



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis y caracterización de bases de Schiff derivadas de anilinas fluoradas y de sus complejos con metales del grupo 10

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q.S. HUGO SLAVKO SALAZAR RIVERA

TUTOR:

Dr. David Morales Morales

Instituto de Química, UNAM

Ciudad de México, Noviembre 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO

Presidente

Dr. Francisco Yuste López
Instituto de Química, UNAM

Vocal

Dra. Larissa Alexandrova
Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM

Vocal

Dr. Noé Zúñiga Villarreal
Instituto de Química, UNAM

Vocal

Dr. José Federico del Río Portilla
Instituto de Química, UNAM

Secretario

Dr. Fernando León Cedeño
Facultad de Química, UNAM

Tutor

Dr. David Morales Morales
Instituto de Química, UNAM

Sustentante

I.Q.S. Hugo Slavko Salazar Rivera
Instituto de Química, UNAM

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México – Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) por el financiamiento a través del proyecto IN201711-3 e IN213214-3.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través del proyecto CB2010/154732 y por la beca otorgada (Núm. de becario 335994).

Al Dr. David Morales Morales por haberme permitido formar parte de su equipo de investigación, consejos y apoyo.

A los miembros del jurado por haber contribuido a enriquecer el presente trabajo con sus observaciones y recomendaciones.

Al equipo técnico del Instituto de Química, UNAM: Q. Eréndira García Ríos, a la M. en C. Lucero Mayra Ríos Ruiz, a la M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso, al I.Q. Luis Velasco Ibarra y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores por los análisis de espectrometría de masas ESI-MS, DART-MS y FAB-MS; a la Q. María de la Paz Orta Pérez y a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda (CCIQS) por los análisis elementales; al Dr. Rubén Alfredo Toscano y al M. en C. Simón Hernández Ortega por los análisis de difracción de rayos-X de monocristal.

Al personal de la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, la Dra. Adela Rodríguez, la Q.F.B. Josefina Tenopala, el Lic. Jesús Gumaro Viacobo, la L.A. Mary Cruz Salazar, Ana María Núñez y Valeria Barrientos; al personal de la Sección Escolar de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, Patricia Vargas, Adriana Martínez y Dora Reyes por su apoyo y asesoría en los trámites durante la maestría.

A mis compañeros del Laboratorio de Inorgánica 3: Roberto Pioquinto, Eric Morales, Lucero González, Jaime Rosas, Ángel Ramos, Jair Ortega, Felipe López, Antonio Castillo, Edgar Marín, Jorge Guerra, Roberto Favela, Alejandra Sánchez, Alessandra Quiroz y Rafael López por su gran apoyo, consejos, paciencia y amistad.

Este trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica Núm. 3 del Instituto de Química - UNAM, bajo la asesoría del Dr. David Morales Morales.

Parte de los resultados obtenidos fueron presentados en:

Simposio del 75 Aniversario del Instituto de Química.

Cartel "*Synthesis and characterization of Schiff base ligands derived from fluorinated anilines and their complexes with metals from group 10*". Ciudad de México, 2016.

A mi familia

*“Life only exists at this very moment
and in this moment it is infinite and eternal,
for the present moment is infinitely small;
before we can measure it, it has gone
and yet it exists forever”*

- Alan Watts

CONTENIDO

| | |
|--|----|
| CONTENIDO | 1 |
| RESUMEN | 3 |
| ÍNDICE DE ESQUEMAS | 4 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 5 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 6 |
| SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS..... | 9 |
| ÍNDICE DE COMPUESTOS..... | 10 |
| Ligantes..... | 10 |
| Complejos de níquel..... | 11 |
| Complejos de paladio | 12 |
| OBJETIVOS | 13 |
| OBJETIVO GENERAL..... | 13 |
| OBJETIVOS PARTICULARES | 13 |
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| HIPÓTESIS..... | 16 |
| CAPÍTULO I..... | 17 |
| ANTECEDENTES | 17 |
| 1.1. Bases de Schiff..... | 17 |
| 1.2. Complejos derivados de bases de Schiff..... | 21 |
| 1.2.1. Complejos de níquel..... | 22 |
| 1.2.2. Complejos de paladio | 26 |
| CAPÍTULO II..... | 31 |
| 2.1. Síntesis de los ligantes | 31 |

| | |
|--|-----|
| 2.2. Síntesis de los complejos de níquel..... | 32 |
| 2.3. Síntesis de los complejos de paladio..... | 34 |
| CAPÍTULO III..... | 36 |
| CARACTERIZACIÓN..... | 36 |
| 3.1. LIGANTES..... | 36 |
| 3.2. COMPLEJOS DE NÍQUEL | 58 |
| 3.3. COMPLEJOS DE PALADIO..... | 68 |
| CONCLUSIONES..... | 84 |
| SECCIÓN EXPERIMENTAL..... | 85 |
| Reactivos y disolventes..... | 85 |
| Instrumentos | 85 |
| Síntesis de los ligantes | 85 |
| Síntesis de los complejos..... | 86 |
| ANEXO I | 87 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 124 |

RESUMEN

El presente trabajo comprende la síntesis y caracterización de complejos de níquel y paladio con ligantes tipo base de Schiff, a partir del 2,4-dihidroxibenzaldehído con 4-fluoranilina, 3,4-difluoranilina, 3,5-bistrifluorometilanilina y 2,4,5-trifluoranilina.

La caracterización de los compuestos se realizó mediante las técnicas convencionales de resonancia magnética nuclear (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, para los ligantes; ^1H y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los complejos), espectrometría de masas (DART para los ligantes y FAB+ para los complejos), espectroscopía infrarroja y cuando fue posible por difracción de rayos-X.

ÍNDICE DE ESQUEMAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Esquema 1. Reacción general de la síntesis de una base de Schiff.</i> | <i>17</i> |
| <i>Esquema 2. Reacción general de la síntesis de los ligantes tipo base de Schiff.....</i> | <i>31</i> |
| <i>Esquema 3. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de los ligantes.....</i> | <i>31</i> |
| <i>Esquema 4. Reacción general de la síntesis de los complejos de níquel.</i> | <i>33</i> |
| <i>Esquema 5. Reacción general de la síntesis de los complejos de paladio.....</i> | <i>34</i> |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| <i>Tabla 1. Rendimiento, punto de fusión y apariencia de los ligantes.</i> | 32 |
| <i>Tabla 2. Rendimiento, punto de descomposición y apariencia de los complejos de níquel.</i> | 33 |
| <i>Tabla 3. Rendimiento, punto de descomposición y apariencia de los complejos de paladio.</i> | 35 |
| <i>Tabla 4. Valores de desplazamientos químicos para los experimentos RMN de ^1H de los ligantes (acetona-d_6, 300 MHz, t.a).</i> | 39 |
| <i>Tabla 5. Valores de los desplazamientos químicos para los experimentos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes, obtenidos en acetona-d_6, a 75 MHz y t.a.</i> | 42 |
| <i>Tabla 6. Valores de los desplazamientos químicos para los experimentos de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes, obtenidos en acetona-d_6, a 283 MHz y t.a.</i> | 45 |
| <i>Tabla 7. Valores de composición porcentual experimental y teórica de los ligantes.</i> | 48 |
| <i>Tabla 8. Datos cristalográficos de los ligantes III y IV.</i> | 49 |
| <i>Tabla 9. Valores geométricos de los enlaces de hidrógeno para los ligantes III y IV.</i> | 57 |
| <i>Tabla 10. Valores de desplazamientos químicos para los experimentos de RMN de ^1H de los complejos de níquel (obtenidos en acetona-d_6, a 300 MHz y t.a).</i> | 61 |
| <i>Tabla 11. Valores de desplazamientos químicos obtenidos en RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los complejos de níquel (acetona-d_6, a 283 MHz y t.a).</i> | 64 |
| <i>Tabla 12. Valores de composición elemental experimental y teórica de los complejos de níquel.</i> | 67 |
| <i>Tabla 13. Valores de los desplazamientos químicos para los experimentos de RMN de ^1H de los complejos de paladio (acetona-d_6, a 300 MHz y t.a).</i> | 72 |
| <i>Tabla 14. Valores de desplazamientos químicos de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los complejos de paladio (acetona-d_6, 283 MHz, t.a).</i> | 74 |
| <i>Tabla 15. Composición elemental experimental y teórica de los complejos de paladio.</i> | 77 |
| <i>Tabla 16. Datos cristalográficos de los complejos V y IX.</i> | 78 |
| <i>Tabla 17. Valores de distancias y ángulos seleccionados para los complejos V y IX.</i> | 80 |
| <i>Tabla 18. Valores geométricos de los enlaces de hidrógeno para los complejos V y IX.</i> | 83 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Bases de Schiff con actividad biológica..... | 19 |
| Figura 2. Base de Schiff con actividad antimalárica. | 19 |
| Figura 3. Bases de Schiff sintéticas con actividad biológica diversa I. | 20 |
| Figura 4. Bases de Schiff sintéticas con actividad biológica diversa II. | 20 |
| Figura 5. Base de Schiff derivada de isoniazida con actividad antituberculosa. | 21 |
| Figura 6. Bases de Schiff con actividad antifúngica, derivadas de piperonil..... | 21 |
| Figura 7. Complejo de níquel con actividad catalítica y biológica. | 23 |
| Figura 8. Complejo de níquel con ligante asimétrico derivado de furfurilamina. | 23 |
| Figura 9. Complejo de níquel con aplicación potencial en la degradación de colorantes industriales. | 24 |
| Figura 10. Complejo de níquel con actividad antibacteriana..... | 24 |
| Figura 11. Complejos de níquel derivados de anilinas sustituidas en posición orto..... | 25 |
| Figura 12. Complejos halogenados de níquel con actividad catalítica. | 26 |
| Figura 13. Compuestos de coordinación de paladio quirales (I). | 27 |
| Figura 14. Compuestos de coordinación de paladio quirales (II). | 27 |
| Figura 15. Complejos de níquel y paladio con actividad antibacteriana y antifúngica..... | 28 |
| Figura 16. Complejos de paladio con actividad antibacteriana derivados de aminoácidos. | 29 |
| Figura 17. Complejos de paladio derivados de alilamina y vinilnilina..... | 30 |
| Figura 18. Espectro de RMN de ^1H del compuesto I (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.). | 38 |
| Figura 19. Comparación de espectros de RMN de ^1H de los ligantes (acetona- d_6 , 300 MHz y t.a.)..... | 40 |
| Figura 20. Detalle del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto I (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.). | 41 |
| Figura 21. Comparación de espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes I, II, III y IV (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.). | 44 |
| Figura 22. Espectro de masas del compuesto II (DART). | 46 |
| Figura 23. Estructura de los fragmentos del compuesto II. | 47 |
| Figura 24. Espectro de infrarrojo del compuesto II (KBr). | 47 |
| Figura 25. Estructura molecular del ligante III. Los elipsoides se presentan con un 30% de probabilidad. | 51 |
| Figura 26. Representación del tetrámero obtenido por las interacciones $\text{O2-H2}\cdots\text{O1}$ y $\pi-\pi$. Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad. | 52 |
| Figura 27. Arreglo lineal generado por la interacción $\text{C7-H7}\cdots\text{O2}$ | 52 |
| Figura 28. Interacciones presentes en los átomos de flúor en el ligante III. | 53 |
| Figura 29. Tautómeros posibles del compuesto IV. | 54 |
| Figura 30. Estructura molecular del compuesto IV. Los elipsoides se presentan al 40% de probabilidad. | 54 |
| Figura 31. Arreglo laminar generado por las interacciones $\pi-\pi$. Los átomos de hidrógeno se omiten para mejor claridad. | 55 |

| | |
|---|-----|
| Figura 32. Representación de la interacción O1-H1...O2 y el arreglo lineal que genera. | 56 |
| Figura 33. Representación de las interacciones C6-H6...F3 y C10-H10...F2. | 56 |
| Figura 34. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto V (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.)..... | 59 |
| Figura 35. Comparación de espectros de RMN de ^1H de complejos de níquel (acetona- d_6 , 300 MHz y t.a.)..... | 60 |
| Figura 36. Comparación de espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de complejos de níquel (acetona- d_6 , 283 MHz y t.a.)... | 63 |
| Figura 37. Espectro de masas (FAB+) para el compuesto V. | 65 |
| Figura 38. Estructura de tres fragmentos del compuesto V..... | 66 |
| Figura 39. Espectro de IR del compuesto V. | 67 |
| Figura 40. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto IX (acetona- d_6 , 300 MHz, t.a. | 70 |
| Figura 41. Comparación de espectros de RMN de ^1H de complejos de paladio (acetona- d_6 , 300 MHz y t.a.)..... | 71 |
| Figura 42. Comparación de espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los complejos de paladio (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.). | |
| | 73 |
| Figura 43. Espectro de masas (FAB+) del compuesto IX. | 75 |
| Figura 44. Estructura de dos fragmentos del compuesto IX. | 75 |
| Figura 45. Espectro de IR del compuesto IX. | 76 |
| Figura 46. Estructura molecular del complejo V. Los elipsoides se muestran a 70% de probabilidad. | 79 |
| Figura 47. Estructura molecular del complejo IX. Los elipsoides se muestran a 70% de probabilidad. | 79 |
| Figura 48. Arreglo lineal formado por las interacciones O-H...O=S, C-H...O=S y C-H...F encontrado en los complejos V y IX. Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones se omiten por claridad..... | 81 |
| Figura 49. Arreglo generado por la interacción C-H... π | 82 |
| Figura 50. Espectro de RMN de ^1H del compuesto II (acetona- d_6 a 300 MHz, t.a.). | 88 |
| Figura 51. Espectro de RMN ^1H del compuesto III (acetona- d_6 a 300 MHz, t.a.). | 89 |
| Figura 52. Espectro de RMN ^1H del compuesto IV (acetona- d_6 a 300 MHz, t.a.). | 90 |
| Figura 53. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto II (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.). | 91 |
| Figura 54. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto III (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.). | 92 |
| Figura 55. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto IV (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.). | 93 |
| Figura 56. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto I (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.). | 94 |
| Figura 57. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto II (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.). | 95 |
| Figura 58. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto III (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.) | 96 |
| Figura 59. Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto IV (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.)..... | 97 |
| Figura 60. Espectro de RMN de ^1H del compuesto VI (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.) | 98 |
| Figura 61. Espectro de RMN ^1H para el compuesto VII (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.)..... | 99 |
| Figura 62. Espectro de RMN de ^1H del compuesto VIII (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.) | 100 |
| Figura 63. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto V (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.) | 101 |
| Figura 64. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto VI (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.) | 102 |
| Figura 65. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto VII (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.) | 103 |

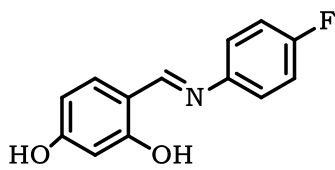
| | |
|---|-----|
| Figura 66. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto VIII (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.) | 104 |
| Figura 67. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto X (acetona- d_6 , 300 MHz, t.a.) | 105 |
| Figura 68. Espectro de RMN de ^1H del compuesto XI (acetona- d_6 , 300 MHz, t.a.) | 106 |
| Figura 69. Espectro de RMN de ^1H del compuesto XII (acetona- d_6 , 300 MHz, t.a.) | 107 |
| Figura 70. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto X (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.) | 108 |
| Figura 71. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto XI (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.) | 109 |
| Figura 72. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto XII (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.) | 110 |
| Figura 73. Espectro de masas (DART) del compuesto III | 111 |
| Figura 74. Espectro de masas (DART) del compuesto IV | 111 |
| Figura 75. Espectro de masas (FAB+) del compuesto VI | 112 |
| Figura 76. Espectro de masas (FAB+) del compuesto VII | 112 |
| Figura 77. Espectro de masas (FAB+) del compuesto VIII | 113 |
| Figura 78. Espectro de masas (FAB+) del compuesto X | 113 |
| Figura 79. Espectro de masas (FAB+) del compuesto XI | 114 |
| Figura 80. Espectro de masas (FAB+) del compuesto XII. | 114 |
| Figura 81. Espectro de IR del compuesto I (KBr) | 115 |
| Figura 82. Espectro de IR del compuesto III (KBr) | 115 |
| Figura 83. Espectro de IR del compuesto IV (KBr) | 116 |
| Figura 84. Espectro de IR del compuesto VI (KBr) | 116 |
| Figura 85. Espectro de IR del compuesto VII (KBr) | 117 |
| Figura 86. Espectro de IR del compuesto VIII (KBr) | 117 |
| Figura 87. Espectro de IR del compuesto X (KBr) | 118 |
| Figura 88. Espectro de IR del compuesto XI (KBr) | 118 |
| Figura 89. Espectro de IR del compuesto XII (KBr) | 119 |
| Figura 90. Espectro de HSQC del compuesto I (acetona- d_6 , t.a.) | 119 |
| Figura 91. Espectro de HSQC del compuesto II (acetona- d_6 , t.a.) | 120 |
| Figura 92. Espectro de HSQC del compuesto III (acetona- d_6 , t.a.) | 120 |
| Figura 93. Espectro de HSQC del compuesto IV (acetona- d_6 , t.a.) | 121 |
| Figura 94. Espectro COSY del compuesto I (acetona- d_6 , t.a.) | 121 |
| Figura 95. Espectro COSY del compuesto II (acetona- d_6 , t.a.) | 122 |
| Figura 96. Espectro COSY del compuesto III (acetona- d_6 , t.a.) | 122 |
| Figura 97. Espectro COSY del compuesto IV (acetona- d_6 , t.a.) | 123 |

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

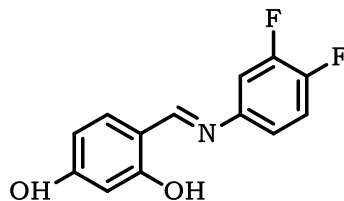
| | |
|--------------------------------------|--|
| Acetona-d ₆ | Acetona deuterada |
| c | Cuadruplete (señal) |
| COSY | Correlación homonuclear en RMN |
| d | Doblete (señal) |
| DART | Direct Analysis in Real Time (Análisis directo en tiempo real) |
| dd | Doble de doble (señal) |
| ddd | Doble de doble de doble (señal) |
| dddd | Doble de doble de doble de doble (señal) |
| FAB+ | Fast Atomic Bombarding (Bombardeo atómico rápido, iones positivos) |
| HSQC | Correlación homonuclear cuántica simple en RMN |
| MHz | Mega Hertz |
| RMN ¹³ C{ ¹ H} | Resonancia magnética nuclear de carbono 13, desacoplada de protón |
| RMN ¹⁹ F{ ¹ H} | Resonancia magnética nuclear de flúor 19, desacoplada de protón |
| RMN ¹ H | Resonancia magnética nuclear de hidrógeno |
| s | Singulete (señal) |
| t | Triplete (señal) |
| t.a. | Temperatura ambiente |
| ter-Bu | <i>Ter</i> -butilo |

ÍNDICE DE COMPUESTOS

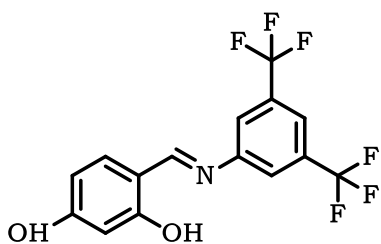
Ligantes



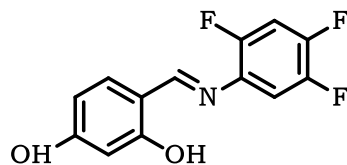
I



II

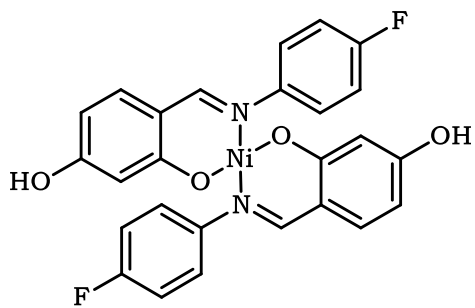


III

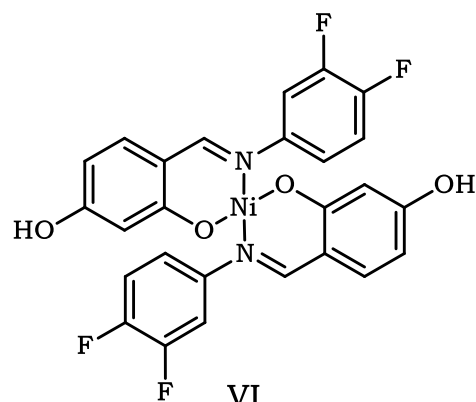


IV

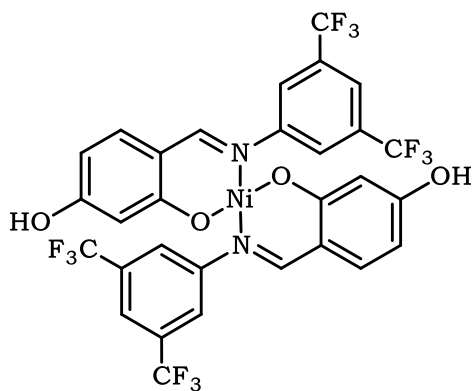
Complejos de níquel



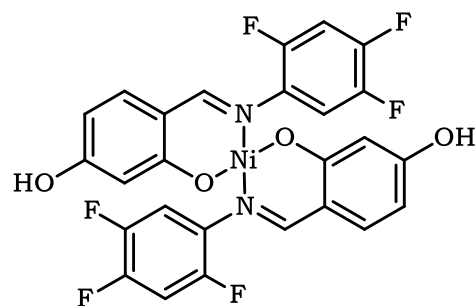
V



VI

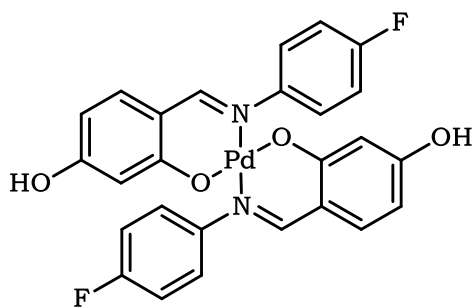


VII

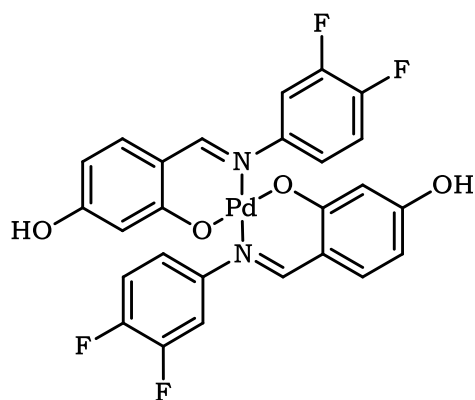


VIII

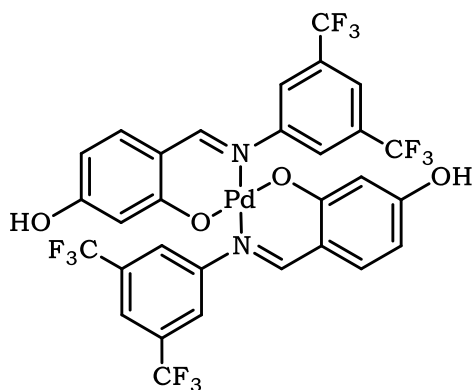
Complejos de paladio



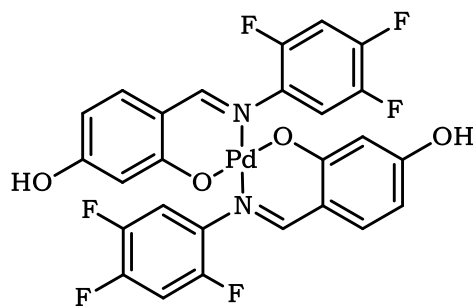
IX



X



XI



XII

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar los complejos de Ni(II) y Pd(II) derivados del 2,4-dihidroxibenzaldehído con anilinas fluoradas.

OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar y caracterizar cuatro ligantes tipo base de Schiff a partir del 2,4-dihidroxibenzaldehído y anilinas fluoradas.

Sintetizar y caracterizar los complejos de níquel y paladio a partir de los correspondientes ligantes tipo base de Schiff.

INTRODUCCIÓN

A principios del siglo XX, Alfred Werner postuló una novedosa hipótesis sobre el ordenamiento de los átomos en compuestos que contienen nitrógeno, con lo que dio lugar a un área de estudio de gran trascendencia en la actualidad: la química de coordinación. Esta se ha desarrollado junto con otras áreas interdisciplinarias como la química organometálica, bioinorgánica, de materiales, entre otras. Con el desarrollo de estas áreas de la química, se ha sintetizado una amplia gama de compuestos con usos muy diversos, primordialmente aquellos compuestos orgánicos unidos a un centro metálico con propiedades medicinales y catalíticas.^{1,2}

En el rubro medicinal, uno de los primeros casos más exitosos es el *cis*-platino, el cual es un agente anticancerígeno ampliamente estudiado por su capacidad para inhibir el crecimiento celular. Otros ejemplos son los complejos de gadolinio que se emplean como agentes de contraste en los estudios de tomografía por resonancia magnética; los complejos de tecnecio, llamados radiofármacos, que también son de utilidad en la imagenología de cerebro, huesos, riñones y corazón; los complejos de oro en el tratamiento de la artritis reumatoide, entre muchos casos más.³

En el área industrial, se han desarrollado compuestos organometálicos con propiedades catalíticas de gran trascendencia económica y ambiental. Por medio de estos compuestos, es posible mejorar la selectividad de las reacciones; reducir las condiciones de temperatura y presión de operación; reducir la cantidad de etapas de reacción y modificar el sistema termodinámico para una cinética más competitiva, haciendo que los procesos sean menos costosos y riesgosos. Algunos procesos industriales de gran trascendencia económica que han incorporado reacciones catalíticas son los siguientes: producción de ácido sulfúrico, polimerización de alquenos (proceso Ziegler-Natta), hidrogenación de alquenos, síntesis de ácido acético, hidroformilación, oxidación de alcanos, alquenos y arenos, etc.⁴

Una de las familias de compuestos de interés para la investigación son las bases de Schiff, pues constituyen excelentes ligantes con una gran capacidad para coordinarse con un centro metálico, en especial con metales de transición, para formar complejos de amplia utilidad en sistemas biológicos y en procesos de producción.⁵

De manera especial, las bases de Schiff bidentadas derivadas del salicilaldehído y alguna amina primaria han recibido especial atención debido a su versatilidad y flexibilidad para formar complejos con metales de transición por sus sitios de coordinación. Las bases de Schiff (N, O) bidentadas constituyen un grupo de compuestos que han mostrado tener aplicaciones en reacciones catalíticas y como modelos para sistemas biológicos.⁶

Por ello, en el presente trabajo se presenta la síntesis de una variedad de bases de Schiff (N, O) bidentadas y de sus correspondientes complejos de níquel y paladio, así como su caracterización por medio de espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas y difracción de rayos-X de monocristal.

HIPÓTESIS

Es posible llevar a cabo la síntesis y caracterización de una serie de bases de Schiff derivadas del 2,4-dihidroxibenzaldehído y anilinas fluoradas, así como de sus complejos de níquel y paladio correspondientes.

CAPÍTULO I

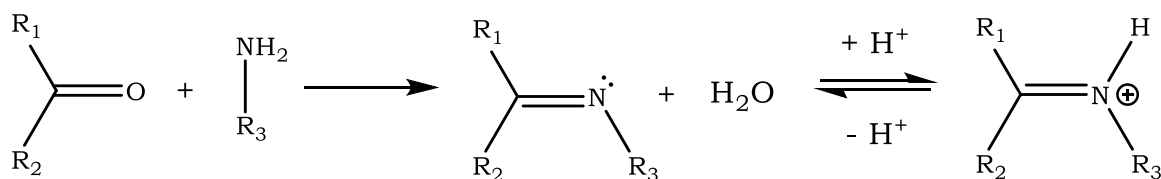
ANTECEDENTES

1.1. Bases de Schiff

Una base de Schiff (también llamada imina o azometino) es un análogo químico de un aldehído o cetona, en el que el grupo funcional carbonilo (C=O) es sustituido por un grupo C=N-R. Normalmente se forma a partir de la condensación de un aldehído o cetona con una amina primaria.⁷

La primera preparación de iminas fue reportada en 1864 por Hugo Schiff. Desde entonces, se han descrito diversos métodos de preparación de estas sustancias. La síntesis clásica, reportada por Schiff, involucra la condensación de un compuesto carbonílico con una amina bajo destilación azeotrópica, haciendo uso de malla molecular para remover el agua producida en la reacción, con lo que se desplaza el equilibrio hacia productos. Se conocen métodos alternativos para la deshidratación de los productos, como el empleo de disolventes como el tetrametil-ortosilicato o el trimetil-ortoformiato; sin embargo, se ha determinado que el desempeño de estos disolventes se ve afectado por la presencia de precursores carbonílicos altamente electrofílicos o de aminas fuertemente nucleofílicas.^{4,8}

La reacción general de la síntesis de una base de Schiff se presenta en el **Esquema 1**, la cual es una reacción de condensación entre una amina y un aldehído catalizada por un ácido.



Esquema 1. Reacción general de la síntesis de una base de Schiff.

La reacción se inicia con un ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno sobre el carbonilo, generando un intermediario llamado carbinolamina de baja estabilidad. En caso de que las condiciones sean adecuadas, el grupo hidroxilo es eliminado, permitiendo la formación de la imina. Hay factores que influyen en la reacción de condensación, como lo son la acidez del medio, factores estéricos y electrónicos de los precursores químicos, en este caso, de la amina y el aldehído. Con respecto al grado de acidez, para que la reacción de condensación proceda es importante que el pH no sea muy ácido, dado que ello provocaría que la amina esté permanentemente protonada, lo cual bloquea el ataque nucleofílico sobre el grupo carbonilo. De igual manera, se requiere que el pH no sea muy básico, pues ello provocaría un déficit de protones en el medio de reacción, los cuales son necesarios para catalizar la salida del grupo hidroxilo del intermediario carbinolamina. Por otro lado, los aldehídos reaccionan con mayor facilidad que las cetonas en términos generales, dado que poseen menor impedimento estérico y están más desprotegidos electrónicamente, lo cual favorece su carácter electrofílico.⁸

Las bases de Schiff deben en gran parte su importancia química a la presencia de un par libre de electrones (en un orbital híbrido sp^2) que les confiere un carácter de especial reactividad. Cuando existe un grupo hidroxilo cercano, la base de Schiff adquiere propiedades quelatantes con iones.⁴

Cuando el grupo imina está presente tanto en compuestos naturales como en productos sintéticos, les puede conferir propiedades antibióticas de diversa índole, tales como antibacteriana, antifúngica, antimalárica, antiviral, etc. ^{4, 9} Algunos ejemplos de estos compuestos se muestran en la **Figura 1**.

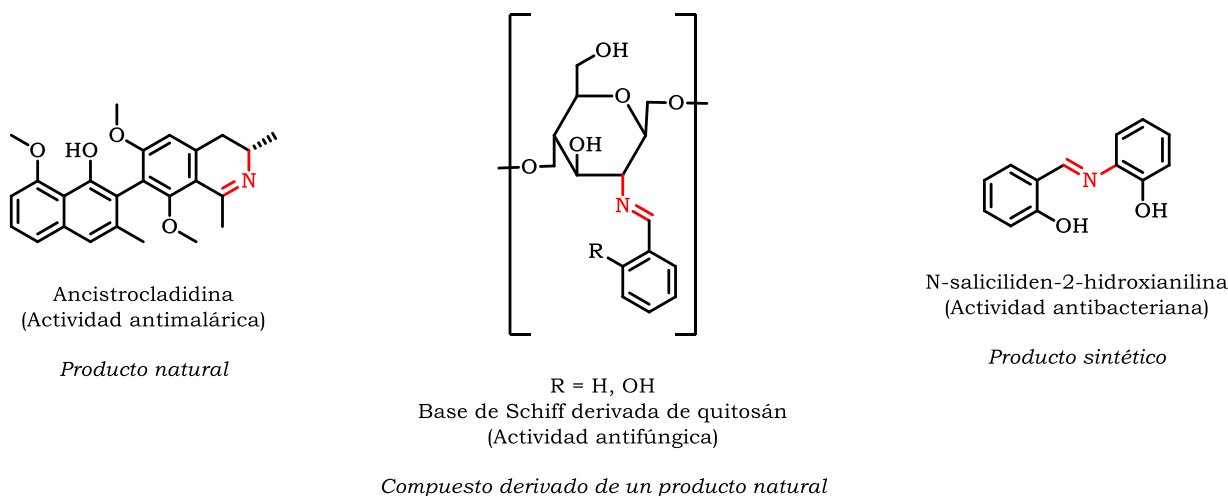


Figura 1. Bases de Schiff con actividad biológica.

En un estudio sobre la resistencia del *Plasmodium falciparum*, se reportó la actividad de algunas bases de Schiff derivadas de algunas 5-nitroisoquinolinas funcionalizadas, de las cuales la más efectiva fue la mostrada en la **Figura 2**, resultando en un agente antimalárico bastante efectivo.¹⁰

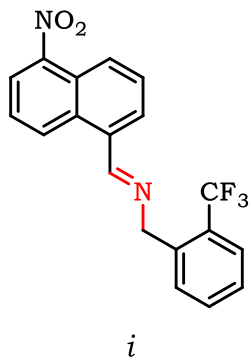


Figura 2. Base de Schiff con actividad antimalárica.

Shi⁶ *et al.* reportó la síntesis y la actividad antimicrobiana de una serie de diez bases de Schiff derivadas de la condensación del 5-clorosalicilaldehído y aminas primarias (**Figura 3**), las cuales fueron activas al menos ante una de las especies bacterianas en el estudio. Se encontró que la cepa *Pseudomonas fluorescence* fue la más sensible a todos los compuestos, excepto al *viii*. De igual manera, los compuestos presentaron actividad ante *Escherichia coli*, a

excepción de *iv*, *viii* y *iv*. El compuesto *x* resultó activo ante *Bacillus subtilis* y los compuestos *ii* y *iii* ante *Staphylococcus aureus*.

