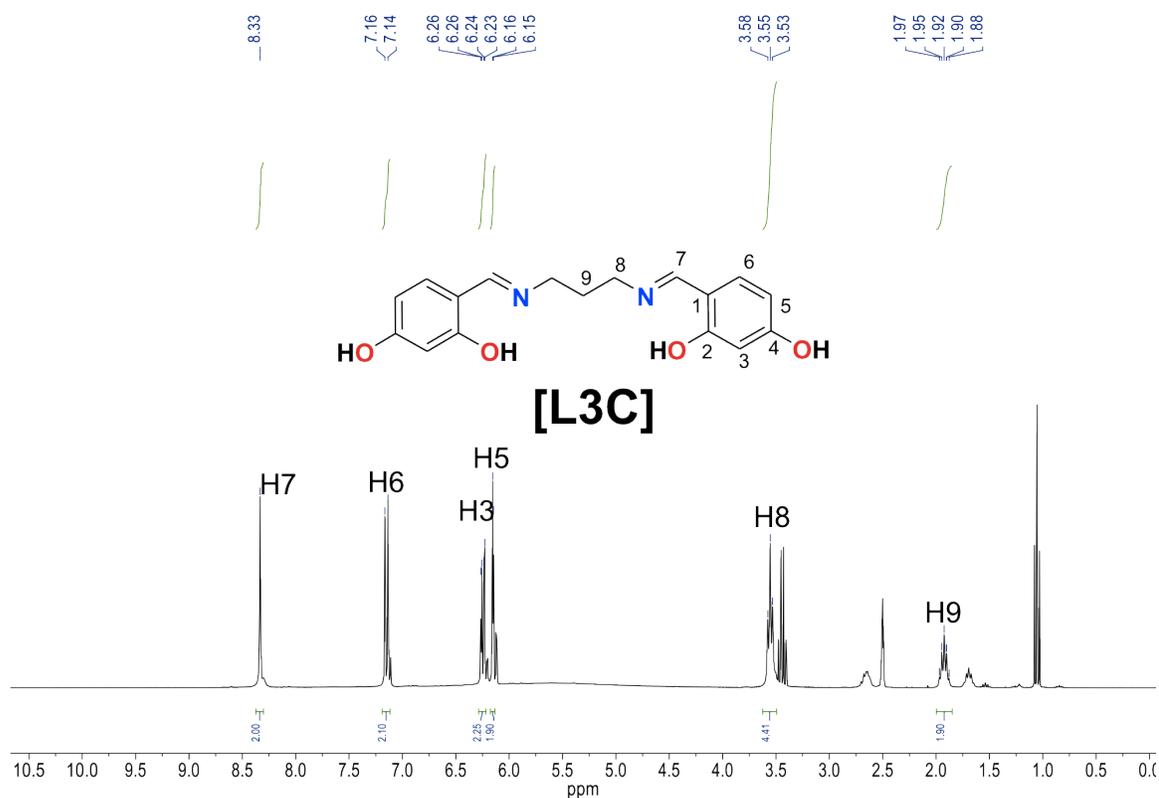


Figura 42. Espectro de RMN de ^1H de [L3C], en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz y 25 °C.

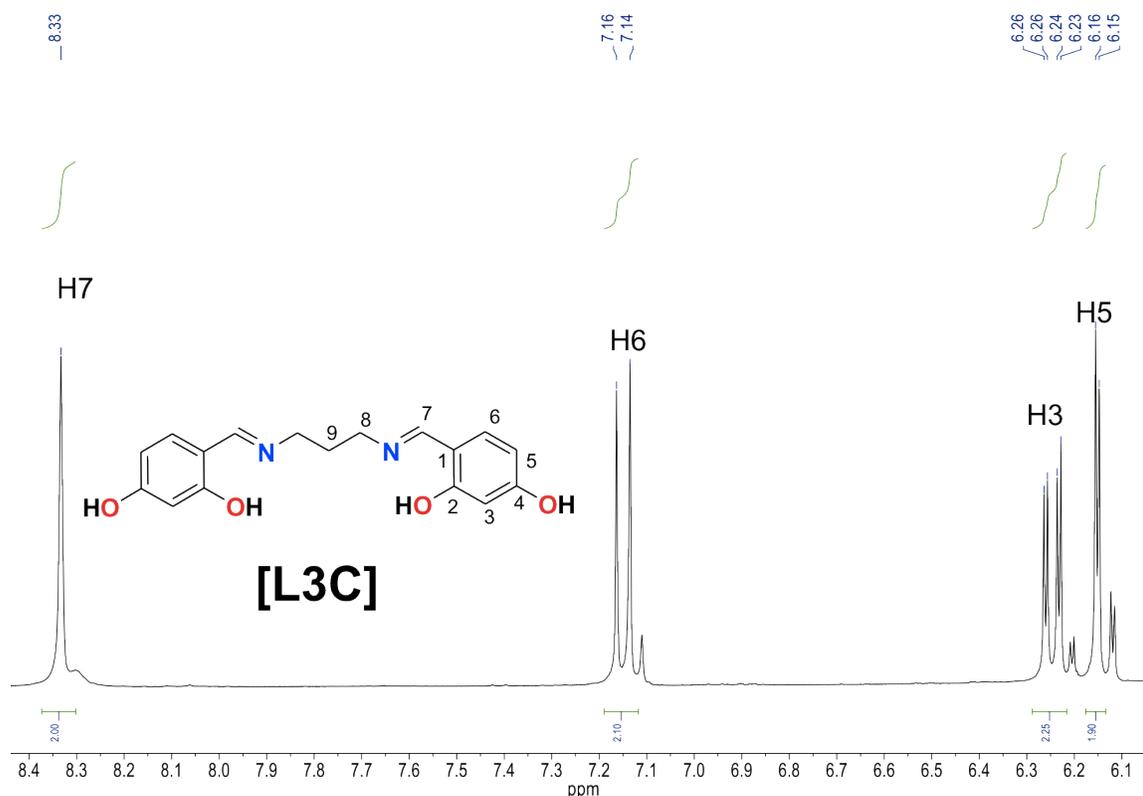


Figura 43. Ampliación de la zona aromática del espectro de RMN de ^1H del [L3C] en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz y 25 °C.

RMN de ^1H

En el espectro podemos ver una señal simple en δ 8.33 ppm que integra para dos hidrógenos perteneciente al H7 (la cual se asignó al hidrógeno de la imina). En δ 7.15 ppm se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento es $^3J_{\text{H6-H5}} = 8.5$ Hz correspondiente al hidrogeno H6, en δ 6.22 ppm se observa una señal doble de dobles que integra para dos hidrógenos cuyas constantes de acoplamiento son $^3J_{\text{H5-H6}} = 8.5$ Hz y $^4J_{\text{H5-H3}} = 2.3$ Hz la cual se asignó a H5. En δ 6.5 ppm se observó una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento es $^4J_{\text{H3-H5}} = 2.3$ Hz y que fue asignada al hidrógeno etiquetado como H3. En δ 3.55 ppm se observa una señal

triple que integra para 4 hidrógenos y cuya constante de acoplamiento es $^3J_{H8-H9}=6.7$ Hz correspondiente al hidrógeno H8. A δ 1.92 ppm se observa una señal quintuple que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento es $^4J_{H9-H8}=6.7$ Hz correspondiente al hidrógeno H9. La asignación inequívoca de las señales se realizó con base en el experimento de correlación bidimensional 1H - 1H COSY.

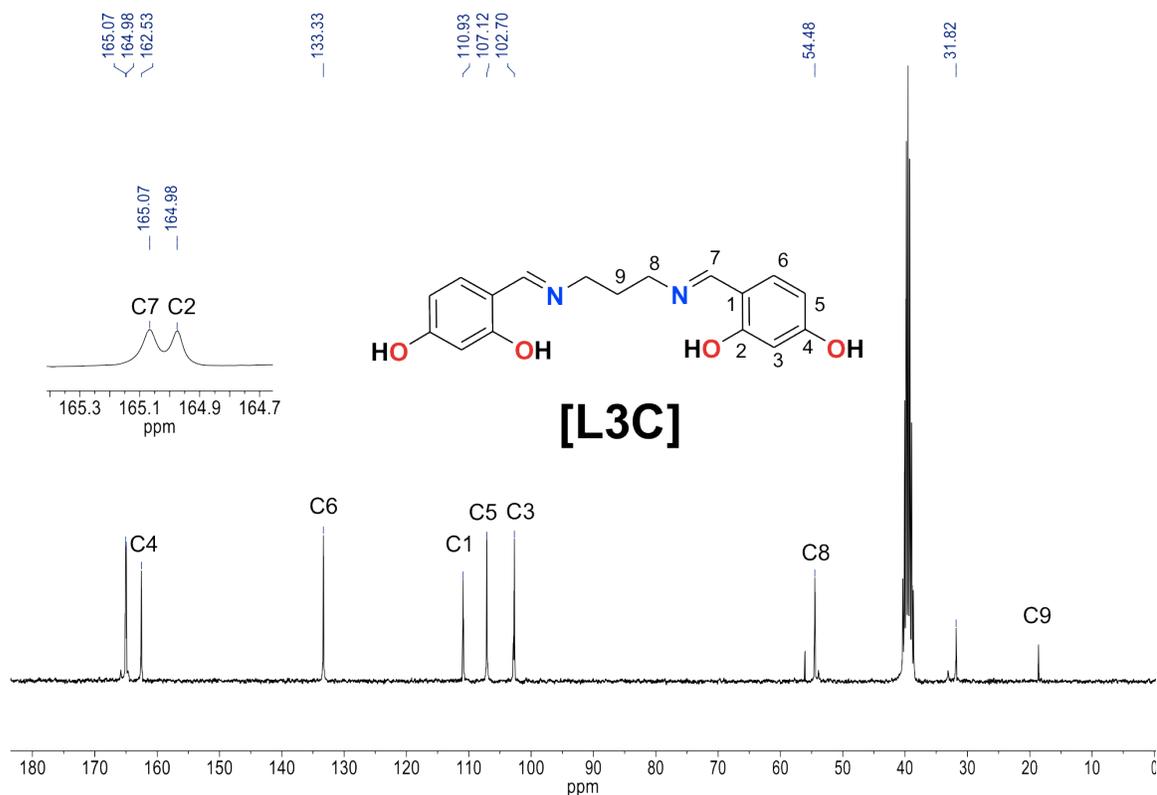


Figura 44. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de [L3C] en $DMSO-d_6$ a 75 MHz y 25 $^{\circ}C$.

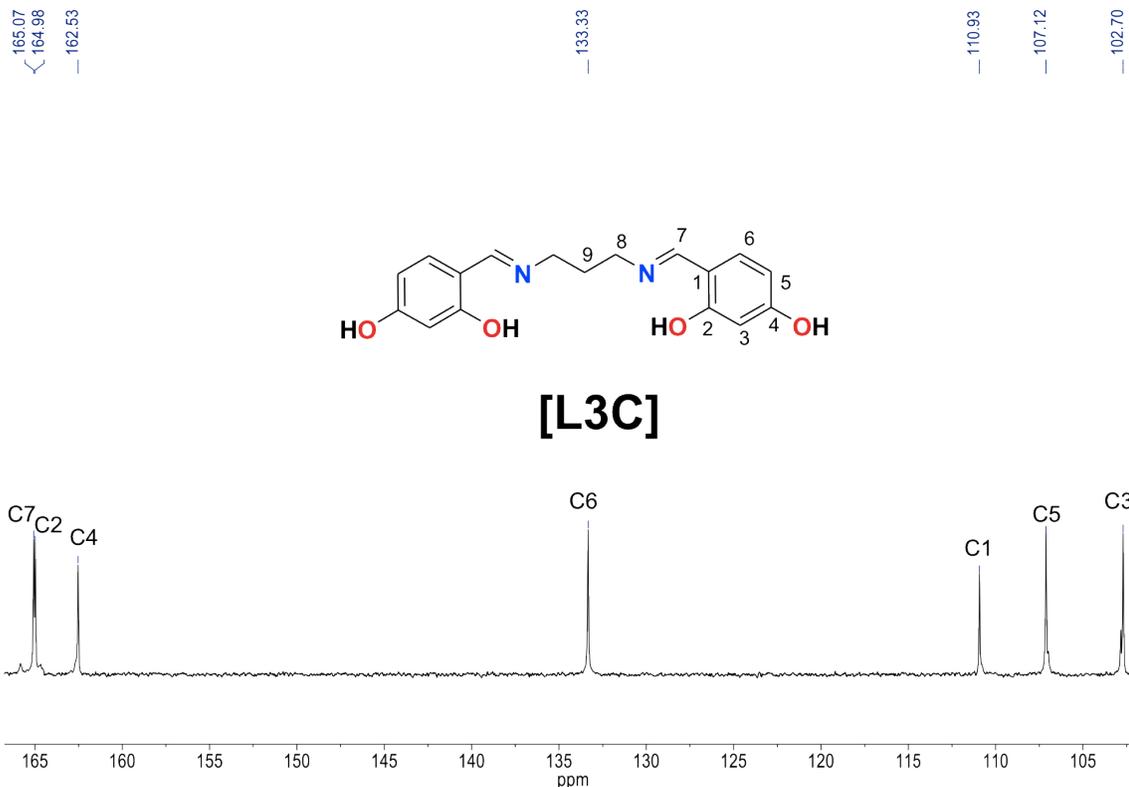


Figura 45. Ampliación de espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de [L3C] en $\text{DMSO}.d_6$ a 75 MHz y 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observó un conjunto de 7 señales en el intervalo de δ 165 a δ 101 ppm, las cuales son de tipo sp^2 ; la asignación inequívoca de dichas señales se realizó con base en el experimento bidimensional $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC, por lo que podemos decir que la señal que se observó a la frecuencia más alta en δ 165.1 ppm fue asignada al carbono etiquetado como C7, las señales observadas en δ 165.0 y δ 162.5 ppm fueron asignadas a los carbonos etiquetados como C2 y C4 respectivamente; en δ 133.3 ppm se observó una señal la cual fue asignada al carbono C6, mientras que el carbono C1 se observó en δ 110.9, los carbonos C5 y C3 mostraron desplazamientos en δ 107.1 y δ 102.7 ppm respectivamente; por último los carbonos de tipo alifático etiquetados como C8 y C9 se observaron en δ 54.5 y δ 31.8 ppm respectivamente.

4.3.5 Complejo Pd[L3C].

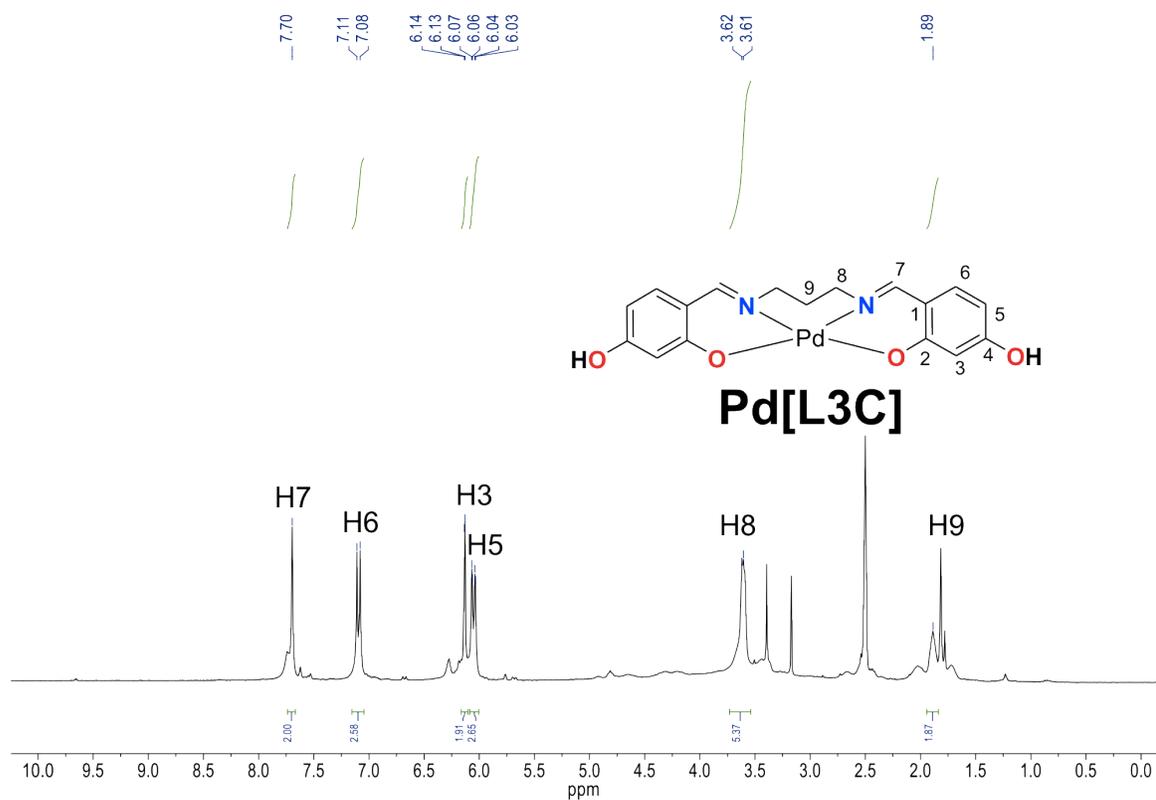


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H de Pd[L3C], en $\text{DMSO}-d_6$ a 300 MHz y 25 $^{\circ}\text{C}$.

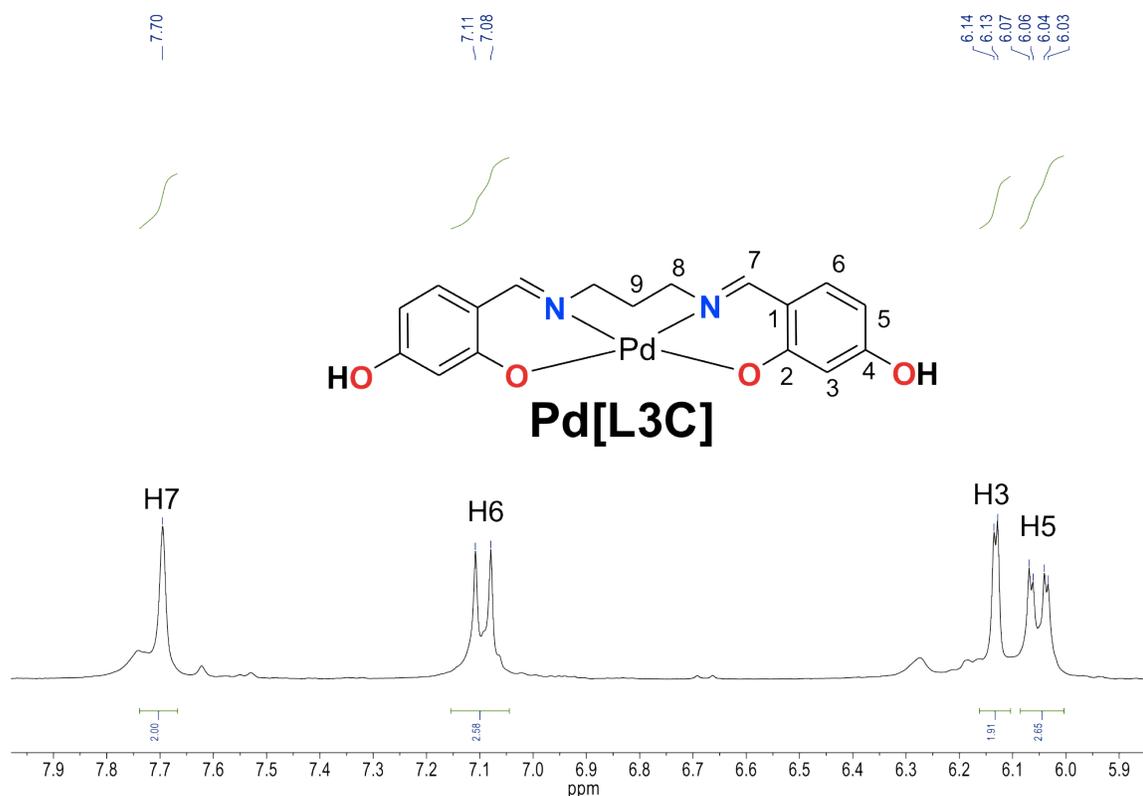


Figura 47. Ampliación de la zona aromática del espectro de RMN de ^1H del Pd[L3C] en $\text{DMSO}-d_6$ a 300 MHz y 25 °C.

RMN de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H se observan 4 señales en la región de hidrógenos aromáticos y dos en la región de los alifáticos, dentro de las cuales podemos destacar que la de señal del H7 se desplazó a frecuencias menores ($\delta = 7.70$ ppm) con respecto al ligante libre, esto puede ser atribuido al efecto de protección del centro metálico; en $\delta 7.09$ ppm se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^3J_{\text{H6-H5}} = 8.7$ Hz la cual fue asignada a los hidrógenos H6; en $\delta 6.13$ ppm una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^4J_{\text{H3-H5}} = 2.2$ Hz correspondiente a los hidrógenos H3. En $\delta 6.01$ ppm vemos una señal doble de dobles que integra para dos hidrógenos cuyas constantes de acoplamiento son $^3J_{\text{H5-H6}} = 8.7$ Hz y $^4J_{\text{H5-H3}} = 2.2$ Hz respectivamente y que corresponde a los hidrógenos H5. En $\delta 3.62$ ppm vemos una señal ancha que integra para 4 hidrógenos y corresponde

a los hidrógenos H8. Por último en δ 1.89 ppm se observó una señal ancha la cual integra para dos hidrógenos y que fue asignada a los hidrógenos H9. La asignación inequívoca de las señales se realizó con base en el experimento de correlación bidimensional ^1H - ^1H COSY.

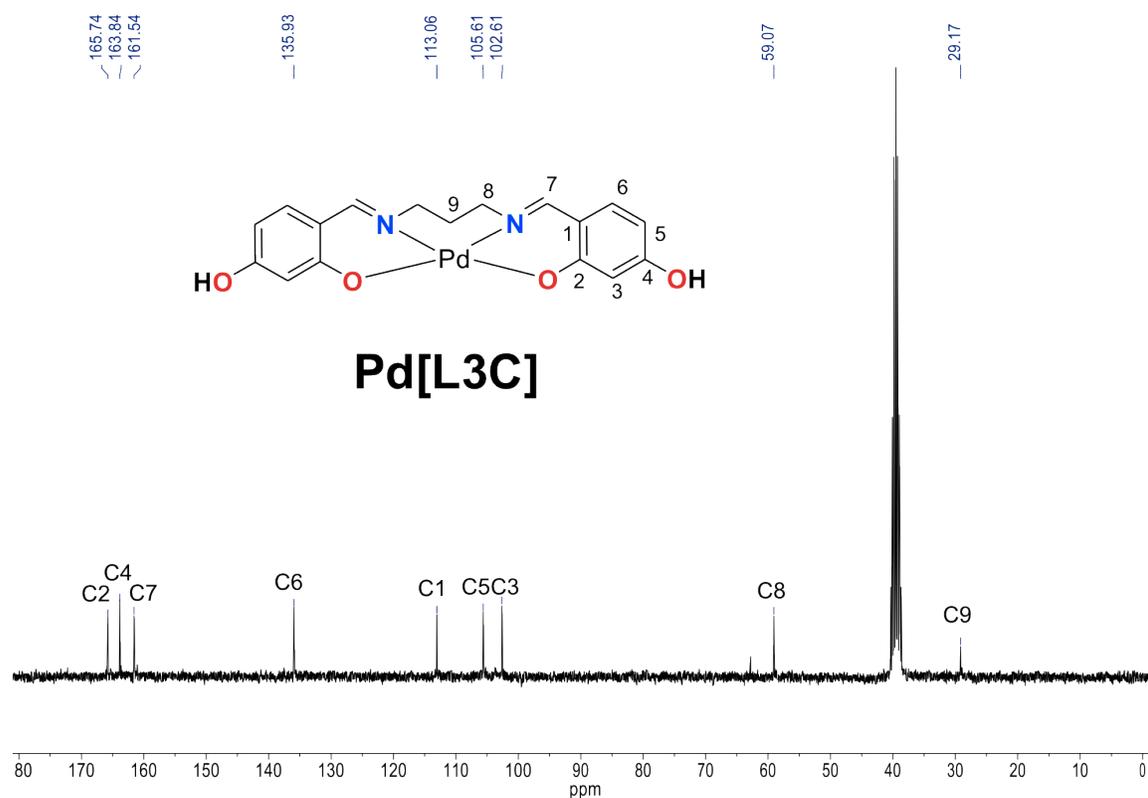


Figura 48. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Pd[L3C] en $\text{DMSO-}d_6$ a 75 MHz y 25 $^\circ\text{C}$.

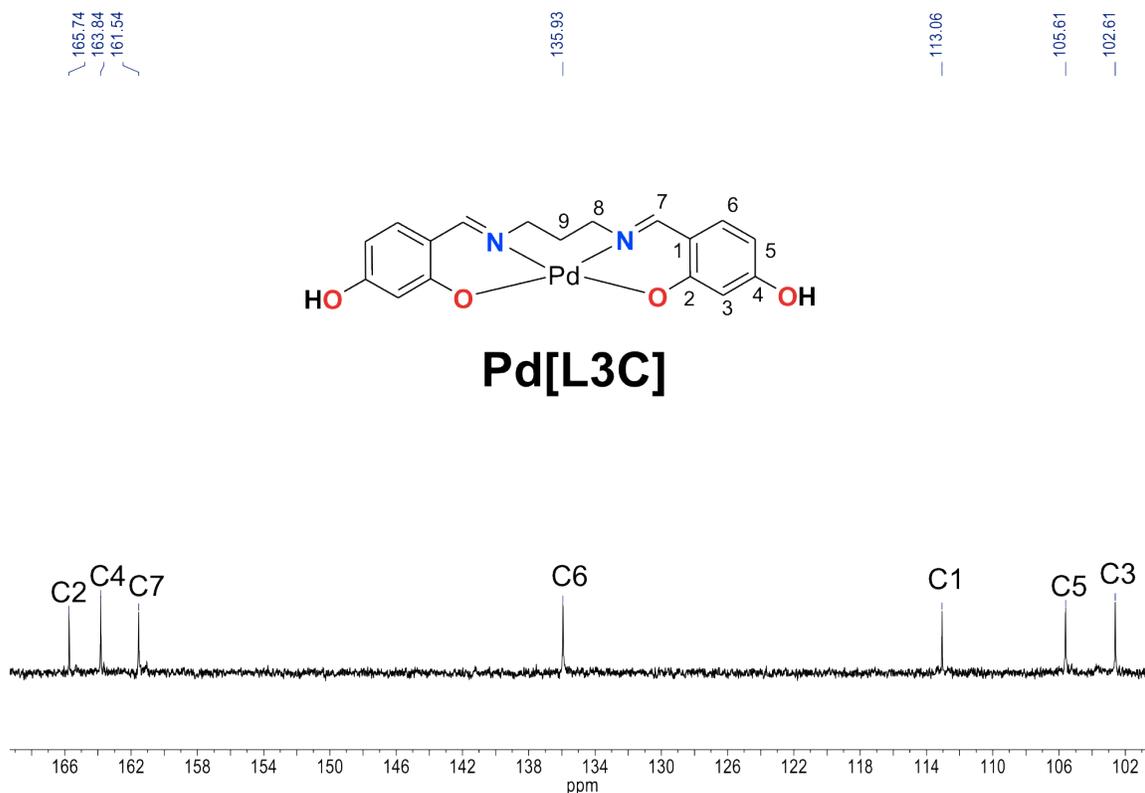


Figura 49. Ampliación de espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de Pd[L3C] en DMSO- d_6 a 75 MHz y 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El compuesto Pd[L3C] fue caracterizado además por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, mientras que la asignación inequívoca se realizó con base en el experimento ^1H - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC; en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observaron nueve señales las cuales concuerdan con la estructura propuesta; siendo el C2 el cual mostró el mayor desplazamiento químico en δ 165.7 ppm, mientras que en δ 163.8 ppm se observó una señal que fue asignada al C4, por su parte el C7 se observó a frecuencias menores con respecto al ligante libre en un δ = 161.5 ppm, con respecto a los carbonos C6, C1, C5 y C3 se observaron en δ 135.9, δ 113.1, δ 105.6 y δ 102.6 ppm respectivamente; por último los carbonos C8 y C9 de naturaleza alifática etiquetado se observaron en δ 59.1 ppm y δ 29.2 ppm respectivamente.

4.3.6 Ligante [PhC].

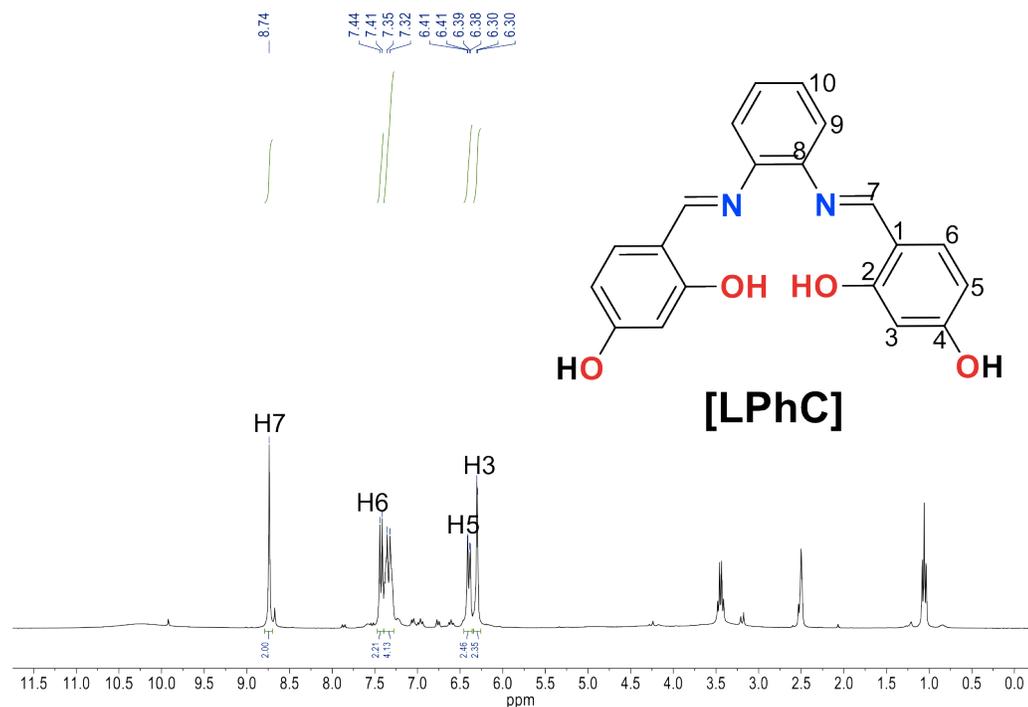


Figura 50. Espectro de RMN de ^1H de [LPhC], en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz y 25 °C.

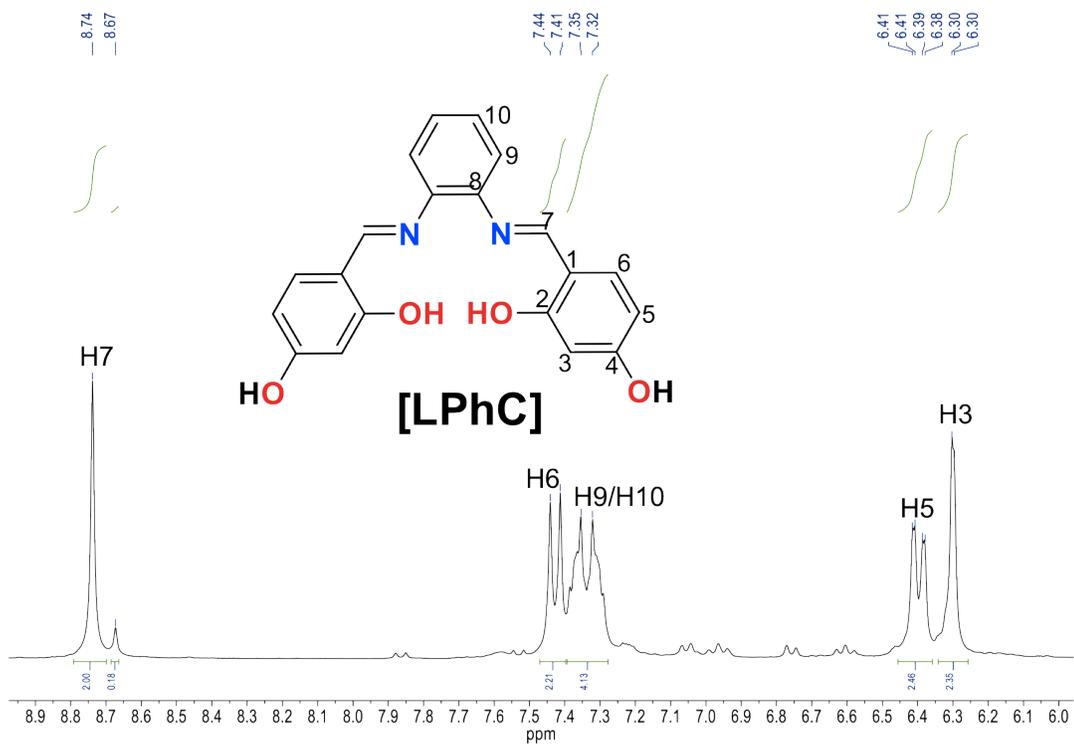


Figura 51. Ampliación de la zona aromática del espectro de RMN de ^1H del

[LPhC] en DMSO- d_6 a 300 MHz y 25 °C.

RMN de ^1H

En el espectro podemos ver una señal simple en δ 8.74 ppm que integra para dos hidrógenos perteneciente al H7 (la cual se asignó al hidrógeno de la imina). En δ 7.43 ppm se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento es $^3J_{\text{H6-H5}} = 8.5$ Hz correspondiente al hidrógeno H6, en δ 7.34 ppm se observa una señal múltiple que integra para cuatro hidrógenos correspondiente a las señales traslapadas de los hidrógenos H9 y H10; esto se debe al efecto de desprotección. En δ 6.40 ppm se observó una señal doble de dobles que integra para dos hidrógenos cuyas constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H5-H6}} = 8.5$ Hz y $^4J_{\text{H5-H3}} = 2.3$ Hz correspondiente a los hidrógenos H5. En δ 6.30 ppm vemos una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^4J_{\text{H3-H5}} = 2.3$ Hz correspondiente a los hidrógenos H3. La asignación inequívoca de las señales se realizó con base en el experimento de correlación bidimensional ^1H - ^1H COSY.

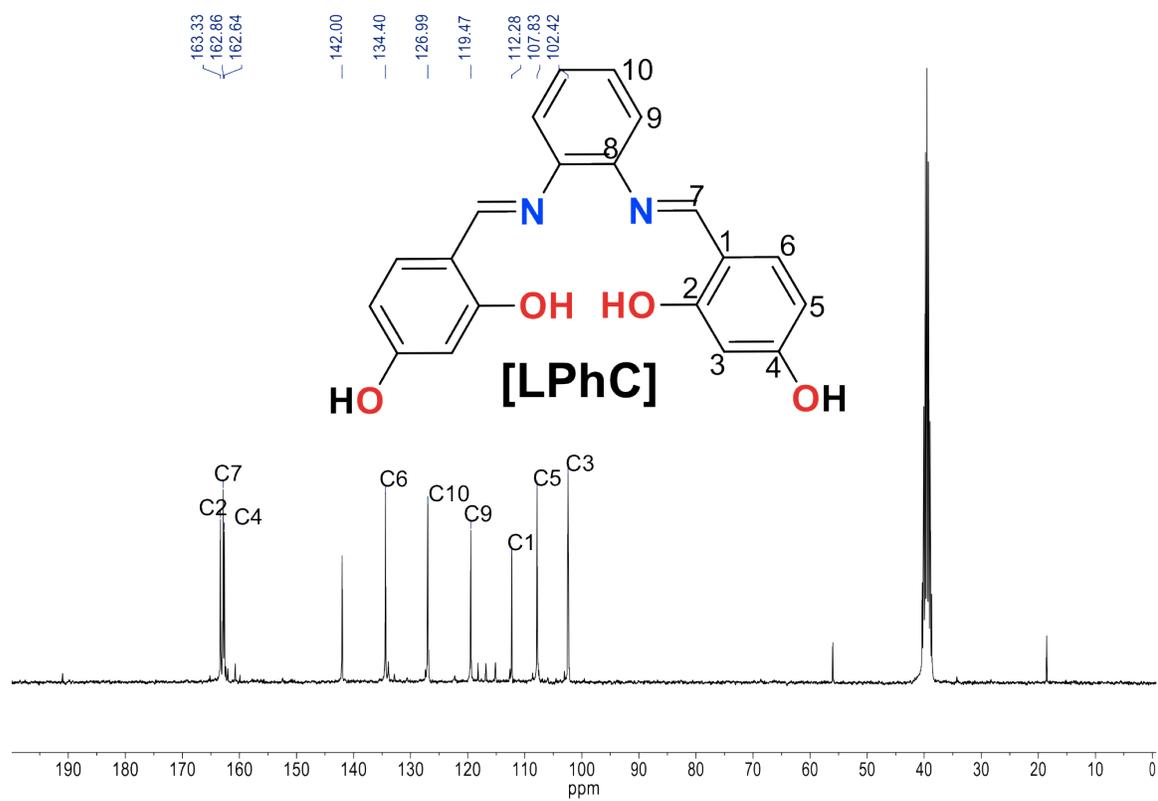


Figura 52. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de [LPhC] en $\text{DMSO}.d_6$ a 75 MHz y 25 °C.

[LPhC]

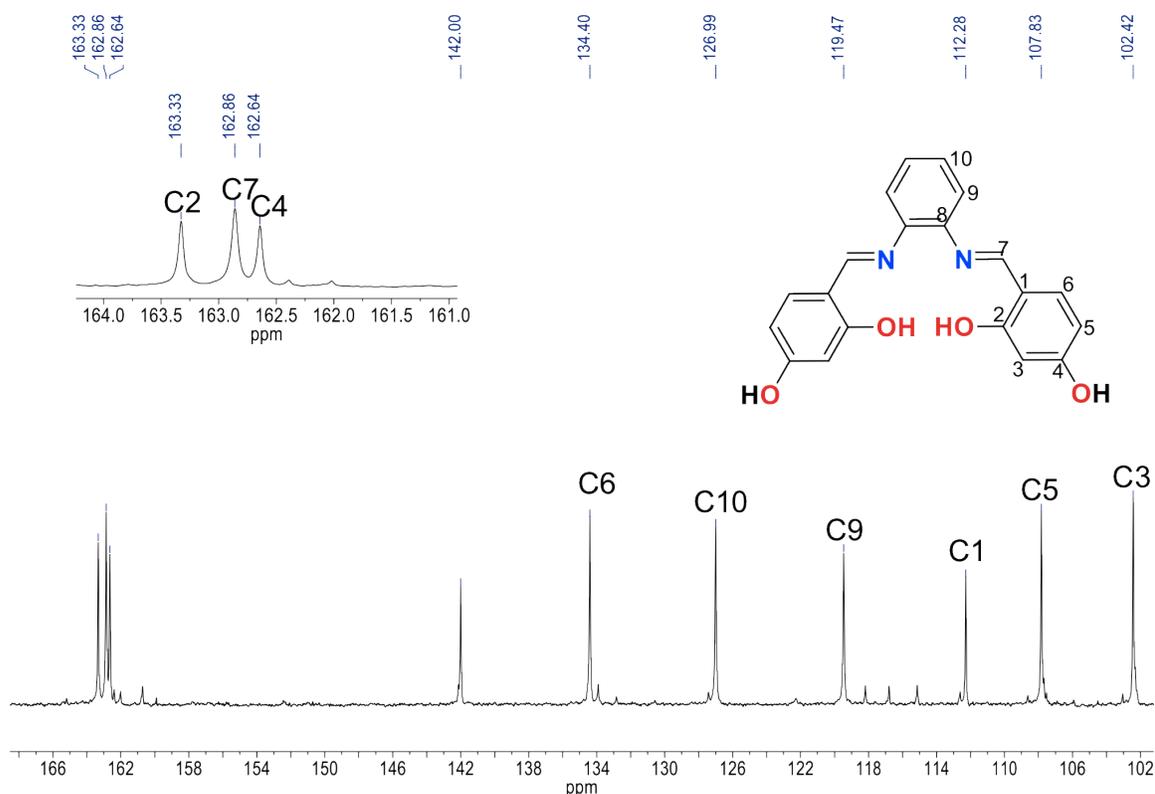


Figura 53. Ampliación de espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de [LPhC] en $\text{DMSO-}d_6$ a 75 MHz y 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observó un conjunto de 10 señales en el intervalo de δ 164 a δ 101 ppm, las cuales son de tipo sp^2 ; la asignación inequívoca de dichas señales se realizó con base en el experimento bidimensional $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC, por lo que podemos decir que la señal que se observó a la frecuencia más alta en δ 162.9 ppm fue asignada al carbono etiquetado como C7, las señales observadas en δ 163.3 y δ 162.6 ppm fueron asignadas a los carbonos C2 y C4 respectivamente; en δ 134.4 ppm se observó una señal la cual fue asignada al carbono C6, mientras que el carbono C10 se observó en δ 119.5, el carbono C9 se observó a δ 112.3 ppm, el carbono C1 se observó a δ 107.8 ppm y los carbonos C5 y C3 mostraron desplazamientos en δ 107.8 y δ 102.4 ppm respectivamente.

4.3.7 Complejo Ni[LPhC].

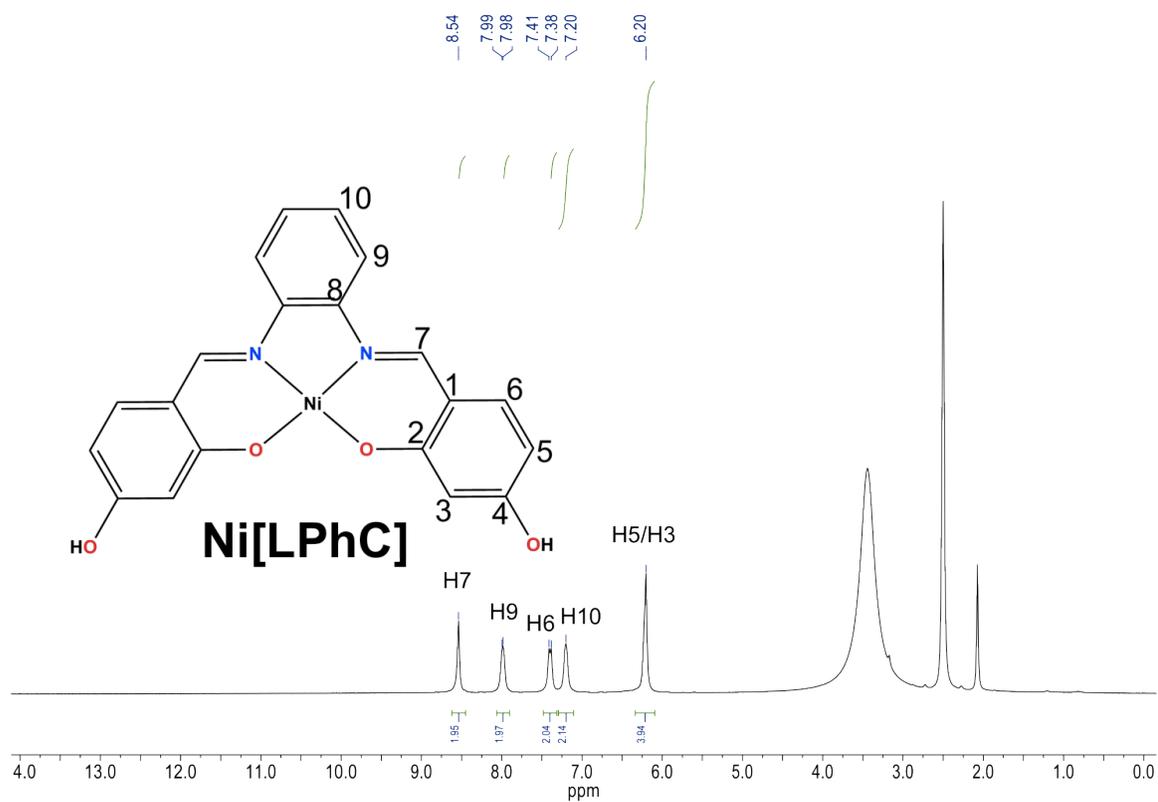


Figura 54. Espectro de RMN de ^1H de Ni[LPhC], en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz y 25 $^{\circ}\text{C}$.

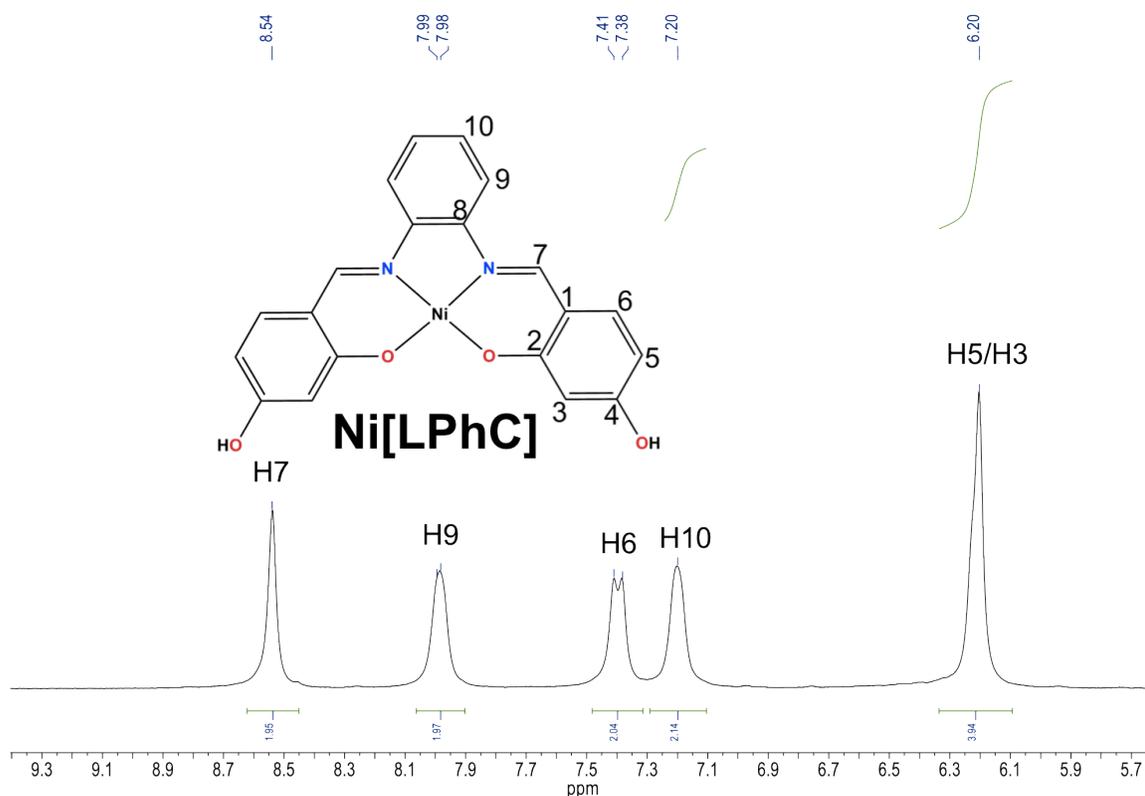


Figura 55. Ampliación de la zona aromática del espectro de RMN de ^1H del Ni[LPhC] en $\text{DMSO}-d_6$ a 300 MHz y 25 °C.

RMN de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H se observan 5 señales en la región de hidrógenos aromáticos, dentro de las cuales podemos destacar que la señal del H7 se desplazó a frecuencias menores ($\delta = 8.54$ ppm) con respecto al ligante libre, esto puede ser atribuido al efecto de protección del centro metálico; en $\delta 7.99$ ppm se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^3J_{\text{H9-H10}} = 3.8$ Hz la cual fue asignada a los hidrógenos H9; en $\delta 6.40$ ppm una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^3J_{\text{H6-H5}} = 8.6$ Hz correspondiente a los hidrógenos H6. En $\delta 7.20$ ppm respectivamente una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento es $^3J_{\text{H10-H9}} = 3.8$ Hz y que corresponde a los hidrógenos H10. En $\delta 6.20$ ppm se observa una señal ancha que integra para 4 hidrógenos y corresponde a los hidrógenos H3 y H5. La asignación inequívoca de las señales se realizó con base en el experimento de correlación bidimensional ^1H - ^1H

^1H COSY.

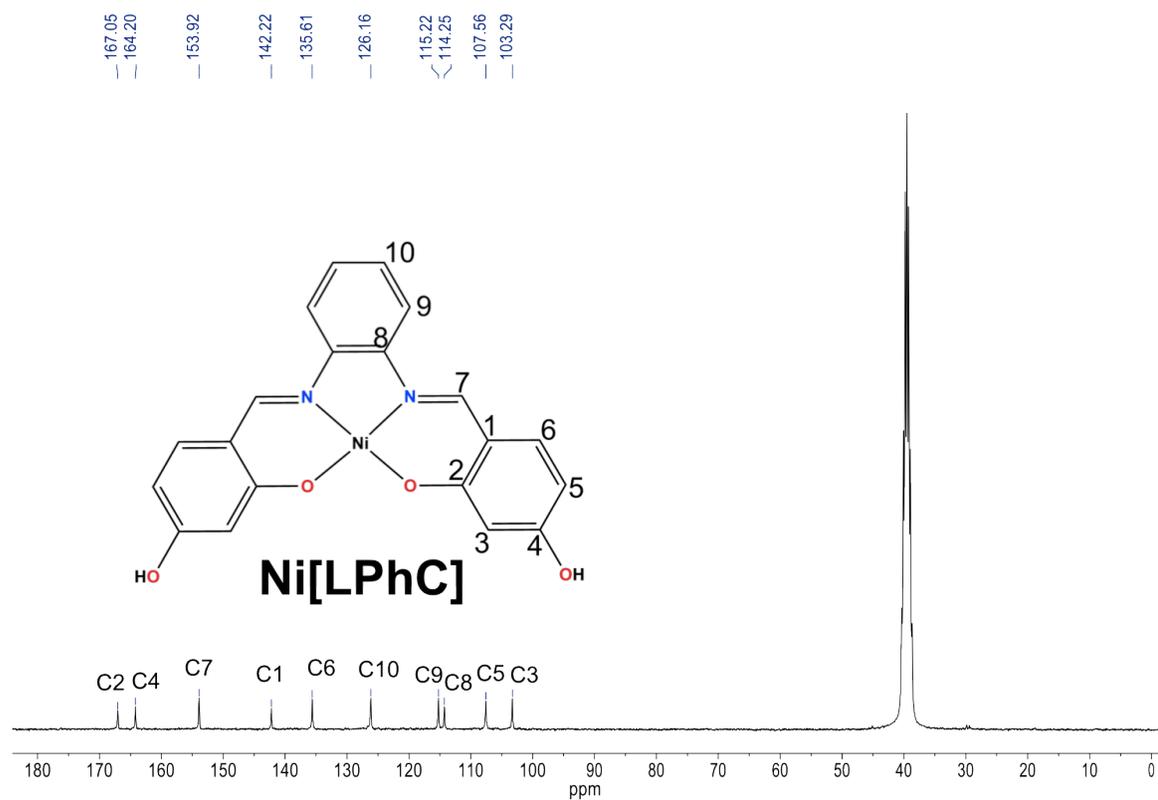


Figura 56. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Ni[LPhC] en $\text{DMSO}-d_6$ a 75 MHz y 25 °C.