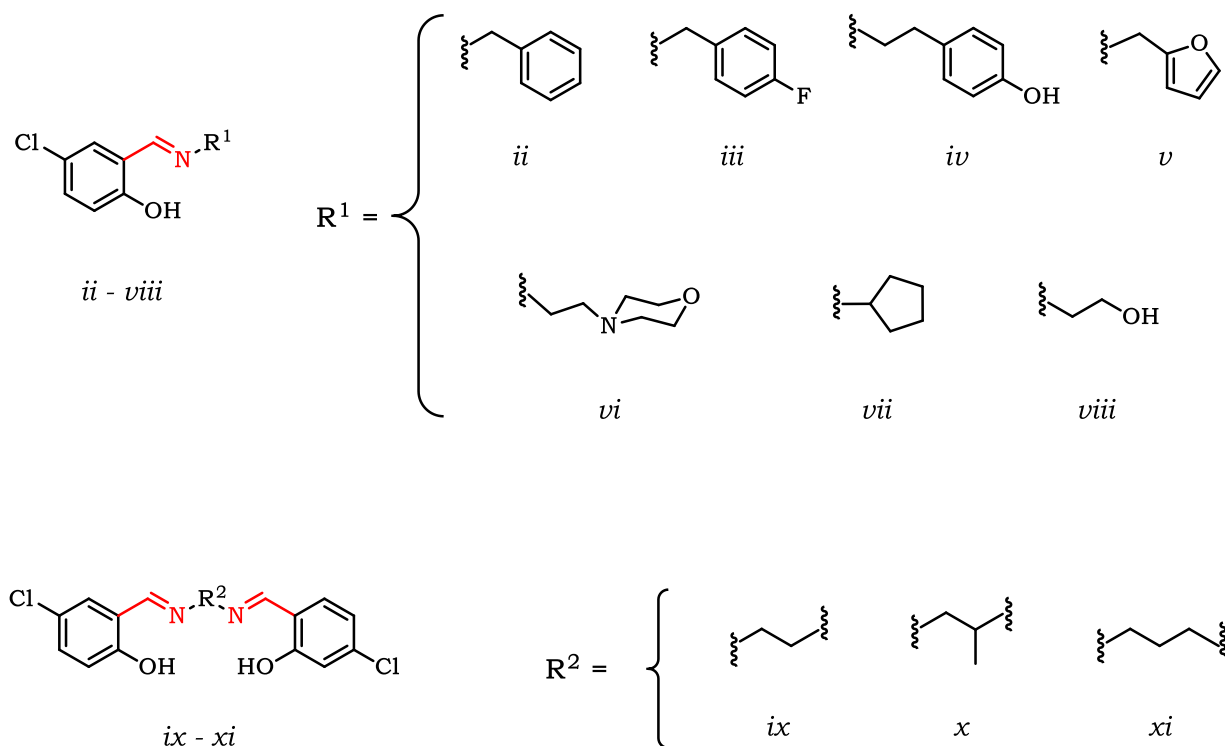


Figura 3. Bases de Schiff sintéticas con actividad biológica diversa I.

Paneeservam¹¹ *et al.* describieron la síntesis y actividad antibacteriana de las bases de Schiff *xii*, *xiii* y *xiv*, derivadas de la morfolina (**Figura 4**). Las bacterias más sensibles al compuesto *xii* fueron el *Staphylococcus aureus* y *Micrococcus luteus*. La bacteria *Streptococcus epidermis* fue la más sensible al compuesto *xiii*, mientras que las bacterias *Bacillus cereus* y *Escherichia coli* fueron más sensibles al compuesto *xiv*.

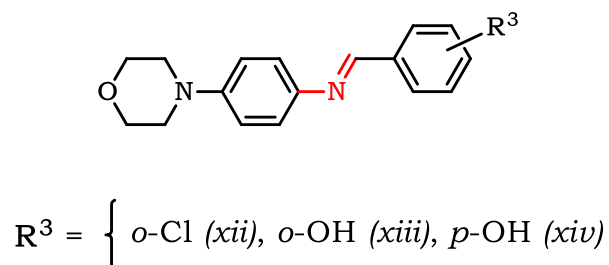
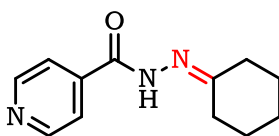


Figura 4. Bases de Schiff sintéticas con actividad biológica diversa II.

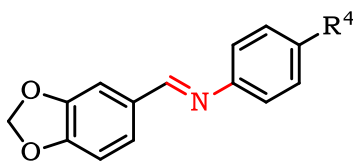
En el mismo estudio, una base de Schiff (**Figura 5**) resultó activa ante *Mycobacterium tuberculosis* H37RV, teniendo una potencia mayor que la isoniazida, su precursora química. Además, se destaca que la base de Schiff no fue tóxica para las células epiteliales renales en el ensayo realizado en chimpancés, por lo que se puede considerar como una línea de investigación excelente para el desarrollo de agentes antituberculosos.



xv

Figura 5. Base de Schiff derivada de isoniazida con actividad antituberculosa.

Por otro lado, Echevarria¹² *et al.* sintetizaron una serie de bases de Schiff derivadas de piperonil que mostraron actividad antifúngica (**Figura 6**), en específico ante *Tricophyton rubrum* y *Epydermophyton floccosum*.



xvi - xxi

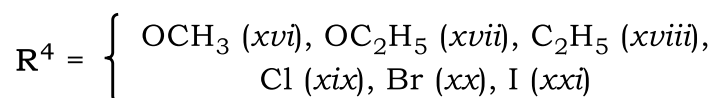


Figura 6. Bases de Schiff con actividad antifúngica, derivadas de piperonil.

1.2. Complejos derivados de bases de Schiff

Las bases de Schiff que resultan de interés para la catálisis homogénea son aquellas que contienen sustituyentes aromáticos debido a que son considerablemente más estables que las que contienen sustituyentes alifáticos. Igualmente, los complejos metálicos derivados de dichas bases han resultado de gran utilidad en cuanto a su actividad biológica y catalítica, especialmente

cuando tienen grupos funcionales como –OH o –SH cercanos al grupo imina, lo cual provoca que el compuesto actúe como ligante bidentado.^{13, 14}

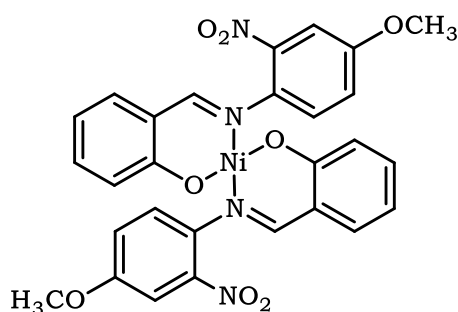
La actividad catalítica de los complejos derivados de bases de Schiff ha sido ampliamente utilizada en reacciones de oxigenación, hidrólisis, electrorreducción, polimerización, descomposición, reducción de cloruro de tionilo, oxidación de compuestos orgánicos, síntesis de aldoles, reducción de cetonas, reacción de Henry, epoxidación de alquenos, hidrosililación de cetonas, reacción de Diels-Alder, etc.¹⁴

Por otra parte, en cuanto a la actividad biológica, se ha determinado que dichos complejos son útiles en el abatimiento de poblaciones bacterianas de *Escherichia Coli*, estafilococo áureo, *Colibacillus*, *Pseudomona aeruginosa*, *Micobacterium smegmatis*, entre muchas otras. Igualmente, se ha podido observar actividad antifúngica, antiviral, antimalárica, insecticida, antitumoral y reguladora del crecimiento de plantas.⁵

Los complejos formados a partir de bases de Schiff con metales del grupo 10, en este caso níquel y paladio, son de interés para el presente trabajo, en especial aquellos que poseen dos equivalentes de ligante unidos a un centro metálico.

1.2.1. Complejos de níquel

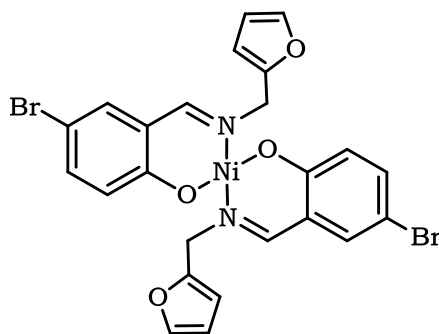
Se han reportado diversos complejos de níquel 2:1 derivados de bases de Schiff bidentadas. En primera instancia, cabe mencionar un complejo que tiene como precursor una base de Schiff obtenida a partir de la condensación de 4-metoxi-2-nitroanilina y salicilaldehído, la cual posteriormente se hizo reaccionar con cloruro de níquel hexahidratado. El complejo y la base de Schiff fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo. Se muestra el complejo en la **Figura 7**, el cual tiene aplicaciones en catálisis y actividad biológica.¹⁵



xxii

Figura 7. Complejo de níquel con actividad catalítica y biológica.

También se han reportado complejos de níquel a partir de bases de Schiff que poseen en su estructura anillos diferentes al benceno. Tal es el caso del complejo de la **Figura 8**, el cual fue sintetizado a partir de 5-bromo-2-hidroxibenzaldehído, 2-furfurilamina y nitrato de níquel. El complejo resultante fue caracterizado por medio de análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de UV visible, RMN ^1H y difracción de rayos-X de polvos.¹⁶

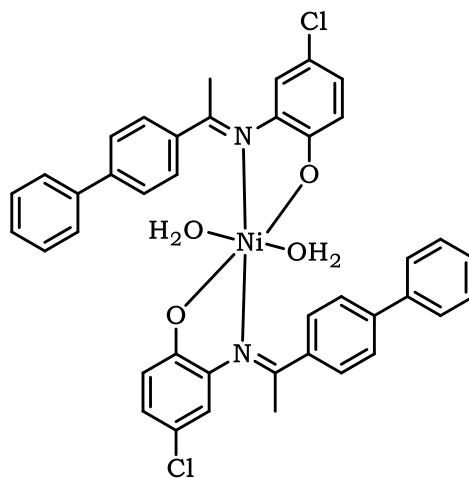


xxiii

Figura 8. Complejo de níquel con ligante asimétrico derivado de furfurilamina.

Se han sintetizado complejos de diversos metales de transición, entre ellos el níquel, provenientes de bases de Schiff para su aplicación en la degradación de colorantes tóxicos en los procesos de la industria textil (**Figura 9**). Para este fin, se sintetizó una base de Schiff a partir de 4-acetilbifenil y 2-amino-4-clorofenol, la cual se coordinó posteriormente con acetato de níquel.¹⁷ El complejo

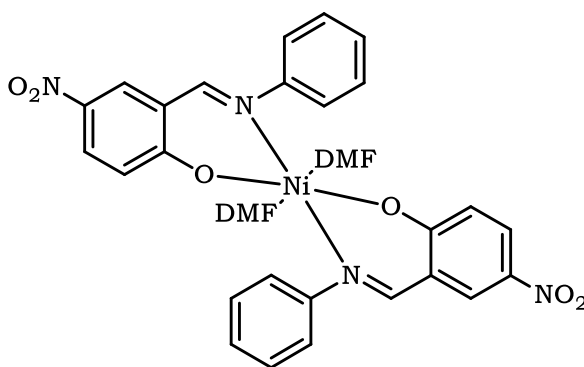
resultante se caracterizó por RMN ^1H , RMN ^{13}C , espectroscopía de infrarrojo, susceptibilidad magnética, espectroscopía de UV-vis y análisis termogravimétrico.



xxiv

Figura 9. Complejo de níquel con aplicación potencial en la degradación de colorantes industriales.

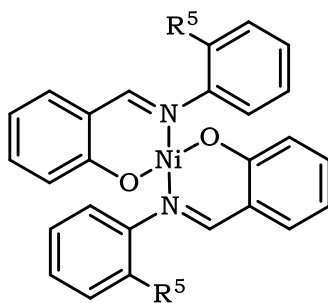
Por otra parte, se ha reportado un complejo de níquel sintetizado a partir de 5-nitro-2-hidroxybenzaldehído, bencilamina y acetato de níquel, presentando actividad antibacteriana (**Figura 10**). El complejo fue caracterizado por medio de difracción de rayos-X, espectroscopía de infrarrojo y de UV-vis.¹⁸



xxv

Figura 10. Complejo de níquel con actividad antibacteriana.

Igualmente, se ha reportado el trabajo sobre la síntesis de una familia de complejos de níquel (**Figura 11**), caracterizados por medio de espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos-X y análisis elemental.¹⁹ Las bases de Schiff se sintetizaron a partir de salicilaldehído y anilinas sustituidas para su reacción posterior con acetato de níquel.



xxvi - xxix

$$R^5 = \begin{cases} H \text{ (xxvi)}, CH_3 \text{ (xxvii)}, \\ Br \text{ (xxviii)}, Cl \text{ (xxix)} \end{cases}$$

Figura 11. Complejos de níquel derivados de anilinas sustituidas en posición *orto*.

Se ha encontrado una familia de complejos de níquel 2:1 con actividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado de Kumada (**Figura 12**). Para la síntesis de la base de Schiff se empleó salicilaldehído, al cual hicieron reaccionar con una colección de cinco anilinas, cuatro de ellas halogenadas.²⁰

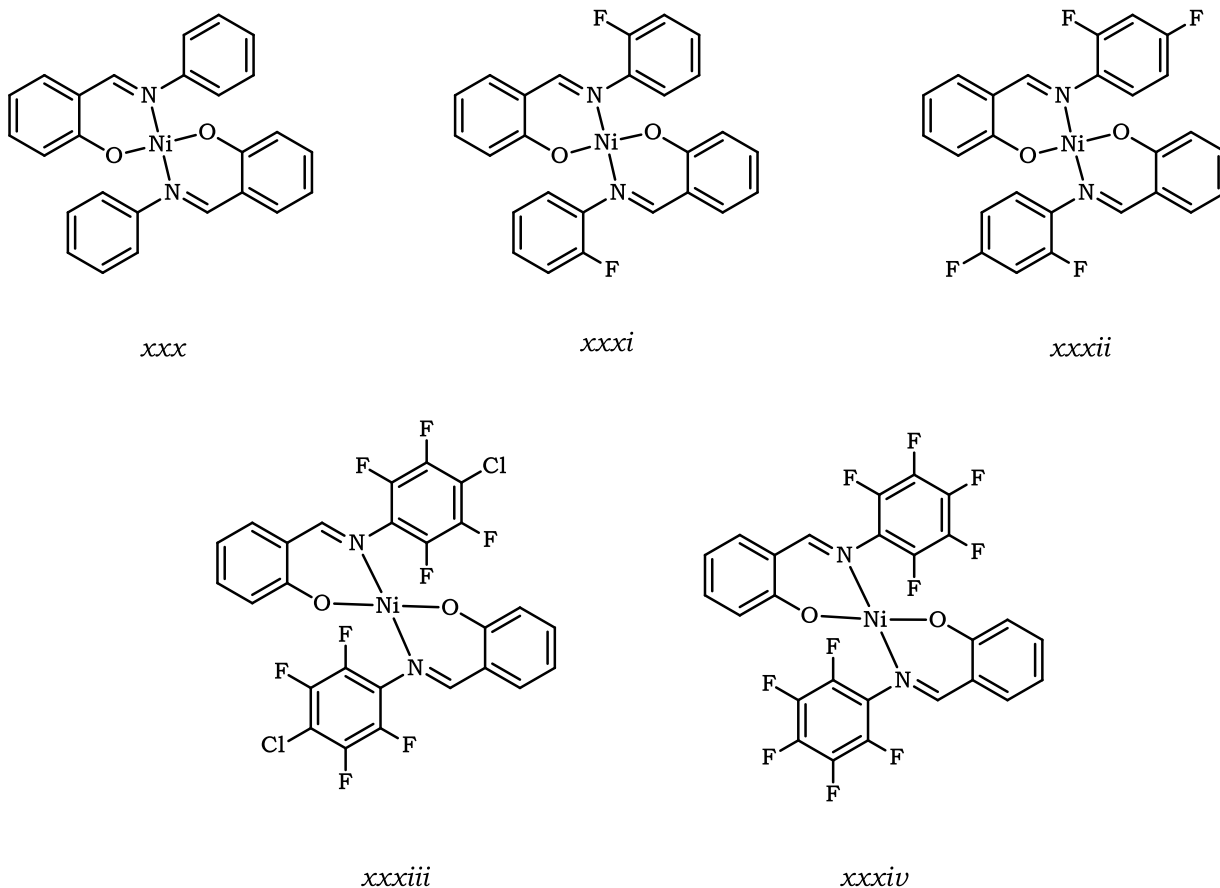


Figura 12. Complejos halogenados de níquel con actividad catalítica.

1.2.2. Complejos de paladio

Se han reportado diversos compuestos de paladio 2:1 derivados de bases de Schiff.

Tsuno²¹ *et al.* realizó la síntesis de una colección de cuatro compuestos de coordinación de paladio con la finalidad de estudiar su quiralidad. Los complejos fueron caracterizados por espectroscopía de IR, RMN de ¹H y ¹³C, espectrometría de masas y difracción de rayos-X. Dos de los compuestos fueron preparados a partir de 1-feniletano-1-amina, salicilaldehído y acetato de paladio, los cuales se muestran en la **Figura 13**.

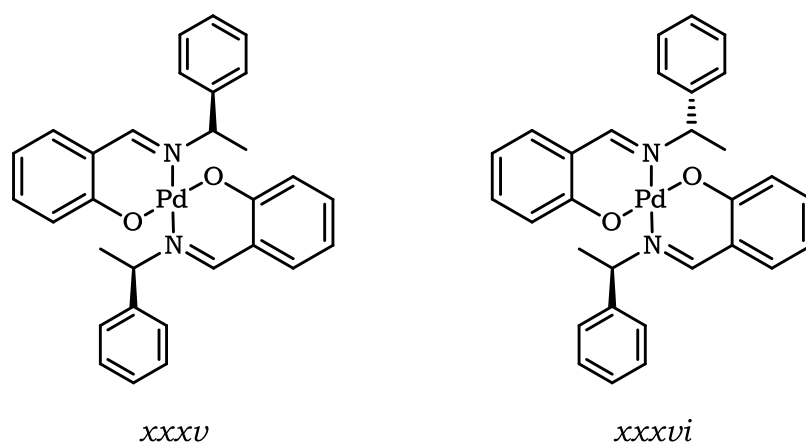


Figura 13. Compuestos de coordinación de paladio quirales (I).

En el mismo trabajo se reportan otros dos compuestos de coordinación de paladio quirales (**Figura 14**) en los cuales se destaca el uso de precursores con anillos naftalénicos que fueron sintetizados a partir de (xxxvii) 1-hidroxi-2-naftaldehído, (xxxviii) 2-hidroxi-1-naftaldehído, 1-feniletano-1-amina y cloruro de paladio.

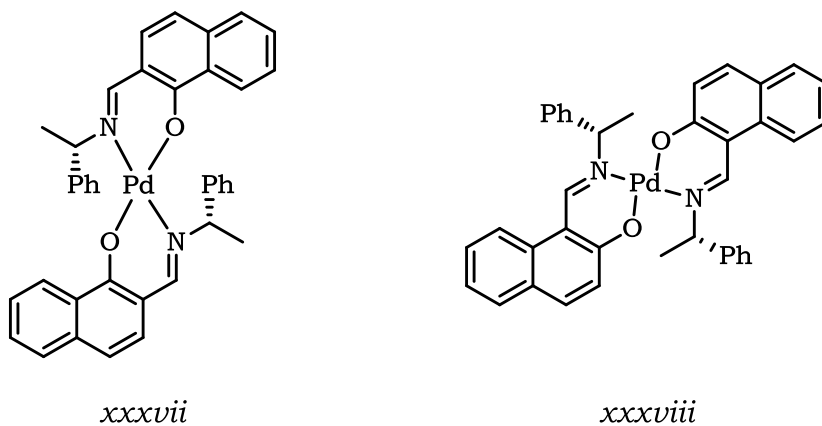
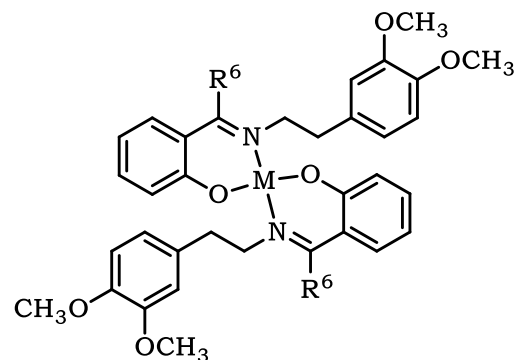


Figura 14. Compuestos de coordinación de paladio quirales (II).

Se han sintetizado compuestos de coordinación de níquel y paladio con actividad biológica. Para ello, se prepararon dos bases de Schiff a partir de la condensación de 2-(3,4-dimetoxifenil)etanamina con 2-hidroxibenzaldehído y 2-hidroxi-acetofenona. Ambas bases se hicieron reaccionar con Na_2PdCl_4 y

NiCl₂•6H₂O, con lo cual se obtuvo una serie de cuatro compuestos (**Figura 15**). Todos los complejos presentaron actividad antimicrobiana y antifúngica. Cabe destacar que los compuestos de paladio mostraron mejor desempeño en su respectiva actividad biológica que los compuestos de níquel, en especial sobre *Pseudomonas desmolyticum* y *Candida albicans*.²²



M = Pd

M = Ni

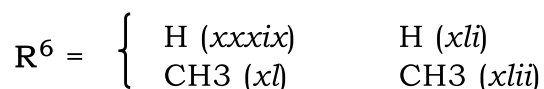


Figura 15. Complejos de níquel y paladio con actividad antibacteriana y antifúngica.

Se reportó otro grupo de complejos de paladio que proviene de bases de Schiff derivadas de salicilaldehído y aminoácidos (Ala, Gli, Met, Ser, Val). Los compuestos fueron caracterizados por RMN ¹H, espectrometría de masas, espectroscopía de infrarrojo y de UV-Vis. Todos los compuestos han presentado actividad antibacteriana ante *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*.²³ En la **Figura 16** se muestra el resumen de los complejos obtenidos.

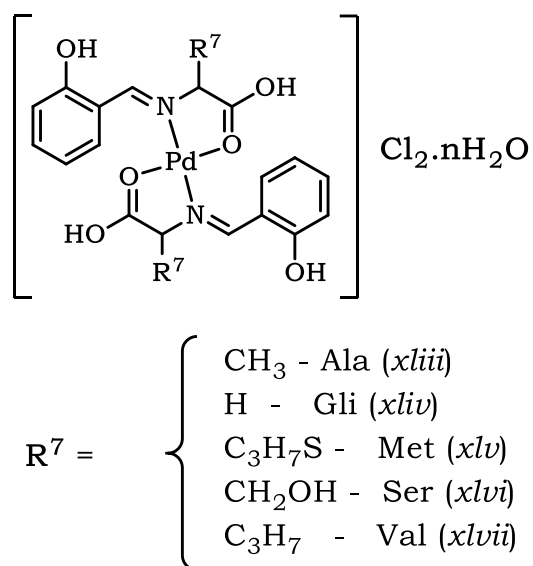


Figura 16. Complejos de paladio con actividad antibacteriana derivados de aminoácidos.

Los compuestos que contienen ácidos o ésteres borónicos no solo poseen múltiples aplicaciones en la síntesis orgánica²⁴, sino también presentan una importante actividad biológica²⁵. Los complejos de paladio son capaces de romper proteínas de manera selectiva con muy altos rendimiento. Igualmente, tienen un uso potencial como agentes anticancerígenos²⁶. Con este propósito, Uh²⁷ *et al* realizaron la síntesis de una colección de complejos de paladio a partir de bases de Schiff derivadas de la condensación de salicilaldehído con alilamina y vinilnilina, coordinadas posteriormente con Na₂PdCl₄. (**Figura 17**). Los compuestos fueron caracterizados por FT-IR, RMN de ¹H y ¹³C y difracción de rayos-X.

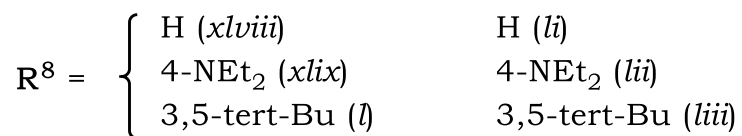
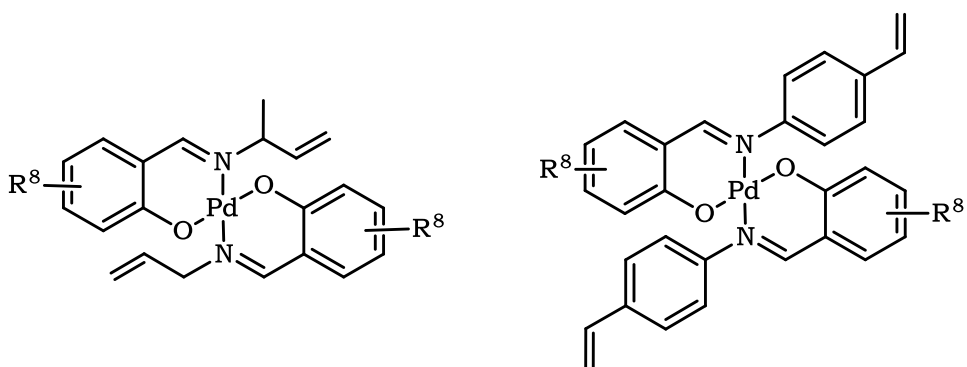


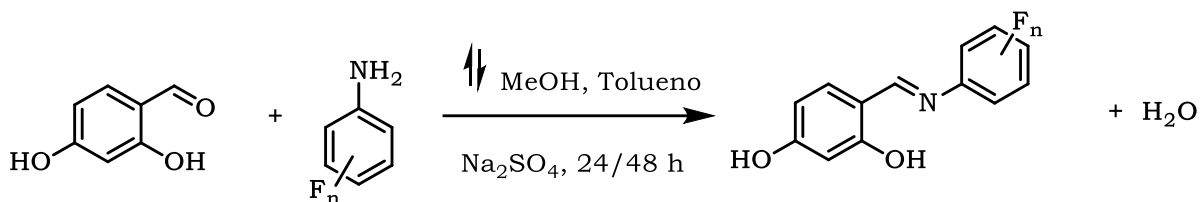
Figura 17. Complejos de paladio derivados de alilamina y vinilnilina.

Como se ha mostrado, debido a la importancia que poseen las bases de Schiff y sus complejos (2:1) de níquel y paladio en catálisis y actividad biológica, resulta de interés llevar a cabo la síntesis y caracterización de una nueva serie de este tipo de compuestos.

CAPÍTULO II

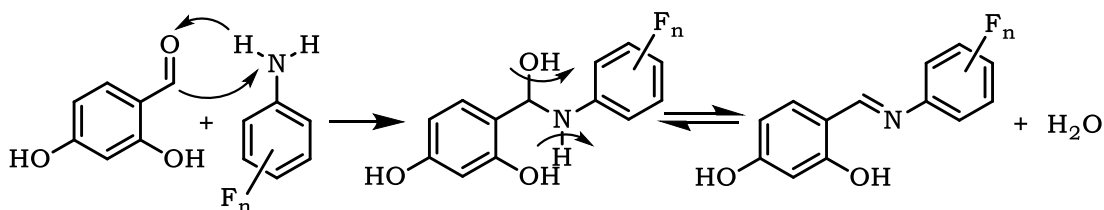
2.1. Síntesis de los ligantes

La síntesis de los ligantes se llevó a cabo haciendo reaccionar el 2,4-dihidroxibenzaldehído con cuatro anilinas fluoradas. La reacción general de esta síntesis se presenta en el **Esquema 2**.



Esquema 2. Reacción general de la síntesis de los ligantes tipo base de Schiff

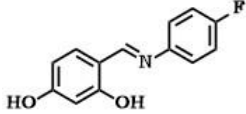
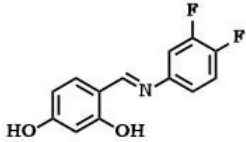
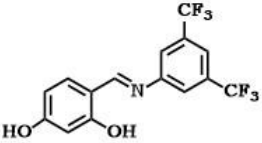
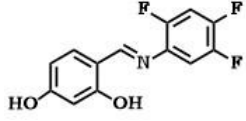
La formación de una base de Schiff a partir de aldehídos o cetonas es una reacción reversible que generalmente ocurre por catálisis ácida, básica o por calentamiento. El mecanismo de reacción se propone en el **Esquema 3**, donde se observa la formación de la carbinolamina como intermediario, la cual se encuentra en equilibrio con la imina correspondiente. Atendiendo al principio de Le Châtelier, se elimina el agua para evitar que la imina se hidrolice.



Esquema 3. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de los ligantes

Los rendimientos y puntos de fusión de los ligantes obtenidos se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Rendimiento, punto de fusión y apariencia de los ligantes.

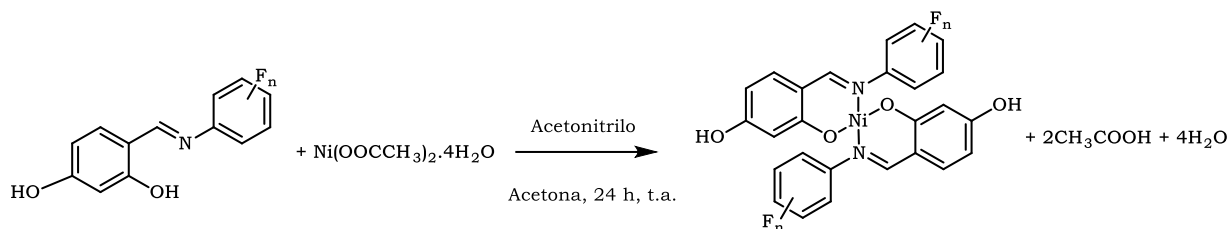
| Ligante | Rendimiento (%) | Punto de fusión (°C) | Apariencia |
|---|------------------------|-----------------------------|-------------------|
|  I | 92 | 120 – 121 | Polvo ocre |
|  II | 88 | 137 – 139 | Polvo verde |
|  III | 98 | 179 – 180 | Polvo café |
|  IV | 91 | 128 - 129 | Polvo café |

Los ligantes fueron obtenidos con rendimientos superiores al 88%, por lo que pueden considerarse de buenos a excelentes. Los intervalos de los puntos de fusión oscilan entre 1 y 2 °C, lo cual es un indicador de que la pureza de los compuestos es elevada.

2.2. Síntesis de los complejos de níquel.

La reacción general de la síntesis de los complejos de níquel se presenta en el **Esquema 4**. Inicialmente, se empleó cloruro de níquel como precursor metálico; sin embargo al obtener resultados pobres se optó por utilizar acetato de níquel,

el cual constituye mejoró los rendimientos al facilitar la desprotonación de los grupos hidroxilos del ligante.

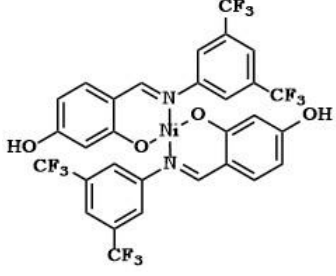
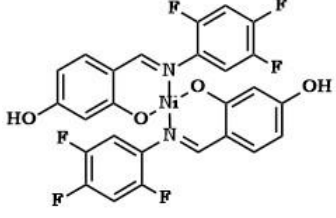


Esquema 4. Reacción general de la síntesis de los complejos de níquel.

Los rendimientos y puntos de descomposición se presentan en la **Tabla 2**, donde puede observarse que los rendimientos son buenos aunque notoriamente inferiores a los de sus ligantes respectivos. Debido a que los complejos de níquel no funden, se muestran los intervalos para los puntos de descomposición, los cuales oscilan entre 2 y 3 °C.

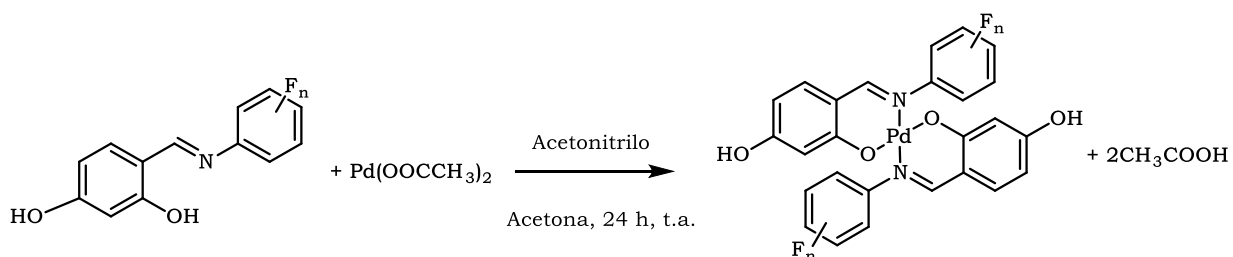
Tabla 2. Rendimiento, punto de descomposición y apariencia de los complejos de níquel.

| Complejo | Rendimiento (%) | Punto de descomposición (°C) | Apariencia |
|--|-----------------|------------------------------|-------------|
| <p style="text-align: center;">V</p> | 62 | 203 – 205 | Polvo verde |
| <p style="text-align: center;">VI</p> | 67 | 225 – 228 | Polvo verde |

| | | | |
|--|----|-----------|-------------|
|  <p style="text-align: center;">VII</p> | 66 | 221 – 223 | Polvo verde |
|  <p style="text-align: center;">VIII</p> | 72 | 245 - 248 | Polvo verde |

2.3. Síntesis de los complejos de paladio.

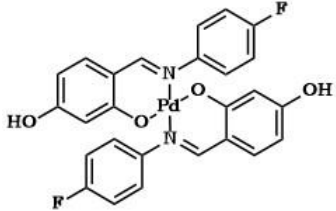
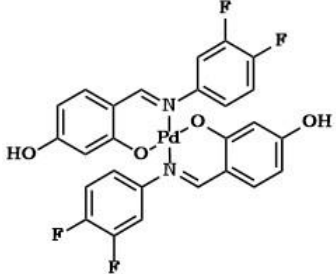
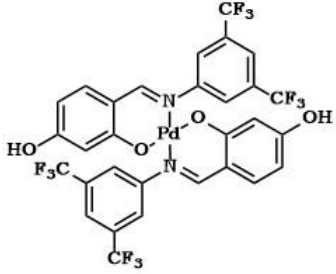
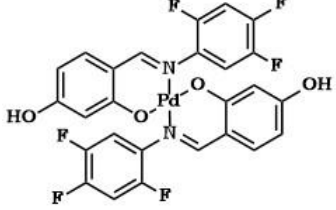
La reacción general para la obtención de los complejos de paladio se muestra en el **Esquema 5**. El procedimiento experimental para la obtención de estos complejos es análogo al realizado con los complejos de níquel.



Esquema 5. Reacción general de la síntesis de los complejos de paladio.

Se presentan los valores de rendimiento, punto de descomposición y apariencia para los complejos de paladio en la **Tabla 3**, donde puede observarse que los rendimientos son semejantes a los de los complejos níquel. Igualmente, los complejos de paladio no funden, por lo que se muestra el intervalo de sus puntos de descomposición.