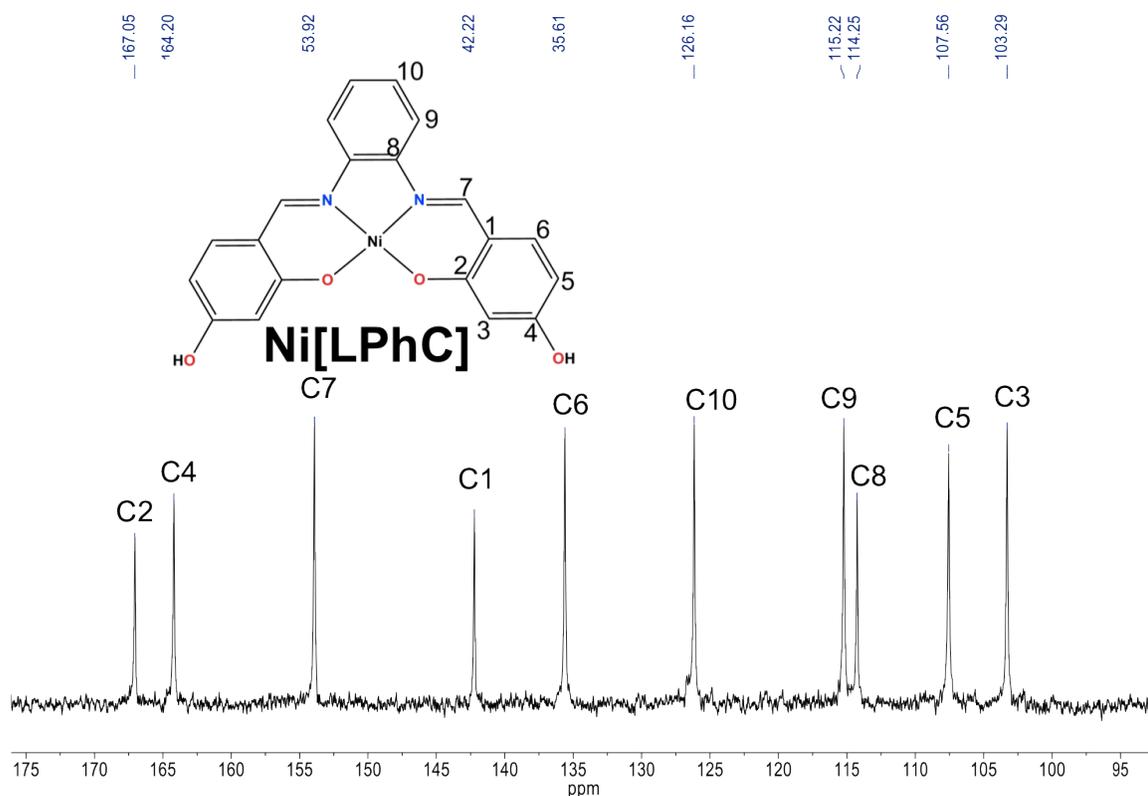


Figura 57. Ampliación de espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de Ni[LPhC] en $\text{DMSO-}d_6$ a 75 MHz y 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El compuesto Ni[LPhC] fue caracterizado además por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, mientras que la asignación inequívoca se realizó con base en el experimento $^1\text{H-}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC; en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observaron diez señales las cuales concuerdan con la estructura propuesta; siendo el C2 el cual mostró el mayor desplazamiento químico en δ 167.1 ppm, mientras que en δ 164.2 ppm se observó una señal que fue asignada al C4, por su parte el C7 se observó a frecuencias menores con respecto al ligante libre en un δ = 153.9 ppm, con respecto a los carbonos C1, C6, C10, C9, C8, C5 y C3 se observaron en 142.2, δ 135.6, δ 126.2, δ 115.2, δ 114.3, δ 107.6 y δ 103.3 ppm respectivamente.

4.3.8 Complejo Pd[LPhC].

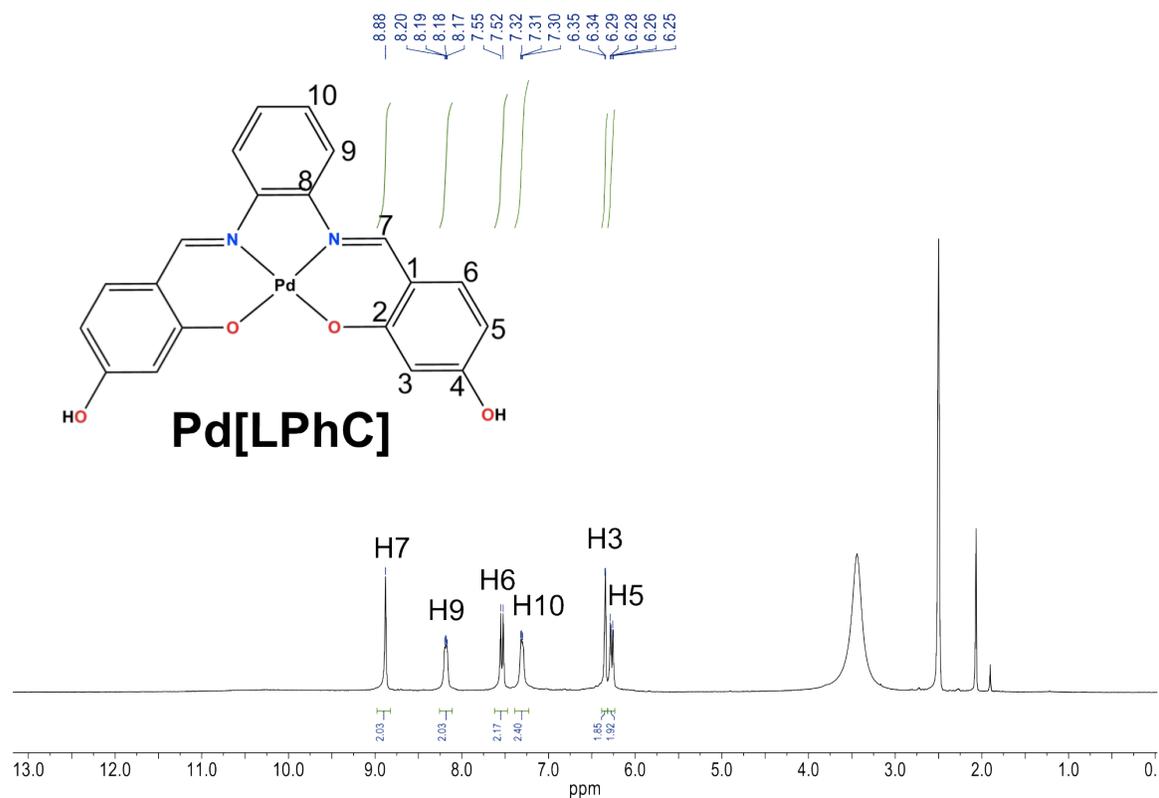


Figura 58. Espectro de RMN de ^1H de Pd[LPhC], en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz y 25 $^\circ\text{C}$.

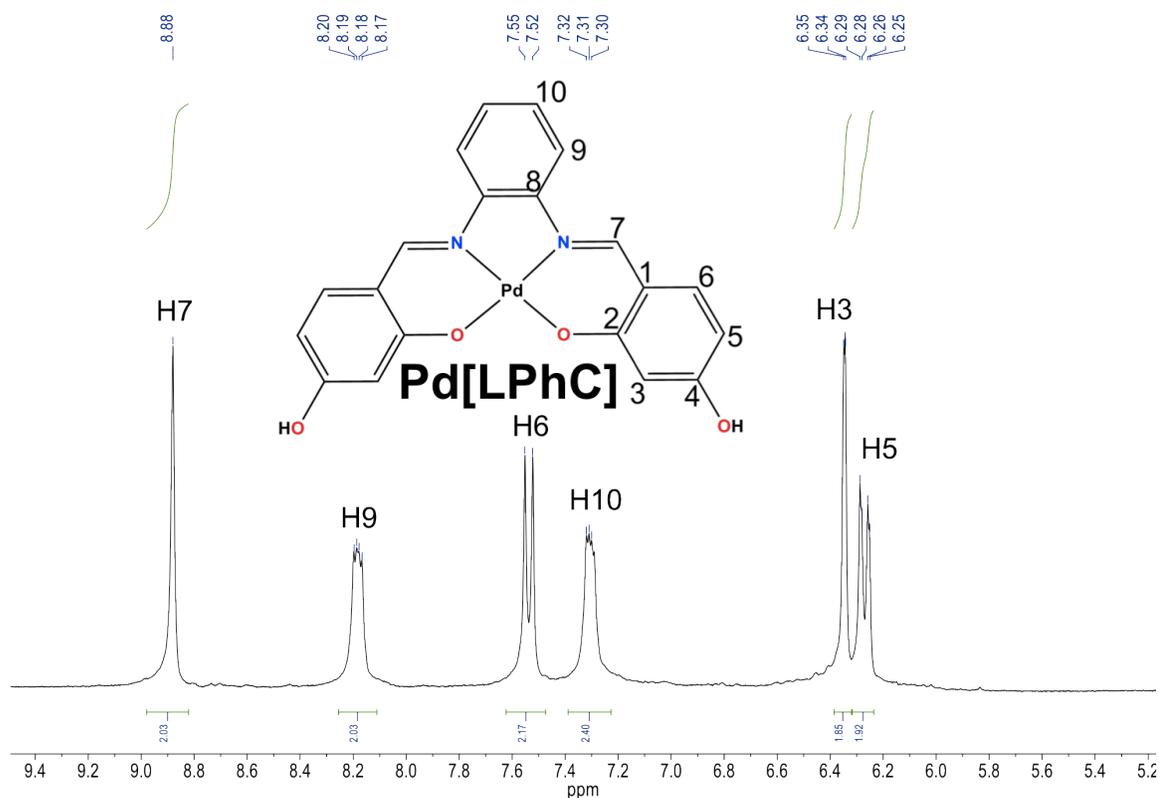


Figura 59. Ampliación de la zona aromática del espectro de RMN de ^1H del Pd[LPhC] en $\text{DMSO-}d_6$ a 300 MHz y 25 °C.

RMN de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H se observan 6 señales en la región de hidrógenos aromáticos, dentro de las cuales podemos destacar que la señal del H7 se desplazó a frecuencias mayores ($\delta = 8.88$ ppm) con respecto al ligante libre, esto puede ser atribuido a un efecto de desprotección del centro metálico; en $\delta 8.18$ ppm se observa una señal múltiple que integra para dos hidrógenos la cual fue asignada a los hidrógenos H9. En $\delta 7.54$ ppm hay una señal doble que para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^3J_{\text{H6-H5}} = 8.8$ Hz la cual fue asignada a los hidrógenos etiquetados como H6; en $\delta 7.31$ ppm una señal múltiple que integra para dos hidrógenos la cual fue asignada a los hidrógenos H10; En $\delta 6.35$ ppm se observa una señal doble que integra para dos hidrógenos cuya constante de acoplamiento $^4J_{\text{H3-H5}} = 2.2$ Hz y se asignó a los hidrógenos H3. En δ

6.27 ppm se observa una señal doble de dobles que integra para dos hidrógenos cuyas constantes de acoplamiento son $^3J_{H5-H6}=8.8$ Hz y $^4J_{H5-H3}=2.2$ Hz y se asignó a los hidrógenos H5. En La asignación inequívoca de las señales se realizó con base en el experimento de correlación bidimensional 1H - 1H COSY.

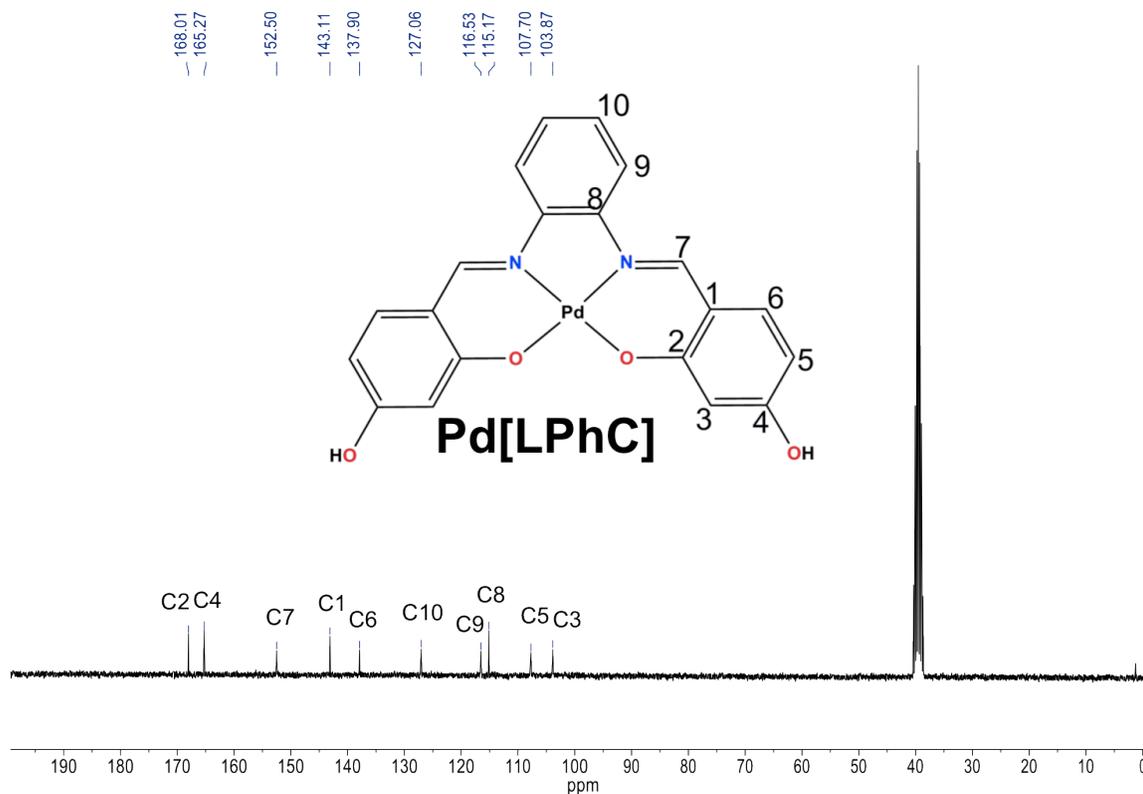


Figura 60. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de Pd[LPhC] en DMSO- d_6 a 75 MHz y 25 °C.

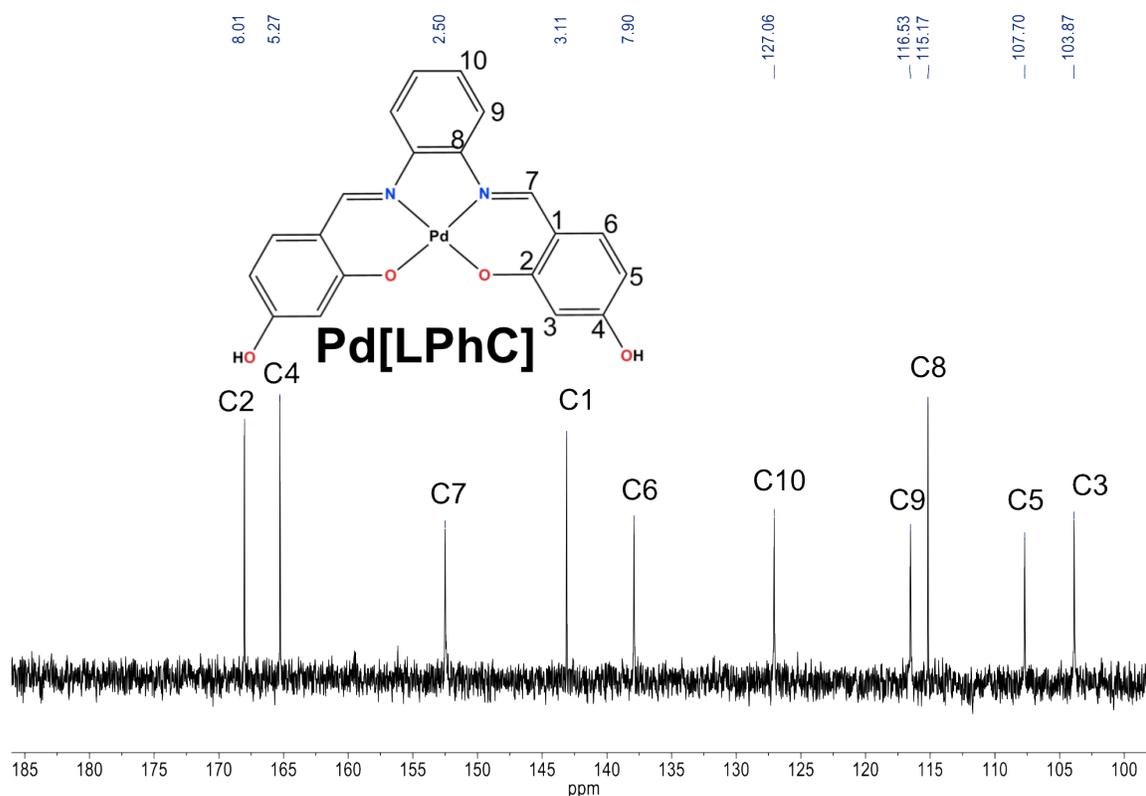


Figura 61. Ampliación de espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en la zona aromática de Pd[LPhC] en DMSO. d_6 a 75 MHz y 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El compuesto Pd[LPhC] fue caracterizado además por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, mientras que la asignación inequívoca se realizó con base en el experimento $^1\text{H}-^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ HSQC; en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observaron diez señales las cuales concuerdan con la estructura propuesta, siendo el C2 el cual mostró el mayor desplazamiento químico en δ 168.0 ppm, mientras que en δ 165.3 ppm se observó una señal que fue asignada al C4, por su parte el C7 se observó a frecuencias menores con respecto al ligante libre en un δ = 152.5 ppm, con respecto a los carbonos C1, C6, C10, C9, C8, C5 y C3 se observaron en δ 143.1, δ 137.9, δ 127.0, δ 116.5, δ 115.2, δ 107.7 y δ 103.9 ppm respectivamente.

En todos los casos las señales de los Carbonos C2 y C4 se van a frecuencias mayores que el Carbono C7 de la imina en los complejos en comparación con₇₀

sus respectivos ligantes.

En todos los casos salieron el número de señales que corresponden con las que deberían de salir tanto en los ligantes como en los complejos. A pesar de eso algunas impurezas también salieron en los espectros.

El complejo de Ni[L3C] no se pudo determinar el espectro de RMN ^1H y el RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ debido a que es paramagnético.

Los análisis utilizando la técnica de resonancia magnética de protón (RMN ^1H) nos dieron un singulete correspondiente a la imina en todos nuestros ligantes y complejos. Este singulete tiene valores de δ 8.33 ppm ([L3C]) δ 8.34 ppm ([L2C]) y δ 8.74 ppm ([LPhC]) que entran dentro del rango de valores donde se presenta la señal de la imina que son entre δ 8.2-8.8 ppm²⁵ y descartan la presencia de aldehído (materia prima) cuya señal se presenta en el rango de δ 9.7 a 10 ppm²².

En los casos donde los complejos están a frecuencias menores al ligante es debido a la retrodonación del metal a la imina y por lo tanto la protección del protón de esta. En los casos donde los complejos están a frecuencias mayores a nuestro ligante es debido a la desprotección del grupo azometino debido a que el metal obtiene mayor densidad electrónica y por lo tanto el enlace de la imina se hace más débil.

4.4 Espectrometría de masas.

4.4.1 [L2C].

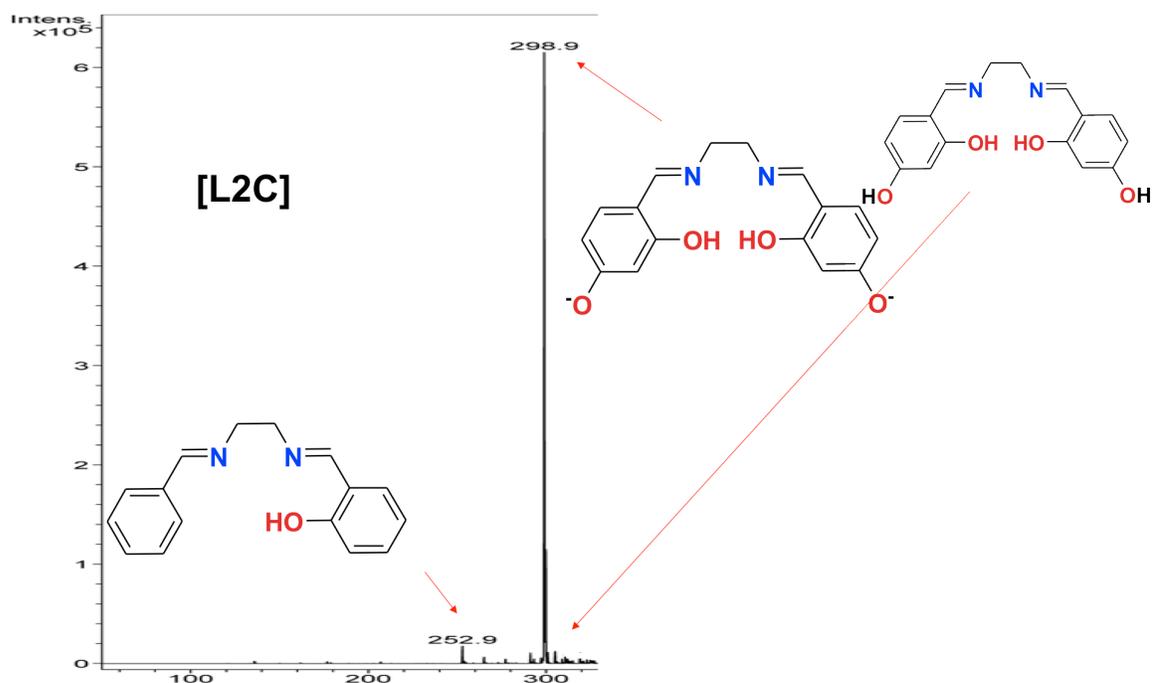


Figura 62. Espectro de masas del ligante [L2C] por la técnica ESI.

El espectro de masas muestra varios picos: en 300.11 m/z podemos encontrar el ion molecular de nuestro compuesto; en 298.9 m/z encontramos el pico base donde se muestra la pérdida de los protones de los grupos hidroxilo de los carbonos externos; en 252.0 m/z observamos la pérdida de tres grupos hidroxilo.

4.4.2 Ni[L2C].

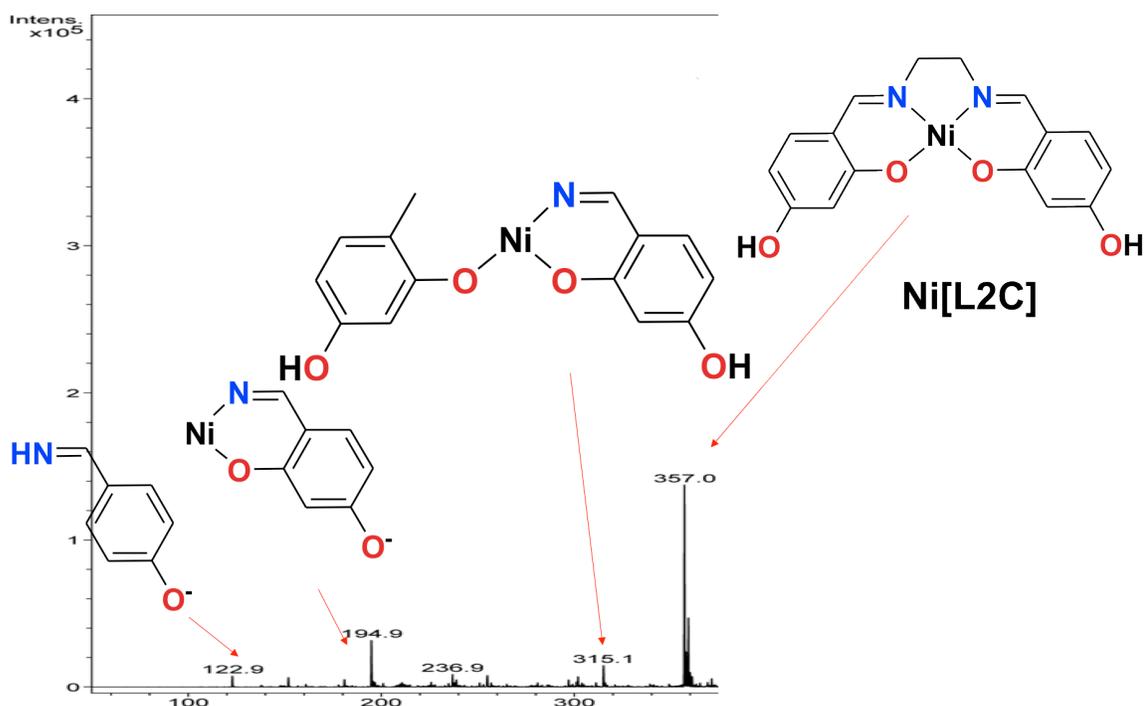


Figura 63. Espectro de masas del complejo Ni[L2C] por la técnica ESI.