Tabla 3. Rendimiento, punto de descomposición y apariencia de los complejos de paladio.

| Complejo | Rendimiento (%) | Punto de descomposición (°C) | Apariencia |
|---|------------------------|-------------------------------------|-------------------|
|  <p style="text-align: center;">IX</p> | 63 | 213 – 214 | Polvo café |
|  <p style="text-align: center;">X</p> | 66 | 233 – 235 | Polvo café |
|  <p style="text-align: center;">XI</p> | 76 | 237 – 238 | Polvo café |
|  <p style="text-align: center;">XII</p> | 71 | 251 - 252 | Polvo café |

CAPÍTULO III

CARACTERIZACIÓN

3.1. LIGANTES

Los ligantes obtenidos se analizaron por resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía infrarroja, análisis elemental, espectrometría de masas (por la técnica DART) y cuando fue posible por difracción de rayos X de monocristal.

3.1.1. RMN ^1H

Para ejemplificar esta serie de experimentos se presenta el espectro de RMN de ^1H del compuesto I en la **Figura 18**, donde se observan las señales correspondientes a los diez protones que posee la molécula. Los protones H-10 y H-12 son magnéticamente equivalentes, por lo que presentan el mismo desplazamiento químico, lo cual también ocurre con los hidrógenos H-9 y H-13. En el caso de los protones H-10/H-12, la constante de acoplamiento con el flúor ($J_{\text{H-F(orto)}} \approx 7$ a 12 Hz) es semejante a la constante de acoplamiento con los hidrógenos H-9/H-13 ($J_{\text{H-H(orto)}} \approx 6$ a 9 Hz), por lo que la señal se presenta como un triplete. En cambio, en el caso de la señal de los hidrógenos H-9/H-13, estos están acoplados solamente con su posición *orto* respectiva, por lo que la señal se presenta como un doblete. El hidrógeno H-3 es fenólico, el cual se ve desprotegido electrónicamente por el oxígeno, es por ello que se presenta con un desplazamiento de $\delta = 9.21$ ppm. El hidrógeno H-1 es también fenólico, pero está más desprotegido electrónicamente que el hidrógeno H-3 debido al puente de hidrógeno intramolecular entre el oxígeno y el nitrógeno imínico, por lo que su desplazamiento químico ($\delta = 13.38$ ppm) es aún mayor que el de H-3. El hidrógeno de la imina (H-7) se observa como un singulete en $\delta = 8.75$ ppm, el cual es de gran importancia pues indica que la reacción procedió.

En la **Tabla 4** se presentan los valores de los desplazamientos químicos de los protones para el conjunto de ligantes, donde se observa que los protones imínicos poseen un desplazamiento químico similar, dentro de un rango entre $\delta = 8.72$ ppm y $\delta = 8.97$ ppm, lo cual constituye una evidencia experimental de la obtención de la base de Schiff.

La asignación inequívoca se realizó por medio de experimentos HSQC y COSY para todos los ligantes, los cuales se encuentran en el Anexo I, de la **Figura 90** a la **Figura 97**.

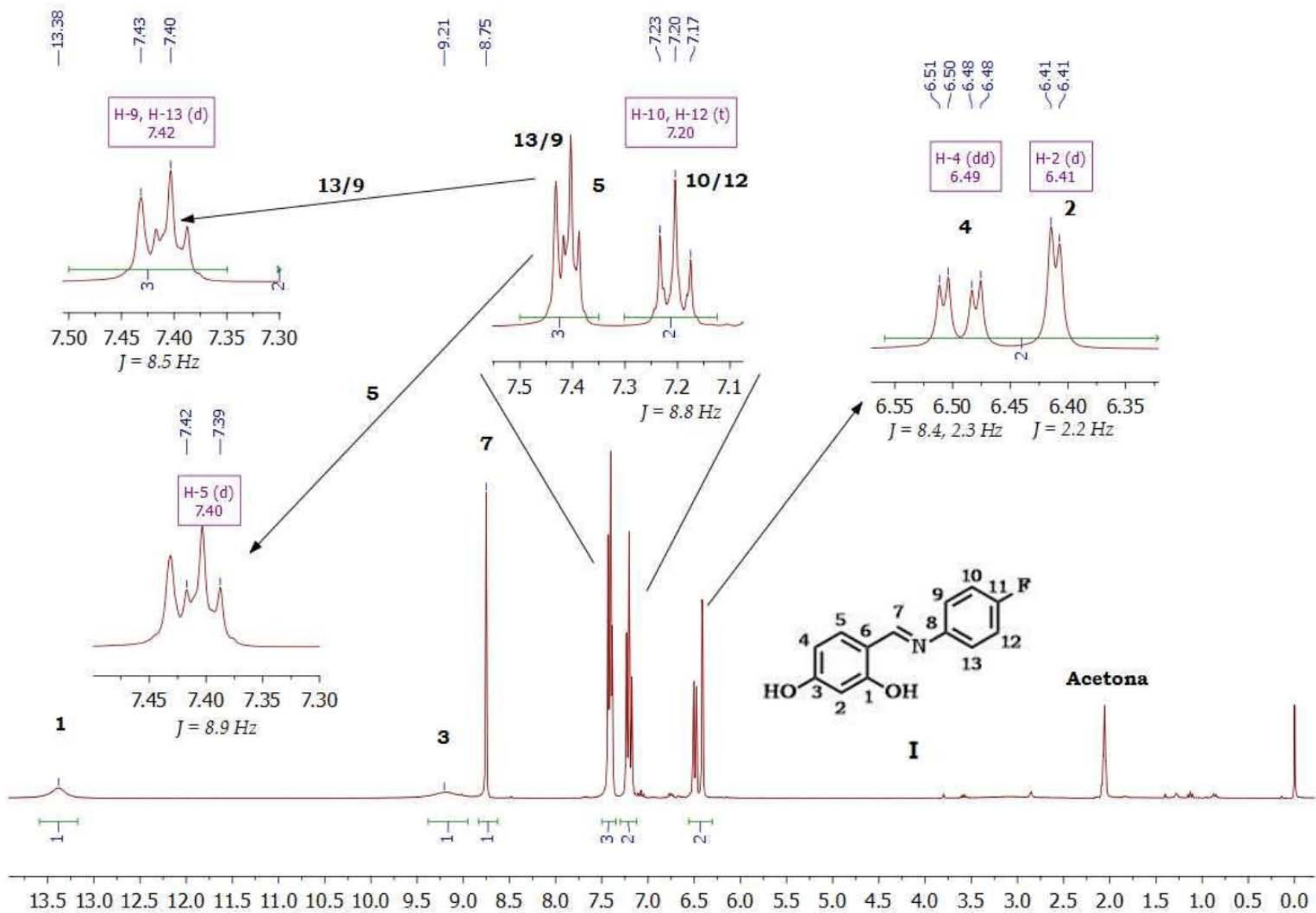
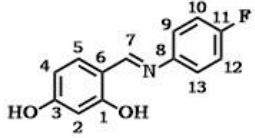
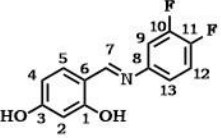
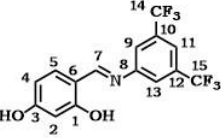
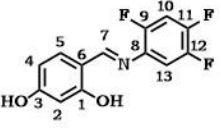


Tabla 4. Valores de desplazamientos químicos para los experimentos RMN de ^1H de los ligantes (acetona- d_6 , 300 MHz, t.a).

| Ligante | I | II | III | IV |
|----------------|---|---|--|---|
| Núm. de protón |  |  |  |  |
| 1 | 13.38 s | 13.14 s | 12.88 s | 13.16 s |
| 2 | 6.41 d | 6.42 d | 6.44 d | 6.43 d |
| 3 | 9.21 s | - | - | - |
| 4 | 6.49 dd | 6.51 dd | 6.54 dd | 6.52 dd |
| 5 | 7.42 d | 7.43 s | 7.49 d | 7.43 d |
| 7 | 8.75 s | 8.751 s | 8.97 s | 8.72 s |
| 8 | - | - | - | - |
| 9 | 7.42 d | 7.38 d | 8.02 s | - |
| 10 | 7.20 t | - | - | 7.37 dd |
| 11 | - | - | 7.9 s | - |
| 12 | 7.20 t | 7.20 dd | - | - |
| 13 | 7.42 d | 7.34 d | 8.02 s | 7.60 dd |

Se hace una comparación de espectros de RMN de ^1H de los ligantes en la **Figura 19**, en los cuales se observan los desplazamientos y la multiplicidad de las señales de los protones respectivos. Como generalidades, se puede destacar que el hidrógeno H-2 presenta un desplazamiento químico de aproximadamente $\delta = 6.4$ ppm en todos los ligantes, así como el hidrógeno H-4 se visualiza con un desplazamiento aproximado de $\delta = 6.5$ ppm y el hidrógeno H-5 con un desplazamiento cercano a $\delta = 7.4$ ppm. Los protones fenólicos H-1 y H-3 se presentan en valores aproximados de $\delta = 13$ ppm y $\delta = 9.2$ respectivamente, aunque solo puede observarse el hidrógeno H-3 en el espectro del compuesto I.

Finalmente, el resto de los hidrógenos (del H-9 al H-13) poseen un desplazamiento químico que se encuentra en un intervalo de $\delta = 7.1$ ppm y 8.1 ppm, siendo sus desdoblamientos distintos como consecuencia de las diversas posiciones de los sustituyentes del flúor en el anillo aromático.

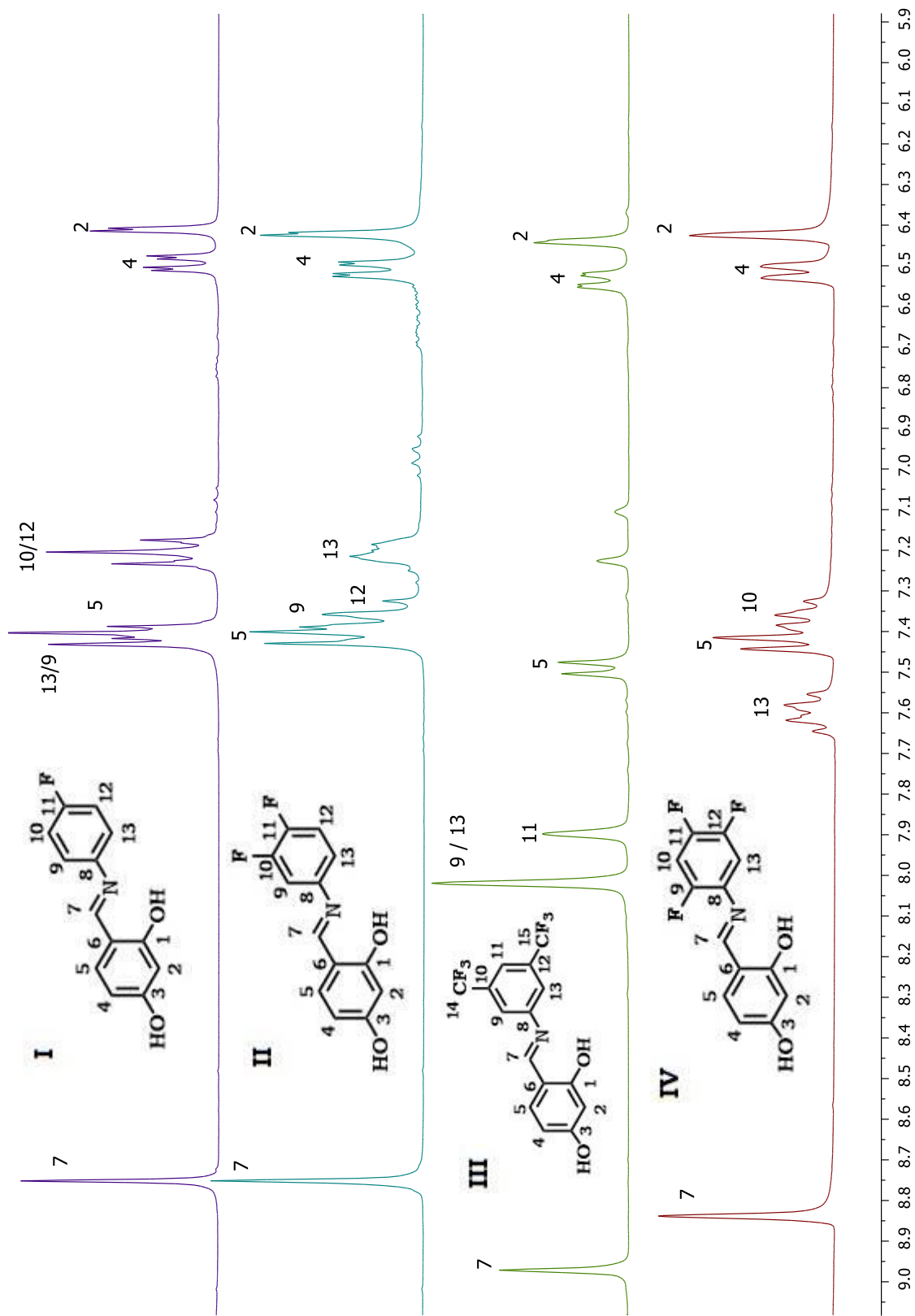


Figura 19. Comparación de espectros de RMN de ^1H de los ligantes (acetona- d_6 , 300 MHz y t.a.).

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

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto I se muestra en la **Figura 20**, que corresponde a un fragmento cuya ventana espectral es de $\delta = 100$ ppm a $\delta = 170$ ppm, ya que el compuesto no posee carbonos con desplazamiento químico fuera de ese intervalo.

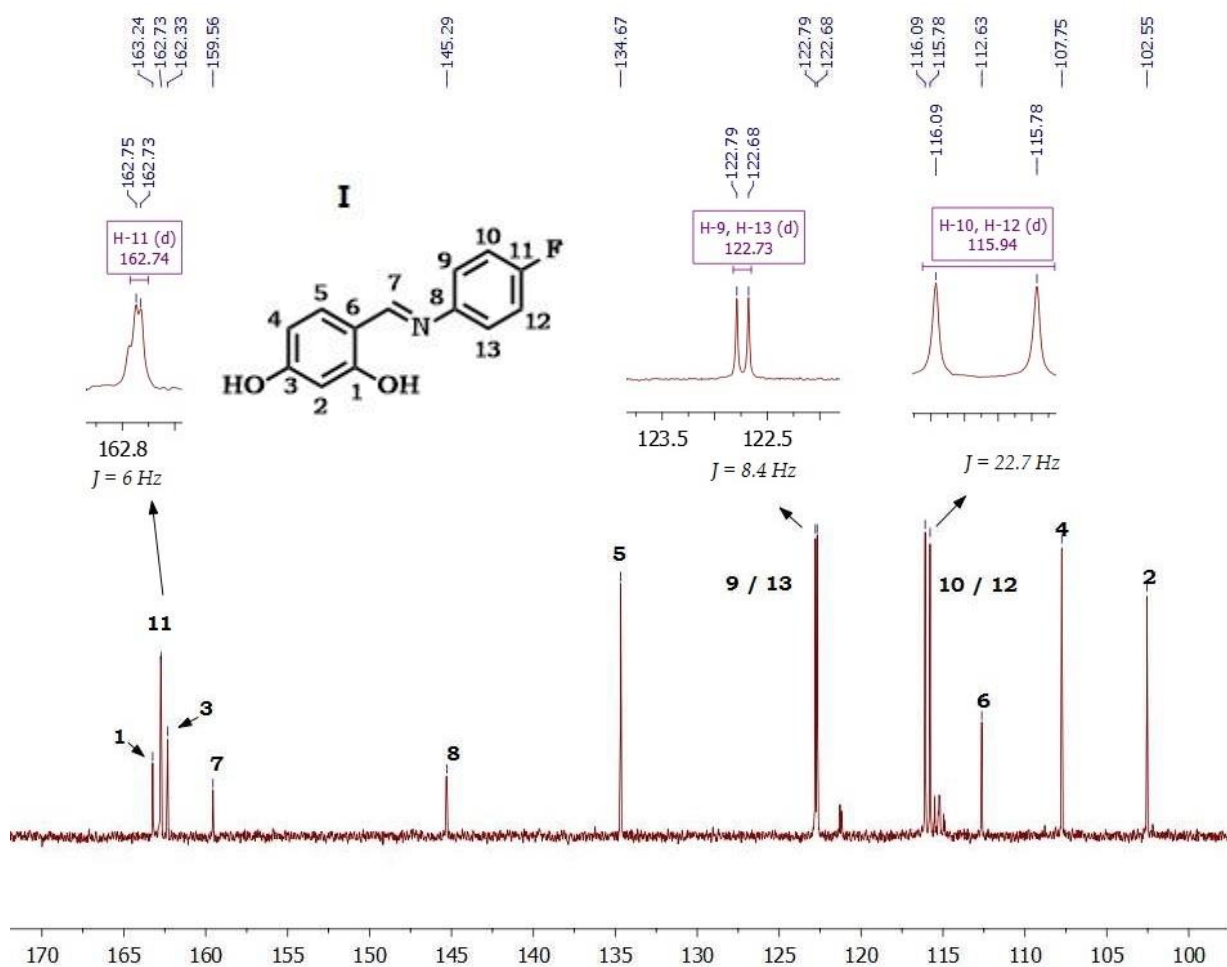


Figura 20. Detalle del espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto I (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.).

El espectro muestra trece señales, correspondientes a doce carbonos aromáticos más el carbono de la imina. Se puede observar que los carbonos C-9 y C-13 son equivalentes, así como los carbonos C-10 y C-12. En conjunto, los carbonos C-9 al C-13 se presentan como dobletes al estar acoplados con el flúor. Como generalidad para todos los ligantes se puede indicar que los

carbonos con mayores desplazamientos químicos son el imínico (C-7), los unidos a hidroxilos (C-1 y C-3) y los carbonos que están sustituidos con flúor (del C-9 al C-13, dependiendo del ligante).

Los valores de los desplazamientos químicos en los experimentos de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ obtenidos para los ligantes se resumen en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Valores de los desplazamientos químicos para los experimentos de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de los ligantes, obtenidos en acetona- d_6 , a 75 MHz y t.a.

| Ligante | I | II | III | IV |
|--------------|---------|----------|----------|-----------|
| Núm. carbono | | | | |
| 1 | 163.2 s | 163.6 s | 163.9 | 163.9 s |
| 2 | 102.6 s | 102.7 s | 102.7 s | 102.7 s |
| 3 | 162.3 s | 162.7 s | 163.4 s | 163.2 s |
| 4 | 107.8 s | 107.9 s | 108.3 s | 108.1 s |
| 5 | 134.7 s | 134.9 s | 135.6 s | 135.1 s |
| 6 | 112.6 s | 112.5 s | 112.5 s | 112.5 s |
| 7 | 159.6 s | 163.9 s | 166.2 s | 164.9 s |
| 8 | 145.3 s | 146.5 dd | 151.1 s | 133.2 m |
| 9 | 122.7 d | 109.9 d | 122.0 s | 151.4 ddd |
| 10 | 115.9 d | 151.1 dd | 132.3 dd | 106.1 dd |
| 11 | 162.7 d | 147.8 dd | 118.9 s | 146.9 ddd |
| 12 | 115.9 d | 117.7 d | 132.3 dd | 147.7 ddd |
| 13 | 122.7 d | 118 dd | 122.0 s | 108.5 d |
| 14 | - | - | 125.3 dd | - |
| 15 | | - | 125.3 dd | - |

3.1.3. RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$

En la **Figura 21** se muestra un comparativo de los espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ obtenidos para los ligantes.

El desplazamiento del flúor en el espectro del compuesto III es $\delta = - 62.4$ ppm, el cual corresponde a seis flúores equivalentes unidos a dos carbonos alifáticos, mientras que para el resto de los ligantes, las señales aparecen en un rango aproximado de $\delta -118$ ppm a -145 ppm, correspondientes a flúores unidos a carbonos aromáticos. Lo anterior muestra que el desplazamiento químico de los sustituyentes de flúor se ve fuertemente influenciado por la naturaleza del carbono al cual están unidos, siendo las frecuencias de los flúores unidos a carbonos alifáticos considerablemente mayores a aquellas de los flúores unidos a carbonos aromáticos.

También puede observarse en el comparativo de espectros que el flúor del compuesto I tiene un desplazamiento químico de $\delta = - 118.2$ ppm, mientras que los flúores de los compuestos II y IV se encuentran muy cerca de 140 ppm. Considerando que el compuesto I solo tiene un sustituyente flúor, el compuesto II tiene dos sustituyentes y el compuesto IV tiene tres, los desplazamientos respectivos nos indican que los flúores se encuentran a frecuencias más bajas cuando hay más sustituyentes.

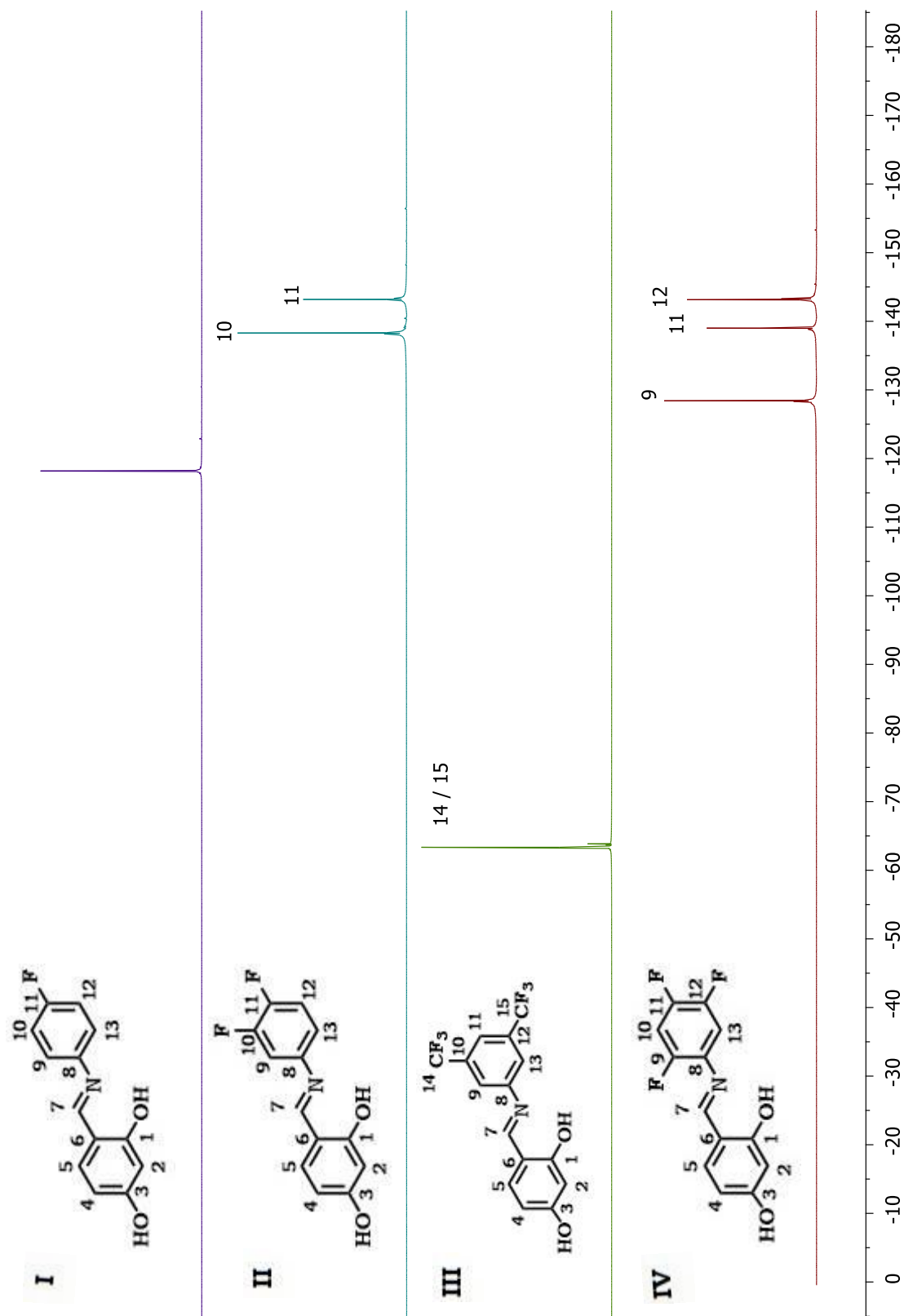
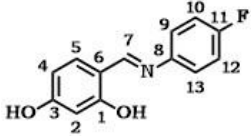
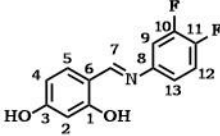
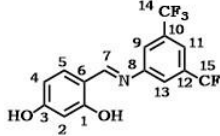
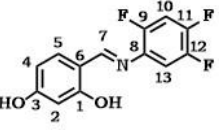


Figura 21. Comparación de espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes I, II, III y IV (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

En la **Tabla 6** se muestran los valores de los desplazamientos químicos del flúor en los ligantes.

Tabla 6. Valores de los desplazamientos químicos para los experimentos de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los ligantes, obtenidos en acetona- d_6 , a 283 MHz y t.a.

| Ligante | I | II | III | IV |
|------------|---|---|--|---|
| Núm. flúor |  |  |  |  |
| 9 | - | - | - | - 128.4 dd |
| 10 | - | - 138.3 d | - | - |
| 11 | - 118.2 s | - 143.2 d | - | - 139.0 dd |
| 12 | - | - | - | - 143.2 dd |
| 14 | - | - | - 63.4 s | - |
| 15 | - | - | - 63.4 s | - |

3.1.4. Espectrometría de masas

El espectro de masas del compuesto II se muestra en la **Figura 22**, el cual fue obtenido por medio de la técnica DART.

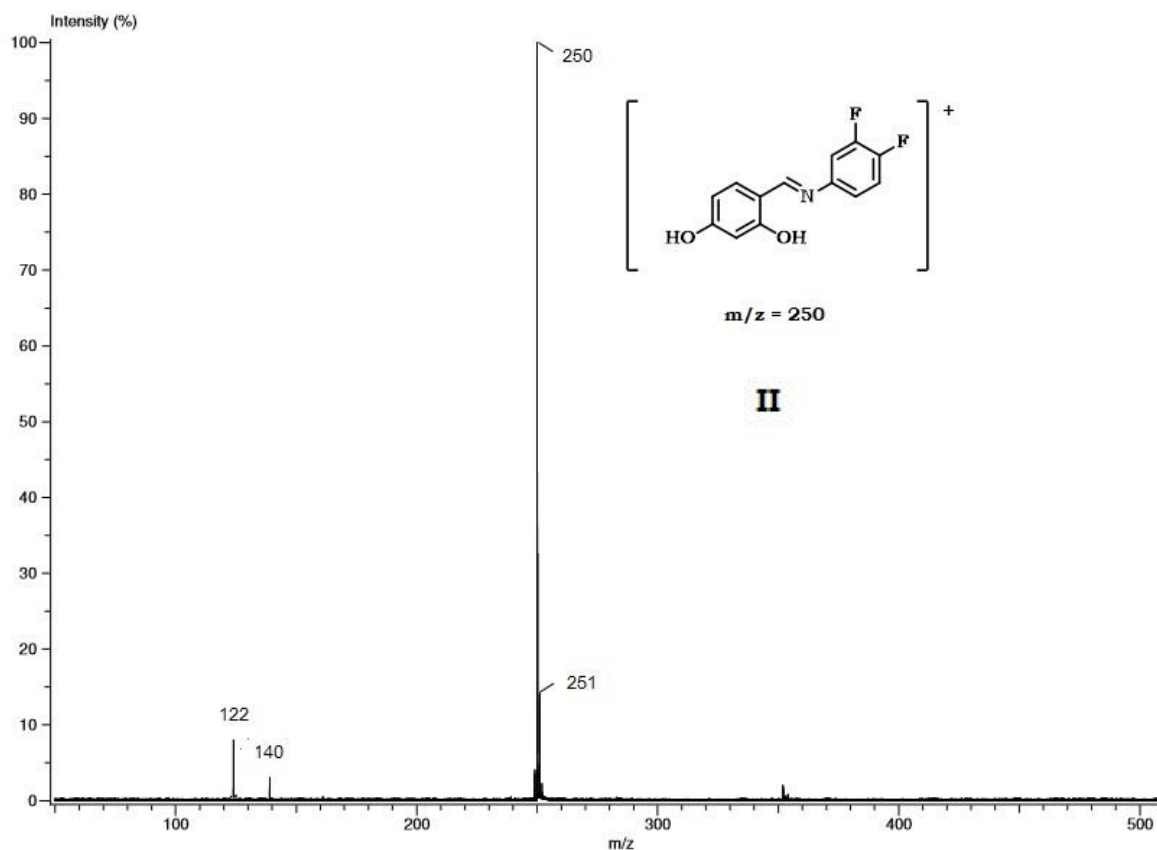


Figura 22. Espectro de masas del compuesto II (DART).

La masa molar calculada del compuesto II es 249 g/mol, por lo que la señal más intensa observable en la **Figura 22** se considera el ión molecular más uno (M+1). Realizando el cálculo de la contribución isotópica para el pico en M+2 se obtiene una abundancia de 14.88%, por lo que el pico correspondiente a M+2 es congruente con tal cálculo, al mostrar visualmente una abundancia de aproximadamente 15%.

Los picos que se encuentran en m/z = 122 y m/z = 140, pueden asignarse a las estructuras mostradas en la **Figura 23**.

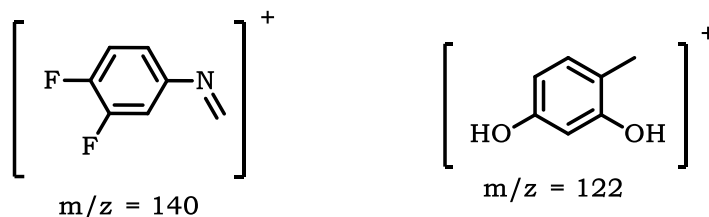


Figura 23. Estructura de los fragmentos del compuesto II.

3.1.5. Espectroscopía de infrarrojo

En esta técnica de caracterización espectroscópica fue posible identificar las bandas características en los rangos esperados. Las bandas de estiramiento del enlace O-H ($3650 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) se observan anchas y de baja intensidad, mientras que las bandas del enlace C=N ($1634 - 1585 \text{ cm}^{-1}$) son finas e intensas. También se pueden identificar las vibraciones de los anillos aromáticos, como las bandas de estiramiento del enlace C-H ($3080 - 3030 \text{ cm}^{-1}$) y C-C ($1625 - 1575 \text{ cm}^{-1}$), así como las bandas correspondientes a los sustituyentes de flúor en C-F ($1250 - 1100 \text{ cm}^{-1}$). El espectro de infrarrojo del compuesto II se muestra en la **Figura 24**.

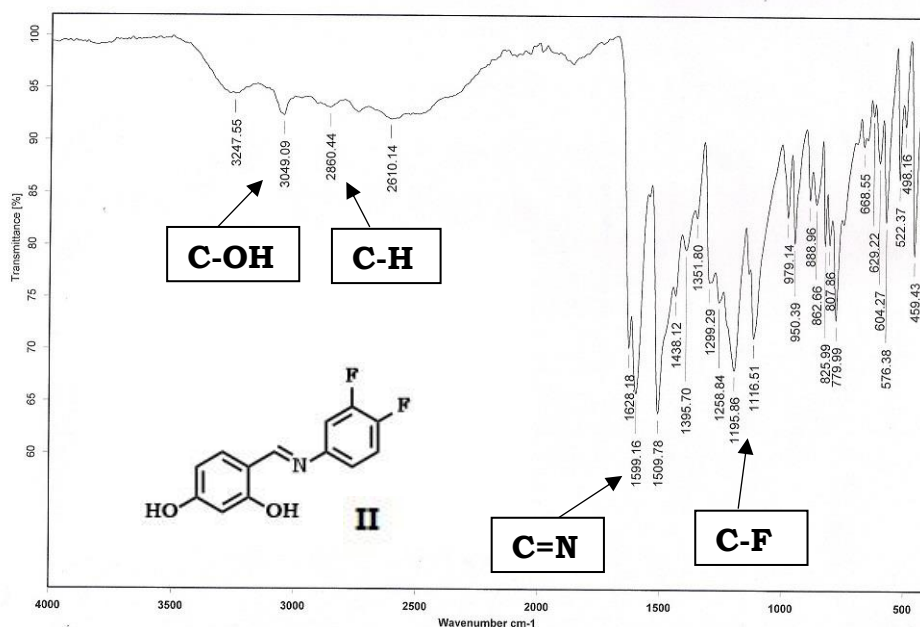


Figura 24. Espectro de infrarrojo del compuesto II (KBr).

La señal diagnóstica más importante para los ligantes corresponde a la banda vibracional de estiramiento del enlace C=N. En el compuesto II, se presenta como una banda fina e intensa en 1599 cm⁻¹. La banda que se encuentra en 3248 cm⁻¹ es asignable a la banda de estiramiento O-H. También se pueden identificar las bandas vinculadas a las vibraciones aromáticas, como la correspondiente al enlace C-H que se encuentra en 3049 cm⁻¹ y al enlace C-C que se observa en 1628 cm⁻¹. Las bandas que se encuentran en 1196 cm⁻¹ y 1117 cm⁻¹ son atribuibles a las vibraciones de los enlaces C-F.

3.1.6. Análisis elemental

En la **Tabla 7** se efectúa una comparación de los valores de composición elemental (%N, %C y %H) obtenidos experimentalmente para los ligantes con los valores teóricos. Tomando como base una diferencia máxima aceptable de ±0.4% entre dichos valores, la composición elemental experimental para el nitrógeno y el carbono en todos los ligantes es adecuada, sin embargo, en el caso del hidrógeno se pueden observar dos datos fuera del rango, presumiblemente atribuible a la presencia de remanencias de disolventes.