El espectro de masas muestra el ion molecular en 357 m/z , una pérdida de la imina y el grupo etileno en 315.1 m/z ; en 194.0 m/z la pérdida del fragmento que contiene a uno de los oxígenos coordinados al Níquel, el anillo aromático con el grupo hidroxilo y el protón del otro anillo aromático. En 122.9 m/z podemos ver la pérdida del Níquel y del oxígeno que tiene coordinado.

4.4.3 Pd[L2C].

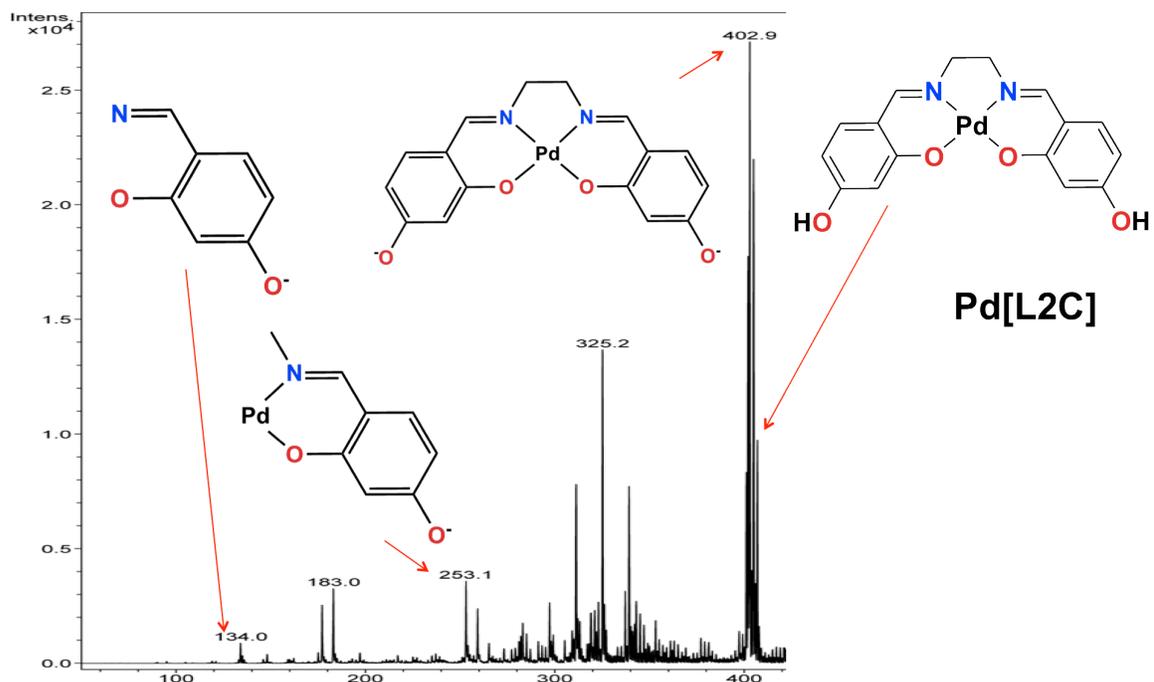


Figura 64. Espectro de masas del complejo Pd[L2C] por la técnica ESI.

El ion molecular se encuentra en 404.72 m/z ; En 402.9 m/z se muestra el pico base y la pérdida de los protones de los grupos hidroxilo; en 253.1 m/z podemos ver la pérdida del fragmento que contiene un anillo aromático con su oxígeno con carga negativa, una de las iminas con un grupo metileno; En 134.0 m/z se ve la pérdida de un grupo metileno y el paladio.

4.4.4 [L3C].

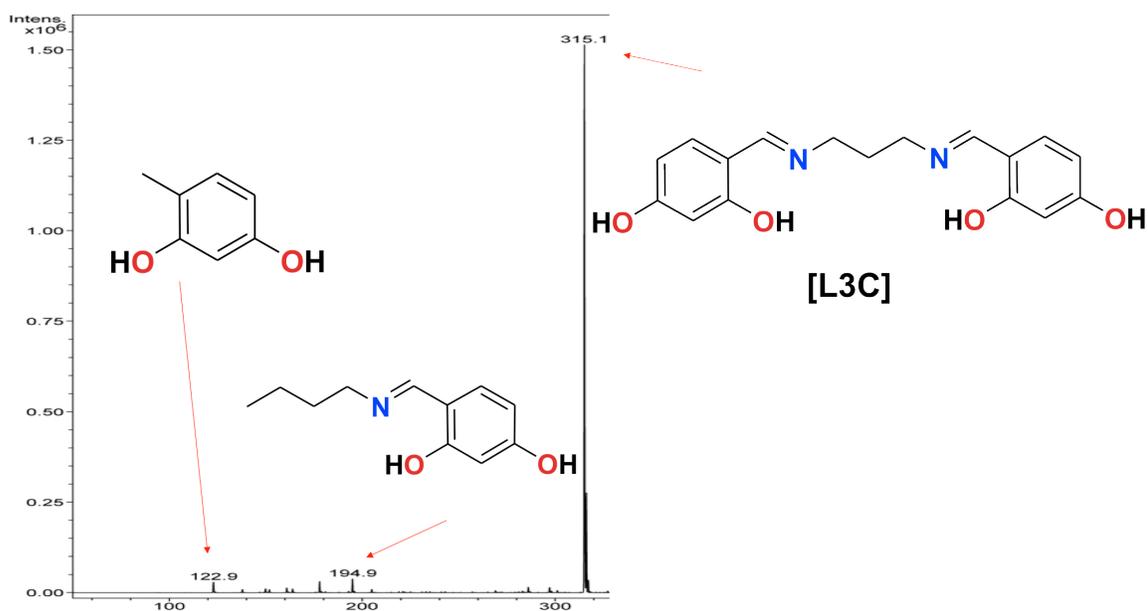


Figura 65. Espectro de masas del ligante [L3C] por la técnica ESI.

En 315.1 m/z se muestra el pico base que en este caso coincide con el ion molecular; en 194.9 m/z vemos la pérdida del fragmento que contiene a la imina, un grupo metileno y el anillo aromático con sus dos grupos hidroxilo. En 122.9 m/z vemos la pérdida de la segunda imina y el grupo propileno.

4.4.5 Ni[L3C].

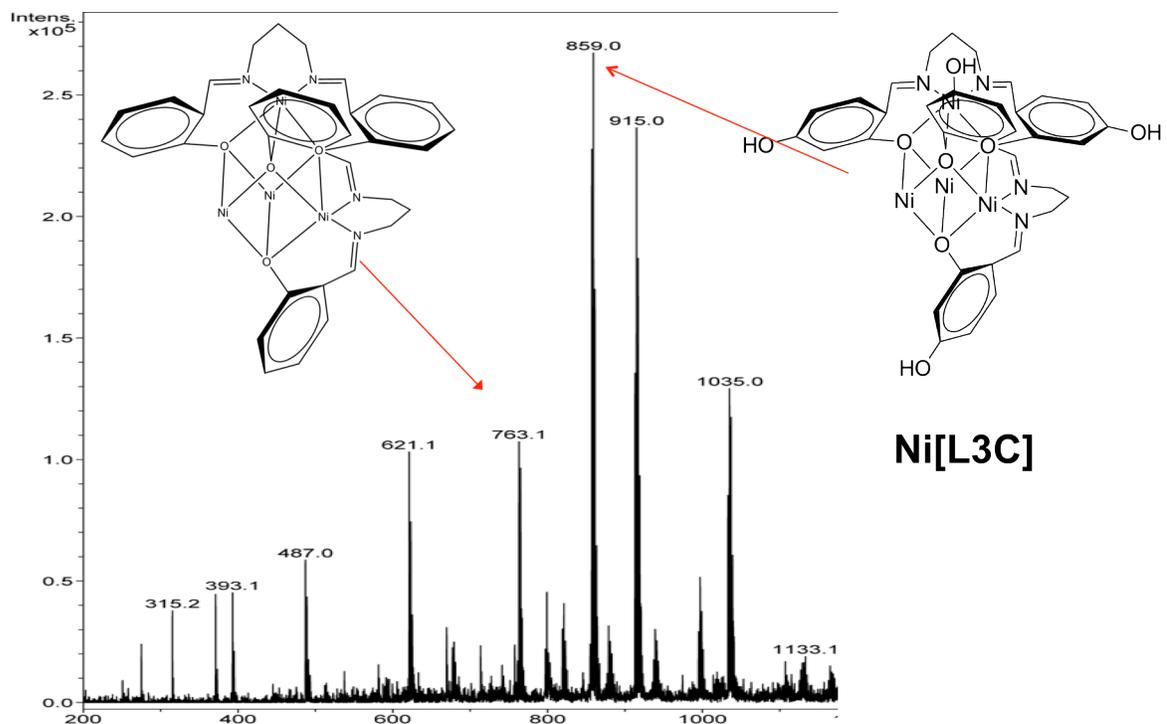


Figura 66. Espectro de masas del complejo Ni[L3C] por la técnica ESI.

En 859.0 m/z se puede ver la pérdida de las moléculas de agua, ácido acético y metanol que se encontraban solvatadas en nuestro complejo, proporcionándonos el ion molecular de la molécula neutra; en 763.1 m/z se muestra la pérdida de los 4 grupos hidroxilo de la molécula.

4.4.6 Pd[L3C].

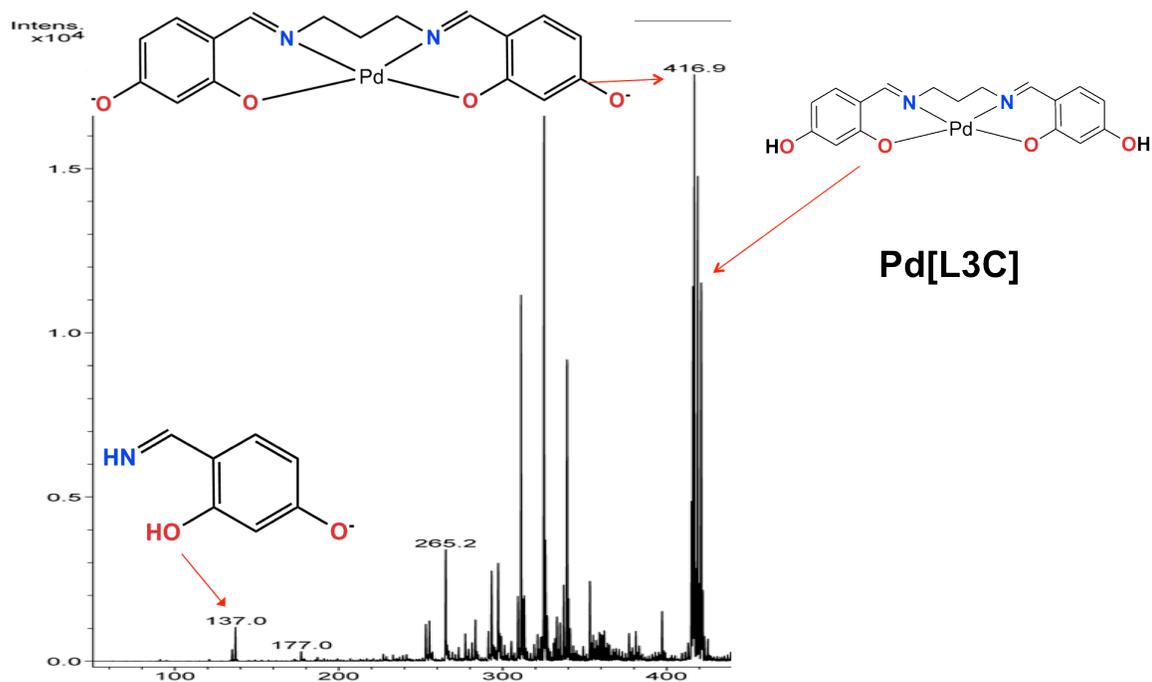


Figura 67. Espectro de masas del complejo Pd[L3C] por la técnica ESI.

El ion molecular se encuentra en 418.75 m/z. En 416.9 m/z se encuentra el pico base que nos da la pérdida de los protones de los grupos hidroxilo. En 137.0 m/z se pierde un fragmento que contiene una de las iminas, el grupo propileno, el grupo metileno, el anillo aromático y uno de los oxígenos de los grupos hidroxilo.

4.4.7 [LPhC].

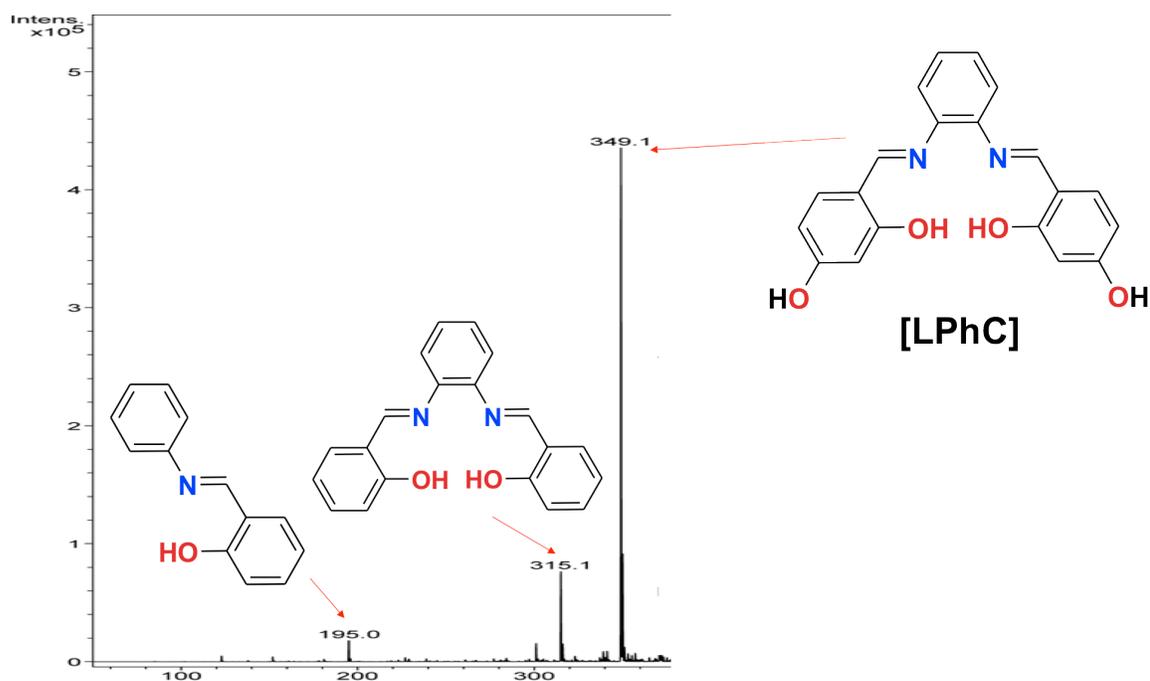


Figura 68. Espectro de masas del ligante [LPhC] por la técnica ESI.

En 349.1 m/z se encuentra el pico base que en este caso coincide con el ion molecular. En 315.1 m/z se da la pérdida de los grupos hidroxilo externos de la molécula; En 195.0 m/z se pierde el fragmento que contiene una de las iminas, un grupo metileno y un anillo aromático con su grupo hidroxilo.

4.4.8 Ni[LPhC].

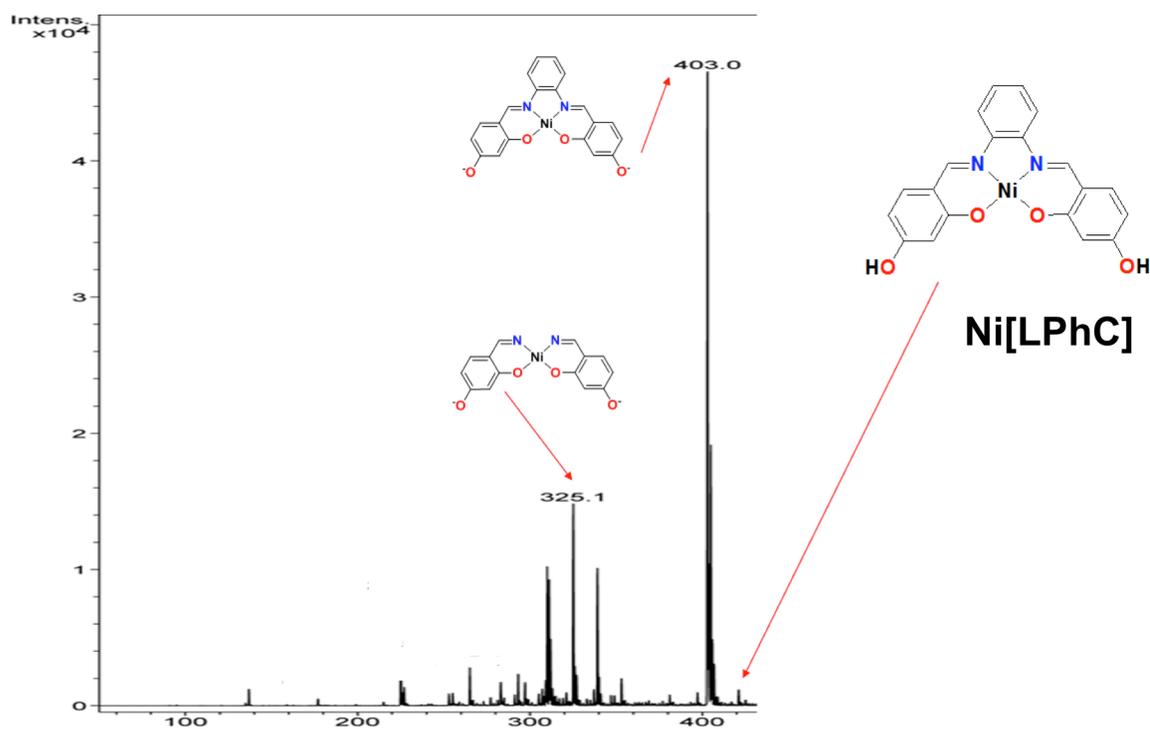


Figura 69. Espectro de masas del complejo Ni[LPhC] por la técnica ESI.

En 405.04 m/z encontramos el ion molecular; En 403.0 m/z la pérdida de los protones de los grupos hidroxilo. En 325 m/z la pérdida del anillo aromático que está entre las dos iminas.

4.4.9 Pd[LPhC].

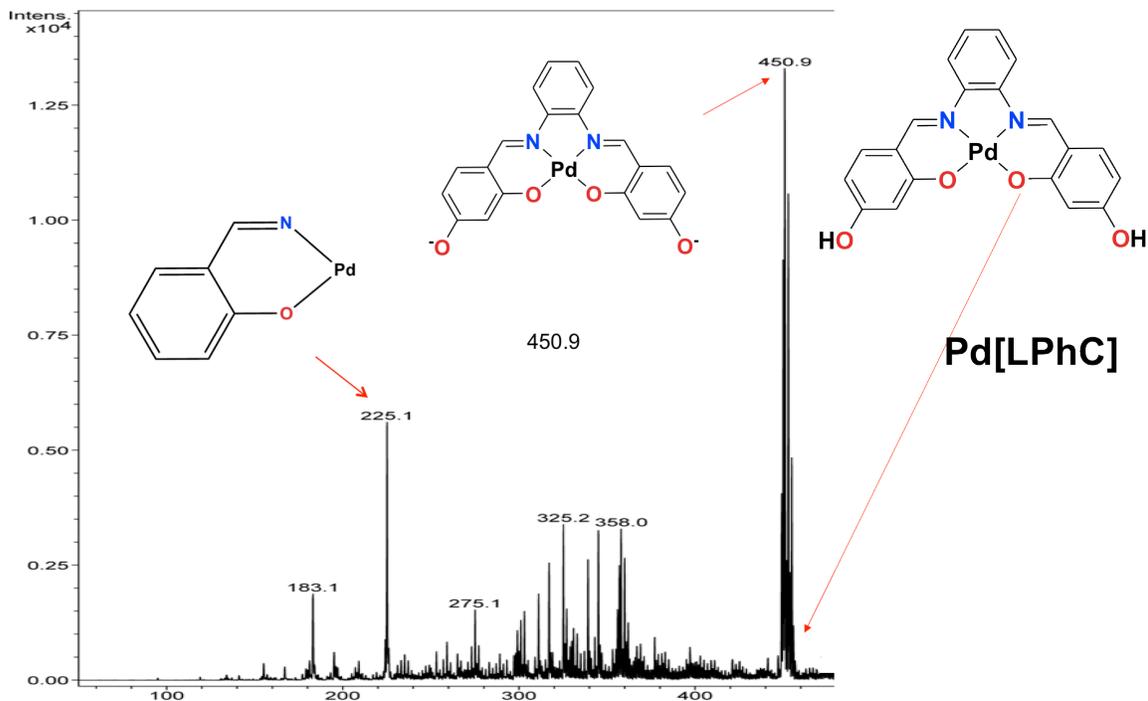


Figura 70. Espectro de masas del complejo Pd[LPhC] por la técnica ESI.

En el espectro podemos ver el ion molecular a 452.7 m/z ; En 450.9 m/z la pérdida de los protones de los grupos hidroxilo; En 225.1 m/z se pierde el fragmento que contiene dos anillos aromáticos, una imina y los dos oxígenos de los grupos hidroxilo.

En los experimentos de espectrofotometría de masas todos los ligantes y complejos fueron analizados mediante la técnica cromatográfica de electro spray (ESI). En todos los casos se encontró el ion molecular.

4.5 Rayos-X

4.5.1 Ni[L2C].

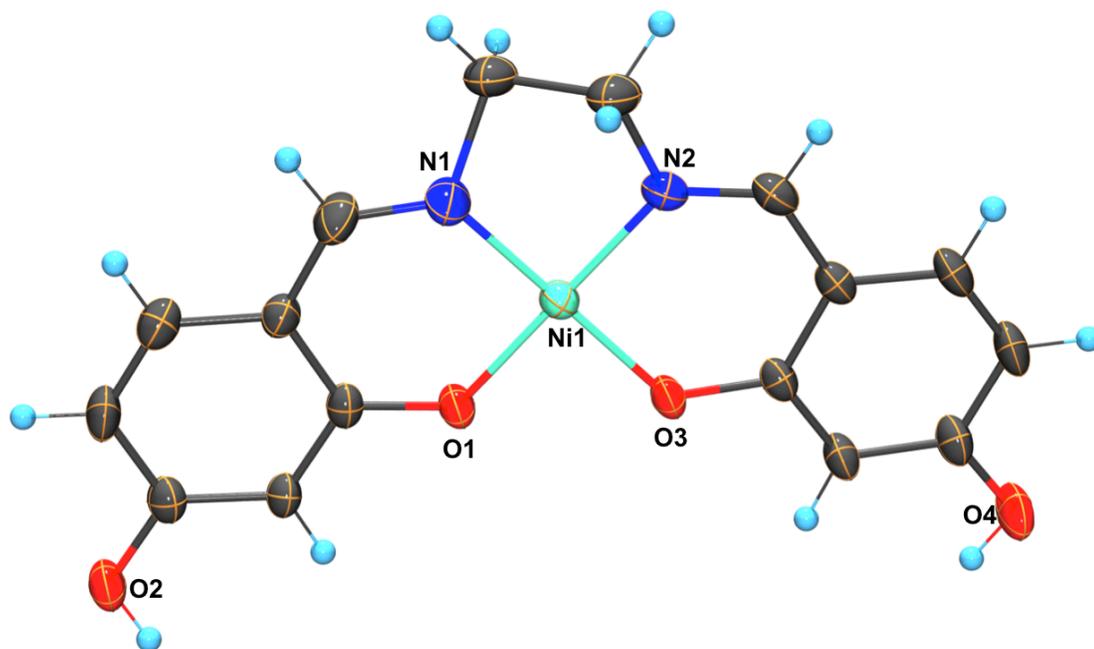


Figura 71. Estructura molecular del complejo Ni[L2C].

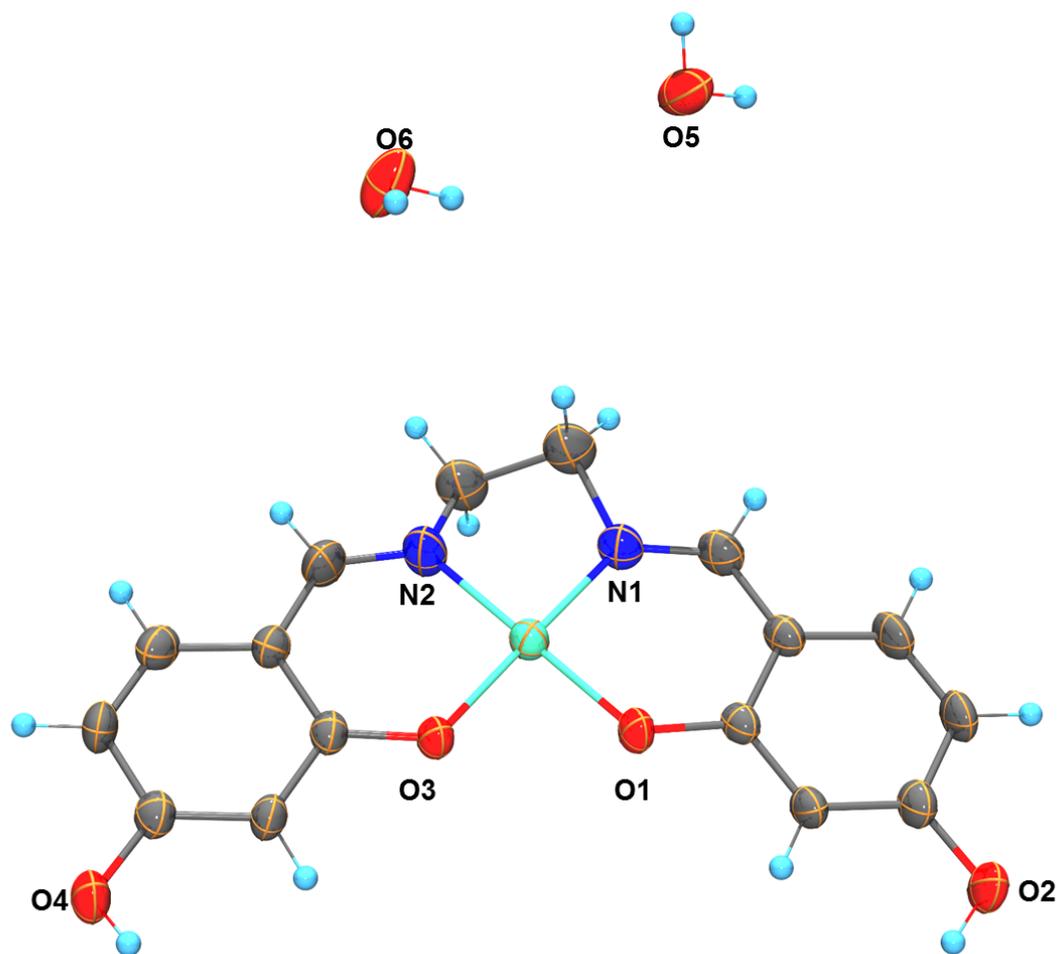


Figura 72. Estructura molecular del complejo Ni[L2C] con moléculas de agua.