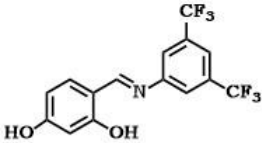
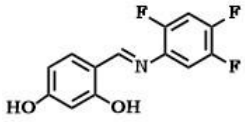
Tabla 7. Valores de composición porcentual experimental y teórica de los ligantes.

| Ligante | Experimental | | | Teórico | | | Diferencia | | |
|----------------|---------------------|-------|------|----------------|-------|------|-------------------|------|------|
| | %N | %C | %H | %N | %C | %H | %N | %C | %H |
| I | 6.01 | 67.36 | 4.41 | 6.06 | 67.54 | 4.36 | 0.05 | 0.18 | 0.05 |
| II | 5.69 | 62.32 | 4.51 | 5.62 | 62.65 | 3.64 | 0.07 | 0.33 | 0.87 |
| III | 4.07 | 51.60 | 3.21 | 4.01 | 51.59 | 3.22 | 0.06 | 0.01 | 0.01 |
| IV | 4.99 | 58.78 | 3.76 | 5.24 | 58.44 | 3.02 | 0.25 | 0.34 | 0.74 |

3.1.7. Difracción de rayos-X de monocristal

Los ligantes **III** y **IV** fueron caracterizados inequívocamente por difracción de rayos-X de monocristal (cristal único). Los ligantes se obtuvieron como bases de Schiff que cristalizan en los sistemas tetragonal (*I41/a*) y monoclinico (*P21/c*) respectivamente. El ligante **III** cristalizó con una molécula en la unidad asimétrica y 16 unidades en la celda unitaria. El compuesto **IV** también cristalizó con una molécula en la unidad asimétrica, pero con cuatro unidades en la celda unitaria. Se muestran los datos cristalográficos en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Datos cristalográficos de los ligantes III y IV.

| | III | IV |
|------------------------|---|---|
| |  |  |
| Fórmula | $C_{15}H_9F_6NO_2$ | $C_{13}H_8F_3NO_2$ |
| Peso molecular | 349.23 | 267.20 |
| Sistema cristalino | Tetragonal | Monoclinico |
| Grupo espacial | <i>I41/a</i> | <i>P21/c</i> |
| Datos de celda | | |
| a (Å) | 14.6367(8) | 10.7203(3) |
| b (Å) | 14.6367(8) | 8.1136(3) |
| c (Å) | 27.2860(17) | 13.0589(4) |
| α (°) | 90 | 90 |
| β (°) | 90 | 104.987(2) |
| γ (°) | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 5845.6(7) | 1097.23(6) |
| Z | 16 | 4 |
| ρ (g/cm ³) | 1.587 | 1.618 |
| Mu (mm ⁻¹) | 0.156 | 0.143 |
| F(000) | 2816 | 544 |

| | | |
|-------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| Tamaño del cristal | 0.15 x 0.32 x 0.34 | 0.20 x 0.22 x 0.32 |
| Datos de colección | | |
| Temperatura (K) | 298 | 298 |
| Radiación Å | 0.71073 | 0.71073 |
| Theta Min-Max (°) | 2.5, 27.5 | 3.2, 25.4 |
| Datos total, Uniq, R _{int} | 19944, 3350, 0.038 | 8479, 2004, 0.066 |
| Datos observ. | 2219 | 1556 |
| Refinamiento | | |
| Nref, Npar | 3350, 318 | 2004, 181 |
| R, wR2, S | 0.0618, 0.1815, 1.02 | 0.0370, 0.0954, 0.99 |

El ligante **III** se obtuvo como una base de Schiff, en la cual el grupo 2,4-dihidroxibencilo se encuentra como sustituyente del átomo de carbono, mientras que el grupo 3,5-bis(trifluorometil)bencilo se encuentra unido al átomo de nitrógeno. El compuesto se presenta como un sistema totalmente plano ya que el ángulo de torsión C1-C7-N1-C8 presenta un valor de 178.97° y el ángulo medido entre los planos de los dos sistemas aromáticos es de 6.53°. Se encuentra que la distancia del grupo imina C=N es de 1.301(3) Å, valor que confirma la existencia del doble enlace, el enlace C_{imina}-C_{bencilo} presenta una distancia de 1.414(3) Å, valor de un enlace sencillo. Los grupos hidroxilos presentan distancias C-O de 1.323(3) Å y de 1.352(3) Å para los enlaces O1-C2 y O2-C4, respectivamente. La estructura molecular del ligante **III** se presenta en la **Figura 25**, en ella se puede observar la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular [O1-H1···N1] dando lugar a un ciclo de seis miembros con una distancia de interacción de 1.58(3) Å.

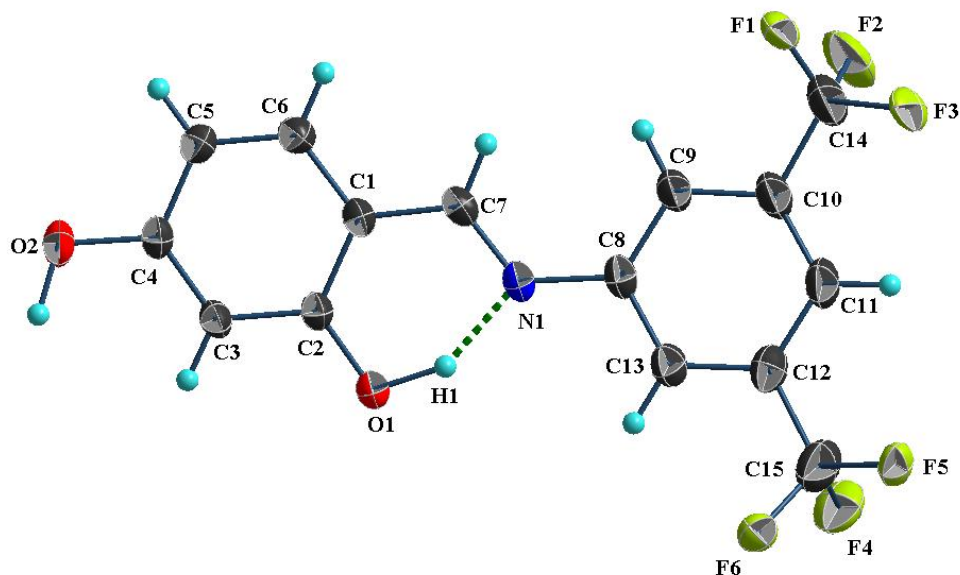


Figura 25. Estructura molecular del ligante III. Los elipsoides se presentan con un 30% de probabilidad.

Con el grupo hidroxilo libre, se observa el puente de hidrógeno O2-H2...O1 que forma un arreglo de tetrámero observable en la **Figura 26**. La interacción presenta una distancia de 1.72(3) Å. El arreglo tetramérico se complementa con una interacción π - π entre los grupos 3,5-bis(trifluometil)bencilo [C8-C13] con una distancia entre centroides de 3.9473(16) Å. El grupo C-H de la imina forma un enlace de hidrógeno con el hidroxilo (O2), dando lugar a un arreglo lineal a lo largo del eje *c* como se muestra en la **Figura 27**. La interacción C7-H7...O2 muestra una distancia de 2.695 Å.

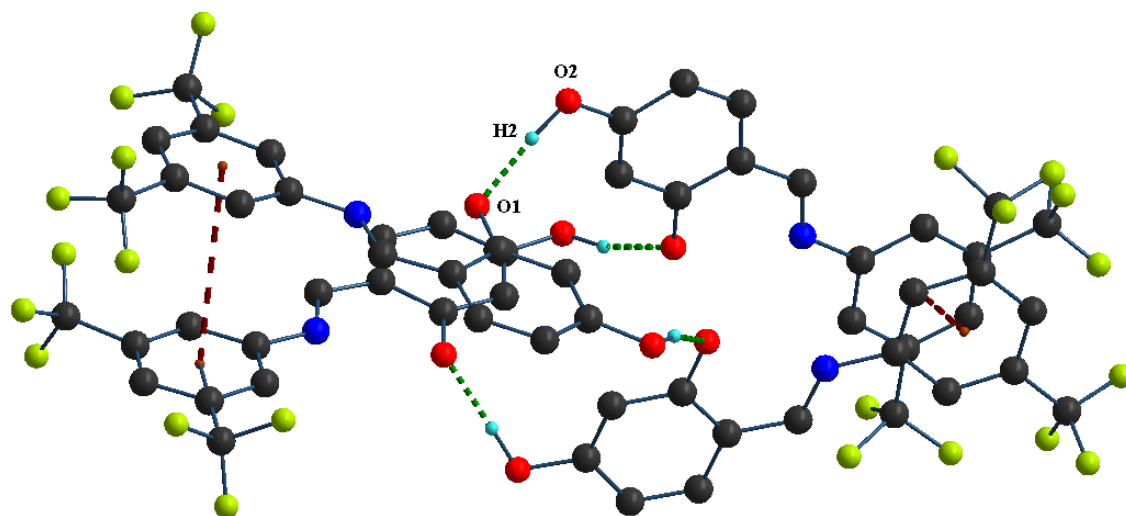


Figura 26. Representación del tetrámero obtenido por las interacciones O2-H2...O1 y π - π . Los átomos de hidrógeno se omiten por claridad.

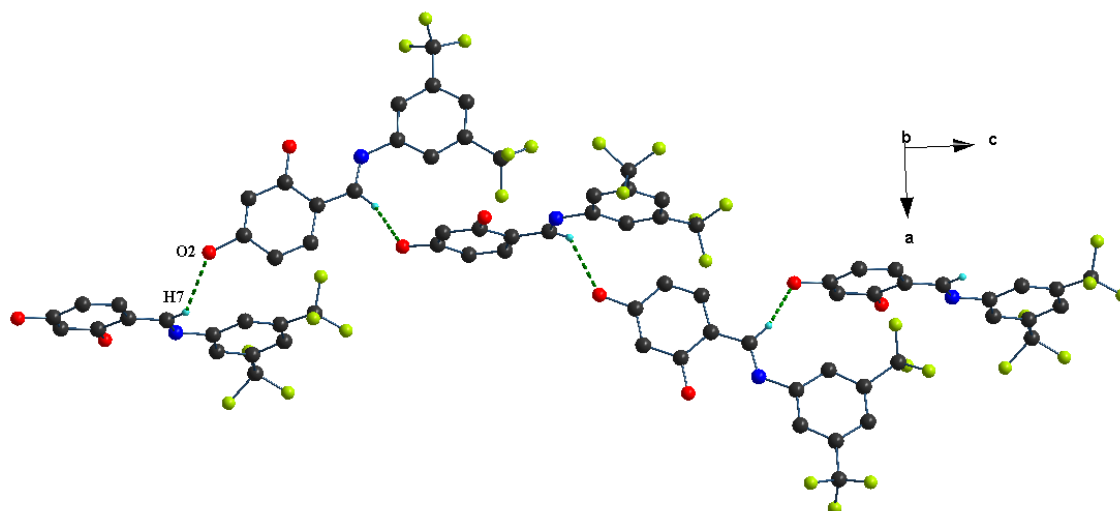


Figura 27. Arreglo lineal generado por la interacción C7-H7...O2.

Los grupos trifluorometil presentan interacciones C-H...F, de las que se distingue las interacciones C11-H11...F5 y C13-H13...F2 que se muestran en la **Figura 28**. La interacción C11-H11...F5 forma ciclos de diez miembros con una distancia de interacción de 2.555 Å. La interacción C13-H13...F2 une estos ciclos para dar lugar a arreglos lineales, la interacción muestra un valor de distancia de 2.663 Å. En este mismo arreglo se aprecia un interacción débil F...F con distancia entre los átomos de flúor de 2.98 Å, mientras que los ángulos

C-F...F son de 145° y 108° lo cual indica que existe una interacción halógeno-halógeno del tipo I¹⁴. Los valores de distancias y ángulos se resumen en la **Tabla 9**.

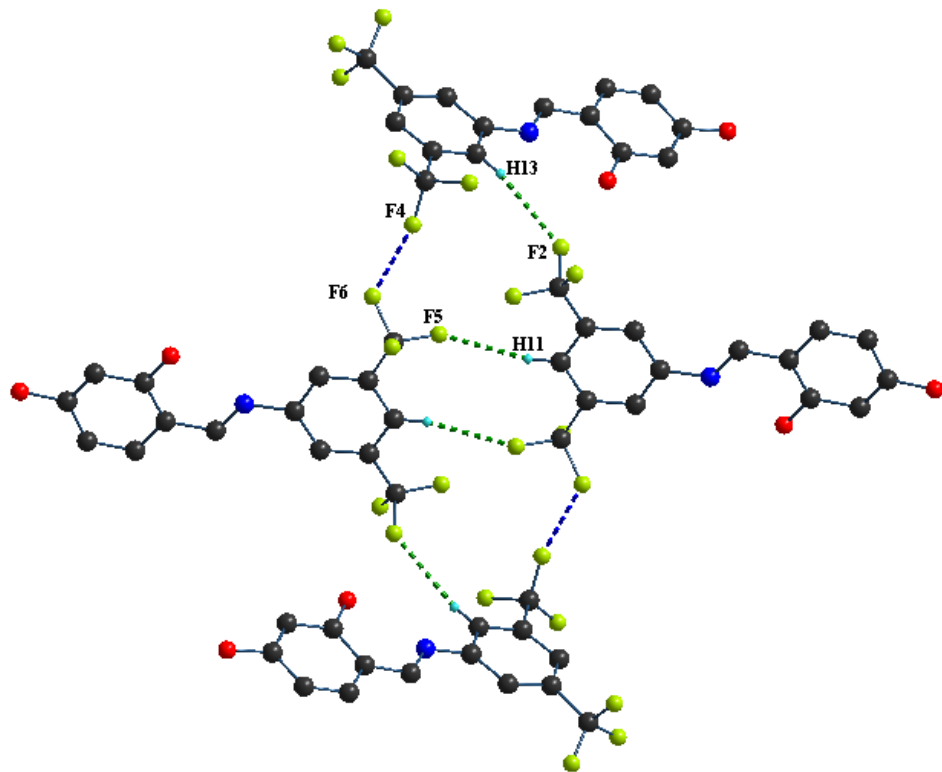


Figura 28. Interacciones presentes en los átomos de flúor en el ligante III.

El ligante **IV** presenta como sustituyente fluorado al grupo 2,4,5-trifluorofenil. El compuesto se presenta como un sistema totalmente plano con un ángulo de torsión C1C7N1C8 de $179.16(15)^\circ$, y el ángulo medido entre los planos de los dos sistemas aromáticos de 3.65° . El compuesto **IV** cristalizado corresponde al tautómero ceto-amina, a diferencia del compuesto **III** que cristalizó como el tautómero enol-imina. Los tautómeros posibles para el compuesto **IV** se presentan en la **Figura 29**. La distancia C-N_{amina} es de $1.324(2)$ Å, el cual es ligeramente mayor al encontrado en el enlace C=N_{imina} en el compuesto **III**. La distancia de los enlaces C-O en el grupo ceto e hidroxilo son de $1.3005(18)$ y $1.3386(19)$ Å respectivamente, donde queda de manifiesto que el segundo es

ligeramente más largo que el primero. La distancia $C_{\text{imina}}-C_{\text{bencilo}}$ presenta un valor de $1.388(2) \text{ \AA}$, el cual se acerca al valor de un enlace doble. La estructura molecular del ligante **IV** se presenta en la **Figura 30**, donde se puede observar la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular $[N1-H1\cdots O1]$ y dando lugar a un ciclo de seis miembros con una distancia de interacción de $1.798(14) \text{ \AA}$.

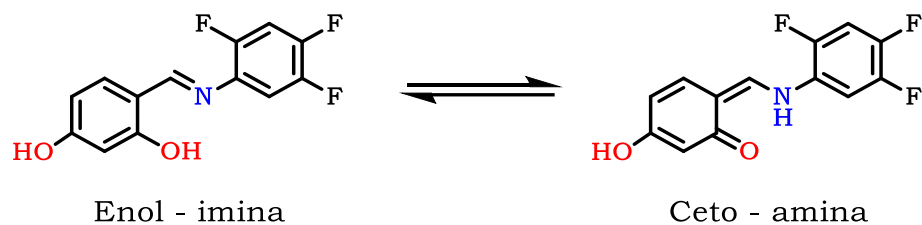


Figura 29. Tautómeros posibles del compuesto IV.

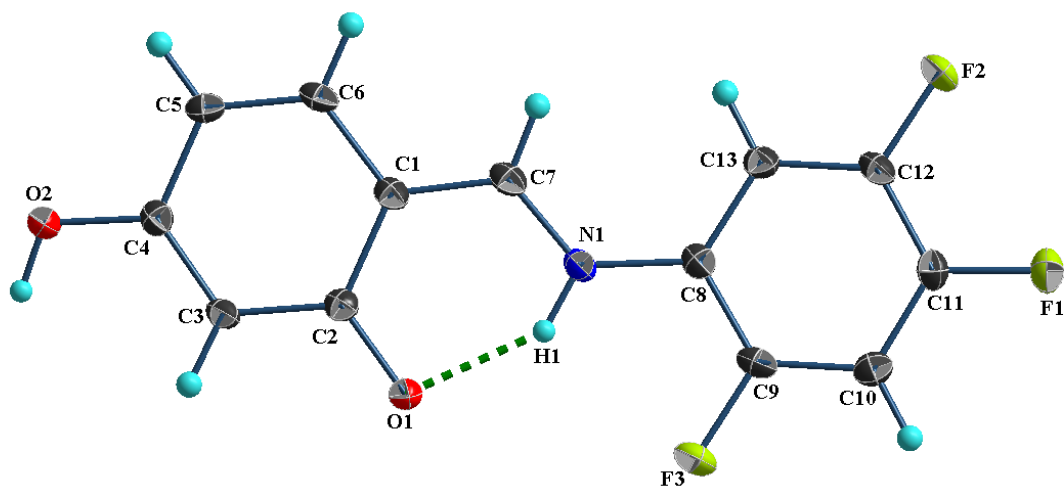


Figura 30. Estructura molecular del compuesto IV. Los elipsoides se presentan al 40% de probabilidad.

En el arreglo cristalino se observa que el grupo hidroxilo libre forma los puentes de hidrógeno $O-H\cdots O$ y $C-H\cdots O$, mientras que los átomos de flúor forman la interacción $C-H\cdots F$. Además, por ser un sistema plano y presentar anillos

aromáticos, se observan interacciones π - π entre los sistemas fluorados (C_{gF} - C_{gF}), entre los anillos hidroxibencílicos (C_{gOH} - C_{gOH}), y entre el anillo trifluorado y el anillo hidroxibencílico (C_{gOH} - C_{gF}).

Las tres interacciones π - π encontradas generan un arreglo bidimensional paralelo al plano ab . En la **Figura 31** se observan tres distancias de interacción. La interacción entre los sistemas fluorados [C8-C13] presenta una distancia entre centroides $d(C_{gF}$ - $C_{gF})$ de 3.563 Å; la interacción entre los sistemas hidroxibencílicos [C1-C6] presenta una distancia entre centroides de $d(C_{gOH}$ - $C_{gOH})$ de 3.504 Å y la interacción entre el anillo trifluorado y el anillo hidroxibencílico presenta una distancia de 3.623 Å. El arreglo global se complementa por la interacción C5-H5...O2 con una distancia de enlace de 2.55 Å.

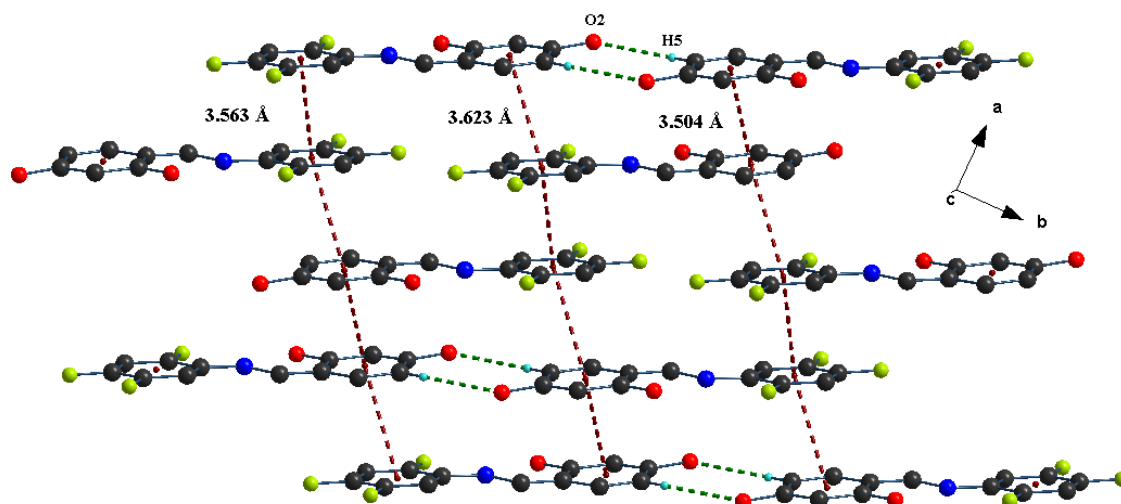


Figura 31. Arreglo laminar generado por las interacciones π - π . Los átomos de hidrógeno se omiten para mejor claridad.

El grupo hidroxilo libre forma los puentes de hidrógeno O1-H1...O2, lo cual da lugar a la formación de arreglos lineales observables en la **Figura 32**. Estos

arreglos se complementan por la presencia de la interacción π - π entre los sistemas aromáticos trifluorobencil e hidroxibencil. La combinación de estas interacciones con las del arreglo laminar y las interacciones C6-H6...F3 y C10-H10...F2 conllevan al arreglo tridimensional de la **Figura 33**.

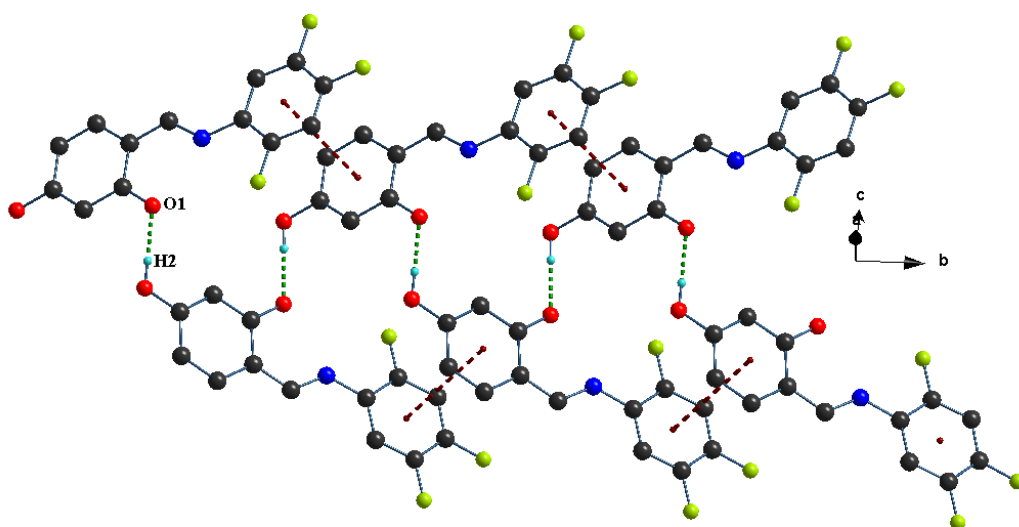


Figura 32. Representación de la interacción O1-H1...O2 y el arreglo lineal que genera.

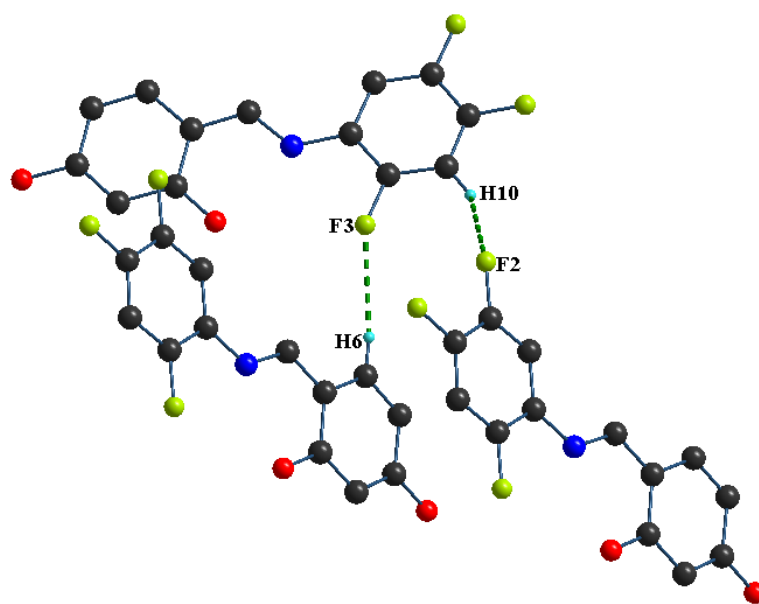


Figura 33. Representación de las interacciones C6-H6...F3 y C10-H10...F2.

En la **Tabla 9** se muestra el compendio de valores de distancias y ángulos de enlace de hidrógeno para los ligantes III y IV.

Tabla 9. Valores geométricos de los enlaces de hidrógeno para los ligantes III y IV.

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | ∠DHA (°) |
|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Ligante III | | | | |
| O1-H1...N1 | 1.05(3) | 1.58(3) | 2.546(2) | 150(3) |
| O2-H2...O1 | 1.02(3) | 1.72(3) | 2.721(2) | 166(3) |
| C7-H7...O2 | 0.93 | 2.695 | 3.475(3) | 141 |
| Ligante IV | | | | |
| N1-H1...O1 | 0.888(10) | 2.344(16) | 2.6706(16) | 101.8(12) |
| O1-H1...O2 | 0.860(11) | 1.706(11) | 2.5650(15) | 177(2) |
| C5-H5...O2 | 0.93 | 2.55 | 3.4255(19) | 158 |
| C6-H6...F3 | 0.93 | 2.66 | 3.589(2) | 172 |
| C10-H10...F2 | 0.93 | 2.43 | 3.2371(18) | 145 |

3.2. COMPLEJOS DE NÍQUEL

Los complejos de níquel se analizaron por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{19}F , espectroscopía de infrarrojo, análisis elemental, espectrometría de masas (por la técnica FAB+) y cuando fue posible por difracción de rayos X de monocristal.

3.2.1. RMN de ^1H

El espectro de RMN de ^1H para el compuesto V se presenta en la **Figura 34**. El espectro representa la mitad de la molécula, dado que es simétrica con respecto al centro metálico.

Se puede observar que el desplazamiento del protón imínico no es afectado tras la reacción de coordinación con el acetato de níquel. En el ligante, dicho hidrógeno se presenta en 8.75 ppm y en su complejo de níquel se puede ver en la misma posición. Igualmente, los desplazamientos químicos de los demás hidrógenos se ven prácticamente inalterados en comparación con los ligantes. En términos generales, esto es válido para los demás complejos de níquel, cuyos desplazamientos en los espectros de protón permanecen casi invariables tras la reacción de coordinación.

En la **Figura 35**, se muestra el comparativo de los espectros de RMN de ^1H de los complejos de níquel (compuestos V a VIII). Como puede observarse, resulta útil para reforzar el hecho de que los desplazamientos químicos no han variado significativamente con respecto a los ligantes de los cuales provienen.

Los valores numéricos y la multiplicidad de los desplazamientos químicos para los hidrógenos en los complejos de níquel se presentan en la **Tabla 10**.

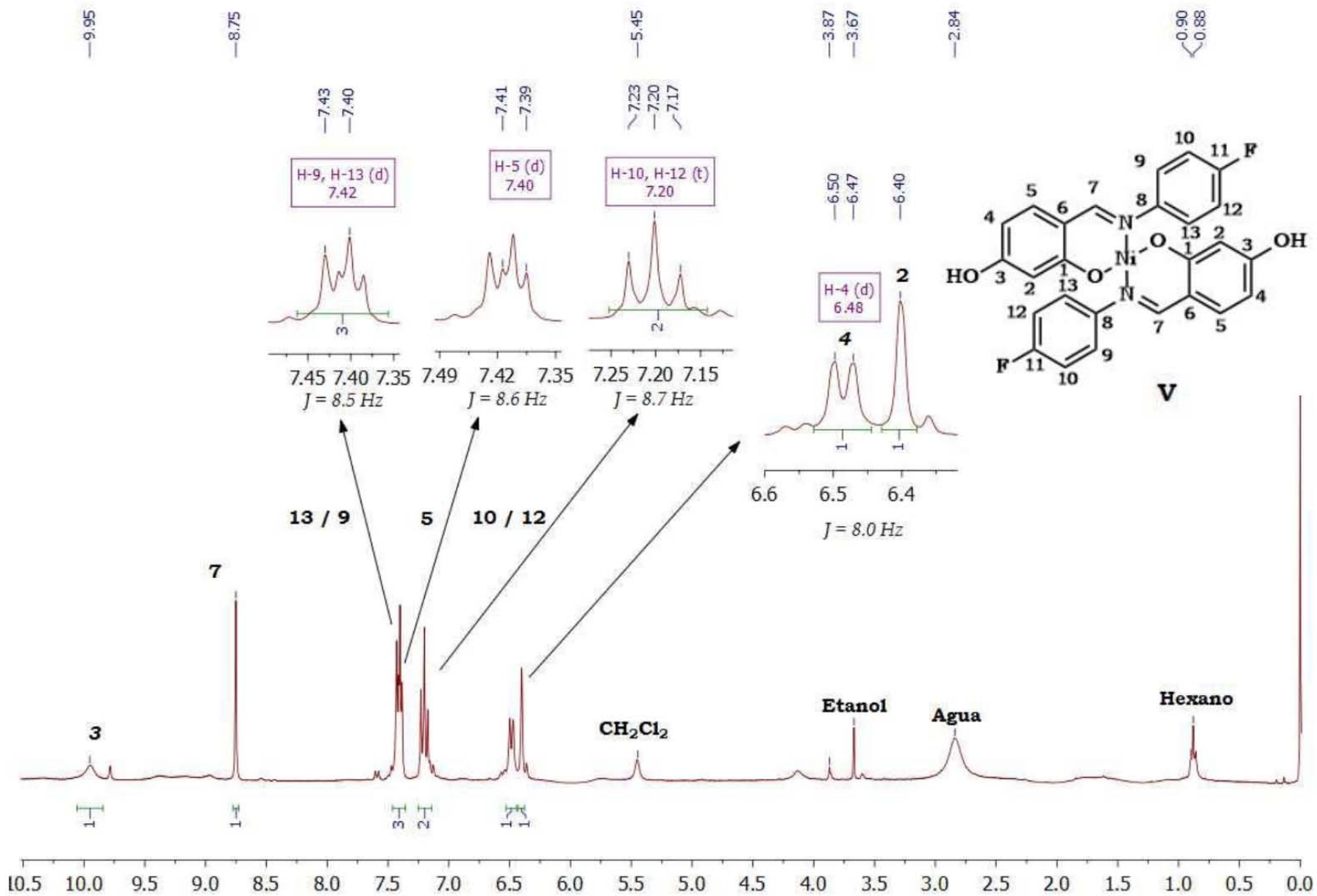


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto **V** (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.)

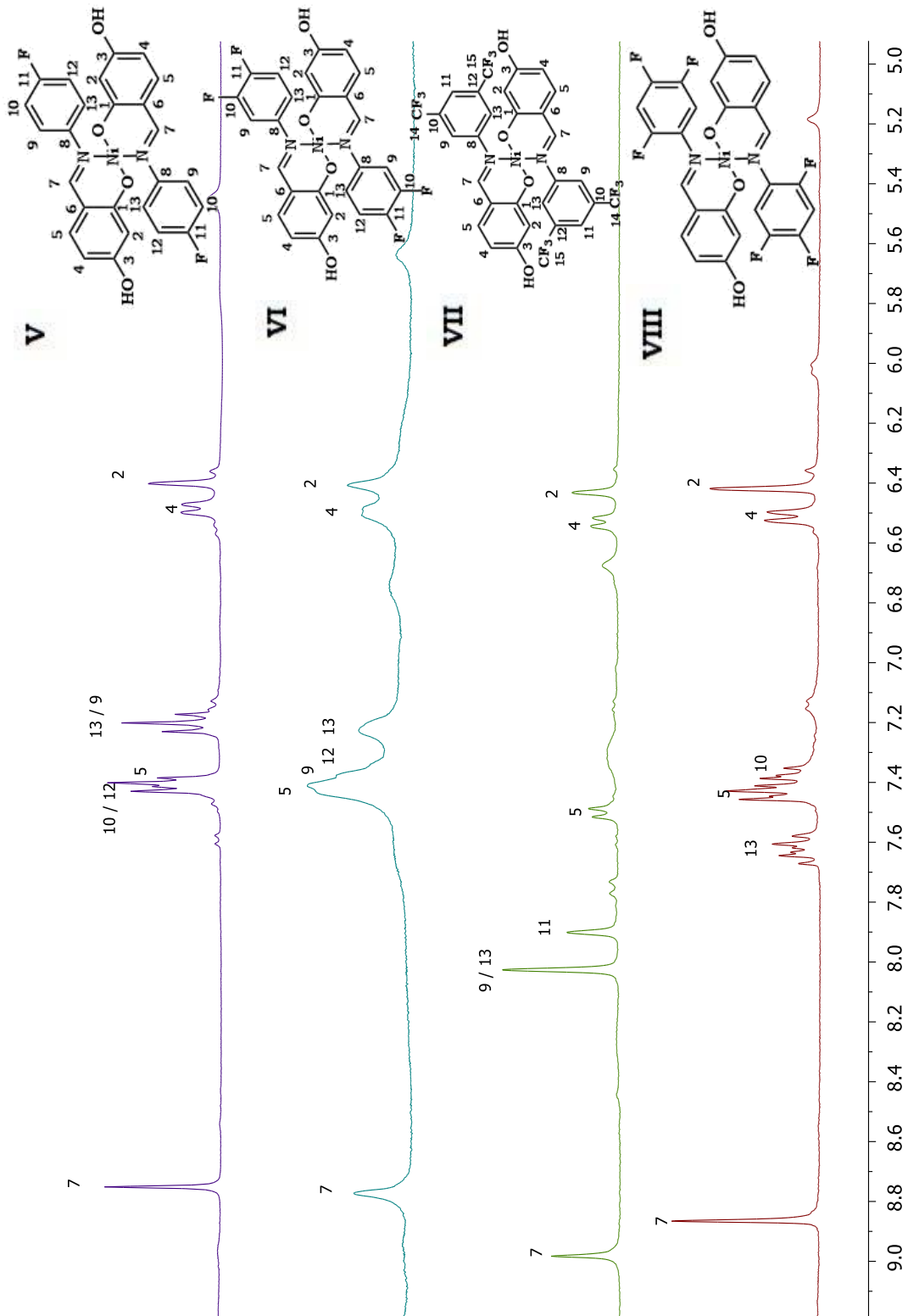
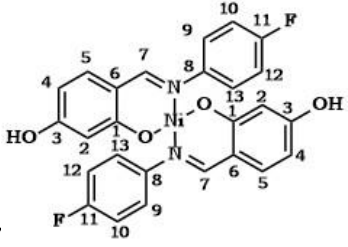
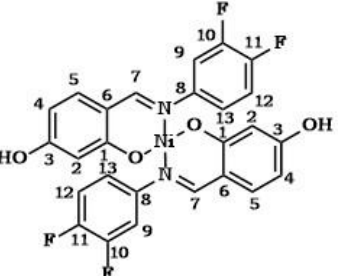
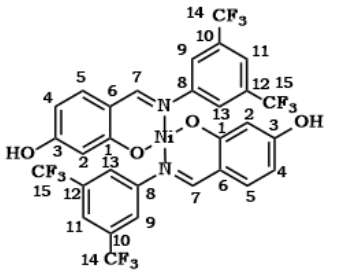
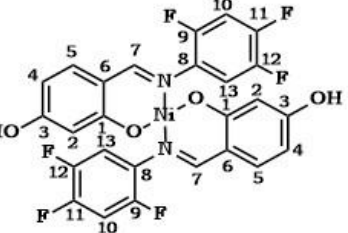


Figura 35. Comparación de espectros de RMN de ^1H de complejos de níquel (acetona- d_6 , 300 MHz y t.a.).

Tabla 10. Valores de desplazamientos químicos para los experimentos de RMN de ^1H de los complejos de níquel (obtenidos en acetona- d_6 , a 300 MHz y t.a).

| Complejo | Núm. de protón | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-------------|
| V |  | 6.40 s | 6.49 d | 7.40 d | 8.75 s | 7.42 d | 7.20 t | - | 7.20 t | 7.42 d |
| VI |  | 6.41 s | 6.49 d | 7.41 m | 8.77 s | 7.38 m | - | - | 7.34 m | 7.23 m |
| VII |  | 6.43 s | 6.53 d | 7.50 d | 8.98 s | 8.03 s | - | 7.90 s | - | 8.03 s |
| VIII |  | 6.42 s | 6.51 d | 7.45 d | 8.87 s | - | 7.40 dd | - | - | 7.63 ddd |

3.2.2. RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$

Para mostrar esta serie de experimentos, se presenta el comparativo de los espectros correspondientes a los complejos de níquel (compuestos V a VIII) en la **Figura 36**. Tal como ocurrió con los experimentos de RMN de ^1H , los desplazamientos químicos de los flúores en los complejos de níquel no varían significativamente con respecto a los de sus análogos de los ligantes.

Los valores de los desplazamientos químicos del flúor en los complejos de níquel se encuentran en la **Tabla 11**. Comparando objetivamente estos valores con los correspondientes a los ligantes de los cuales provienen, se puede determinar que en términos generales la variación es menor a $\Delta\delta = 1$ ppm.

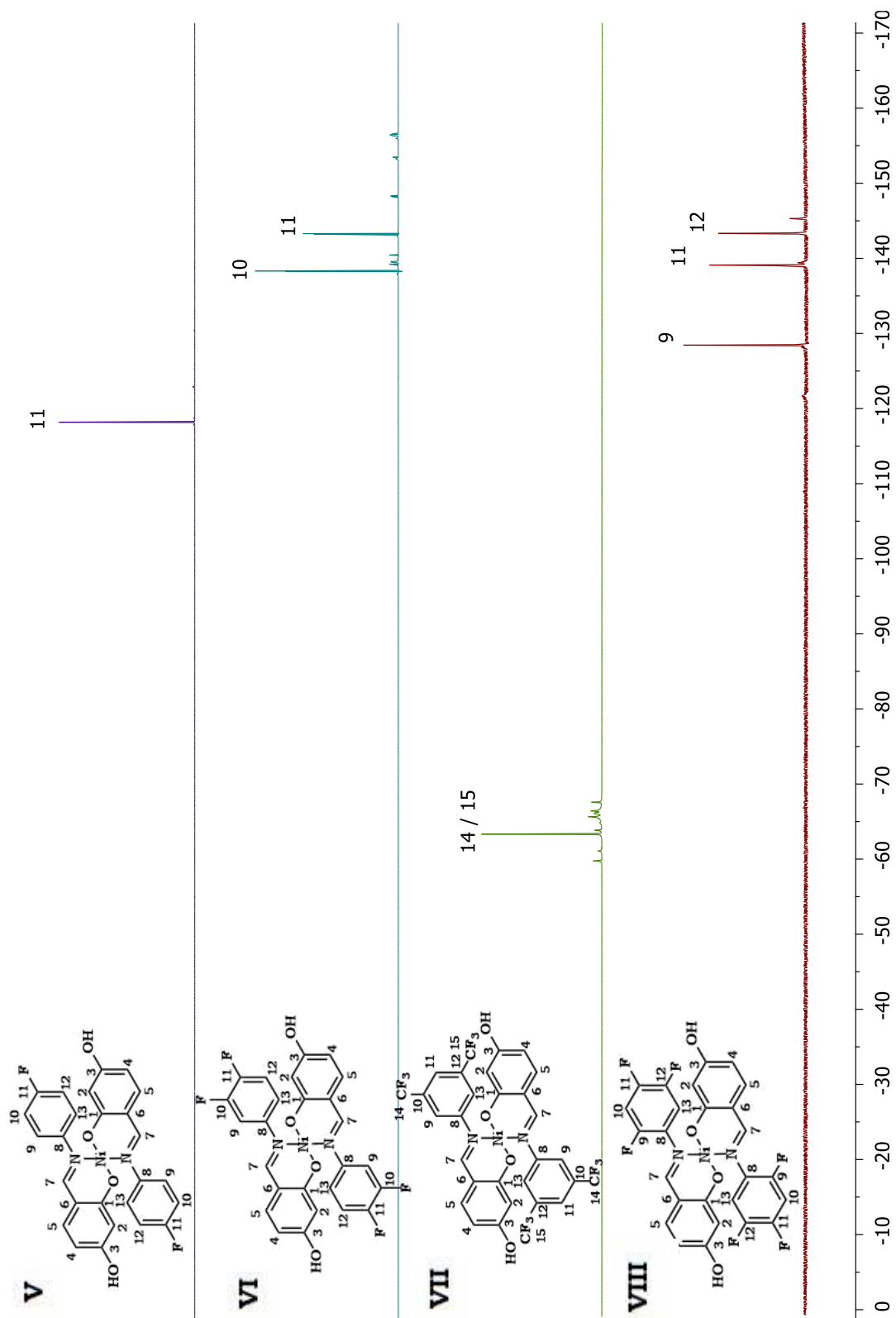
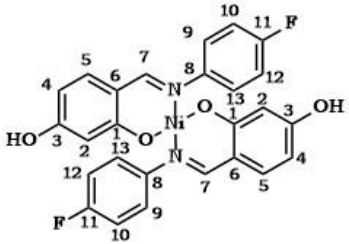
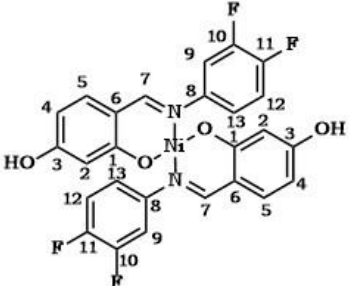
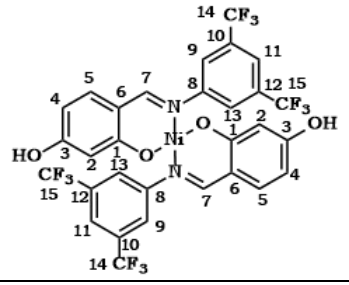
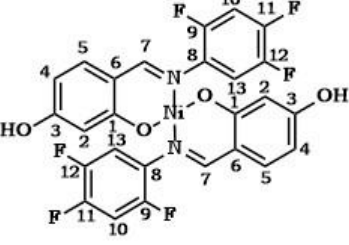


Figura 36. Comparación de espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de complejos de níquel (acetona- d_6 , 283 MHz y t.a.).

Tabla 11. Valores de desplazamientos químicos obtenidos en RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los complejos de níquel (acetona- d_6 , a 283 MHz y t.a).

| Complejo | Núm. de flúor | 9 | 10 | 11 | 12 | 14 | 15 |
|-------------|---|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|-------------|
| V |  | - | - | -118.33 s | - | - | - |
| VI |  | - | -138.54 d | -143.26 d | - | - | - |
| VII |  | - | - | - | - | -63.32 s | -63.32 s |
| VIII |  | -128.47 d | - | -139.07 d | -143.31 dd | - | - |

3.2.3. Espectrometría de masas

El espectro de masas, obtenido por la técnica FAB+, para el compuesto V se presenta en la **Figura 37**. La masa molar teórica de este complejo de níquel equivale a 518.06 g/mol. El ión molecular se presenta en $m/z = 518$. En el espectro se pueden identificar tres fragmentos en $m/z = 232$, $m/z = 154$ y $m/z = 136$, los cuales se presentan en la **Figura 38**.

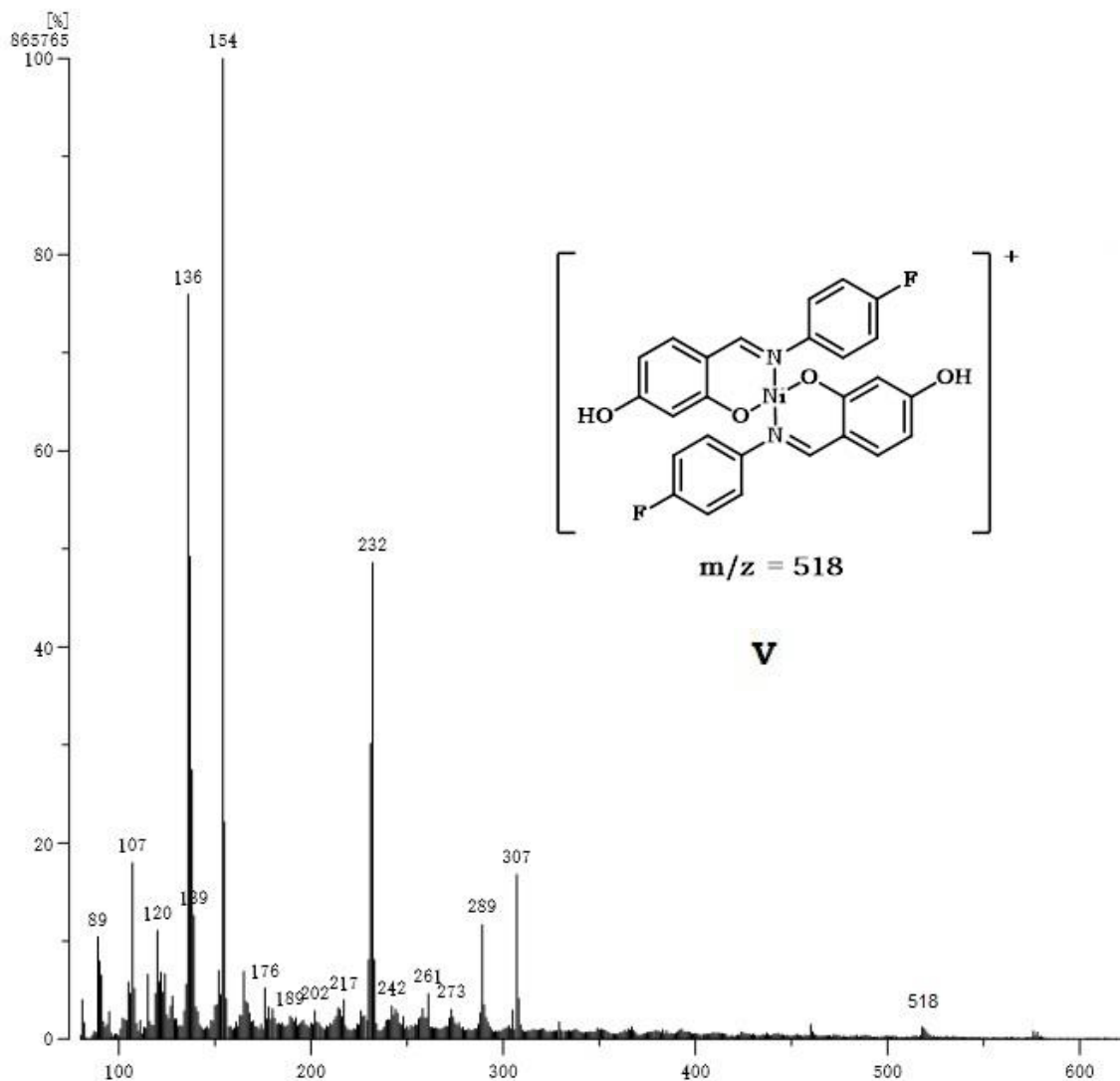


Figura 37. Espectro de masas (FAB+) para el compuesto V.

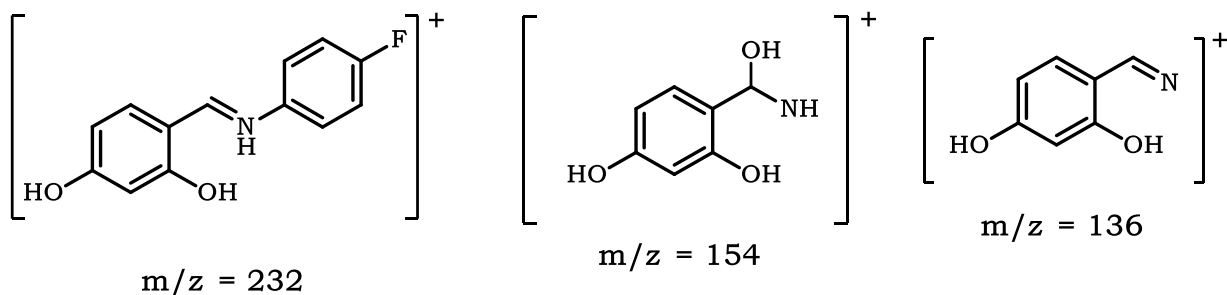


Figura 38. Estructura de tres fragmentos del compuesto V.

El pico que se encuentra en $m/z = 232$ resulta importante, pues corresponde al fragmento con el ligante íntegro más un protón. El pico ubicado en $m/z = 154$ corresponde al pico base, el cual presenta la adición de un grupo hidroxilo en el carbono de la imina. El fragmento que corresponde al pico en $m/z = 136$ corresponde al ligante que ha perdido el anillo aromático sustituido con flúor.

3.2.4. Espectroscopía de infrarrojo

En los espectros de infrarrojo para los complejos de níquel se pueden observar las bandas características de los enlaces C=N, O-H y C-F. Para ejemplificar estos experimentos, se presenta el espectro de infrarrojo del compuesto V en la **Figura 39**.

La banda de estiramiento del enlace C=N se observa en 1590 cm^{-1} , mientras que la banda localizada en 3131 cm^{-1} puede asignarse al estiramiento del enlace O-H. Igualmente, se observan cinco bandas correspondientes a las vibraciones del enlace C-F en el rango de 1239 cm^{-1} a 1120 cm^{-1} .

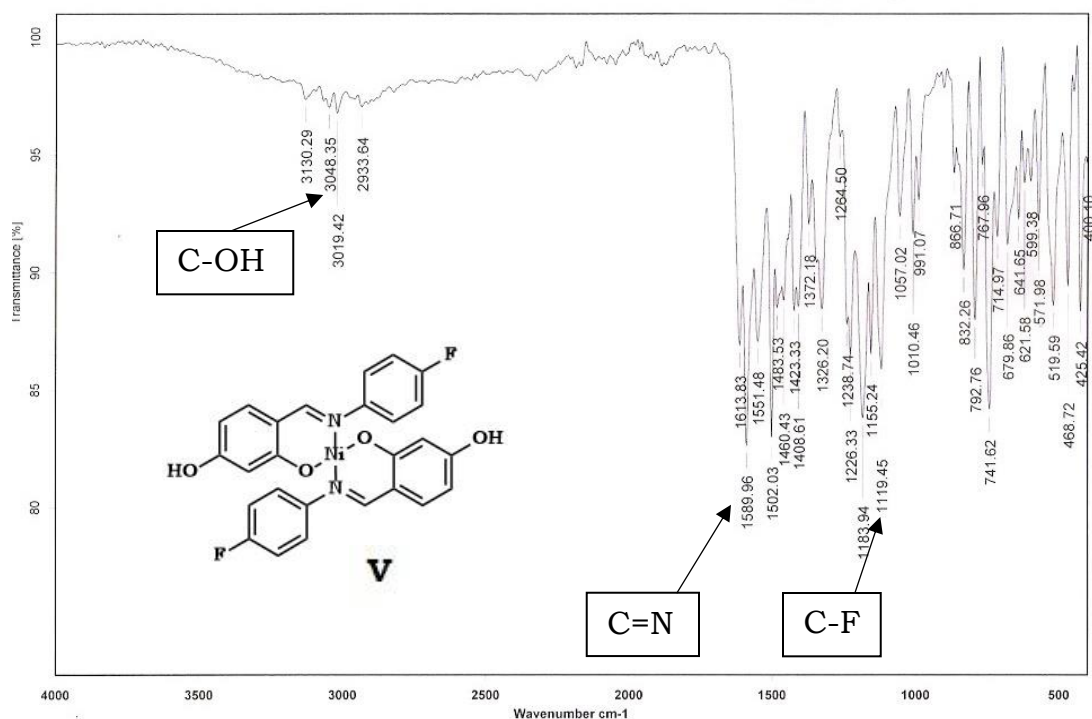


Figura 39. Espectro de IR del compuesto V.

3.2.5. Análisis elemental

Los datos experimentales obtenidos para la composición elemental de los complejos de níquel se muestran en la **Tabla 12**. Puede observarse que las diferencias son bastante aceptables en el nitrógeno y carbono, siendo menores o iguales al ± 0.4 . En cuanto a la composición de hidrógeno, los valores son superiores al límite mencionado, pero de manera muy discreta.

Tabla 12. Valores de composición elemental experimental y teórica de los complejos de níquel.

| Compuesto | Experimental | | | Teórico | | | Diferencia | | |
|-----------|--------------|-------|------|---------|-------|------|------------|------|------|
| | %N | %C | %H | %N | %C | %H | %N | %C | %H |
| V | 4.9 | 61.53 | 3.21 | 5.4 | 61.16 | 3.5 | 0.4 | 0.37 | 0.29 |
| VI | 4.61 | 53.03 | 3.96 | 5.0 | 53.26 | 3.51 | 0.39 | 0.23 | 0.45 |
| VII | 3.38 | 46.51 | 3.32 | 3.71 | 46.72 | 2.84 | 0.33 | 0.21 | 0.48 |
| VIII | 4.86 | 50.98 | 3.86 | 4.74 | 51.83 | 3.39 | 0.12 | 0.85 | 0.47 |

3.2.6. Difracción de rayos-X de monocristal

Se reporta el resultado y análisis de este rubro para el compuesto V conjuntamente con el compuesto IX en la sección 3.3.5., que corresponden a un complejo de níquel y uno de paladio respectivamente.

3.3. COMPLEJOS DE PALADIO

Los complejos de paladio (compuestos IX, X, XI y XII) sintetizados a partir de los correspondientes ligantes (compuestos I, II, III y IV) se caracterizaron por RMN de ^1H y de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas, análisis elemental y cuando fue posible por difracción de rayos-X.

3.3.1. RMN de ^1H

Para ejemplificar los experimentos de RMN de ^1H de los complejos de paladio, se presenta el espectro correspondiente al compuesto IX en la **Figura 40**.

En los espectros de RMN de ^1H de los complejos de paladio se observa la mitad de la molécula debido a su simetría con respecto al centro metálico. El desplazamiento del protón imínico (H-7) en la **Tabla 13** se localiza en $\delta = 7.77$ ppm, en contraste con el ligante respectivo y su complejo de níquel análogo cuyos protones imínicos se encuentran en $\delta = 8.75$ ppm. Se presume que el paladio, al tener un tamaño considerablemente mayor al del níquel, sea el responsable de este comportamiento al ofrecer protección electrónica a dicho hidrógeno.

En la **Figura 41** se muestra el comparativo de los espectros de RMN de ^1H de los complejos de paladio y los valores de los desplazamientos químicos se muestran en la **Tabla 13**. La variación en el desplazamiento químico de los protones imínicos (H-7) de los complejos de paladio con respecto de los de níquel y de los ligantes es evidente, siendo de aproximadamente $\Delta\delta \approx 1$ ppm en todos los casos. El hidrógeno H-2 en los complejos de paladio también sufre

una variación en su desplazamiento químico posiblemente por su cercanía con el centro metálico, siendo en promedio de $\Delta\delta \approx 0.8$ ppm en términos generales. En el caso de los hidrógenos H-4 y H-5 también se observa el mismo fenómeno, aunque en menor medida, teniendo respectivamente una variación en promedio de $\Delta\delta \approx 0.35$ ppm y $\Delta\delta \approx 0.18$ ppm.

Finalmente, en los hidrógenos correspondientes al anillo aromático sustituido con flúor (del H-9 al H-13) se aprecia una variación mínima en su desplazamiento químico, siendo menor a $\Delta\delta = 0.1$ ppm en todos los casos.

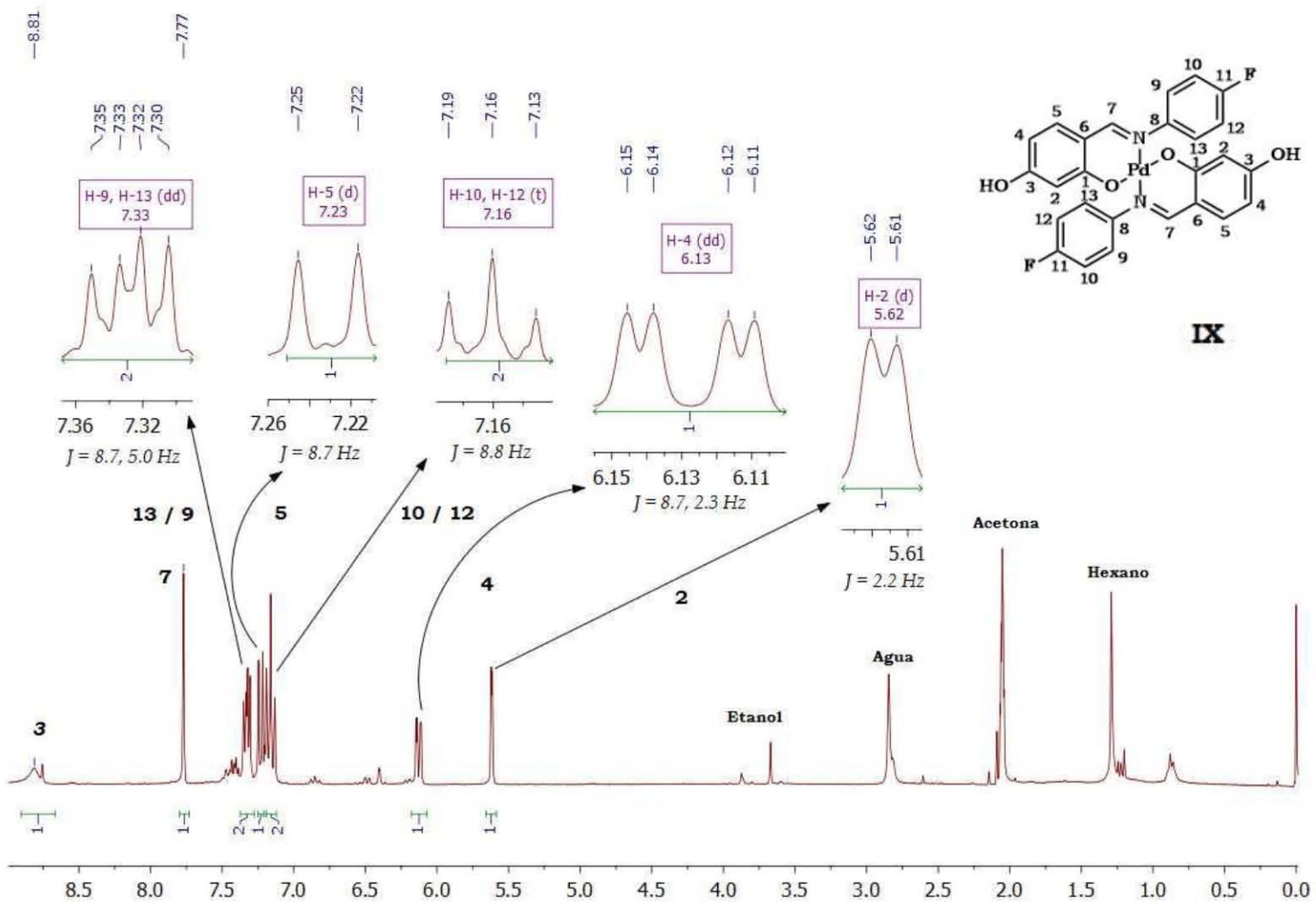


Figura 40. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto IX (acetona- d_6 , 300 MHz, t.a).

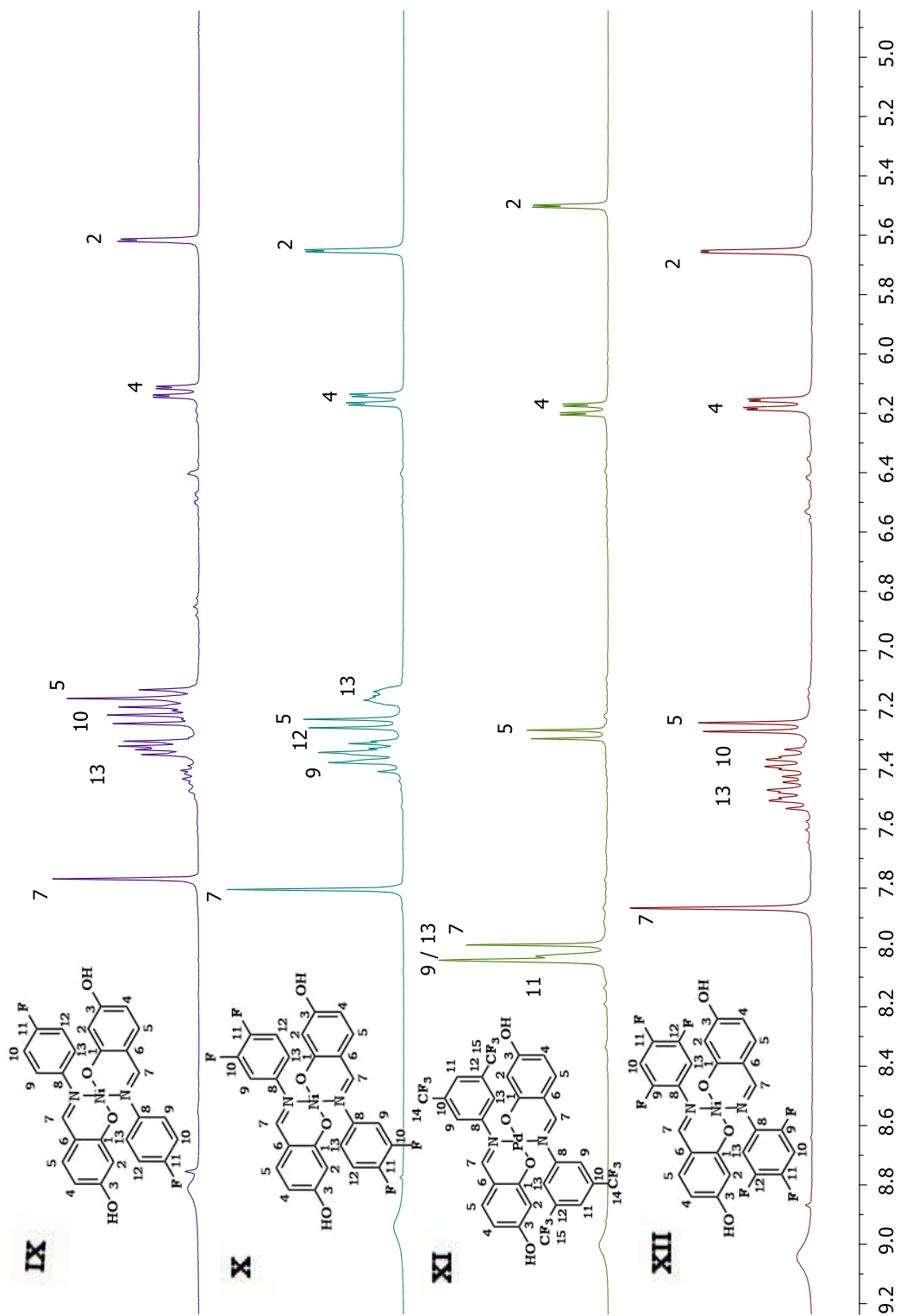


Figura 41. Comparación de espectros de RMN de ^1H de complejos de paladio (acetona- d_6 , 300 MHz y t.a.).

Tabla 13. Valores de los desplazamientos químicos para los experimentos de RMN de ^1H de los complejos de paladio (acetona- d_6 , a 300 MHz y t.a).

| Núm. de protón | 2 | 4 | 5 | 7 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|-------------------|-----------|------------|-----------|-----------|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|
| <p>IX</p> | 5.62 d | 6.13 dd | 7.24 d | 7.77 s | 7.33 dd | 7.16 t | - | 7.16 t | 7.33 dd |
| <p>X</p> | 5.66 d | 6.15 dd | 7.25 d | 7.80 s | 7.36 dd | - | - | 7.32 d | 7.16 d |
| <p>XI</p> | 5.51 d | 6.19 dd | 7.29 d | 7.99 s | 8.04 s | - | 8.03 s | - | 8.04 s |
| <p>XII</p> | 5.66 d | 6.17 dd | 7.26 d | 7.87 s | - | 7.38 ddd | - | - | 7.49 ddd |

3.3.2. RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$

Los experimentos de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los de complejos de paladio se presentan en el comparativo de la **Figura 42**. En la **Tabla 14** se encuentran los valores de los desplazamientos químicos del flúor en los complejos de paladio. En estos complejos, la variación de los desplazamientos químicos con respecto a los ligantes es más notoria que en los complejos de níquel respectivos. En general, tal variación consiste en menos de $\Delta\delta = 5$ ppm, pero en el caso del compuesto XI la variación resulta muy drástica, con un valor de más de $\Delta\delta = 44$ ppm.

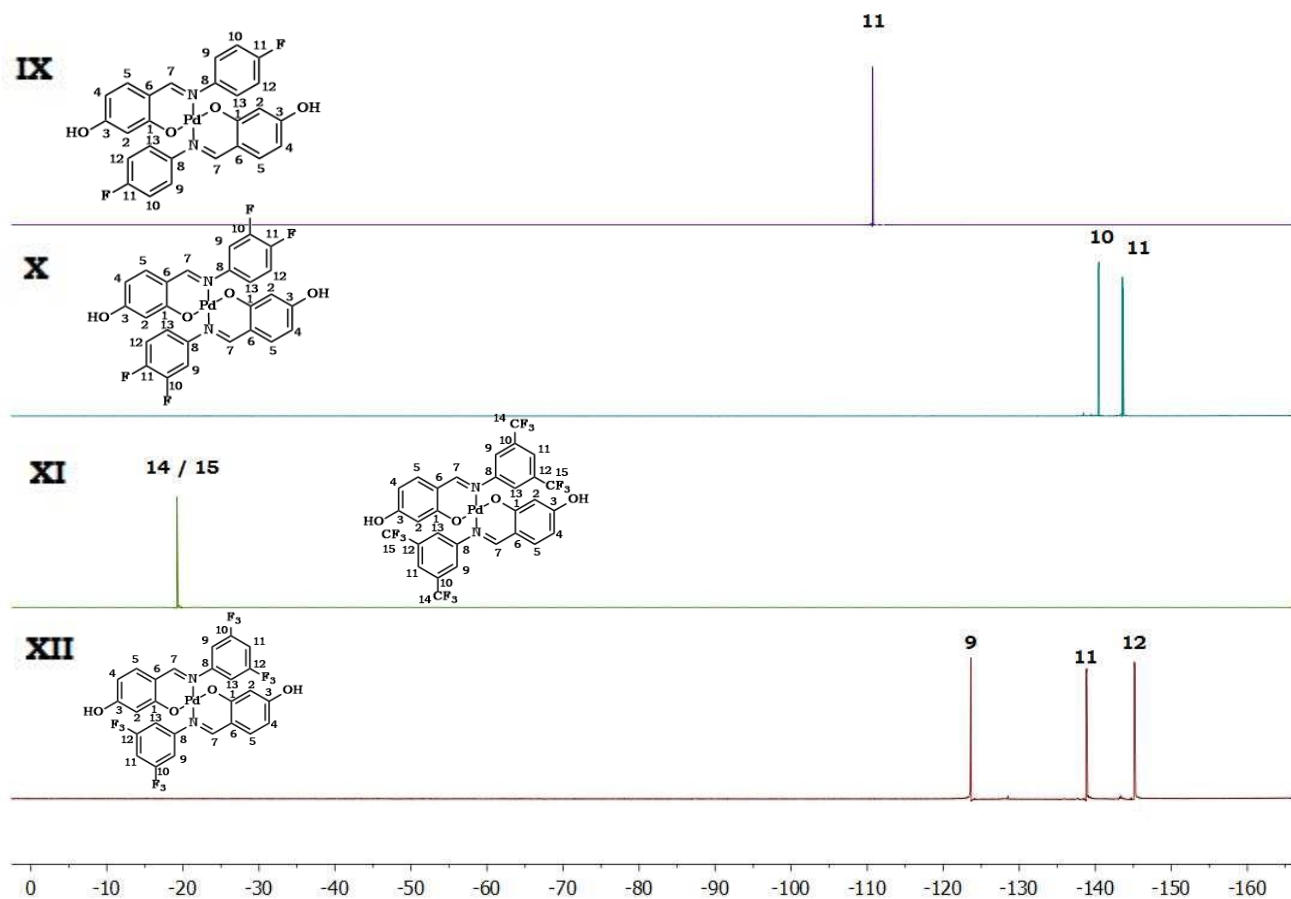
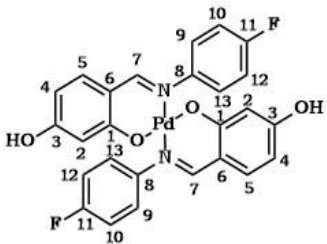
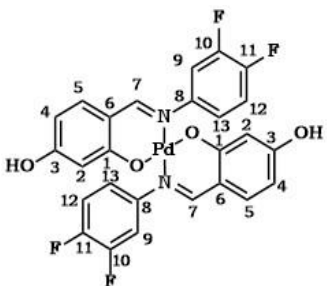
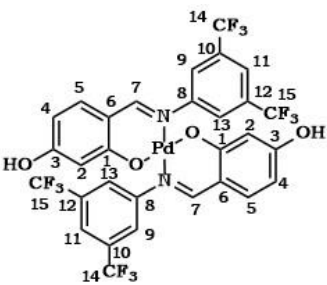
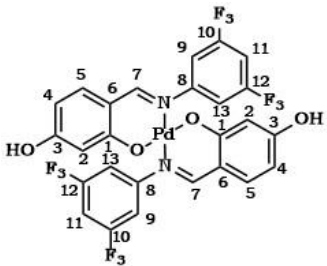


Figura 42. Comparación de espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los complejos de paladio (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

Tabla 14. Valores de desplazamientos químicos de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los complejos de paladio (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

| Núm. de flúor | 9 | 10 | 11 | 12 | 14 | 15 |
|---|----------------|--------------|---------------|---------------|-------------|-------------|
| IX  | - | - | -120.41 s | - | - | - |
| X  | - | -140.44 d | -143.62 d | - | - | - |
| XI  | - | - | - | - | -19.22 s | -19.22 s |
| XII  | -123.615 dd | - | -138.83 dd | -145.14 dd | - | - |

3.3.3. Espectrometría de masas

El espectro de masas del compuesto IX, obtenido mediante la técnica FAB+, se muestra en la **Figura 43**. En el espectro de masas del compuesto IX se pueden identificar los mismos fragmentos que presentó el compuesto V (complejo de níquel del mismo ligante) que fueron mostrados en la **Figura 38**, donde cabe mencionar que en ambos espectros se observa el mismo pico base en $m/z = 154$. Adicionalmente, se pueden identificar otros fragmentos que se muestran en la **Figura 44**. El fragmento cuya relación $m/z = 230$ corresponde al ligante que ha perdido un protón y el fragmento con $m/z = 336$ corresponde al ligante unido al paladio.