En la figura 71 se muestra la estructura molecular del complejo de Ni[L2C], en donde se puede observar que la geometría local alrededor del ion Ni(II) es cuadrada distorsionada, además de que se confirma de que el ligante se coordinó en su forma desprotonada mostrando un comportamiento tetradentado del tipo κ^4 O,N,N,O en la celda unitaria de este complejo se observó que se encuentra solvatado por dos moléculas de agua (*Figura 72*); las distancias de enlace Ni–N_{imina} se encuentran en el intervalo de 1.832(4) y 1.833(4) Å, las cuales son muy similares a las descritas en la literatura^{31, 5}, mientras que las distancias de enlace Ni–O fueron de 1.844(3) y 1.846(3) Å también similares en la literatura^{31, 5}.

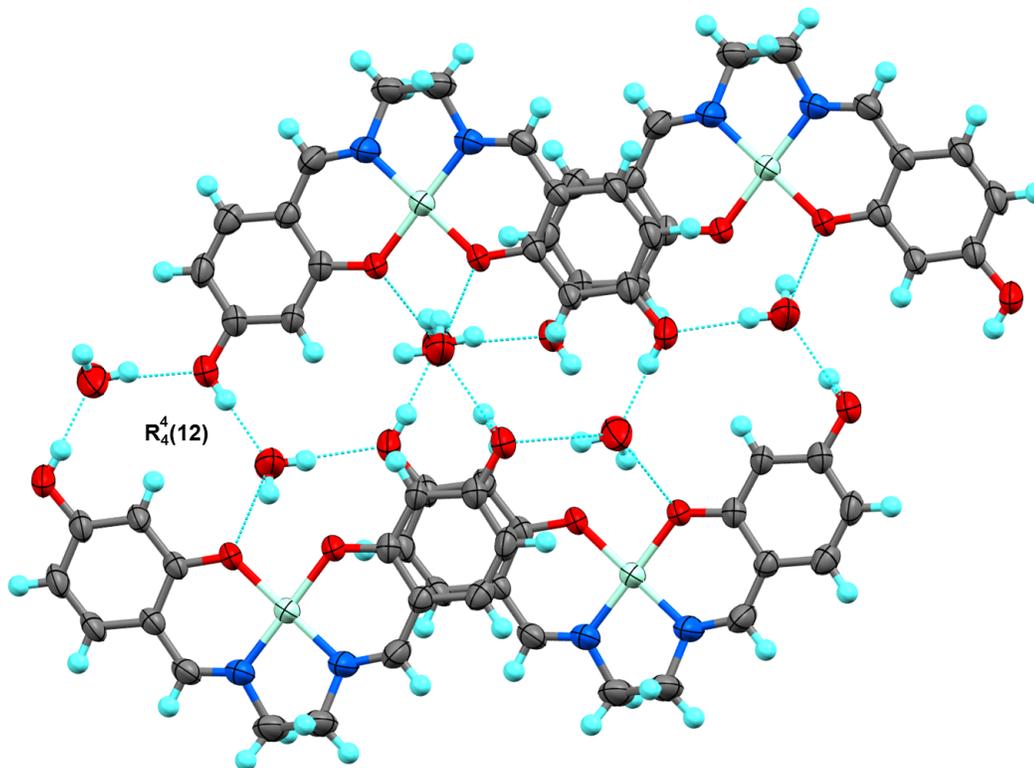


Figura 73. Arreglo de puente de hidrógeno del complejo Ni[L2C].

Descriptores de los puentes de Hidrógeno:

El complejo Ni[L2C] mostró interacciones por puentes de hidrógeno que involucra a las moléculas de agua de solvatación y a los grupos OH del ligante coordinado al ion Ni(II), estas interacciones de puente de hidrógeno son de tipo intermoleculares que involucra a cuatro donadores de Hidrogeno y cuatro Oxígenos aceptores formando anillos de 12 miembros cuyo descriptor asociado es $([R_4^4 12])$.²⁹ (Figura 73); las distancia interatómica entre los átomos de oxígeno de la molécula de agua y el átomo de oxígeno del grupo OH es de 2.619 Å la cual es menor a la suma de los radios de Van der Waals ($\Sigma r_{vw}O-O= 3.42$ Å), mientras que el ángulo formado entre los átomos que involucran dicha interacción es de 166 °; estos parámetros indican que este puente de hidrógeno es fuerte²⁸.

Tabla 3. Puentes de Hidrógeno del complejo Ni[L2C]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
O(2)-H(2A)...O(5)#1	0.852(10)	1.784(19)	2.619(5)	166(6)
O(4)-H(4)...O(5)#2	0.849(10)	1.86(3)	2.630(5)	151(6)
O(5)-H(5B)...O(3)#3	0.852(10)	2.01(2)	2.814(5)	158(6)
O(5)-H(5A)...O(4)#4	0.852(10)	2.09(3)	2.866(5)	152(6)
O(6)-H(6B)...O(2)#1	0.847(10)	2.041(13)	2.882(5)	172(6)
O(6)-H(6A)...O(1)#5	0.846(10)	2.03(2)	2.823(5)	155(6)

Transformaciones por simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1 $-x,-y+1,-z+1$ #2 $x,y+1,z$ #3 $x,y,1,z+$ #4 $x-1,y-1,z$ #5 $-x+1,-y+1,-z+1$

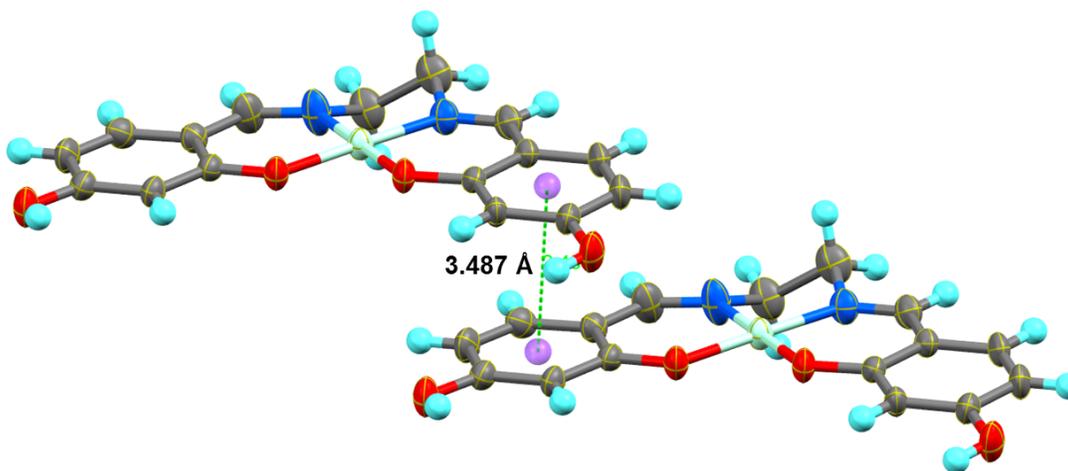


Figura 74. Arreglo del complejo Ni[L2C] con distancia de interacción π - π .

4.5.2 Ni[L3C].

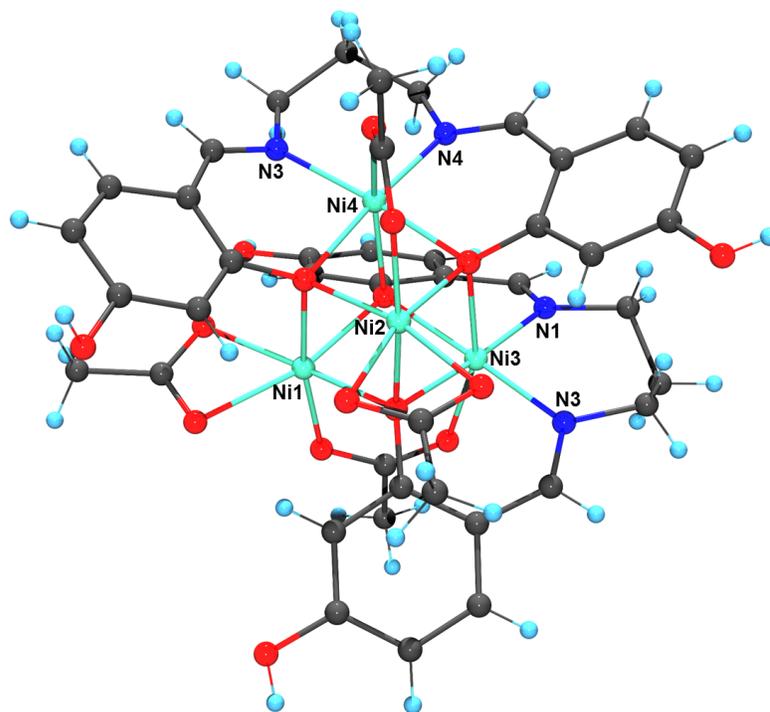


Figura 75. Estructura molecular del complejo Ni[L3C].

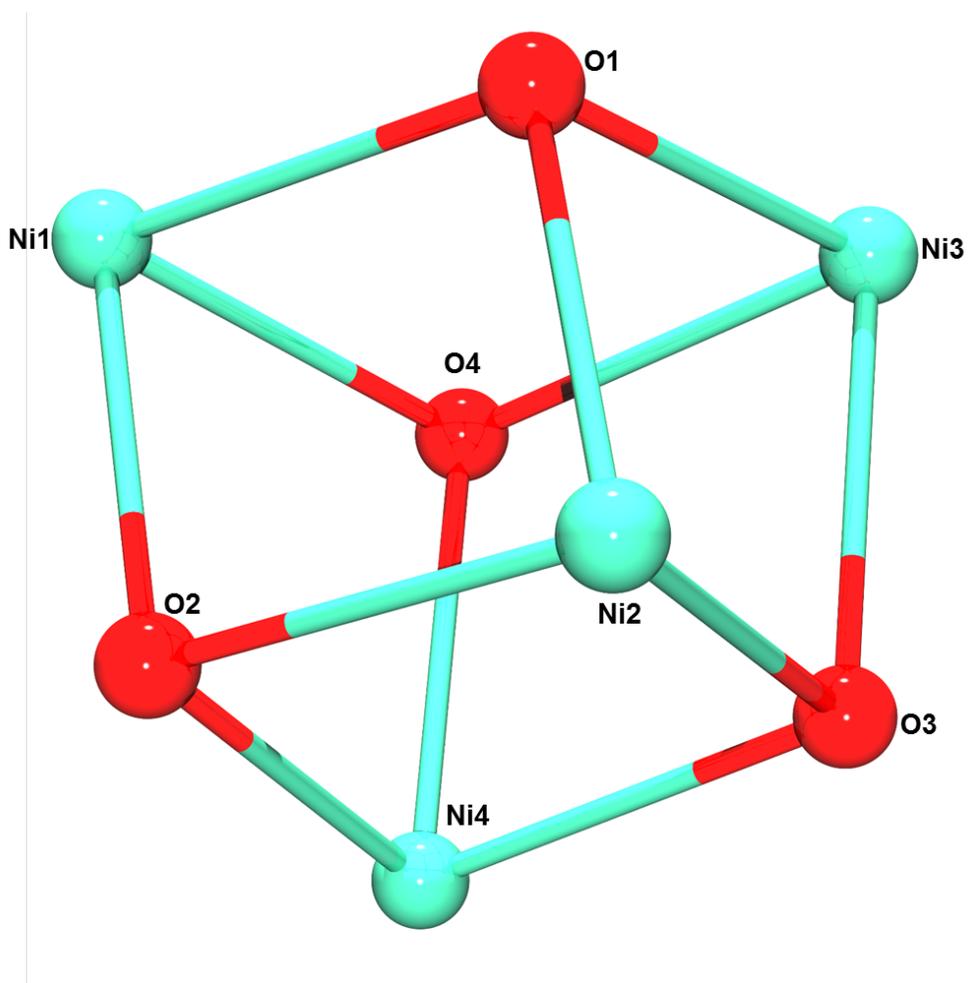


Figura 76. Centro metálico del complejo Ni[L3C]

En la figura 75 se muestra la estructura molecular del complejo de Ni[L3C], siendo este un compuesto tetranuclear con cuatro átomos de Níquel independientes en donde se puede observar que la geometrías locales alrededor de los iones Ni(II) son octaédricas distorsionadas en los casos de Ni(1) y Ni(2), así como Ni(3) y Ni(4); además de que se confirma de que el ligante mostró un comportamiento tetradentado del tipo $\kappa^4 O,N,N,O$ en su coordinación con Ni(3) y Ni(4); En el centro de nuestro complejo podemos observar la formación de un cubano ligeramente distorsionado y que contiene en los vértices los átomos de Níquel unidos formando tetraédros a los átomos de Oxígeno (figura 68); las distancias de enlace Ni–N_{imina} se encuentran en el intervalo de 2.052(9) y 2.016(9) Å, las cuales son muy similares a las descritas en la literatura ³², mientras que las distancias de enlace Ni–O fueron de 2.085(3) y 2.084(3) Å también similares en

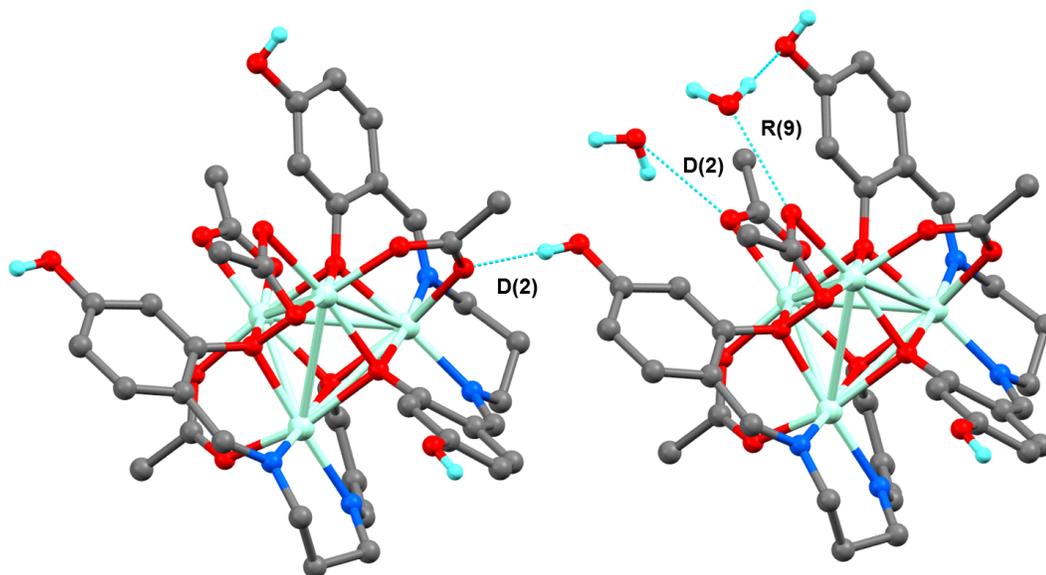


Figura 77. Arreglo de puente de hidrógeno del complejo Ni[L3C].

Descriptores de los puentes de Hidrógeno:

El complejo Ni[L3C] mostró interacciones por puentes de hidrógeno que involucra a las moléculas de agua de solvatación y a los grupos OH del ligante coordinado al ion Ni(II), estas interacciones de puente de hidrógeno son de tipo intermoleculares que involucra a un donador de Hidrogeno y Oxígeno aceptor formando anillos de 10 miembros cuyo descriptor asociado es ([R (10)]).²⁹ (Figura 77); las distancia interatómica entre los átomos de oxígeno de la molécula de agua y el átomo de oxígeno del grupo OH es de 2.735 Å la cual es menor a la suma de los radios de Van der Waals ($\Sigma r_{vw}O-O= 3.42$ Å), mientras que el ángulo formado entre los átomos que involucran dicha interacción es de 135 °; estos parámetros indican que este puente de hidrógeno es de fuerza intermedia²⁸. El otro descriptor de un puente de Hidrogeno es de cadena lineal y cuenta solo con dos átomos y se da entre el oxígeno del OH y el acetato coordinado en puente ([D2]).²⁹

Tabla 4. Puentes de hidrógeno del complejo Ni[L3C]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	$\angle(DHA)$ [°]
O(9)-H(2F)...O(2)WA#1	0.850	1.784(19)	2.735	135.84

Transformaciones por simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:
X, Y, Z

4.5.3 Ni[LPhC].

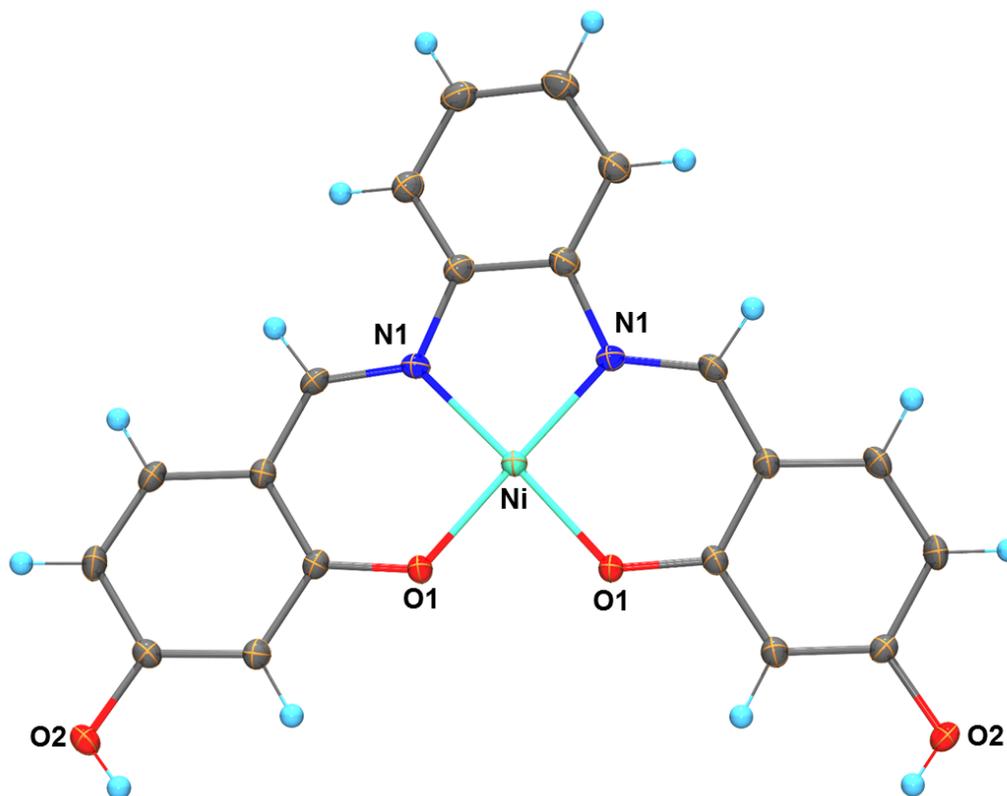


Figura 78. Estructura molecular del complejo Ni[LPhC].³⁰

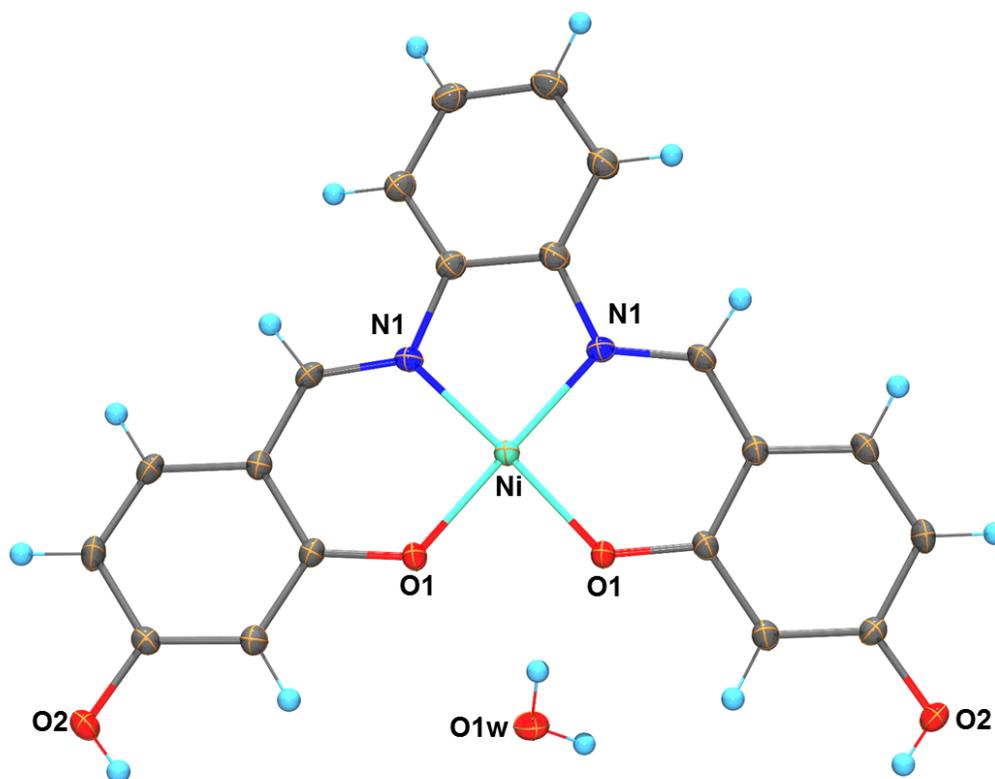


Figura 79. Estructura molecular del complejo Ni[LPhC] con una molécula de agua.³⁰

En la figura 78 se muestra la estructura molecular del complejo de Ni[LPhC], en donde se puede observar que la geometría local alrededor del ion Ni(II) es cuadrada distorsionada, además de que se confirma de que el ligante mostró un comportamiento tetradentado del tipo $\kappa^4 O,N,N,O$, en la celda unitaria de este complejo se observó que se encuentra solvatado por una molécula de agua (*figura 79*); las distancias de enlace Ni–N_{imina} se encuentran en el intervalo de 1.8474(1) Å, las cuales son muy similares a las descritas en la literatura³¹, mientras que las distancias de enlace Ni–O fueron de 1.8436 (3) Å³⁰ también se encuentran en un rango aceptable con el reportado en la literatura³¹.

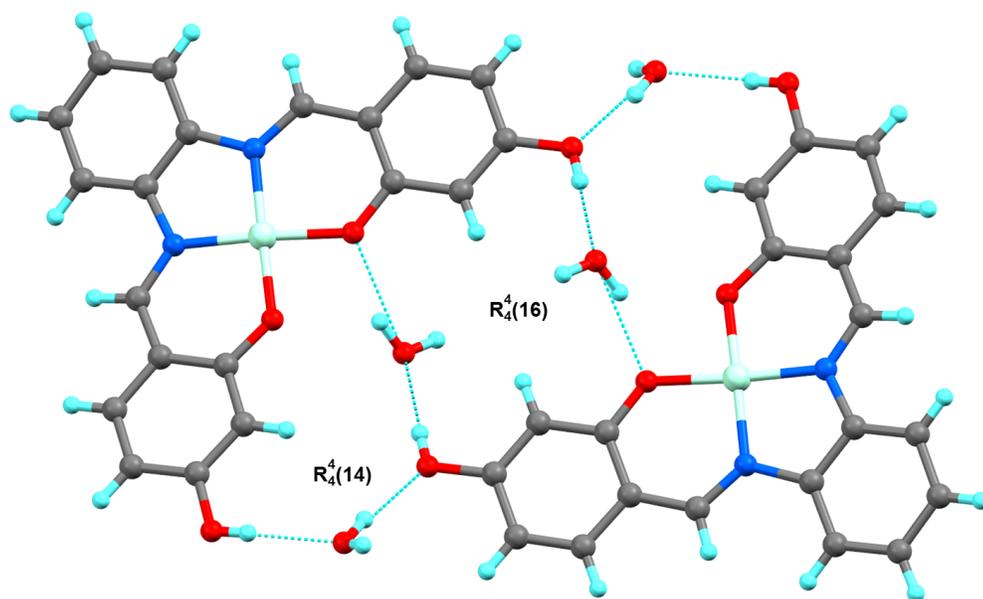


Figura 80. Arreglo de puente de hidrógeno del complejo Ni[LPhC].³⁰

Descriptores de los puentes de Hidrógeno :

El complejo Ni[LPhC] mostró interacciones por puentes de hidrógeno que involucra a las moléculas de agua de solvatación y a los grupos OH del ligante coordinado al ion Ni(II), estas interacciones de puente de hidrógeno son de tipo intermoleculares que involucra a cuatro donadores de Hidrogeno y cuatro Oxígenos aceptores formando anillos de 14 miembros cuyo descriptor asociado es ($[R_4^4 14]$).²⁹ También mostró otra interacción intermolecular que involucra cuatro donadores de Hidrógeno y cuatro Oxígenos aceptores formando anillos de 16 miembros cuyo descriptor asociado es ($[R_4^4 16]$)²⁹ (Figura 80); las distancias interatómicas entre los átomos de oxígeno de la molécula de agua y el átomo de oxígeno del grupo OH son de 2.8072 Å y 2.9985 Å respectivamente las cuales son menores a la suma de los radios de Van der Waals ($\sum r_{vw}O-O= 3.42$ Å), mientras que los ángulos formados entre los átomos que involucran dicha interacción son de 160 y 173 ° respectivamente; estos parámetros indican que estos puentes de hidrógeno son fuertes²⁸ .