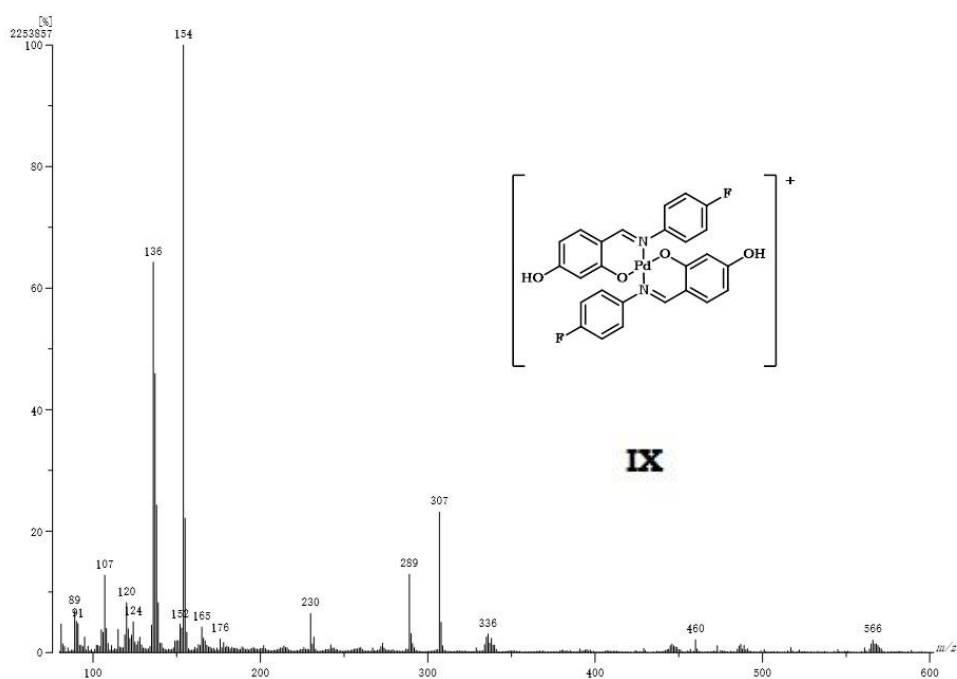


Figura 43. Espectro de masas (FAB+) del compuesto IX.

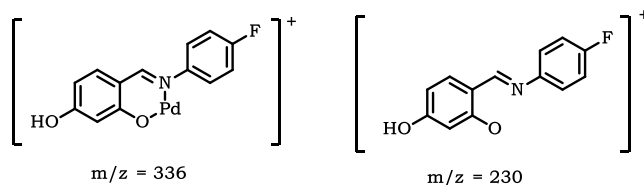


Figura 44. Estructura de dos fragmentos del compuesto IX.

3.3.4. Espectroscopía de infrarrojo

El análisis por espectroscopía de infrarrojo de los complejos de paladio muestra resultados similares a los obtenidos previamente para los ligantes respectivos y para los complejos de níquel mostrados previamente. Para ejemplificar el comportamiento de este grupo de compuestos (IX a XII), se presenta el espectro de infrarrojo del compuesto IX en la **Figura 45**. La banda correspondiente al enlace C=N se localiza en 1589 cm^{-1} , mientras que la vibración del enlace O-H se puede observar en la banda ancha y de baja intensidad que se localiza en 3074 cm^{-1} . Las bandas que se encuentran en 1186 cm^{-1} y 1171 cm^{-1} son atribuibles al sustituyente flúor.

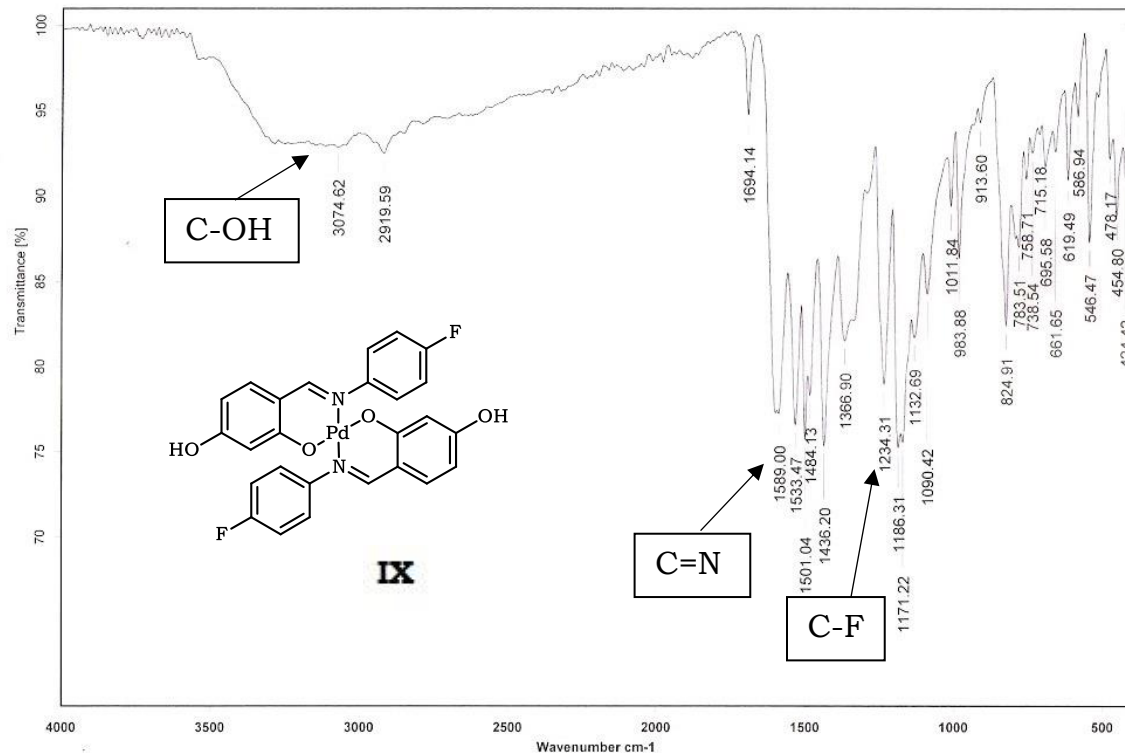


Figura 45. Espectro de IR del compuesto IX.

3.3.5. Análisis elemental

Los valores de composición elemental de los complejos de paladio se presentan en la **Tabla 15**. Los datos obtenidos para la composición de nitrógeno y carbono son adecuados con respecto al criterio de variación de $\pm 0.4\%$, sin embargo en el caso del hidrógeno las variaciones son ligeramente más altas, aunque en ningún caso son superiores al $\pm 0.6\%$.

Tabla 15. Composición elemental experimental y teórica de los complejos de paladio.

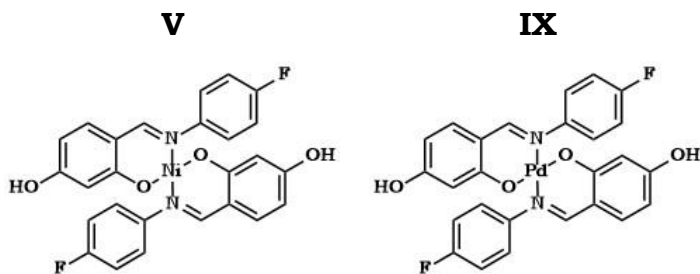
| Complejo | Experimental | | | Teórico | | | Diferencia | | |
|----------|--------------|-------|------|---------|-------|------|------------|------|------|
| | %N | %C | %H | %N | %C | %H | N | C | H |
| IX | 4.7 | 54.97 | 3.47 | 4.94 | 55.09 | 3.2 | 0.24 | 0.12 | 0.27 |
| X | 4.85 | 51.7 | 3.66 | 4.65 | 51.8 | 3.18 | 0.20 | 0.10 | 0.48 |
| XI | 3.51 | 44.74 | 3.18 | 3.49 | 44.88 | 2.61 | 0.02 | 0.14 | 0.57 |
| XII | 4.1 | 48.73 | 3.23 | 4.39 | 48.88 | 2.71 | 0.29 | 0.15 | 0.52 |

3.3.6. Difracción de rayos-X de monocristal

Se utilizó el ligante con el grupo 4-fluorofenil para determinar la estructura de los complejos **V** y **IX** por difracción de rayos x de monocristal, teniendo como centros metálicos Ni(II) y Pd(II), respectivamente. Los datos cristalográficos de los complejos se presentan en la **Tabla 16** y las estructuras moleculares en la **Figura 46** y **Figura 47** respectivamente.

Ambos compuestos cristalizaron en un sistema monoclinico ($P21/c$) con dos unidades en la celda unitaria. El complejo metálico cristalizó como un solvato de DMSO con dos moléculas del disolvente por una del complejo. La unidad asimétrica está compuesta por la mitad del complejo y una molécula del DMSO, la otra mitad de la molécula se genera al aplicar un centro de inversión ubicado en la misma posición que el centro metálico. Los compuestos son isoestructurales como se muestra en los datos de celda así como los arreglos observados.

Tabla 16. Datos cristalográficos de los complejos V y IX.



| | | |
|---------------------------|---|--|
| Fórmula | C ₂₆ H ₁₈ F ₂ N ₂ Ni O ₄ , 2(C ₂ H ₆ O S) | C ₂₆ H ₁₈ F ₂ N ₂ O ₄ Pd, 2(C ₂ H ₆ O S) |
| Peso molecular | 675.39 | 723.08 |
| Sistema cristalino | Monoclínico | Monoclínico |
| Grupo espacial | P21/c | P21/c |
| Datos de celda | | |
| a (Å) | 16.9840(18) | 16.8972(7) |
| b (Å) | 11.5770(12) | 11.9002(5) |
| c (Å) | 7.8736(9) | 7.6051(4) |
| α (°) | 90 | 90 |
| β (°) | 95.011(2) | 95.976(4) |
| γ (°) | 90 | 90 |
| V (Å ³) | 1542.2(3) | 1520.92(12) |
| Z | 2 | 2 |
| ρ (g/cm ³) | 1.454 | 1.579 |
| Mu (mm ⁻¹) | 0.822 | 0.805 |
| F(000) | 700 | 736 |
| Tamaño del cristal | 0.09 x 0.21 x 0.23 | --- |
| Datos de colección | | |
| Temperatura (K) | 298 | --- |
| Radiación Å | 0.71073 | 0.71073 |

| | | |
|-------------------------------------|----------------------|-----|
| Theta Min-Max (°) | 2.1, 25.3 | --- |
| Datos total, Uniq, R _{int} | 8676, 2802, 0.098 | --- |
| Datos observ. | 1894 | --- |
| Refinamiento | | |
| Nref, Npar | 2802, 201 | --- |
| R, wR2, S | 0.0543, 0.1542, 1.01 | --- |

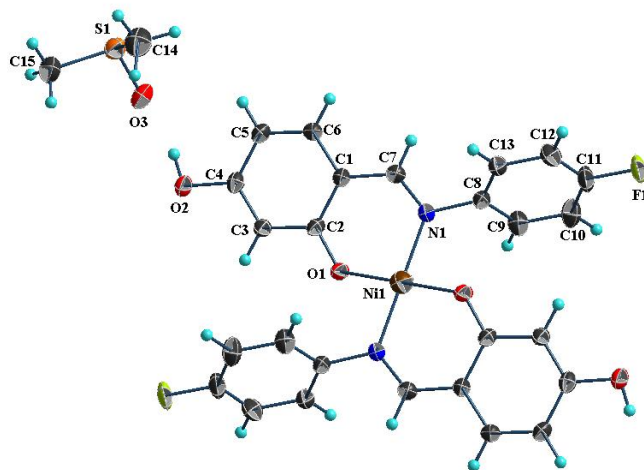


Figura 46. Estructura molecular del complejo V. Los elipsoides se muestran a 70% de probabilidad.

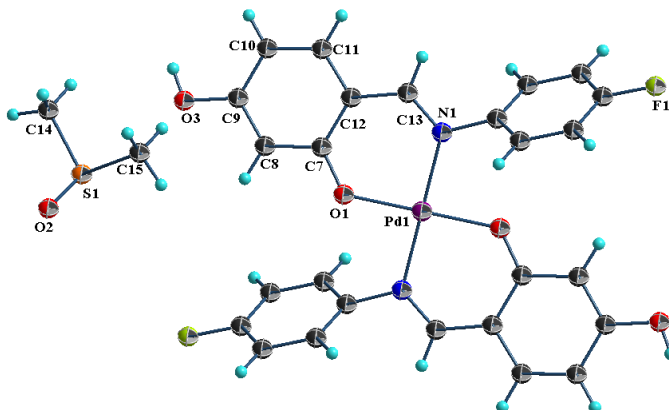


Figura 47. Estructura molecular del complejo IX. Los elipsoides se muestran a 70% de probabilidad.

Los centros metálicos son tetracoordinados, presentando una geometría cuadrada plana distorsionada, tal como lo demuestran los valores de los ángulos mostrados en la **Tabla 17**. La esfera de coordinación está compuesta por dos ligantes que se unen a través del átomo de oxígeno en posición *orto* (O1) y del átomo de nitrógeno de la imina (N1), funcionando así la base de Schiff como un ligante bidentado quelato. Los átomos de oxígeno están en posición *trans* entre ellos, al igual que los átomos de nitrógeno, por lo que los dos ligantes se encuentran en posición anti. El anillo quelato formado [PdNCCCO] corresponde a un anillo de seis miembros con un ángulo de mordida de 92.40(13)° para el compuesto **V** y de 91.63(7)° para el compuesto **IX**.

Tabla 17. Valores de distancias y ángulos seleccionados para los complejos V y IX.

| | Distancias de enlace (Å) | | Ángulos de enlace (°) |
|---------------------|-----------------------------|---------|--------------------------|
| Compuesto V | | | |
| Ni1-N1 | 1.915(3) | N1Ni1O1 | 92.40(13) |
| Ni1-O1 | 1.814(3) | N1Ni1O1 | 87.60(13) |
| Compuesto IX | | | |
| Pd1-N1 | 2.015(2) | N1Pd1O1 | 91.63(7) |
| Pd1-O1 | 1.9697(15) | N1Pd1O1 | 88.37(7) |

Los complejos **V** y **IX** presentan arreglos cristalinos similares, por lo tanto las representaciones de los arreglos encontrados se realizaron utilizando el complejo **V**. Se encontró que el DMSO interactúa con el complejo a través de los puentes de hidrógeno bifurcados O-H...O=S, C-H...O=S y C-H...F. En el complejo **V** fueron identificadas las interacciones O2-H2...O3=S y C5-H5...O3=S formando un puente de hidrógeno bifurcado dando lugar a un anillo de seis

miembros. Estas interacciones presentan distancias de 1.81 Å y 2.717 Å respectivamente. En el compuesto **IX** estas interacciones son identificadas como O3-H3...O2=S y C10-H10...O2=S cuyas distancias presentan valores de 1.78 Å y 2.673 Å. Los valores geométricos de estas interacciones se presentan en la **Tabla 18**. Al combinar estas interacciones con una interacción C-H...F se forma un arreglo lineal a lo largo del eje *a* como se muestra en la **Figura 48**. En el complejo **V** la interacción se identifica como C15-H15A...F1 mientras que en el complejo **IX** es la interacción C15-H15C...F1.

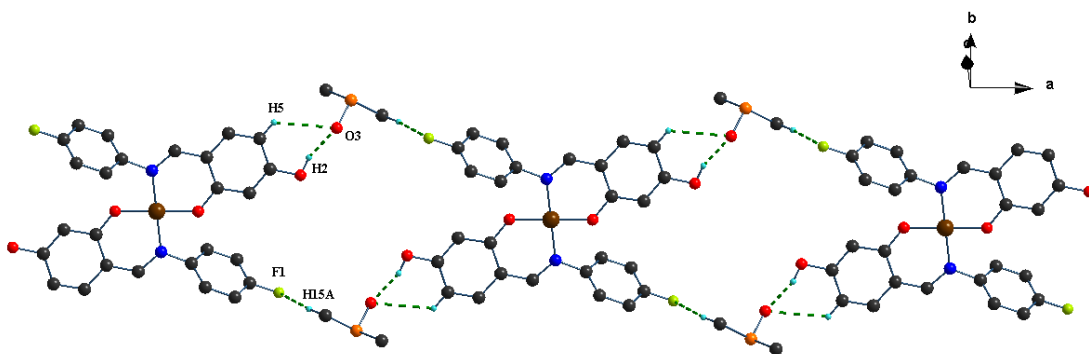


Figura 48. Arreglo lineal formado por las interacciones O-H...O=S, C-H...O=S y C-H...F encontrado en los complejos V y IX. Los átomos de hidrógeno que no participan en las interacciones se omiten por claridad.

Aun cuando el complejo presenta anillos aromáticos, no se observan interacciones π - π , sin embargo es posible observar una interacción C-H... π entre moléculas vecinas del complejo. Esta interacción lleva a formar un arreglo laminar como se observa en la **Figura 49**. En el compuesto **V** se identifica la interacción C6-H6...Cg_{C1-C6} con una distancia de 2.74 Å, y en el complejo IX la interacción encontrada es C11-H11...Cg_{C7-C12} con una distancia de 2.64 Å. Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno se presentan en la **Tabla 18**.

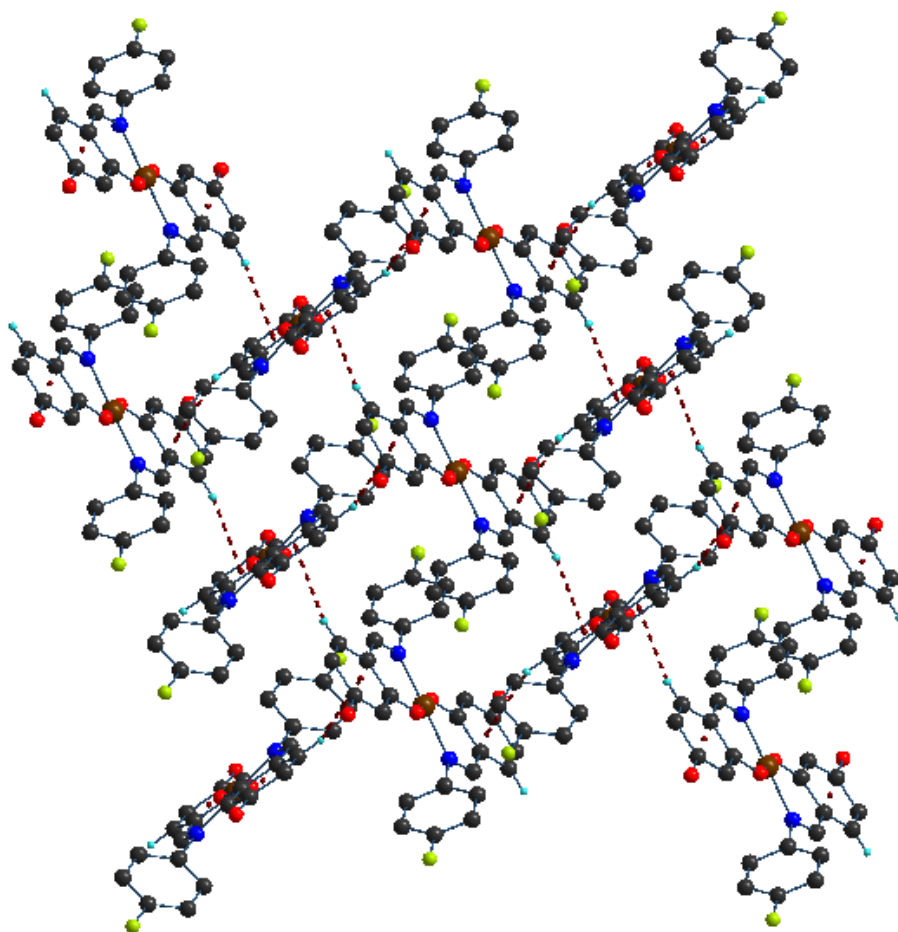


Figura 49. Arreglo generado por la interacción C-H... π .

Tabla 18. Valores geométricos de los enlaces de hidrógeno para los complejos V y IX.

| D-H...A | D-H (Å) | H...A (Å) | D...A (Å) | ∠DHA (°) |
|--------------------------------|---------|-----------|-----------|----------|
| Compuesto V | | | | |
| O2-H2...O3 | 0.85(4) | 1.81(4) | 2.616(4) | 157(3) |
| C5-H5...O3 | 0.93 | 2.717 | 3.349(4) | 125 |
| C15-H15A...F1 | 0.96 | 2.629 | 3.550(6) | 160 |
| C6-H6...Cg _{C1-C6} | 0.93 | 2.74 | 3.538(4) | 144 |
| Compuesto IX | | | | |
| O3-H3...O2 | 0.85(3) | 1.78(3) | 2.608(2) | 167(3) |
| C10-H10...O2 | 0.93 | 2.673 | 3.310(3) | 124 |
| C15-H15C...F1 | 0.96 | 2.596 | 3.546(3) | 163 |
| C11-H11...Cg _{C7-C12} | 0.93 | 2.64 | 3.445(2) | 143 |

Para identificar los valores de las interacciones y los arreglos generados se utilizaron los programas PLATON²⁹ y MERCURY³⁰. Las representaciones moleculares y arreglos fueron realizados utilizando el programa DIAMOND³¹, utilizando la representación de elipsoides para la estructura molecular y de esferas de radio arbitrario para los arreglos cristalinos.

CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de los ligantes tipo base de Schiff, utilizando como materias primas el 2,4-dihidroxibenzaldehído y la colección de anilinas fluoradas mostradas. Posteriormente, se sintetizaron los complejos de níquel y paladio correspondientes. Por medio de los diversos métodos de caracterización que se utilizaron fue posible constatar que en efecto los compuestos fueron obtenidos, mostrando así que el objetivo de obtener la variedad de bases de Schiff y de sus complejos de níquel y paladio respectivos fue logrado.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear resultaron de gran importancia, pues constituyeron un método rápido y preciso para corroborar las estructuras y la fehaciente obtención y pureza tanto de los ligantes como de sus complejos. Así mismo, los métodos analíticos restantes, como la espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas y análisis elemental arrojaron resultados que permitieron sustentar los experimentos previos de resonancia magnética nuclear. La consistencia de los resultados obtenidos en los experimentos de RMN ^1H , ^{19}F y ^{13}C muestra que la síntesis de todos los compuestos presentados en este trabajo fue efectivamente lograda.

Finalmente, la obtención de cristales y su posterior estudio por difracción de rayos-X resulta de especial trascendencia para validar los resultados obtenidos por las demás técnicas analíticas y evidenciar que en efecto los compuestos se pudieron sintetizar.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Reactivos y disolventes

Los precursores 2,4-dihidroxibenzaldehído, 4-fluoroanilina, 3,4-difluoroanilina, 3,5-bistrifluorometilanilina y 2,4,5-trifluoroanilina, así como el disolvente deuterado acetona-d₆ son del fabricante Sigma-Aldrich Chemical Co.

Los disolventes acetona, diclorometano, hexano, tolueno, etanol, metanol, acetonitrilo y DMSO son de grado reactivo del fabricante J. T. Baker.

Instrumentos

Los análisis de RMN multinuclear fueron realizados en un equipo Bruker Avance III 300. Los análisis por espectrometría de masas se efectuaron en un equipo MStation JMS-700.

Síntesis de los ligantes

En un matraz de fondo redondo de 100 mL, se colocaron 500 mg de 2,4-dihidroxibenzaldehído (3.62 mmol) con la correspondiente anilina en una relación molar 1:1, disueltos en 20 mL de metanol y 20 mL de tolueno. Se agregó sulfato de sodio como agente desecante. La mezcla se calentó a reflujo y agitación por 24 horas para la 4-fluoroanilina y 48 horas para el resto de las anilinas. Posteriormente se filtró y se precipitó con diclorometano y hexano. Finalmente, se retiraron los disolventes y el producto se sometió a caracterización.

Síntesis de los complejos

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, se colocaron 100 mg del ligante con una cantidad de acetato de níquel o paladio en relación estequiométrica 2:1 disueltos en 10 mL de acetonitrilo y 10 mL de acetona por 12 horas en agitación a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se filtró y se precipitó con diclorometano y hexano. Finalmente se evaporaron los disolventes y el producto se sometió a caracterización.

ANEXO I

Espectros de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, HSQC, COSY, Espectrometría de Masas (DART Y FAB+) y Espectroscopía Infrarroja.

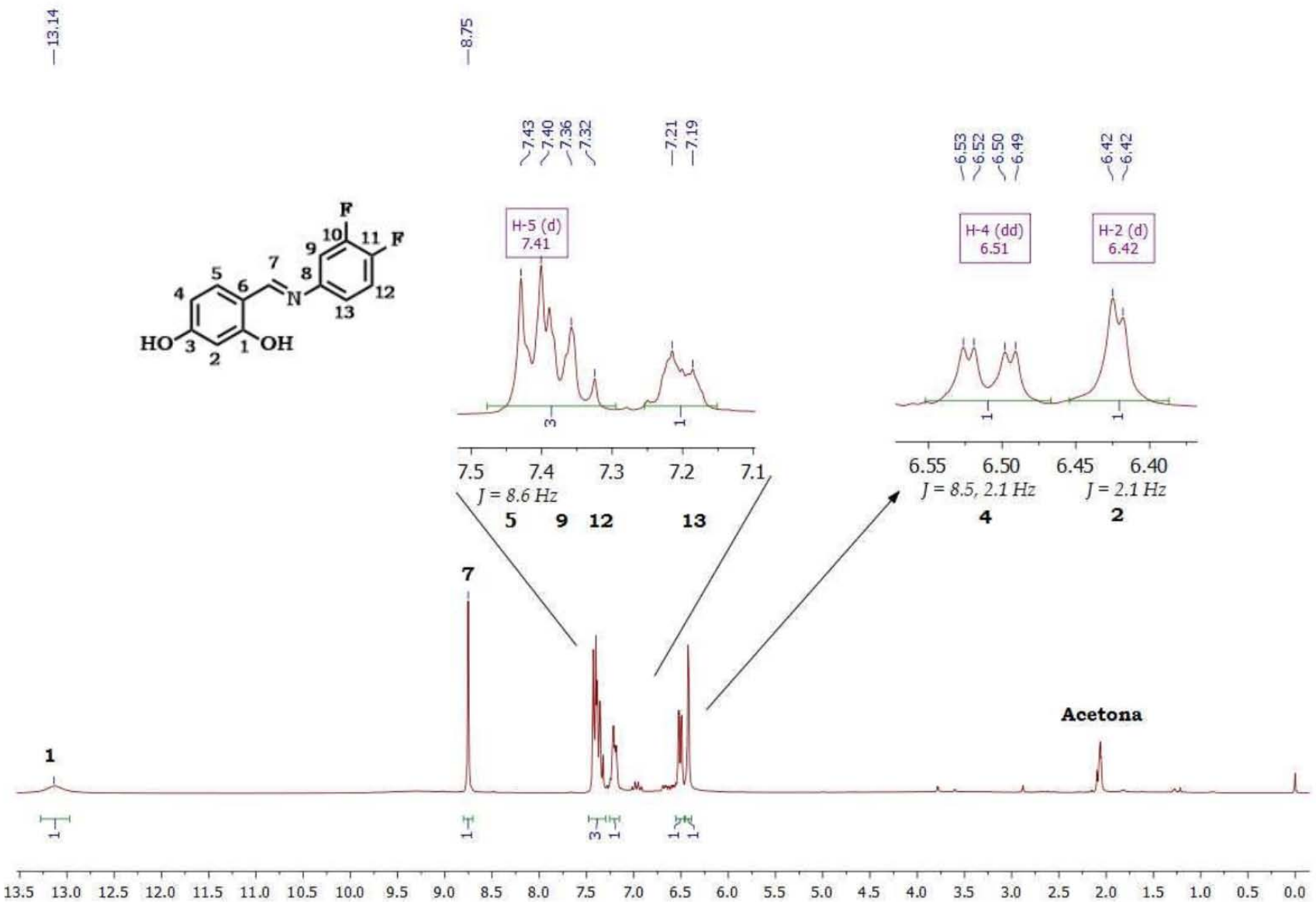


Figura 50. Espectro de RMN de ¹H del compuesto II (acetona-d₆ a 300 MHz, t.a.).

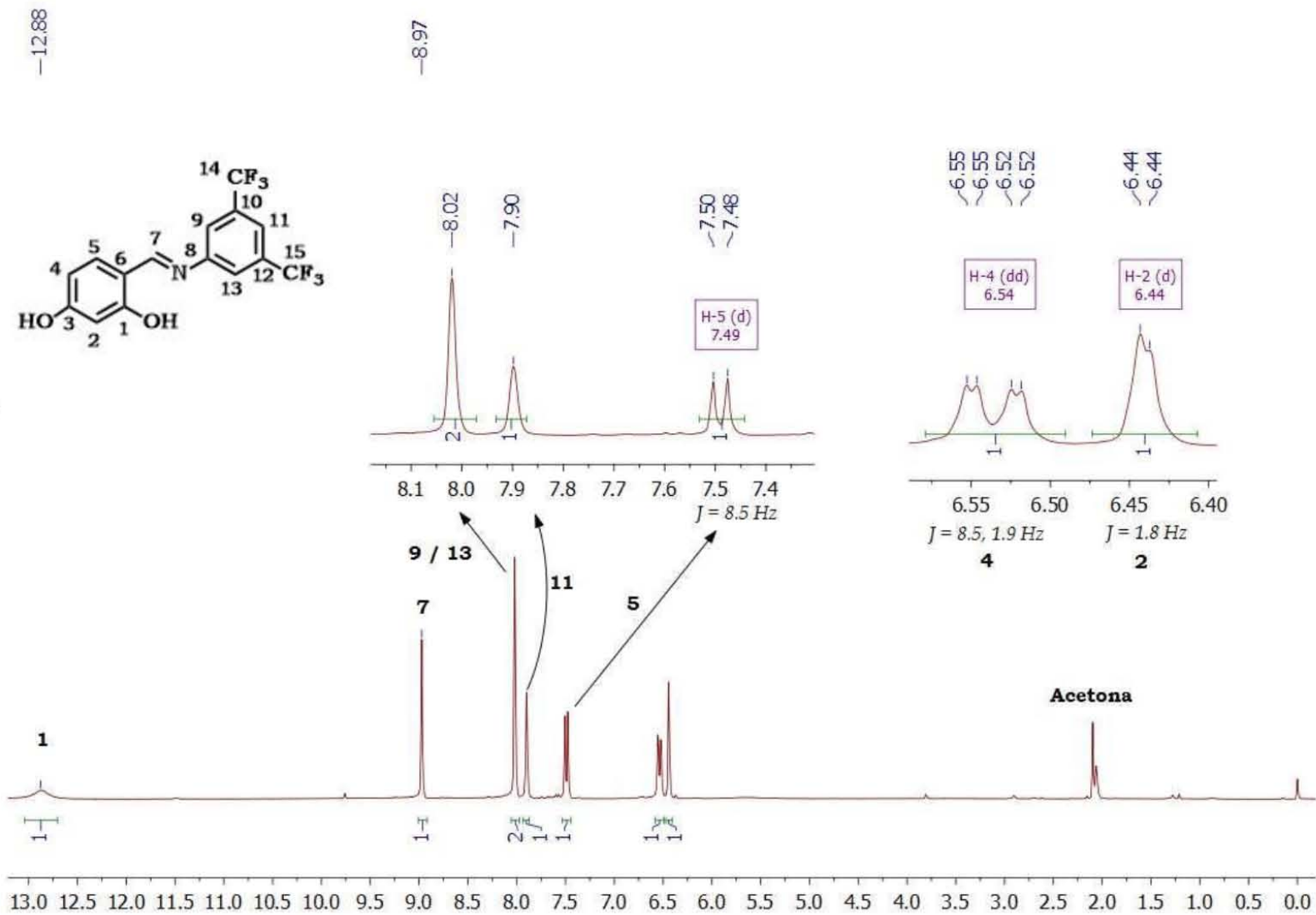


Figura 51. Espectro de RMN ¹H del compuesto III (acetona-d₆ a 300 MHz, t.a.).

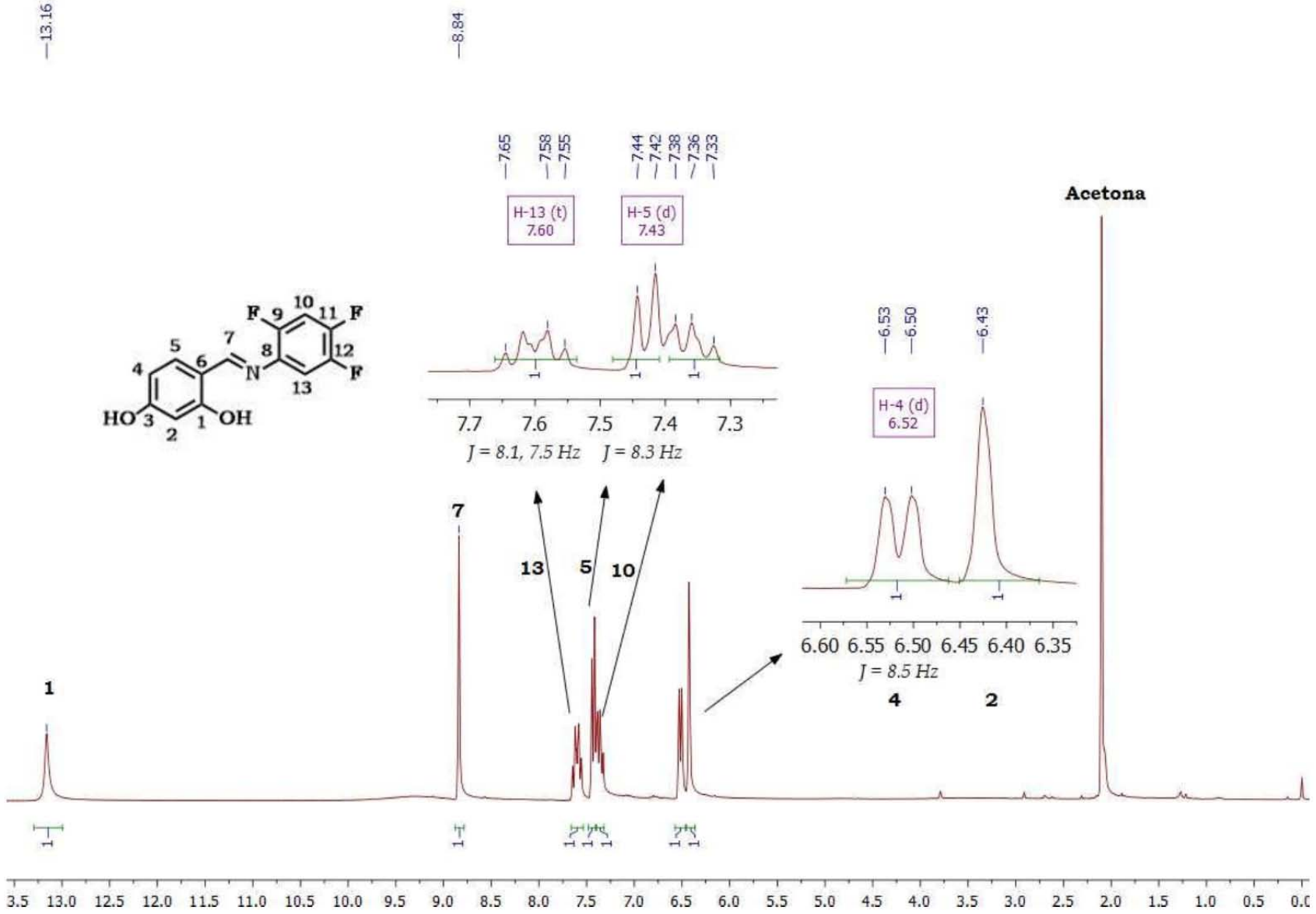


Figura 52. Espectro de RMN ¹H del compuesto IV (acetona-d₆ a 300 MHz, t.a.).

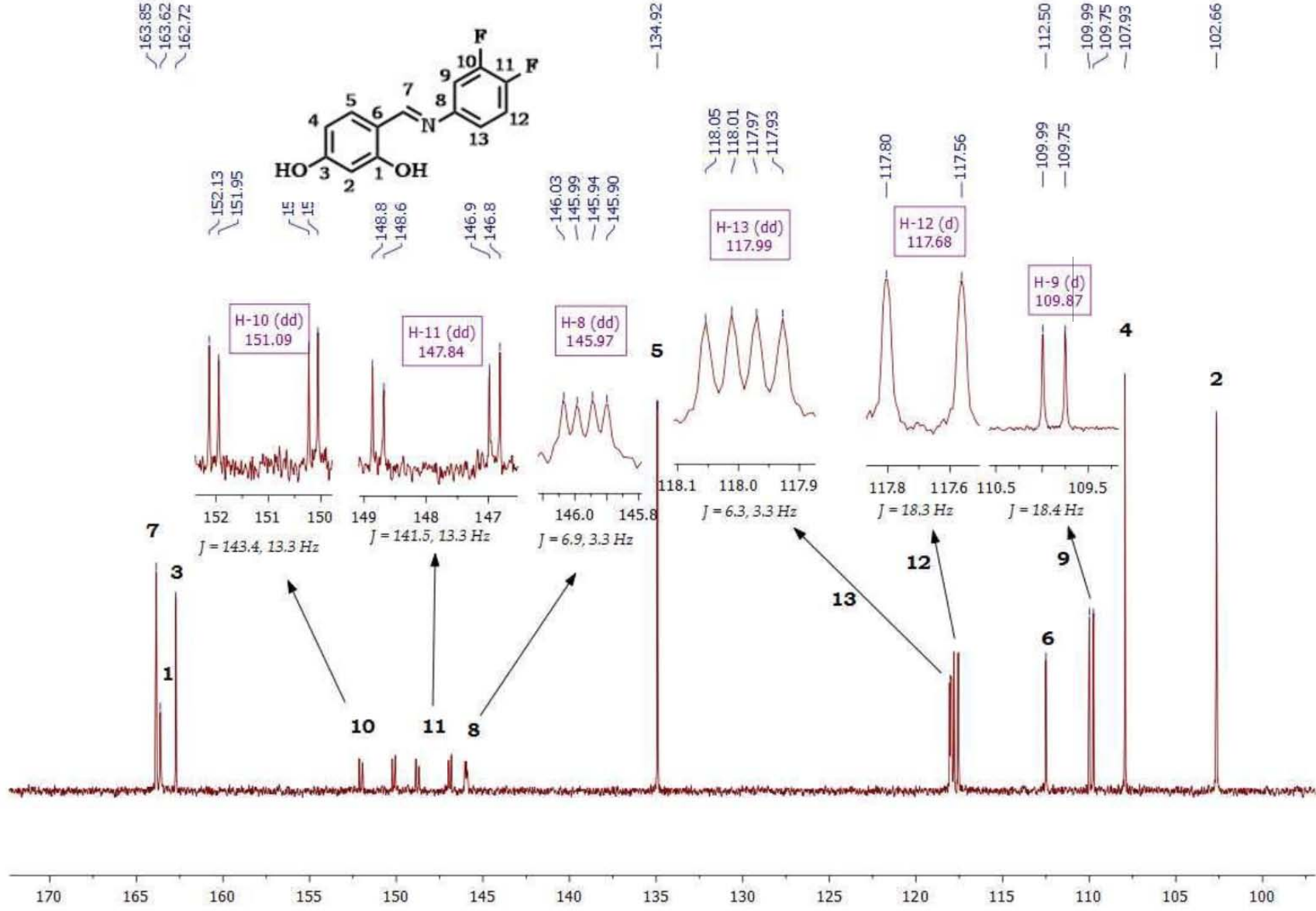


Figura 53. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto II (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.).

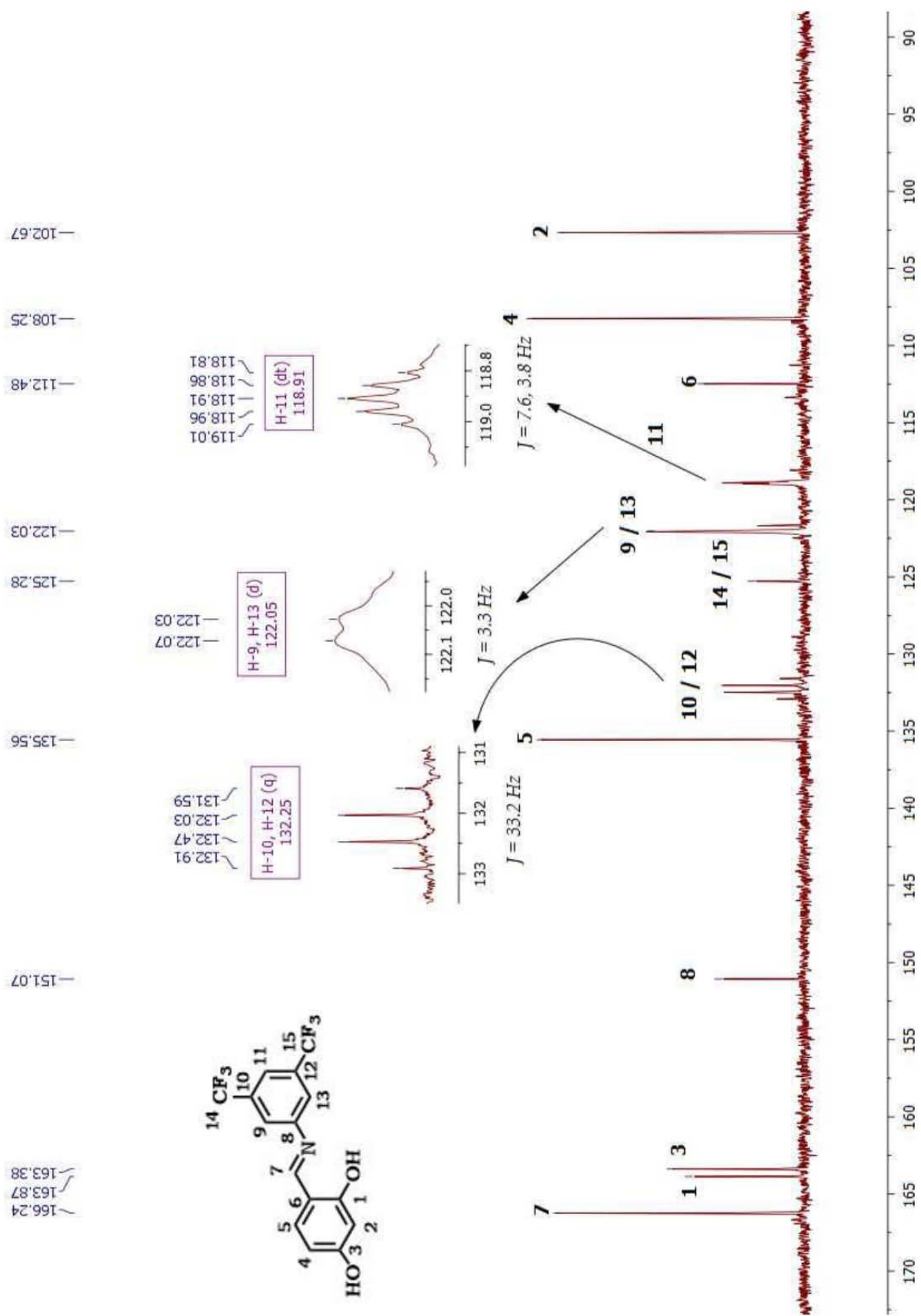
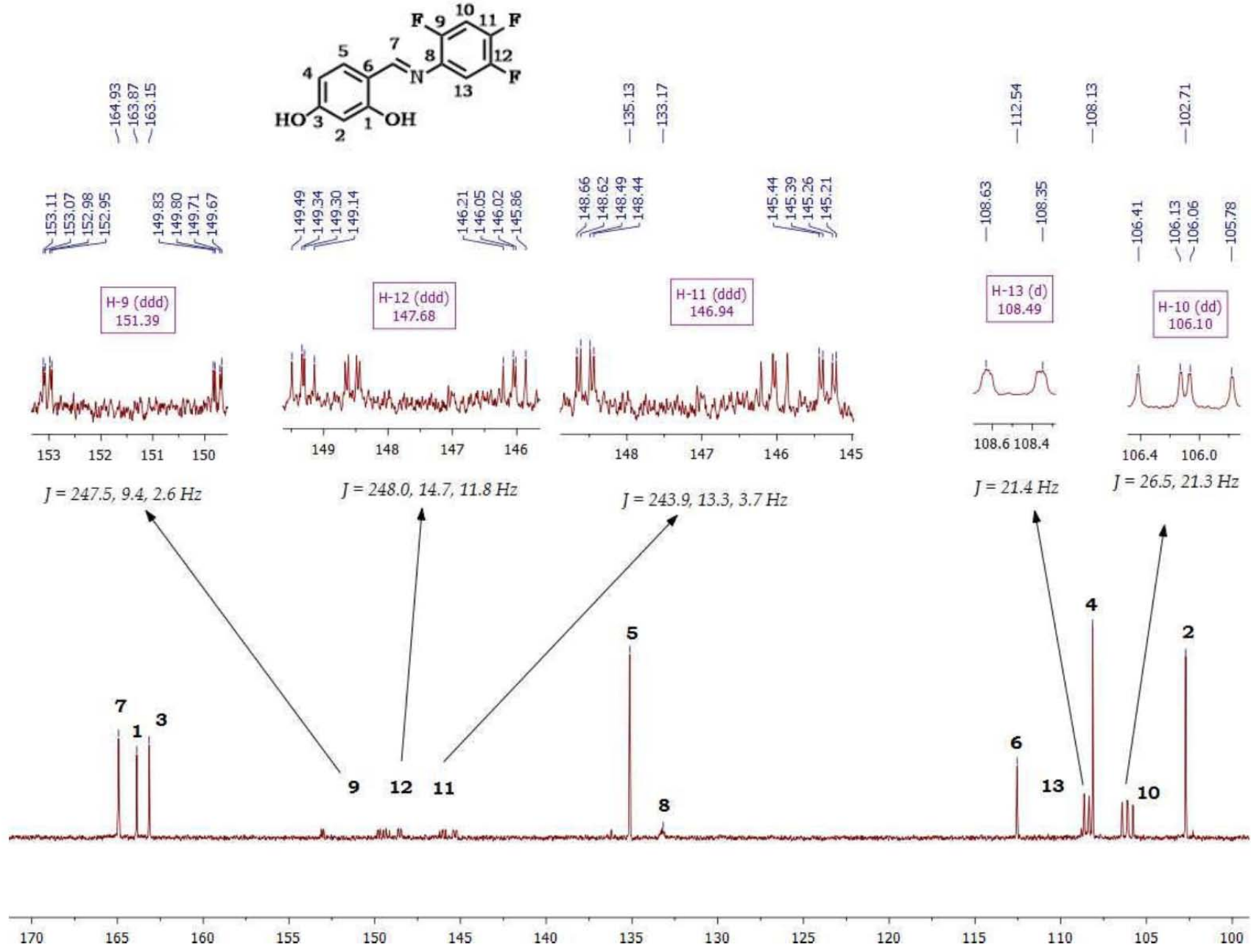


Figura 54. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto III (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.).

Figura 55. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto IV (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.).



—118.18

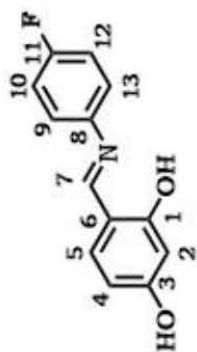


Figura 56. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto I (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

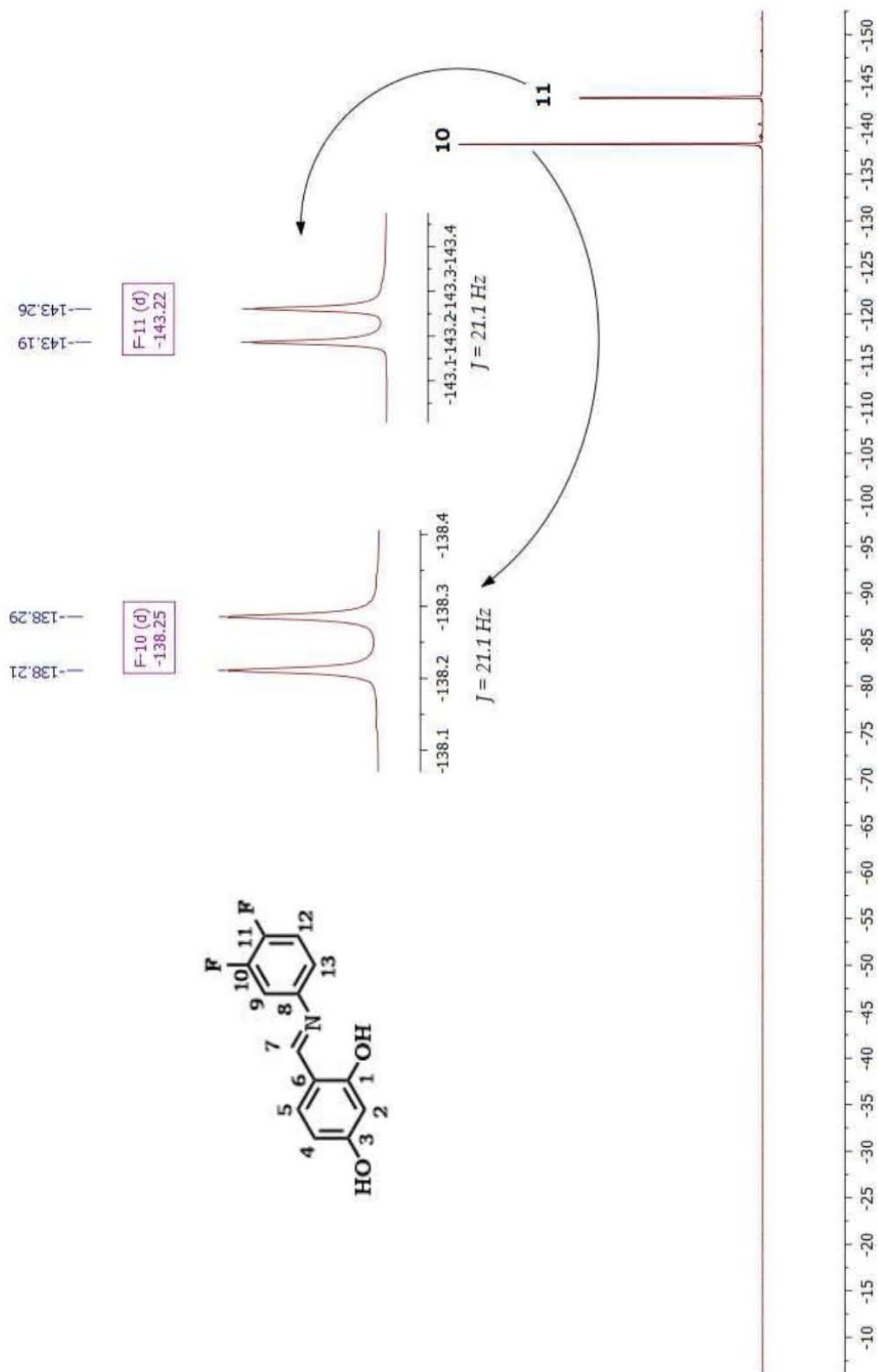


Figura 57. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto II (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

—63.35

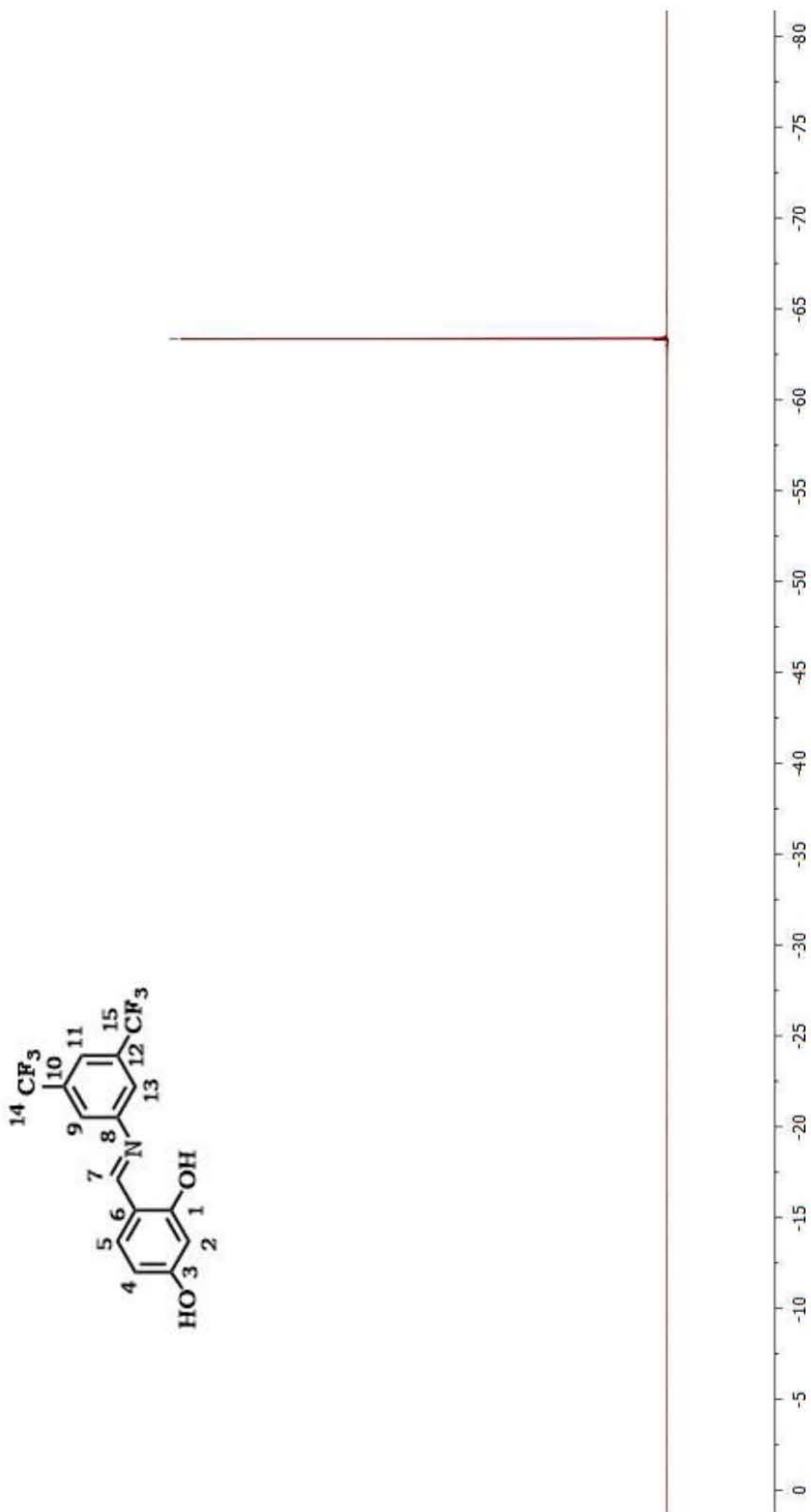


Figura 58. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto III (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.)

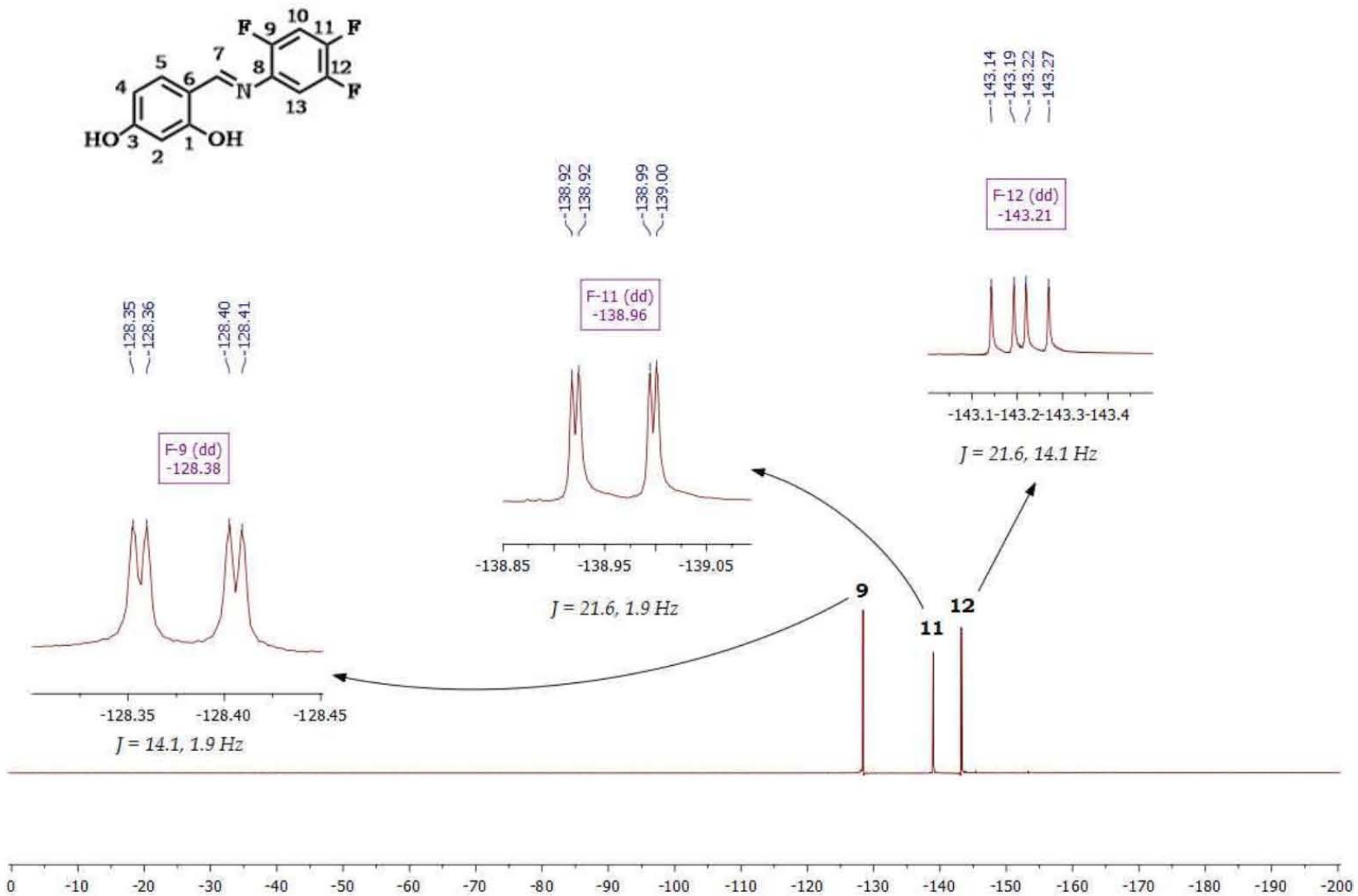


Figura 59. Espectro de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto IV (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.)

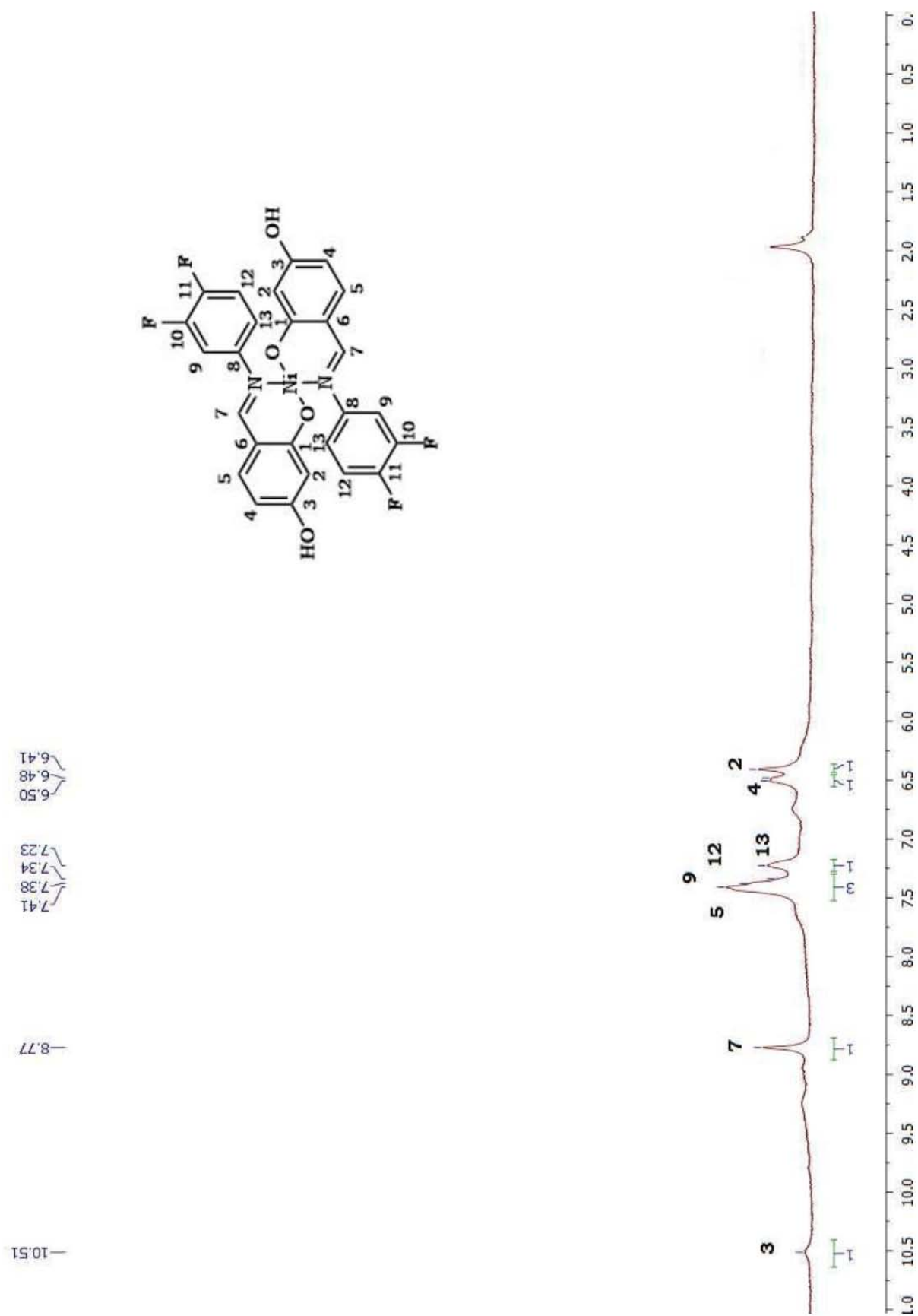


Figura 60. Espectro de RMN de ¹H del compuesto VI (acetona-d₆, 75 MHz, t.a.)

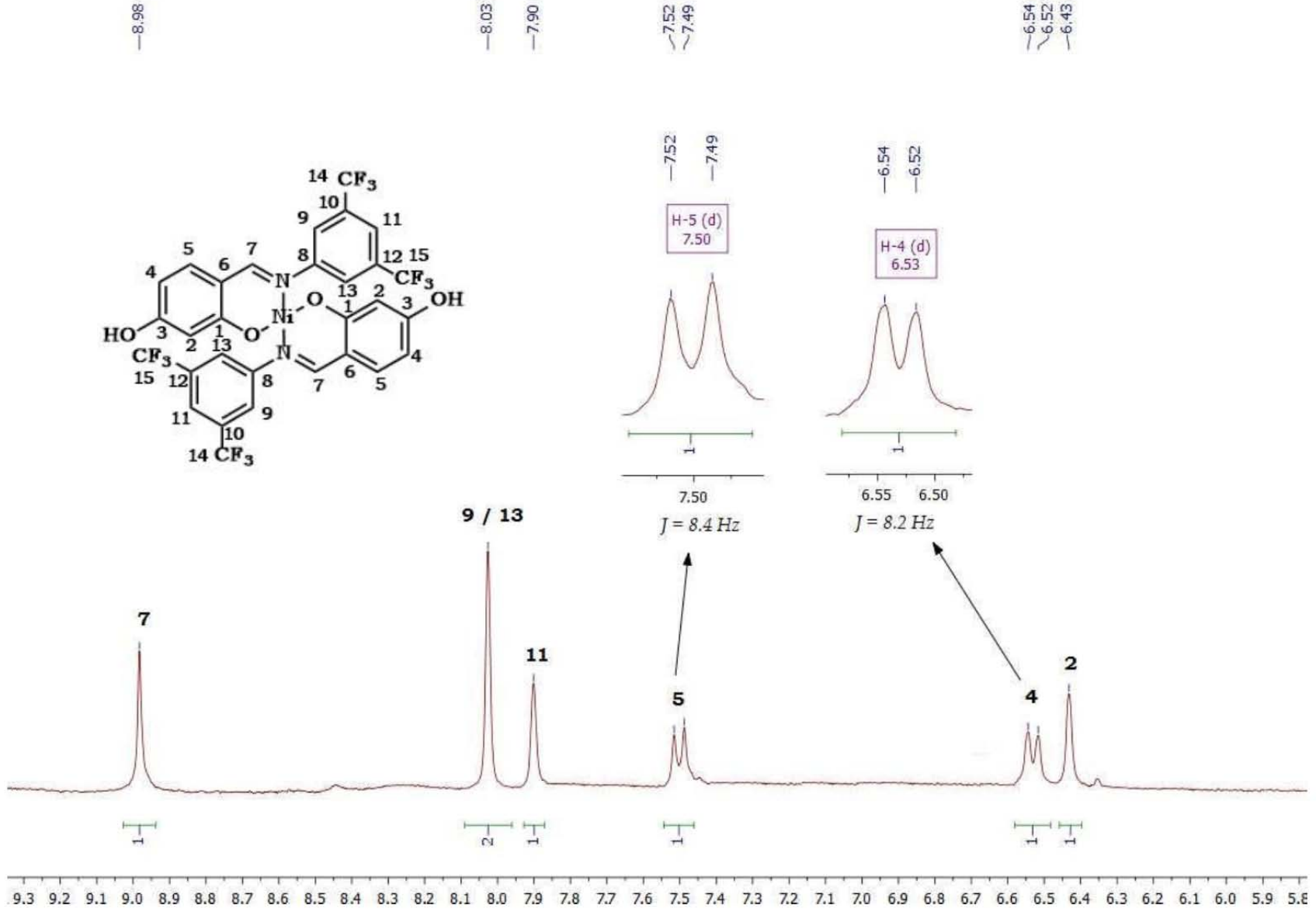


Figura 61. Espectro de RMN ^1H para el compuesto VII (acetona- d_6 , 75 MHz, t.a.)

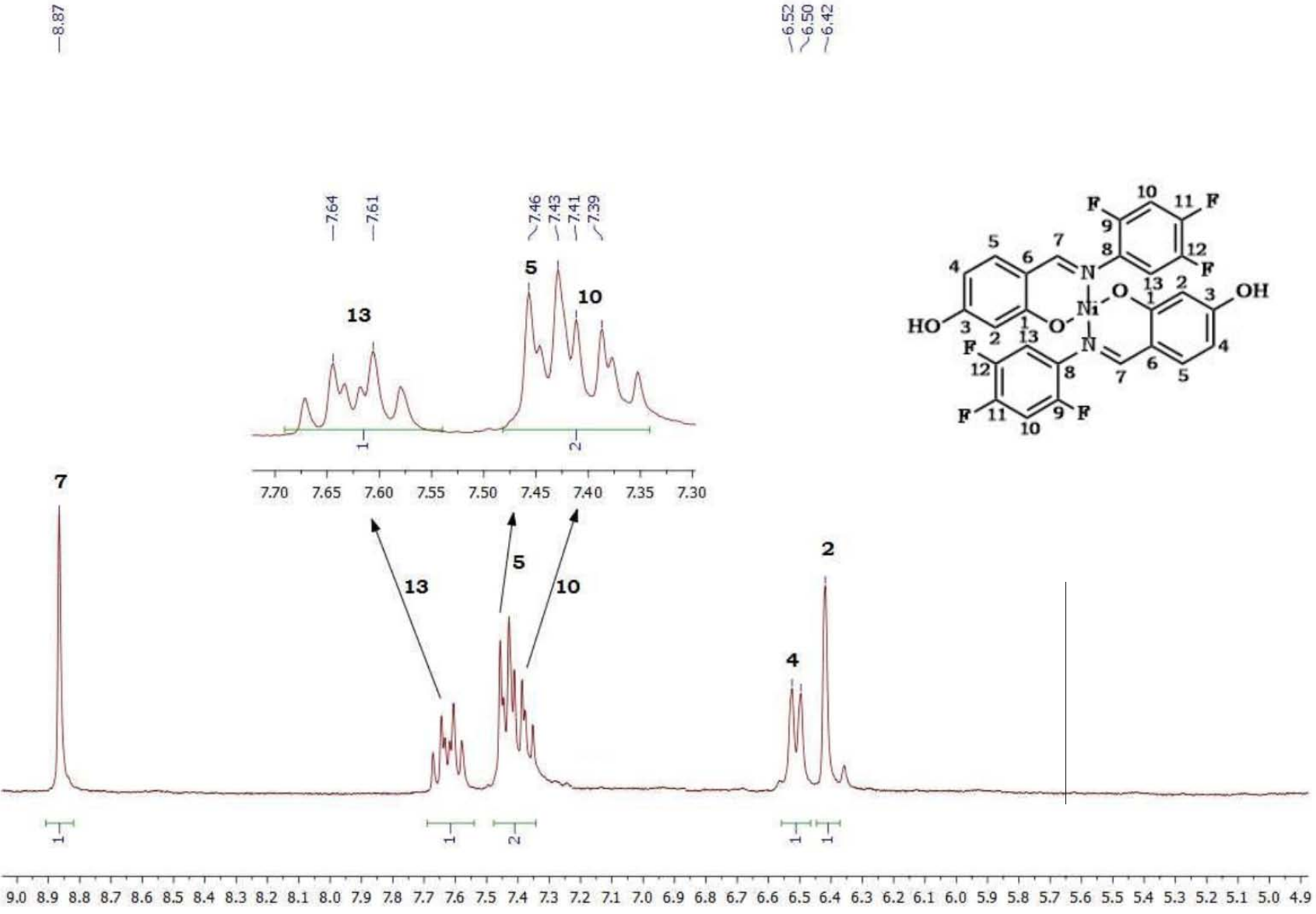


Figura 62. Espectro de RMN de ¹H del compuesto VIII (acetona-d₆, 75 MHz, t.a.)