Tabla 5. Puentes de Hidrógeno del complejo Ni[LPhC]³⁰

D-H...A	d(D-H)	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
O1W-H1W1...O1	0.880	2.40	3.0733(18)	133
OW-H1W1...O1#1	0.880	1.97	2.8072(19)	160
O1W-H2W1...O2 #2	0.830	2.17	2.9985(19)	173
C(9)-H9A...O2#3	0.930	2.60	3.394(2)	144

Transformaciones por simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1 $-x, y, -z + 3/2$ #2 $x, y, z - 1$ #3 $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 5/2$

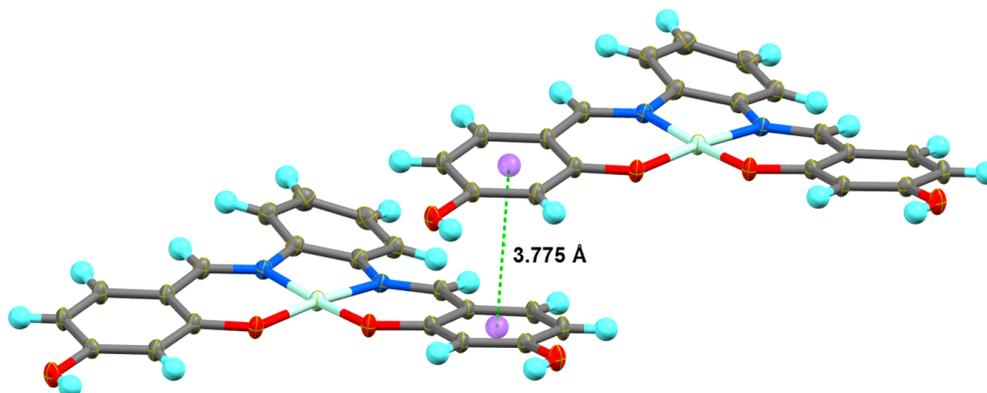


Figura 81. Arreglo del complejo Ni[LPhC] con distancia de interacción π - π .³⁰

4.5.3 Pd[LPhC].

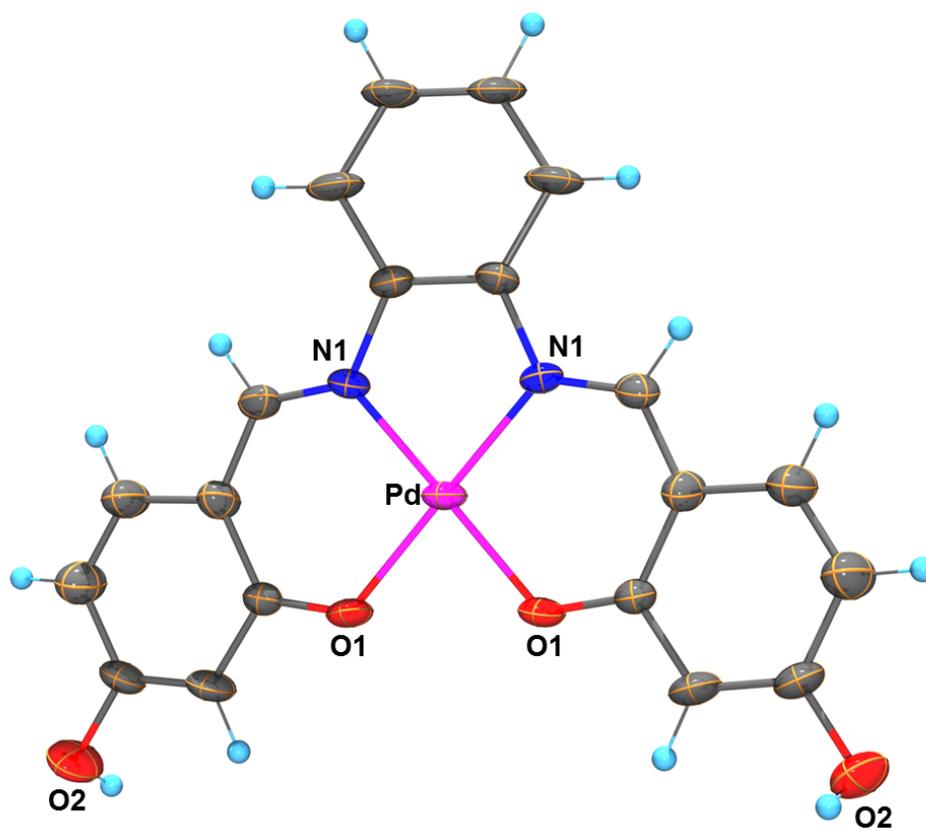


Figura 82. Estructura molecular del complejo Pd[LPhC].

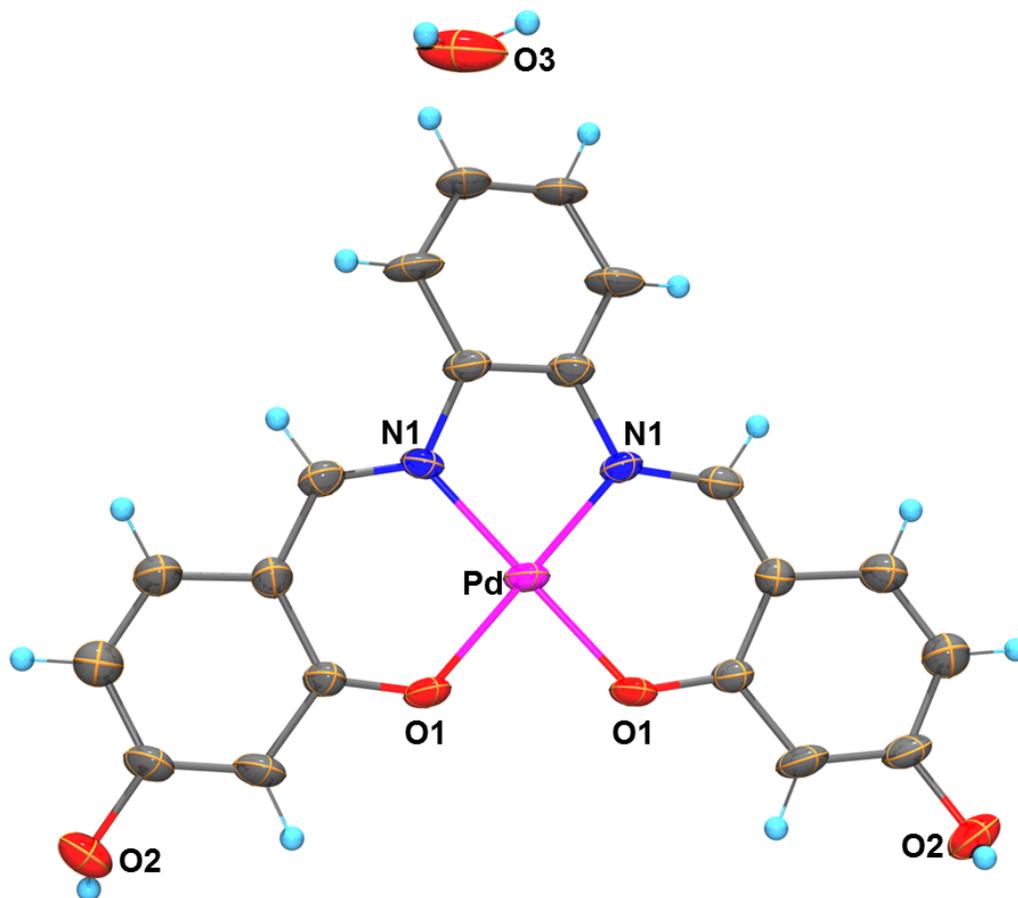


Figura 83. Estructura molecular del complejo Pd[LPhC] con una molécula de agua.

En la figura 82 se muestra la estructura molecular del complejo de Pd[LPhC], en donde se puede observar que la geometría local alrededor del ion Pd(II) es cuadrada distorsionada, además de que se confirma de que el ligante mostró un comportamiento tetradentado del tipo $\kappa^4 O,N,N,O$, en la celda unitaria de este complejo se observó que se encuentra solvatado por una molécula de agua (Figura 83); las distancias de enlace Pd–N_{imina} se encuentran en el intervalo de 1.936(8) Å , las cuales son muy similares a las descritas en la literatura ¹⁴ , mientras que las distancias de enlace Pd–O fueron de 1.967 (7) Å también se encuentran en un rango aceptable con el reportado en la literatura ¹⁴ .

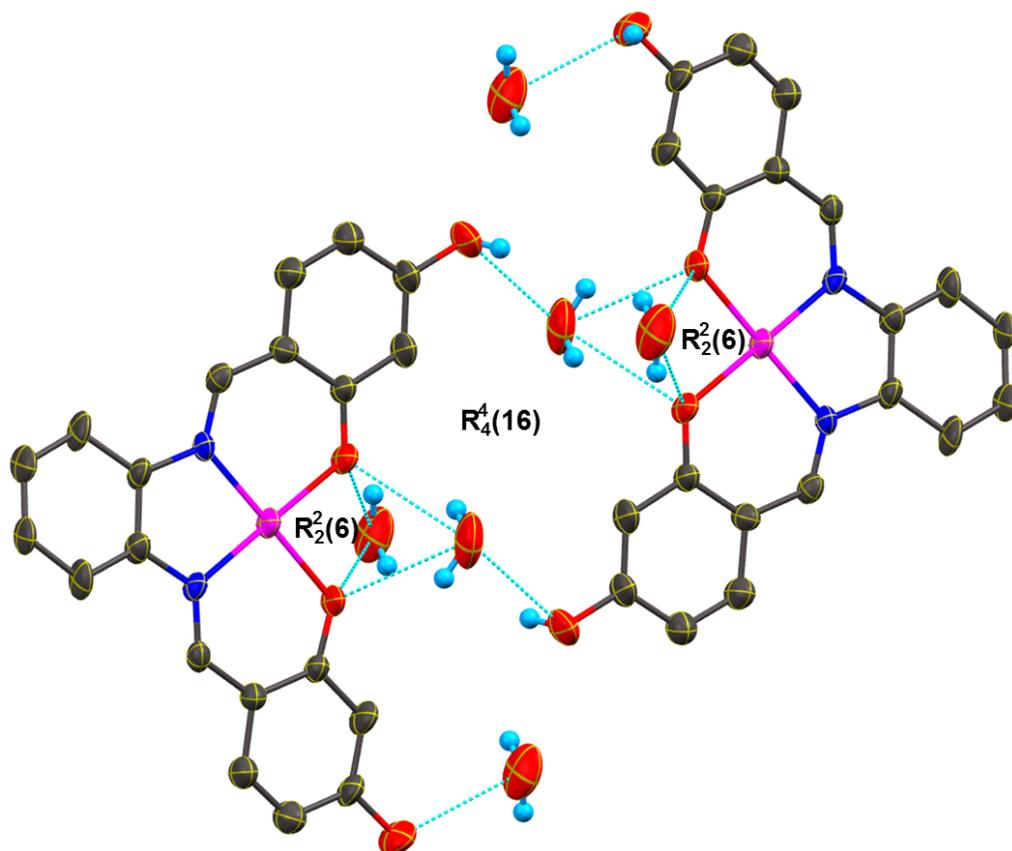


Figura 84. Arreglo de puente de hidrógeno del complejo Pd[LPhC].

Descriptores de los puentes de Hidrógeno :

El complejo Pd[LPhC] mostró interacciones por puentes de hidrógeno que involucra a las moléculas de agua de solvatación y a los grupos OH del ligante coordinado al ion Pd(II), estas interacciones de puente de hidrógeno son de tipo intermoleculares que involucra a cuatro donadores de Hidrogeno y cuatro Oxígenos aceptores formando anillos de 16 miembros cuyo descriptor asociado es ($[R_4^4(16)]$).²⁹ También mostró otra interacción intermolecular que involucra dos donadores de Hidrógeno y dos Oxígenos aceptores formando anillos de 6 miembros cuyo descriptor asociado es ($[R_2^2(6)]$)²⁹ (Figura 84); las distancias interatómicas entre los átomos de oxígeno de la molécula de agua y el átomo de oxígeno del grupo OH son de 2.899 Å y 2.927 Å respectivamente las cuales son menores a la suma de los radios de Van der Waals ($\sum r_{vw}O-O= 3.42$ Å), mientras que los ángulos formados entre los átomos que involucran dicha interacción son 94

de 136 y 131 ° respectivamente; estos parámetros indican que estos puentes de hidrógeno son de fuerza media ²⁸ .

Tabla 6. Puentes de Hidrógeno del complejo Pd[LPhC]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
O(3)-H(3A)...O(1)#1	0.851(10)	2.23(13)	2.899(13)	136(16)
O(3)-H(3B)...O(1)#2	0.851(10)	2.30(16)	2.927(12)	131(18)

Transformaciones por simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1 $x-1/2, y+1, z$ #2 $-x + 1/2, y+1/2, -z + 1/2$

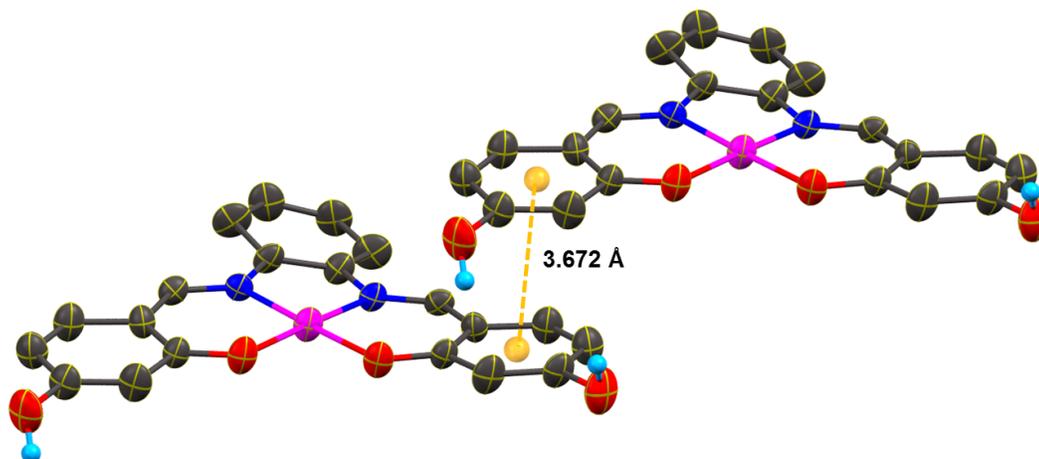


Figura 85. Arreglo del complejo Pd[LPhC] con distancia de interacción π - π .

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace relevantes en los complejos Ni[L2C],

Ni[L3C], Ni[LPhC].

Distancia de enlace (Å)			
	Ni[L2C]	NiL3C	NiPhC
Ni(1)-N(2)	1.832	---	---
Ni(1)-N(1)	1.833	---	---
Ni(1)-O(3)	1.844	---	---
Ni(1)-N(1)	1.846	---	---
N(1)-Ni(3)	---	2.016	---
N(2)-Ni(3)	---	2.052	---
N(3)-Ni(4)	---	2.052	---
N(4)-Ni(4)	---	2.027	---
Ni(1)-O(4)	---	2.079	---
Ni(1)-O(1)	---	2.085	---
Ni(1)-O(2)	---	2.120	---
Ni(2)-O(3)	---	2.084	---
Ni(1)-O(1)	---	---	1.8436
Ni(1)-O(1) ⁱ	---	---	1.8436
Ni(1)-N(1) ⁱ	---	---	1.8474
Ni(1)-N(1)	---	---	1.8474
Angulo de enlace (°)			
N(2)-Ni(1)-N(1)	85.62	---	---
N(1)-Ni(1)-O(3)	95.02	---	---
N(1)-Ni(1)-O(3)	178.82	---	---
N(2)-Ni(1)-O(1)	179.43	---	---
N(1)-Ni(1)-O(1)	94.80	---	---
O(3)-Ni(1)-O(1)	84.57	---	---
N(1)-Ni(3)-N(2)	---	94.3	---
N(1)-Ni(3)-O(1)	---	175.4	---
N(2)-Ni(3)-O(1)	---	89.1	---
N(1)-Ni(3)-O(4)	---	91.3	---
N(2)-Ni(3)-O(4)	---	174.4	---
O(1)-Ni(1)-N(1) ⁱ	---	---	174.29
O(1) ⁱ -Ni(1)-N(1) ⁱ	---	---	95.89
O(1)-Ni(1)-N(1)	---	---	95.89

O (1) ⁱ -Ni(1)-N(1)	---	---	174.29
N(1) ⁱ -Ni(1)-N(1)	---	---	86.21

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace relevantes en el complejo Pd[LPhC]

Distancia de enlace (Å)	
Pd[LPhC]	
Pd(1)-N(1)	1.936
Pd(1)-N(1)	1.936
Pd(1)-O(3)	1.967
Pd(1)-N(1)	1.967
Angulo de enlace (°)	
N(1)-Pd(1)-N(1)	84.3
N(1)-Pd(1)-O(3)	95.9
N(1)-Pd(1)-O(3)	178.3
N(1)-Pd(1)-O(1)	178.3
N(1)-Pd(1)-O(1)	95.9

El análisis de los arreglos supramoleculares se llevó a cabo con el programa Mercury³¹. Se obtuvieron tres estructuras en Rayos-X; El complejo Ni[L2C], el complejo Ni[L3C], el complejo Ni[LPhC]³⁰ y el complejo Pd[LPhC].

El complejo Ni[L2C] cristalizó en un sistema monoclinico (P2₁/n). Presenta una distancia interplanar es de 3.487 Å de centroide a centroide en los fenolatos lo cual nos indica que tenemos una interacción π - π y por lo tanto un arreglo laminar generado. También tenemos interacciones no clásicas o de puente de Hidrogeno, las cuales son dos de carácter fuerte (distancias de 2.619 Å, 2.882 Å y ángulos de 166° y 172° respectivamente) y cuatro de fuerza media (distancias de 2.630 Å, 2.866 Å, 2.823 Å, 2.814 Å y ángulos de 151°, 152°, 155°, 158° respectivamente).²⁸

El complejo Ni[L3C] cristalizó en un sistema monoclinico (*C/c*). No presenta una distancia interplanar menor a 3.8 Å de centroide a centroide en los fenolatos , por lo tanto no presenta interacciones π - π y por lo tanto no se generan arreglos laminares. La interacción de puente de Hidrogeno que se genera es de fuerza intermedia (distancia de 2.735 Å y ángulo de 134°).²⁸

El complejo Ni[LPhC]³⁰ cristalizó en un sistema monoclinico (*C2/c*). Presenta una distancia interplanar 3.775 Å de centroide a centroide en los fenolatos lo cual nos indica que tenemos una interacción π - π y por lo tanto un arreglo laminar generado. También tenemos interacciones de puente de Hidrogeno dos de carácter fuerte (distancias de 2.8072 Å y 2.9985 Å ángulos de 160° y 173° respectivamente), una de fuerza media (distancia de 3.394 Å y ángulo de 144°) y otra de carácter débil (distancia de 3.0733 Å y ángulo de 133°).²⁸

El complejo Pd[LPhC] cristalizó en un sistema monoclinico (*C2/c*). Presenta una distancia interplanar 3.672 Å de centroide a centroide en los fenolatos lo cual nos indica que tenemos una interacción π - π y por lo tanto un arreglo laminar generado. También tenemos interacciones de puente de Hidrogeno dos de carácter de fuerza media (distancias de 2.899 Å y 2.927 Å ángulos de 136° y 131° respectivamente).²⁸

4.6 Evaluación citotóxica.

Se evaluó la actividad citotóxica de los complejos de paladio (II) frente a diversas líneas celulares como U251= glía de sistema nervioso central, K562= leucemia, MCF-7= mama, PC-3= próstata, FGH: fibroblastos gingivales de humano (células sanas), presentando mayor porcentaje de inhibición frente a leucemia, cáncer de mama, cáncer de próstata y glía de sistema nervioso central, sin embargo, los resultados no son excelentes pero indican que pueden ser prometedores compuestos frente a este tipo de padecimientos (ver gráfico 1).^{33,34}

Tabla 9. Evaluación citotóxica.

Compuesto	U251	K562	MCF-7	FGH	PC-3
Pd[L2C]	0	0	0	34.2	6.76
Pd[L3C]	42.65	58.17	51.75	8.3	77.3
Pd[LPhC]	32.46	59.13	33.8	0	40.5

U251= glía de sistema nervioso central, K562= leucemia, MCF-7= mama, FGH: fibroblastos gingivales de humano (células sanas): PC-3= próstata

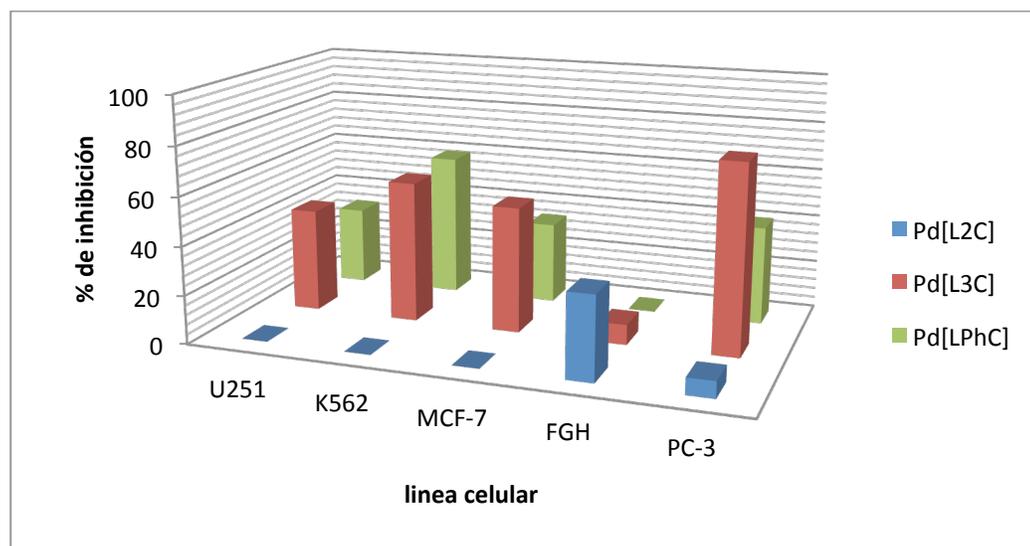


Gráfico 1. %de inhibición celular vs línea celular .

5. Conclusiones.

Todos los ligantes sintetizados tuvieron rendimientos razonables y sus respectivos complejos se obtuvieron en buenos rendimientos.

Debido a estos resultados podemos concluir que se pudieron sintetizar de manera fácil tres ligantes diimínicos. De ellos pudimos obtener 6 complejos, 3 de Ni(II) y 3 de Pd(II) con rendimientos mayores al 90%.

Todos los ligantes y complejos fueron caracterizados por las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo, Análisis Elemental, RMN ^1H , RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (excepto el Ni[L3C]) y Expectometría de masas.

Los ligantes no lograron cristalizar, muy probablemente porque nuestros disolventes de cristalización tienen agua y esto hace que la reacción de formación de iminas se regrese a sus reactivos. A pesar de que el grupo hidróxilo si hizo a los complejos ligeramente más solubles en disolventes polares (sobre todo el Ni[LPhC] y el Pd[LPhC] en acetona), el disolvente a usar principalmente para caracterizar fue el DMSO.

De los complejos que cristalizaron, pudimos corroborar su estructura por medio de la difracción de rayos-X de monocristal. Se obtuvieron cuatro estructuras de complejos , tres de Níquel y una de Paladio en las cuales vemos la formación de tres complejos mononucleares, cuadrados y diamagnéticos que son Ni[L2C] ,Ni[LPhC] y Pd[LPhC], mientras que en el complejo Ni[L3C] fue un compuesto octaédrico, paramagnético y tetranuclear.

Esto puede atribuirse a los grados de libertad que tiene nuestro compuesto al tener un átomo de carbono más en el “*linker*”. Debido a estos resultados podemos concluir que la coordinación al centro metálico puede ser modificada cambiando la longitud de la cadena “linker” y que cualquier cambio en las subunidades estructurales del complejo puede cambiar drásticamente la estructura molecular del complejo.

En los cuatro complejos que cristalizaron se detectaron puentes de Hidrogeno que dan estabilidad a la estructura cristalina de nuestros compuestos, así como distancias adecuadas para interacciones $\pi-\pi$ y por lo tanto la formación de láminas en los complejos Ni[L2C], Ni[LPhC] y Pd[LPhC].

La Evaluación citotóxica nos muestran que los complejos de Pd[L3C] y Pd[LPhC] poseen actividad citotóxica significativa contra glía de sistema nervioso central, la leucemia, el cáncer de mama, el cáncer de próstata y muy poca actividad en las células sanas (fibroblastos gingivales). Sin embargo, el complejo Pd[L2C] no sólo muestra citotoxicidad nula o casi nula (en el caso de cáncer de próstata) en contra de estas enfermedades, sino que también muestra una alta toxicidad de las células sanas.

6. Apéndice.

A continuación se presentan todos los espectros bidimensionales de Resonancia Magnética Nuclear COSY y HSQC que nos dan la asignación inequívoca tanto de protones como de Carbonos de nuestros ligantes y complejos. También se incluyen las tablas de Rayos-X.

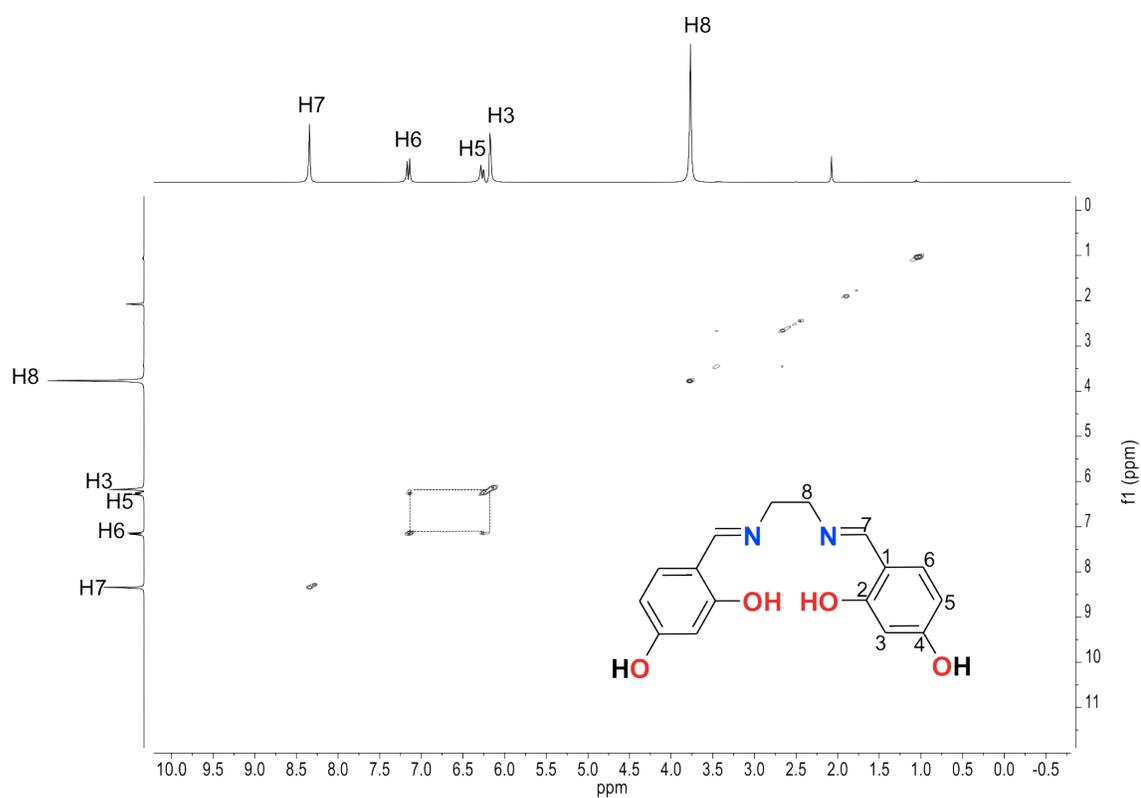


Figura 86. Espectro bidimensional COSY del ligante [L2C] en DMSO-*d*₆ a 300 MHz y 25 °C.

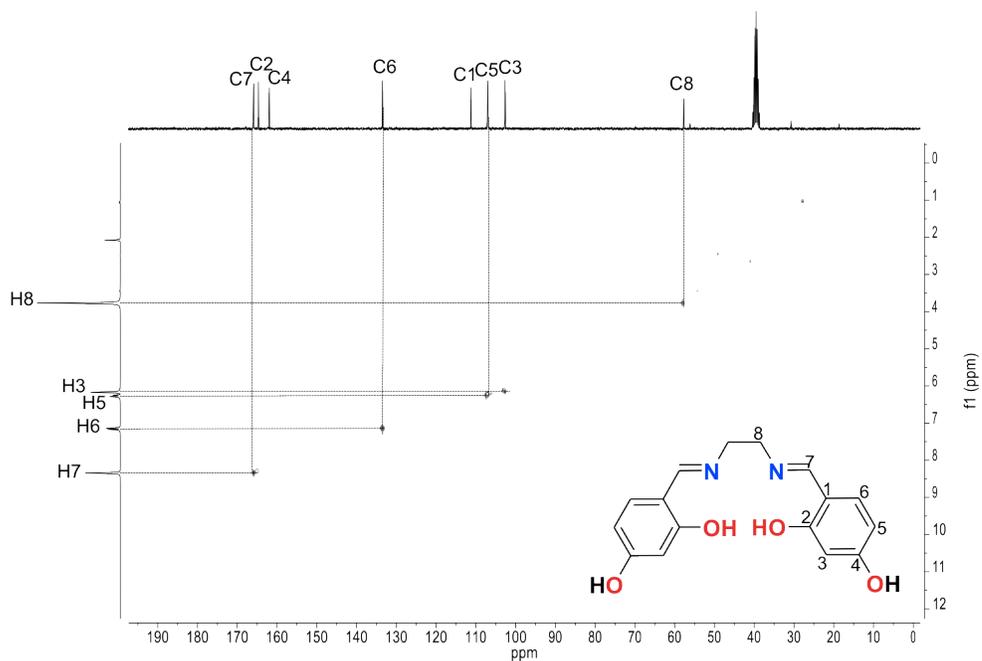


Figura 87. Espectro bidimensional HSQC del ligante [L2C] en DMSO- d_6 a 75 MHz y 25 °C.

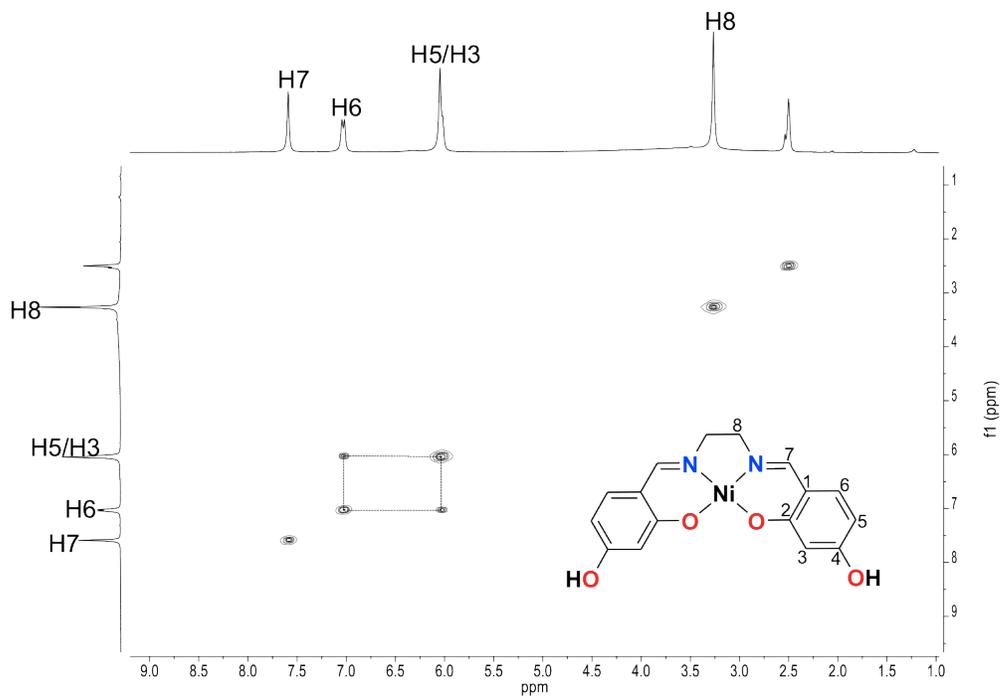


Figura 88. Espectro bidimensional COSY del complejo Ni[L2C] en DMSO- d_6 a 300 MHz y 25 °C.

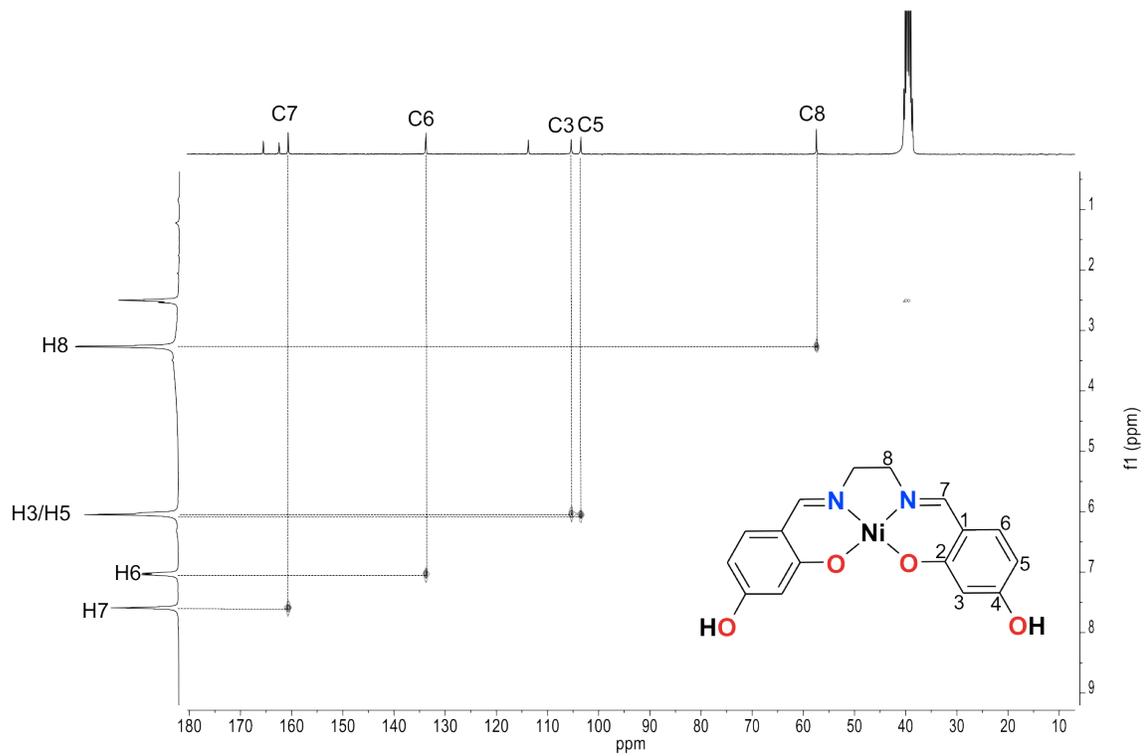


Figura 89. Espectro bidimensional HSQC del complejo Ni[L2C] en DMSO. d_6 a 75 MHz y 25 °C.

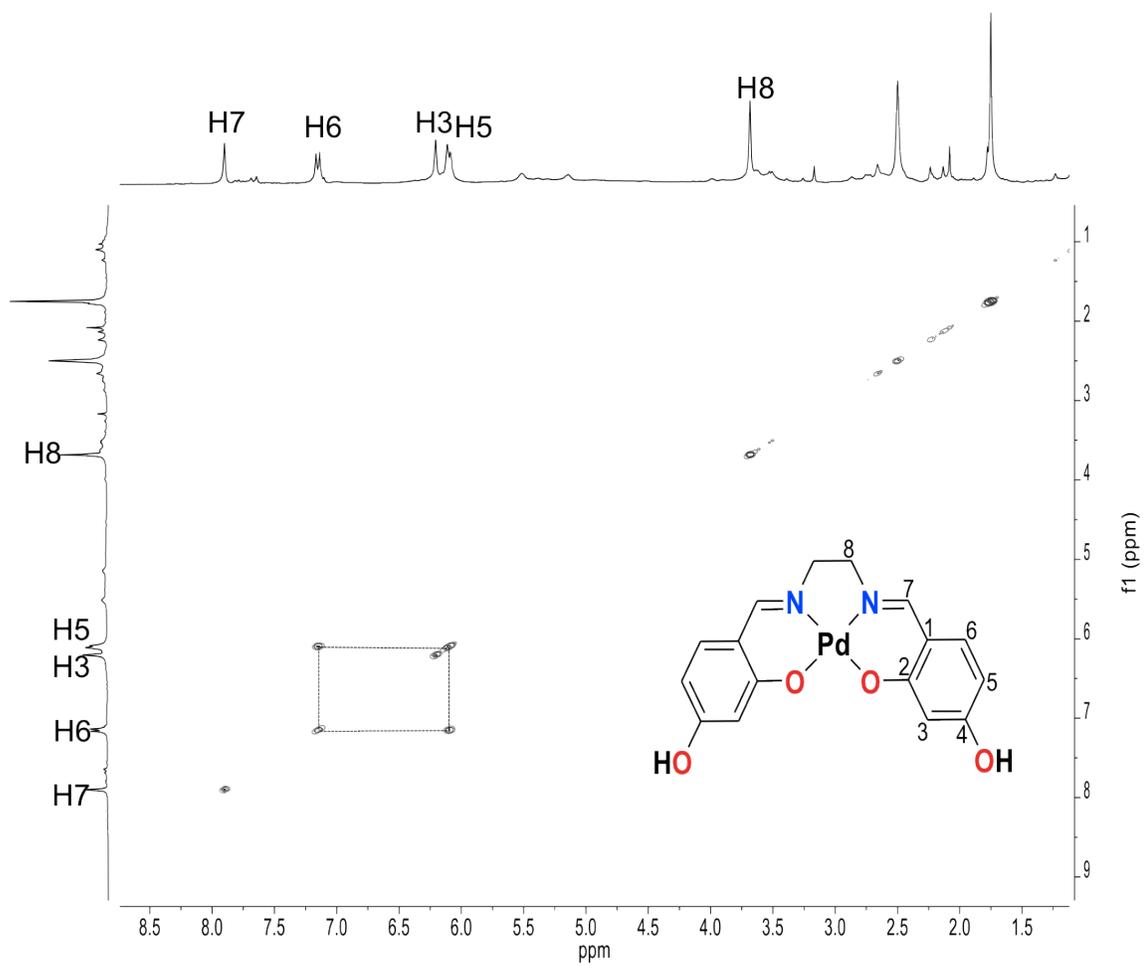


Figura 90. Espectro bidimensional COSY del complejo Pd[L2C] en DMSO- d_6 a 300 MHz y 25 °C.

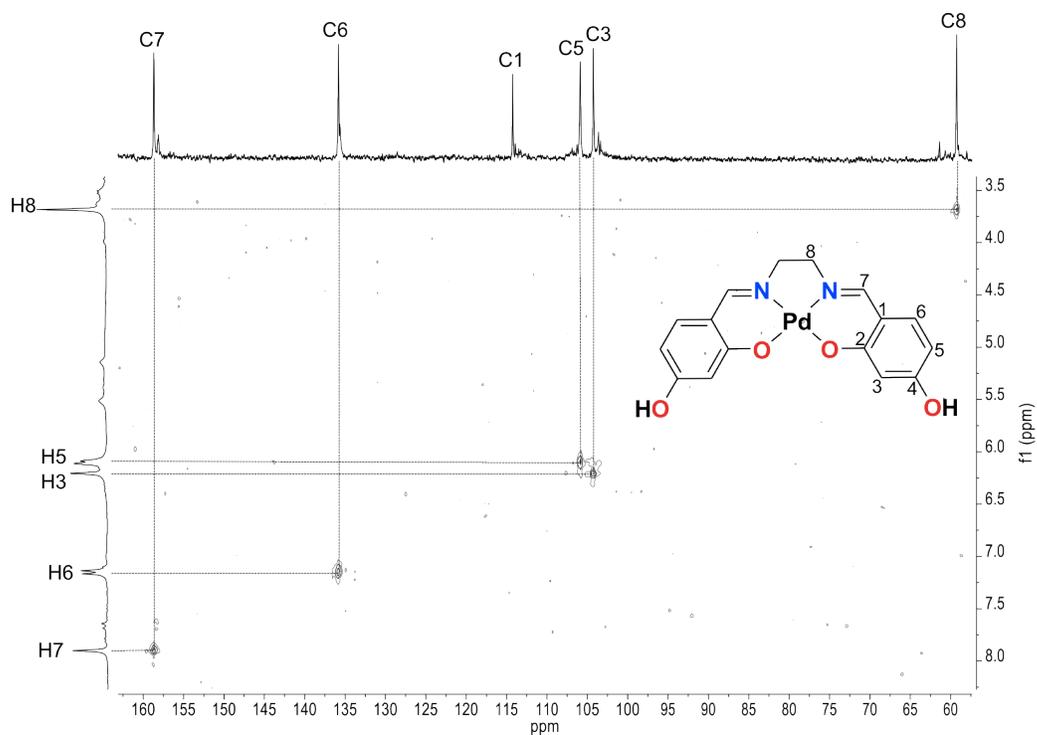


Figura 91. Espectro bidimensional HSQC del complejo Pd[L2C] en DMSO- d_6 a 75 MHz y 25 °C.

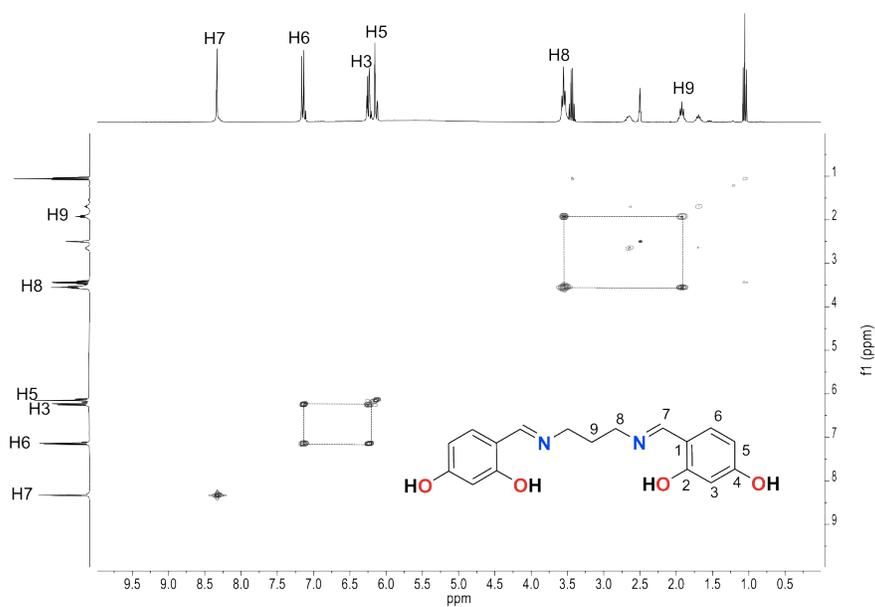


Figura 92. Espectro bidimensional COSY del ligante [L3C] en DMSO- d_6 a 300 MHz y 25 °C.

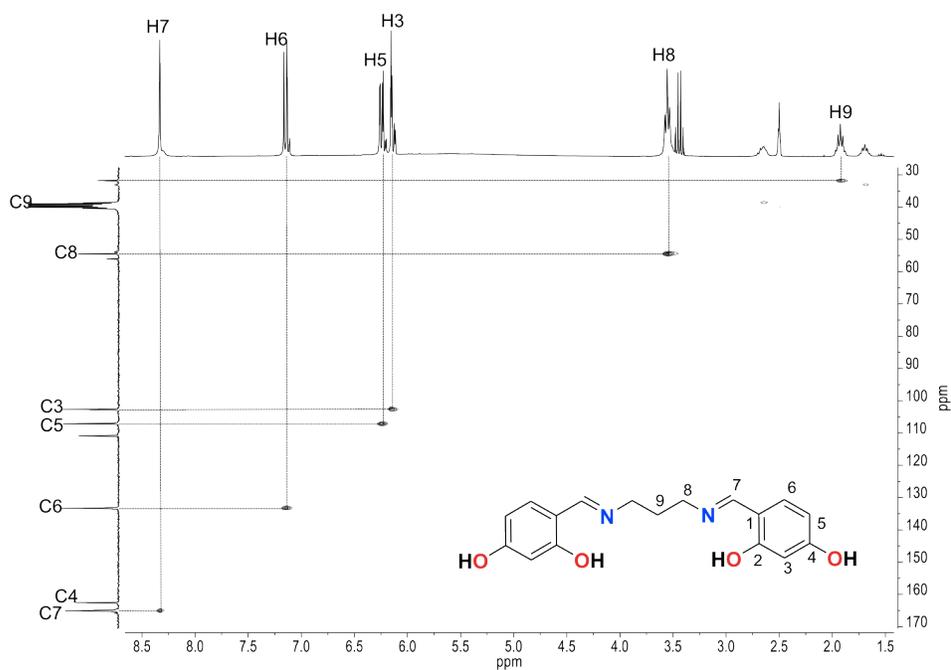


Figura 93. Espectro bidimensional HSQC del ligante [L3C] en DMSO-d₆ a 75 MHz y 25 °C.

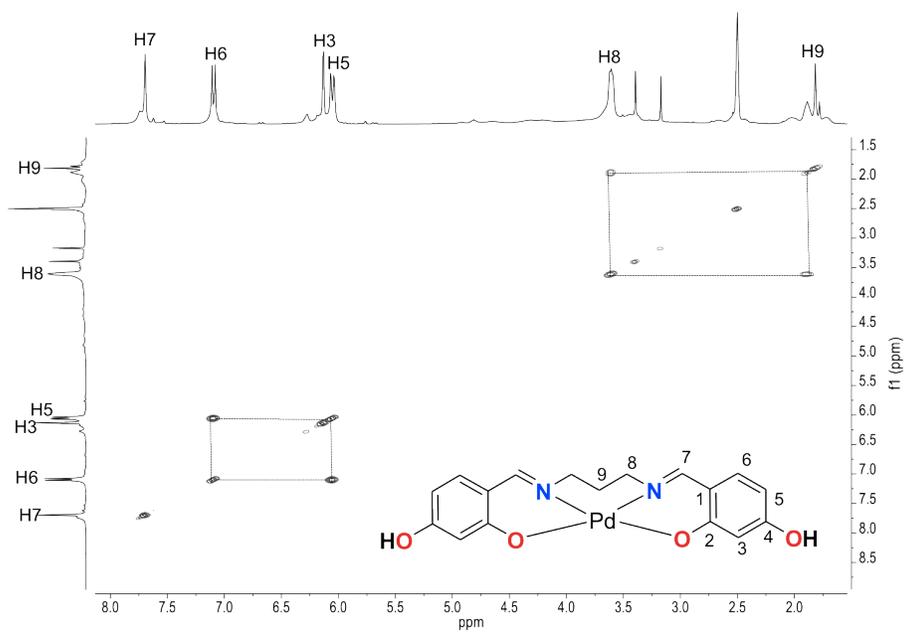


Figura 94. Espectro bidimensional COSY del complejo Pd[L3C] en DMSO-d₆ a

300 MHz y 25 °C.

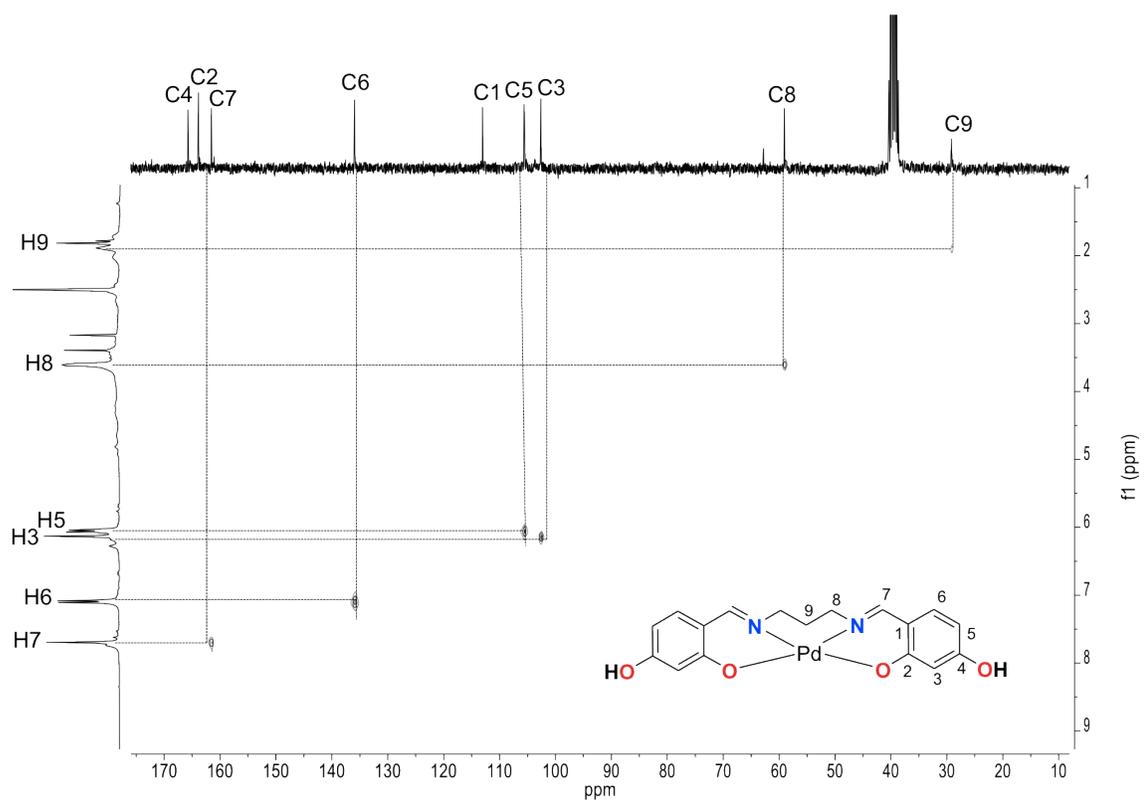


Figura 95. Espectro bidimensional HSQC del complejo Pd[L3C] en DMSO- d_6 a 75 MHz y 25 °C.

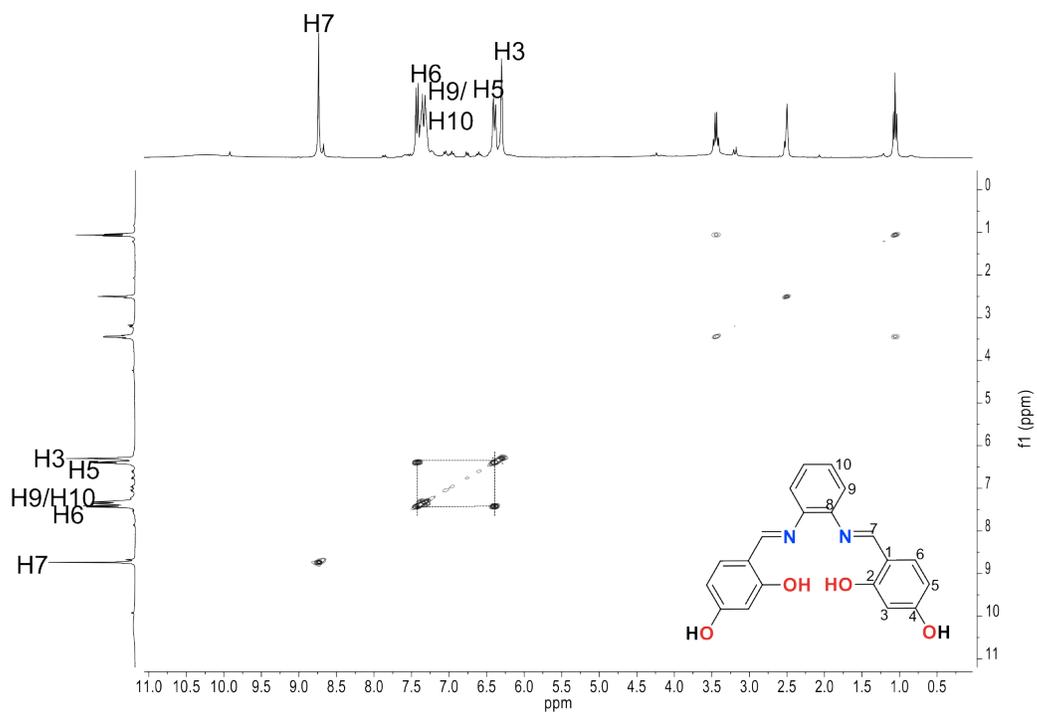


Figura 96. Espectro bidimensional COSY del ligante [LPhC] en DMSO.*d*₆ a 300 MHz y 25 °C.

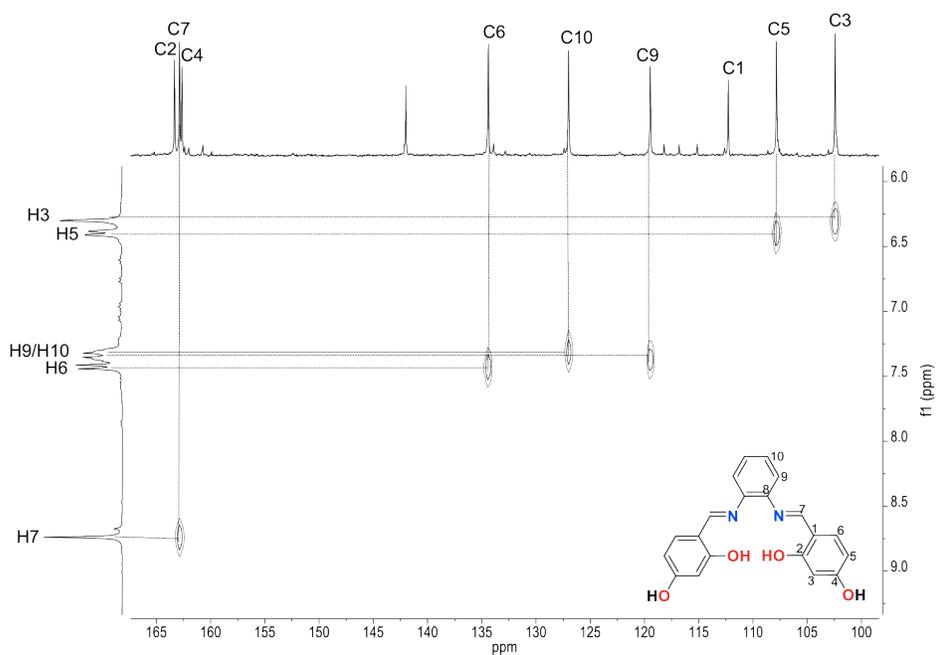


Figura 97. Espectro bidimensional HSQC del ligante [LPhC] en DMSO.*d*₆ a 75 MHz y 25 °C.

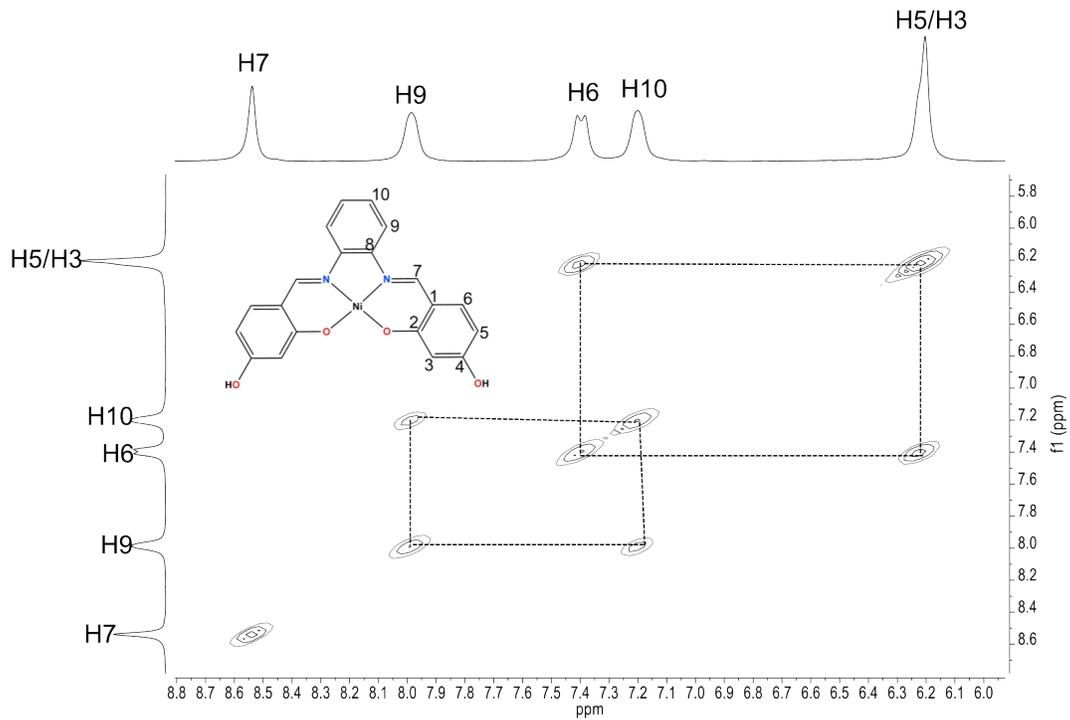


Figura 98. Espectro bidimensional COSY del complejo Ni[LPhC] en DMSO. d_6 a 300 MHz y 25 °C.

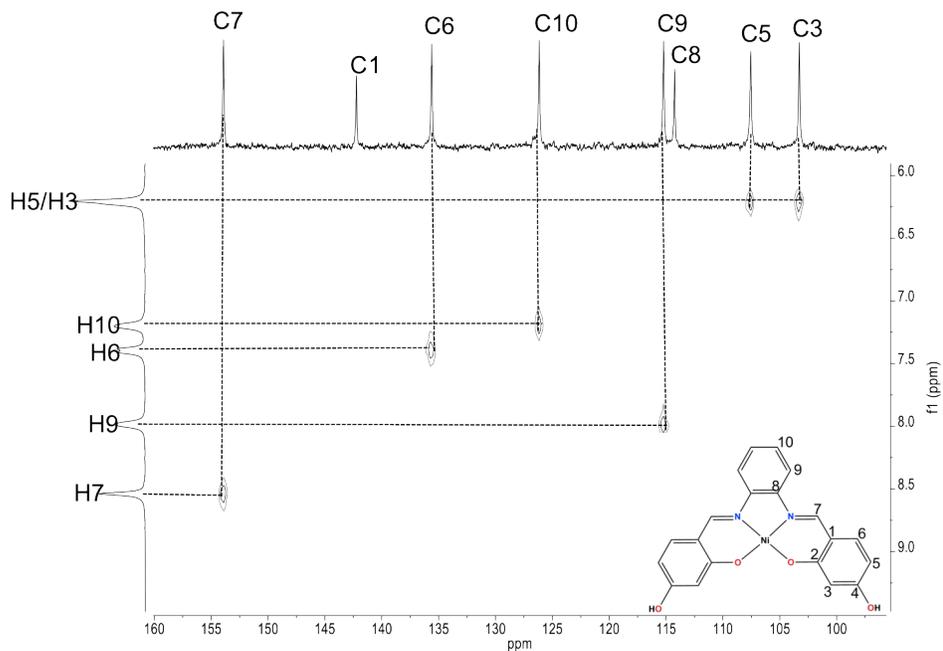


Figura 99. Espectro bidimensional HSQC del complejo Ni[LPhC] en DMSO. d_6 a 75 MHz y 25 °C.

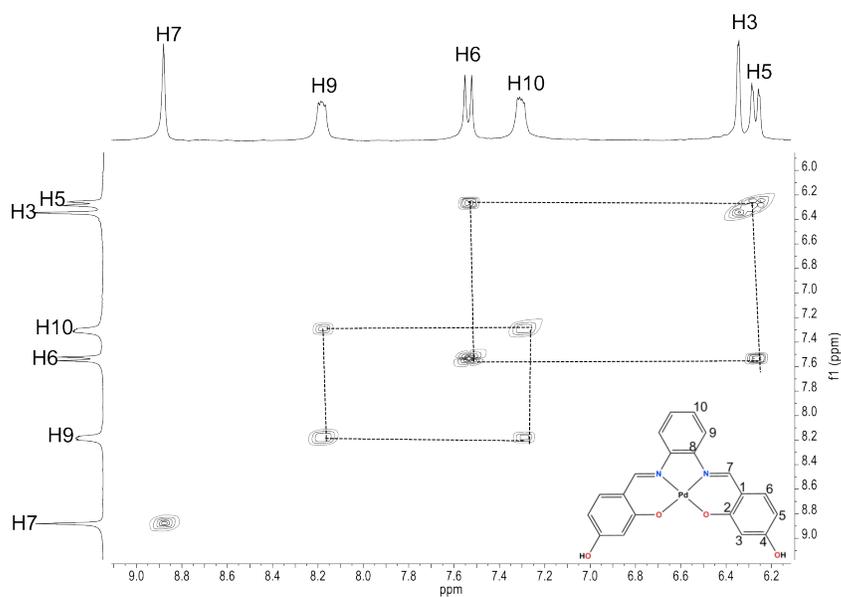


Figura 100. Espectro bidimensional COSY del complejo Pd[LPhC] en DMSO- d_6 a 300 MHz y 25 °C.

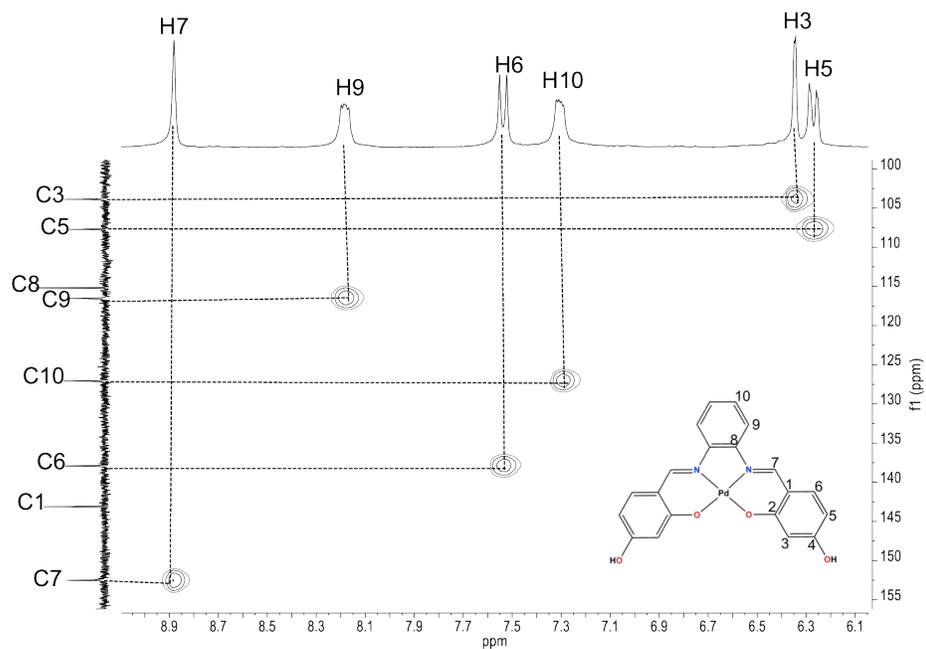


Figura 101. Espectro bidimensional HSQC del complejo Pd[LPhC] en DMSO- d_6

a 75 MHz y 25 °C.

Table 1. Crystal data and structure refinement for RLS03NiAc.		
Identification code	155MMD15 (Solved by: Rubén A. Toscano)	
Project Title	RLS03NiAc	
Empirical formula (Sum)	$C_{16} H_{18} N_2 Ni O_6$	
Formula weight (Sum)	393.03	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P 2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 8.2426(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.9673(5) \text{ \AA}$	$\beta = 96.6800(10)^\circ$
	$c = 18.9724(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1703.44(14) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.533 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.174 mm^{-1}	
F(000)	816	
Crystal size / colour / shape	0.297 x 0.037 x 0.036 mm / red / needle	
Theta range for data collection	2.149 to 27.103°	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 14, -24 \leq l \leq 24$	
Reflections collected	34376	
Independent reflections	3757 [R(int) = 0.0857]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	

Tabla 10. Propiedades estructurales del complejo Ni[L2C]

Table 6. Hydrogen bonds for RLS03NiAc [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O(2)-H(2A)...O(5)#1	0.852(10)	1.784(19)	2.619(5)	166(6)
O(4)-H(4)...O(6)#2	0.849(10)	1.86(3)	2.630(5)	151(6)
O(5)-H(5B)...O(3)#3	0.852(10)	2.01(2)	2.814(5)	158(6)
O(5)-H(5A)...O(4)#4	0.852(10)	2.09(3)	2.866(5)	152(6)
O(6)-H(6B)...O(2)#1	0.847(10)	2.041(13)	2.882(5)	172(6)
O(6)-H(6A)...O(1)#5	0.846(10)	2.03(2)	2.823(5)	155(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $-x,-y+1,-z+1$ #2 $x,y+1,z$
 #3 $x,y-1,z$ #4 $x-1,y-1,z$ #5 $-x+1,-y+1,-z+1$

Tabla 11. Puentes de Hidrogeno del complejo Ni[L2C]

Table 1. Crystal data and structure refinement for rls01niac.

Identification code	<u>shelx</u>	
Empirical formula	C43 H52 N4 Ni4 O19	
Formula weight	1163.72	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C c	
Unit cell dimensions	a = 11.6939(10) Å	a = 90°.
	b = 19.8704(11) Å	b = 92.577(8)°.
	c = 21.2096(17) Å	g = 90°.
Volume	4923.3(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.570 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.585 mm ⁻¹	
F(000)	2408	
Crystal size	0.110 x 0.090 x 0.050 mm ³	
Theta range for data collection	3.459 to 25.682°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	14689	
Independent reflections	8045 [R(int) = 0.0488]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8045 / 3 / 649	
Goodness-of-fit on F ²	1.076	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0516, wR2 = 0.1148	
R indices (all data)	R1 = 0.0851, wR2 = 0.1412	
Absolute structure parameter	-0.004(11)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.806 and -0.470 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for rls01niac. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

Tabla 12. Propiedades estructurales del complejo Ni[L3C]

D-H...A	d(D-H)	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
O(9)-H(2F)...O(2)WA#1	0.850	1.784(19)	2.735	135.84

Código de simetría: X, Y, Z

Tabla 13. Puentes de Hidrogeno del complejo Ni[L3C]

Experimental

Crystal data

[Ni(C₂₀H₁₄N₂O₄)]·2H₂O

$M_r = 441.07$

Monoclinic, $C2/c$

$a = 10.9049 (2) \text{ \AA}$

$b = 17.6602 (3) \text{ \AA}$

$c = 9.0375 (3) \text{ \AA}$

$\beta = 101.150 (1)^\circ$

$V = 1707.61 (7) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

Mo $K\alpha$ radiation

$\mu = 1.18 \text{ mm}^{-1}$

$T = 100.0 (1) \text{ K}$

$0.35 \times 0.12 \times 0.11 \text{ mm}$

Data collection

Bruker SMART APEXII CCD

area-detector diffractometer

Absorption correction: multi-scan
(*SADABS*; Bruker, 2005)

$T_{\min} = 0.683$, $T_{\max} = 0.881$

14574 measured reflections

3566 independent reflections

2388 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.046$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.048$

$wR(F^2) = 0.120$

$S = 1.12$

3566 reflections

136 parameters

H atoms treated by a mixture of
independent and constrained
refinement

$\Delta\rho_{\max} = 0.61 \text{ e \AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.73 \text{ e \AA}^{-3}$

Tabla14. Propiedades estructurales del complejo Ni[LPhC] ³⁰

Table 2
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> –H··· <i>A</i>
O1W–H1W1···O1	0.88	2.40	3.0733 (18)	133
O1W–H1W1···O1 ^v	0.88	1.97	2.8072 (19)	160
O1W–H2W1···O2 ^{vi}	0.83	2.17	2.9985 (19)	173
C9–H9A···O2 ^{vii}	0.93	2.60	3.394 (2)	144

Symmetry codes: (v) $-x, y, -z + \frac{3}{2}$; (vi) $x, y, z - 1$; (vii) $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{5}{2}$

Tabla 15. Puentes de Hidrogeno del complejo Ni[LPhC]³⁰

Table 1. Crystal data and structure refinement for Pd[LPhC].		
Identification code	480MMD15 (Solved by: Rubén A. Toscano)	
Project Title	Pd[LPhC]	
Empirical formula	C20 H18 N2 O6 Pd	
Formula weight	488.76	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 10.847(7) Å	α = 90°
	b = 18.031(11) Å	β = 101.671(13)°
	c = 9.126(6) Å	γ = 90°
Volume	1747.9(19) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.857 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.107 mm ⁻¹	
F(000)	984	
Crystal size / colour / shape	0.284 x 0.218 x 0.036 mm / yellow / flake	
Theta range for data collection	2.225 to 25.680°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 21, -11 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	11974	
Independent reflections	1662 [R(int) = 0.1907]	

Tabla 16. Propiedades estructurales del complejo Pd[LPhC]

Table 6. Hydrogen bonds for Pd[LPhC] [\AA and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
O(3)-H(3A)...O(1)#1	0.851(10)	2.23(13)	2.899(13)	136(16)
O(3)-H(3B)...O(1)#2	0.851(10)	2.30(16)	2.927(12)	131(18)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 $x-1/2, y+1/2, z$
#2 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

Tabla 17. Puentes de Hidrogeno del complejo Pd[LPhC]

7. Referencias.

- ¹ Waalkes, M. P.; Watkins, J. B.; Klaassen, C. D., *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 68 (1983) 392-398.
- ² Huheey, J. E.; *Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad* Edit. Oxford, 4ª ed. (1997) México D.F., 412-760.
- ³ Shalin, K.; Durga, N.; Dhar, P.N. S.; *J. Sci. Ind. Res.*, 68 (2009) 181-187.
- ⁴ Wade L.G., *Química Orgánica*, Edit. Pearson Education, 7ª ed, (2004) México D.F., 842-845.
- ⁵ Ejidike I.P.; Ajibade Peter A.; *J. Coord. Chem.*, 68 (2015) 2552-2564.
- ⁶ Cristóvão, B. , Miroslaw, B.; *J. Coord. Chem.*, 68 (2015) 1602-1615.
- ⁷ Yadav, M.; Mishra, N.; Sharma, N.; Chandra S.; Kumar D.; *Spectrochim. Acta, Part A*, 125 (2014) 61-66.
- ⁸ Ashish , K. A.; Snigdha, P.; Sanjio, S. Z.; *Polyhedron*, 96 (2015) 25-32 .
- ⁹ Fanga, W.; Xua, M.; Zhua C.; Weia ,Y.; Wanga, F.;, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 42 (2012) 115-120.
- ¹⁰ Keypoura, H.; Rezaeivalab, M.; Mirzaei-Monsefa, M; Sayinc , K.; Dilekd, N.; Unvere H.; *Inorg. Chim. Acta*, 432 (2015) 243-249.
- ¹¹ Ghosh, S.; Mandal, L.; Mohanta, S.; *Polyhedron*, 97 (2015) 1-12.
- ¹² Yamada, Y.; Imaria, T.; Kooria, D.; *J. Coord. Chem.*, (2015) 1433-1440.

- ¹³ Heo, Y.; Kang, Y.; Palani, T.; Lee, J.; Lee, S.; *Inorg. Chem. Commun.*, **23** (2012) 1-5.
- ¹⁴ Akine, S.; Varadi, Z.; Nabeshima, T.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **35** (2013) 5987-5998 .
- ¹⁵ Damerchelia, M.; Dayyania, D.; Behzad, M.; Mehravib, M.; Ardestani S.; *J. Coord. Chem.*, **68** (2015) 1500-1513.
- ¹⁶ Ensafi, A.; Meghdadi, S.; Fooladgar, E.; *IEEE Sens. J.*, **8** (2008) 1794-1800.
- ¹⁷ Zhang, H.; Huang, W.; Pu, L.; *J. Org. Chem.*, **66** (2001) 481-48.
- ¹⁸ Rajarao, R.; Kimb, T.H.; Bhata B. R.; *J. Coord. Chem.*, **65** (2012) 2671-2682.
- ¹⁹ Deligönül, N.; Tümer, M.; Serin, S.; *Transition Met. Chem.*, **31**, (2006) 920-929.
- ²⁰ Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D.; *Organometallics*, **16** (1997) 1514-1516.
- ²¹ Liu Weijun, Malinoski Jon M., Brookhart Maurice , *Organometallics*, **21-14** (2002), 2836-2838.
- ²² Yin, J.; Buchwald, S. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 6043-6048.
- ²³ Muñoz-Flores, B. M.; Santillán, R.; Farfán, N.; Álvarez-Venicio, V.; Jiménez-Pérez, V. M.; Rodríguez, M.; Morales-Saavedra, O. G.; Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Nakatani, K.; *J. Organomet. Chem.*, **769** (2014) 64-71.
- ²⁴ Pioquinto-Mendoza, J. R.; Martínez-Otero, D.; Andrade-López, N.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Salazar-Pereda, V.; Sánchez-Cabrera, G.; Zuno-Cruz, F. J.; *Polyhedron* (2013), **50**, 289-296.

- ²⁵ Volova, A.; Zamilatskov, I.A.; Chernyshev, V. V.; Savinkinac, E. V.; Chuvaev, V. F.; Kurochkina, N. M.; Tsivadze, Y.; *J. Coord. Chem.*, 67 (2014) 3121-3134.
- ²⁶ Roy, M.; Chakravarthi, B.; Jayabaskaran, C.; Karande, A.A.; Chakravarty, A.R.; *Dalton Trans.*, 40, (2011) 4855-4864.
- ²⁷ Arismendi G., *Revista de Química PUCP*, 24 (2010) 1-15.
- ²⁸ Batsanov, S.; *Inorg. Mater.*, 37 (2001) 1031-1046.
- ²⁹ Etter, M. C.; *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 4601-4610.
- ³⁰ Fun, H.-K.; Kia, R.; Mirkhani, V.; Zargoshi, H.; *Acta Cryst.*, 64 (2008) 1181-1182.
- ³¹ Davis, K. J.; Richardson, C.; Beck, J. L.; Knowles, B.; M., Guédin, A.; Mergny J.; Willis, A.C. ; Ralph, S. F.; *Dalton Trans.*, 44 (2015) 3136-3150.
- ³² Song, Y.; Massera, C.; Roubeau O.; Gamez, P.; Lanfredi, A.; Reedijk J.; *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 6842-6847
- ³³ Miles, B. A.; Patterson A. E.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Waller, J. C.; Pier ,M. ; Westcott, S. A.; *Polyhedron*, 21 (2015) 1–13.
- ³⁴ Scales, S. J.; Zhang, H.; Chapman, P. A.; McRory, C. P.; Derrah, E. J.; Vogels, C. M.; Saleh M. T.; Decken A.; Westcott, S. A.; *Polyhedron* 23 (2004) 2169–2176.
- ³⁵ Mercury, Crystal Structure Visualisation Version Mercury 2.3, (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury/>).