-118.33

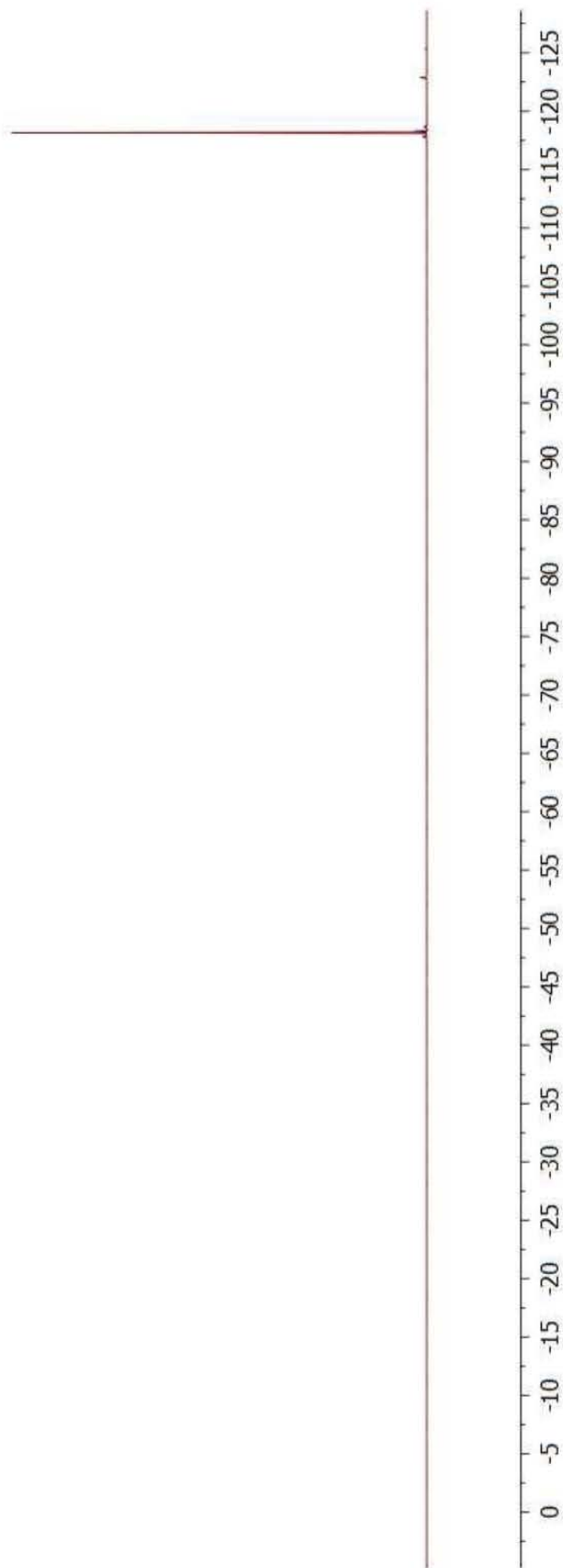
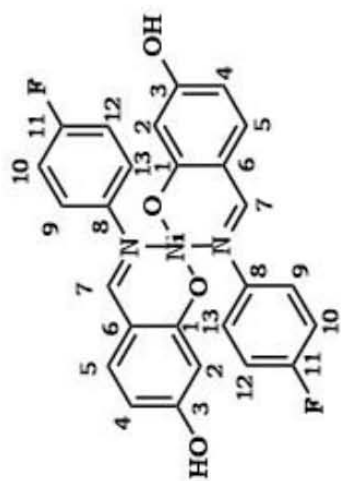


Figura 63. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto V (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.)

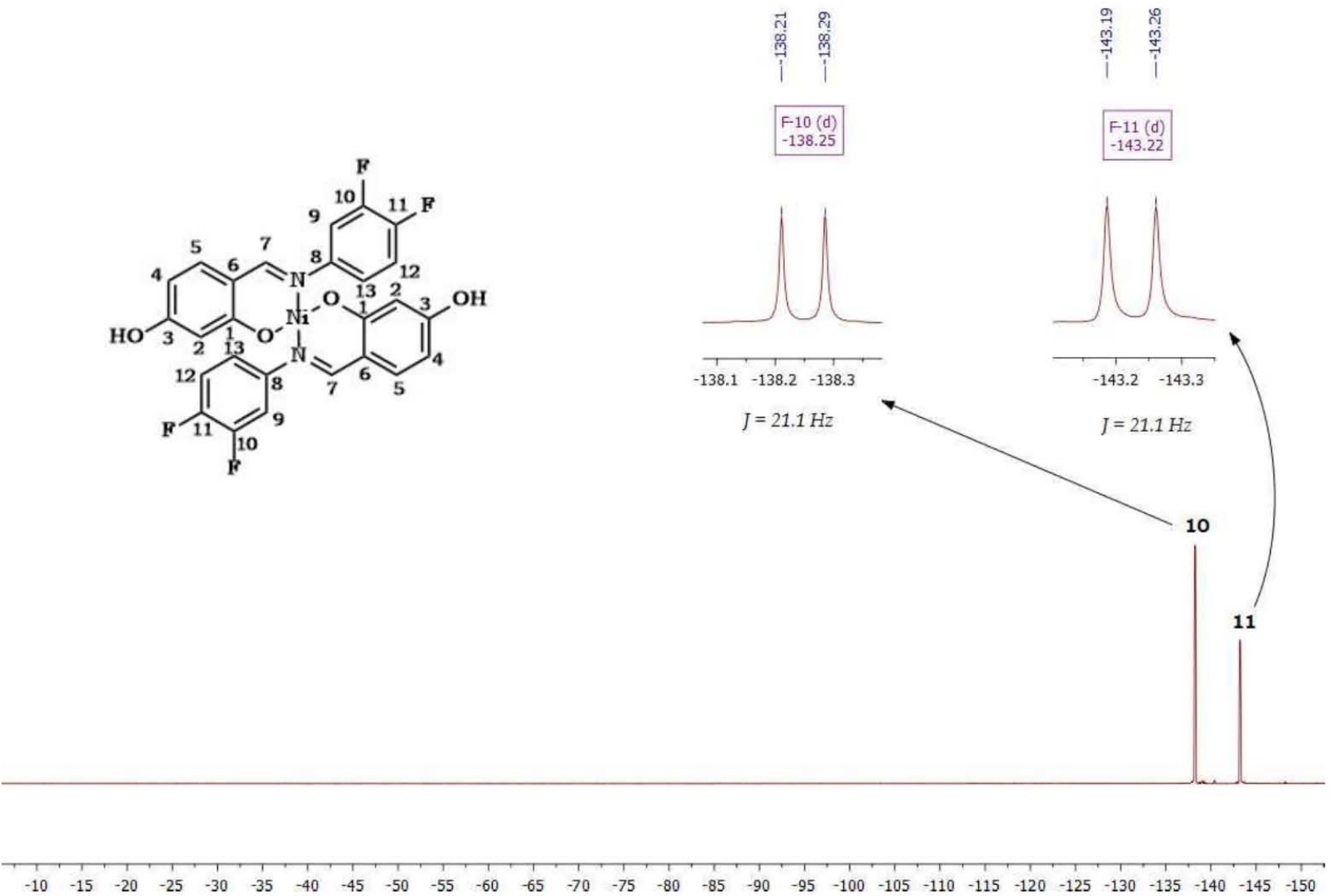


Figura 64. Espectro de RMN de ^{19}F del compuesto VI (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

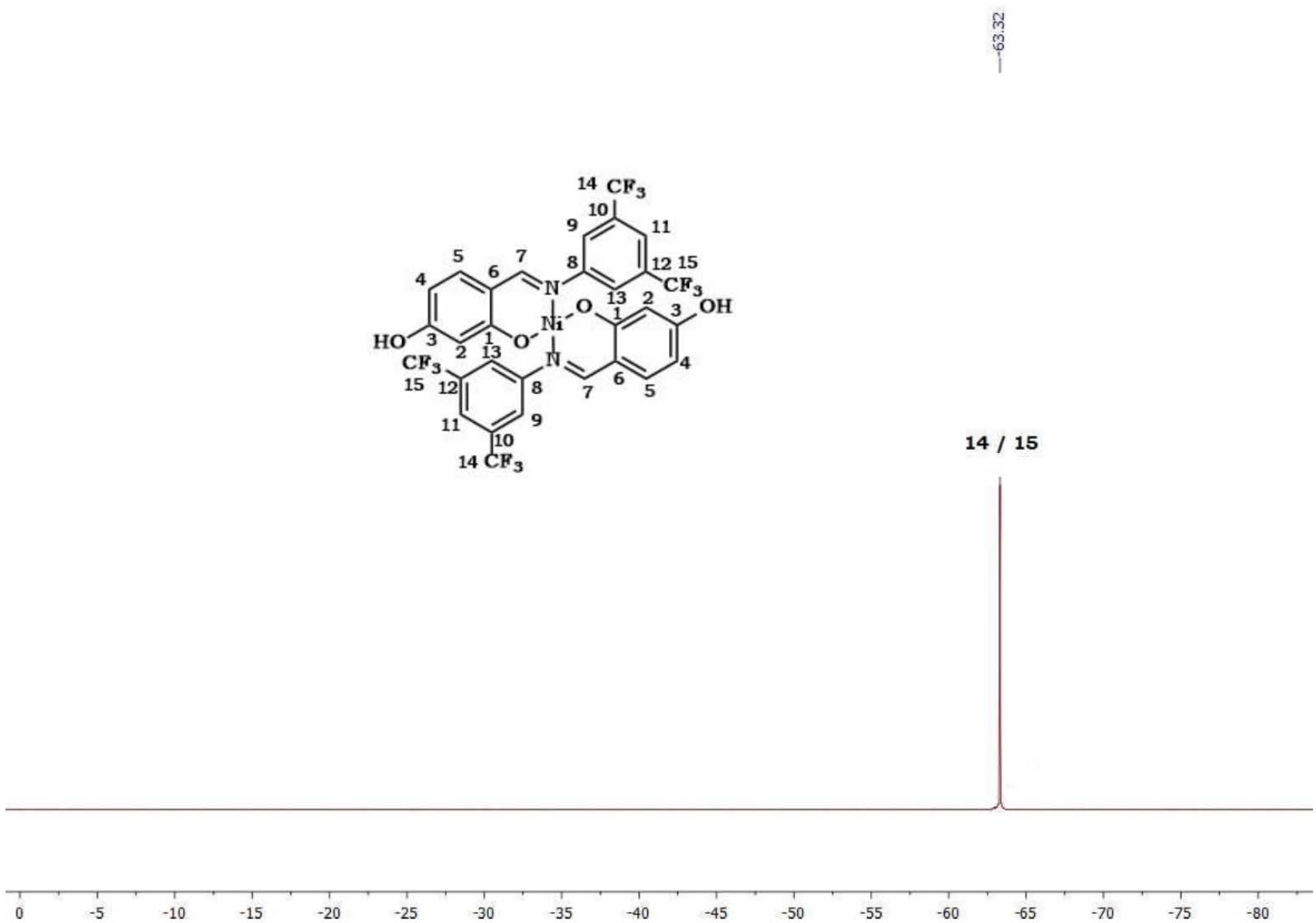


Figura 65. Espectro de RMN de ^{19}F (^1H) del compuesto VII (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

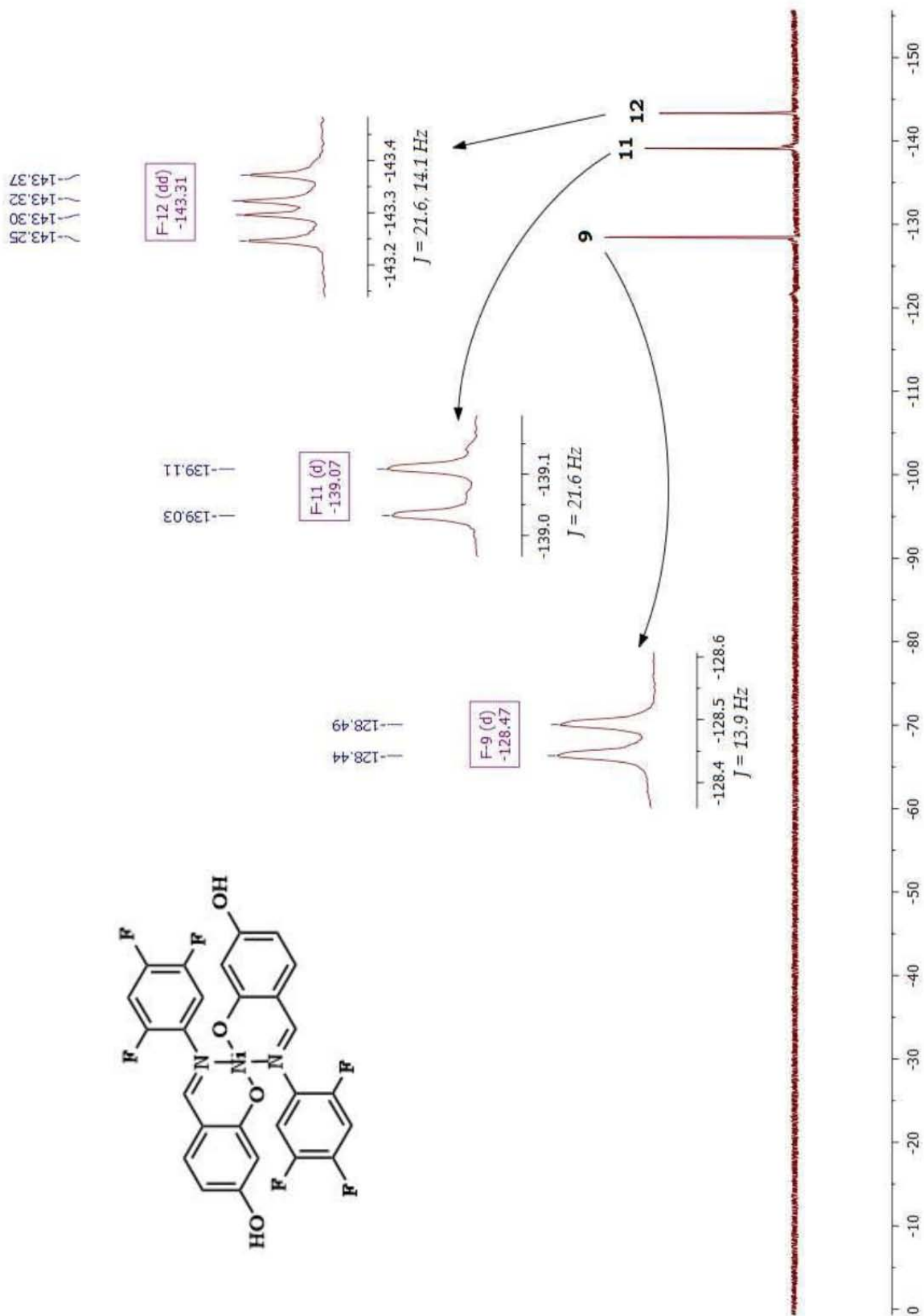


Figura 66. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto VIII (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

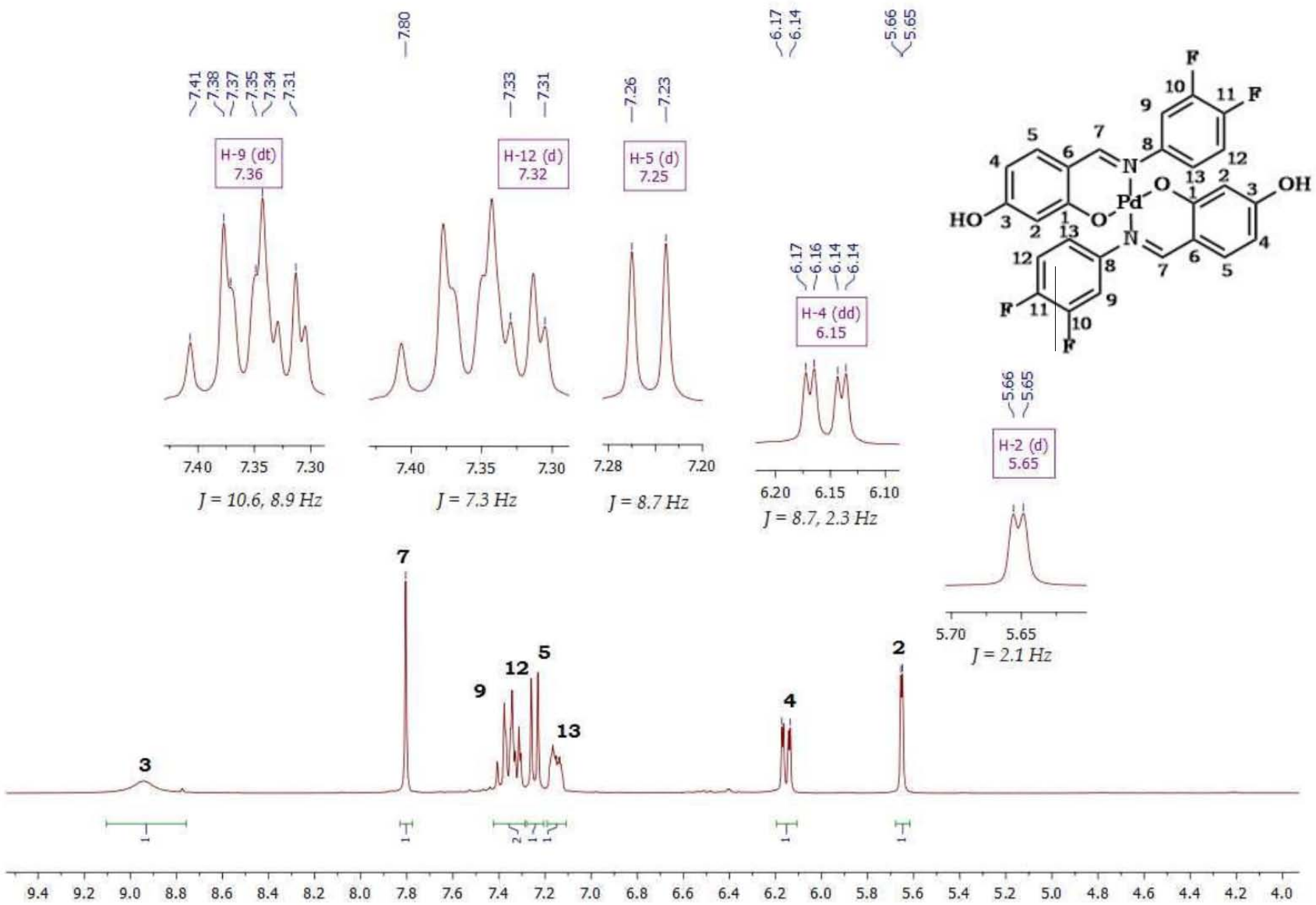


Figura 67. Espectro de RMN de ^1H para el compuesto X (acetona- d_6 , 300 MHz, t.a.)

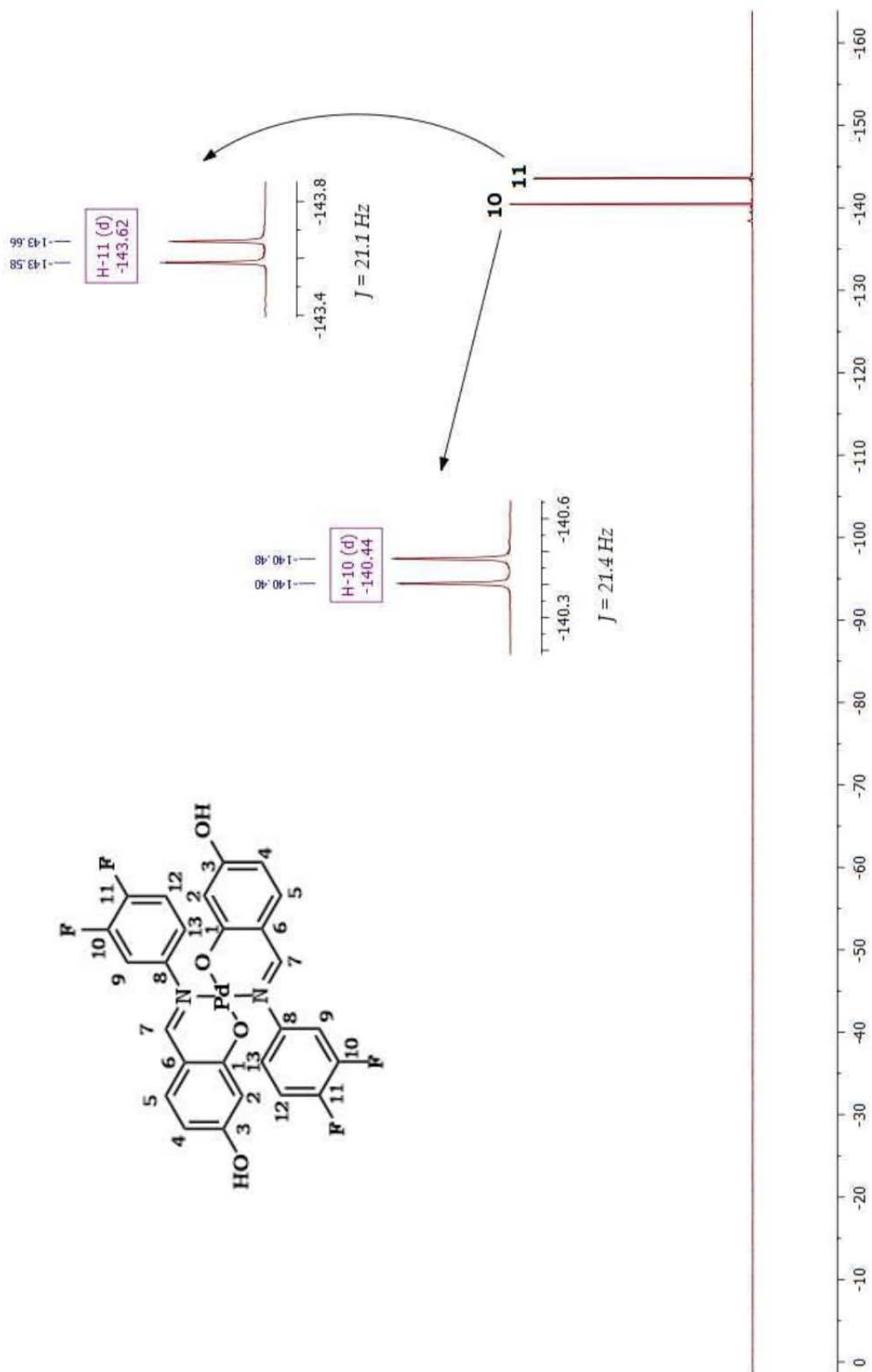


Figura 70. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto X (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

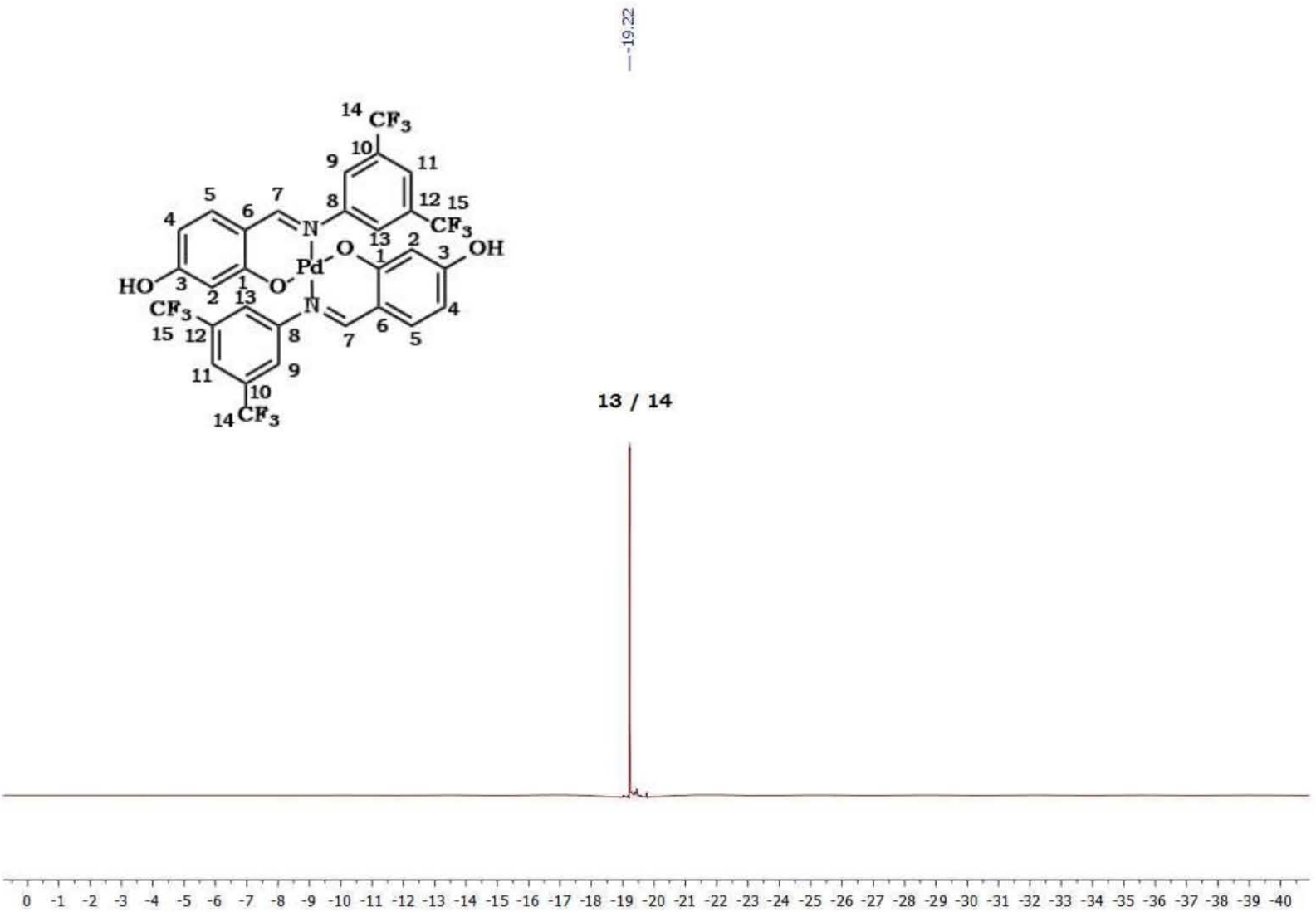


Figura 71. Espectro de RMN de ^{19}F (^1H) del compuesto XI (acetona- d_6 , 283 MHz, t.a.).

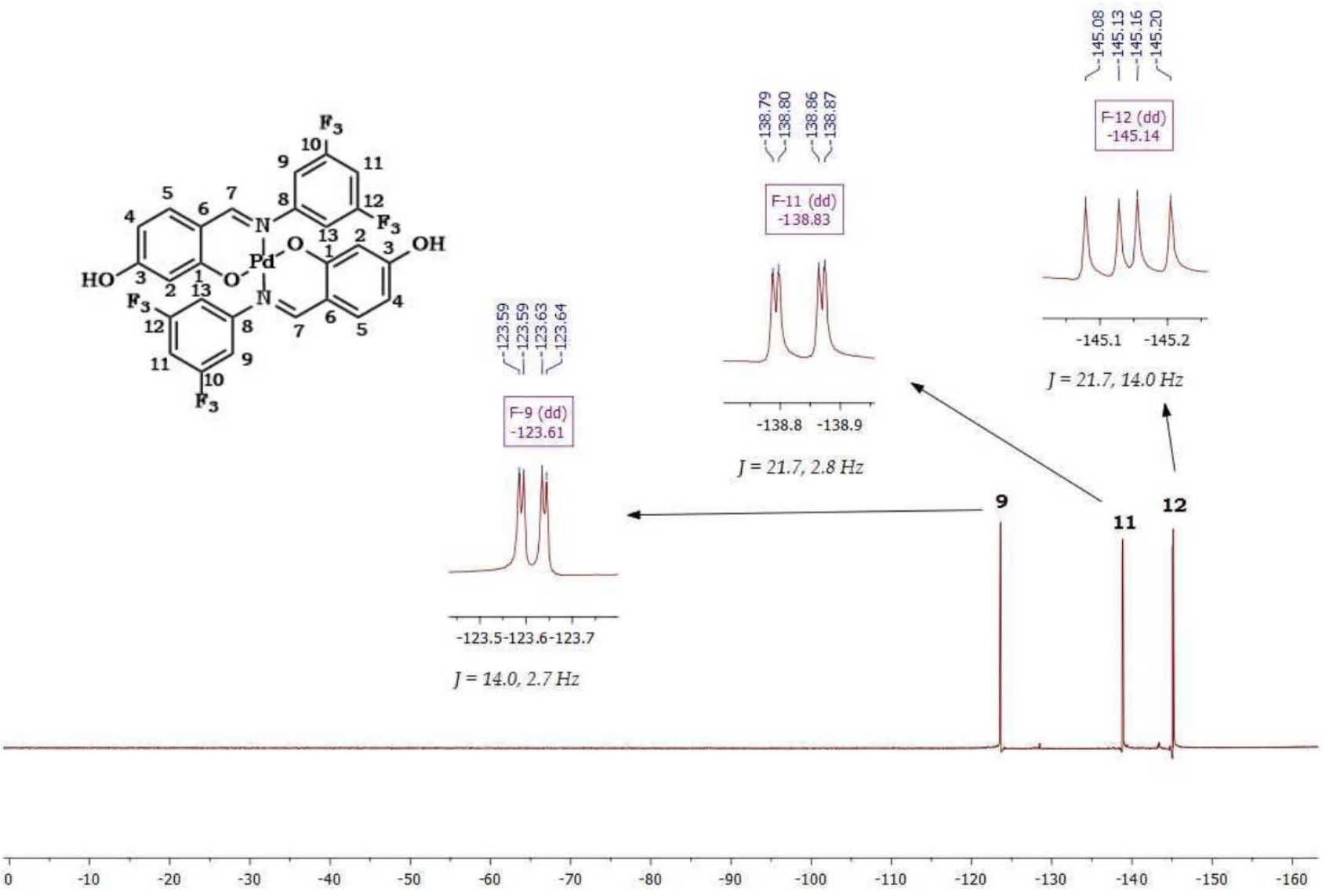


Figura 72. Espectro de RMN de ¹⁹F (1H) del compuesto XII (acetona-d₆, 283 MHz, t.a.).

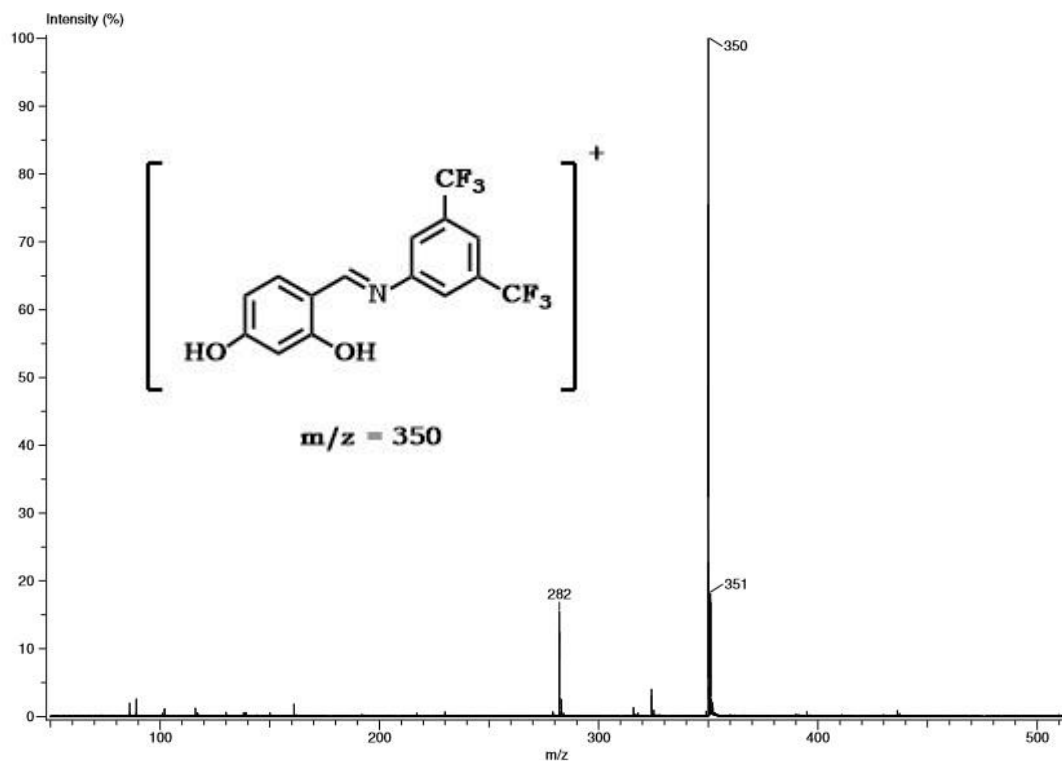


Figura 73. Espectro de masas (DART) del compuesto III

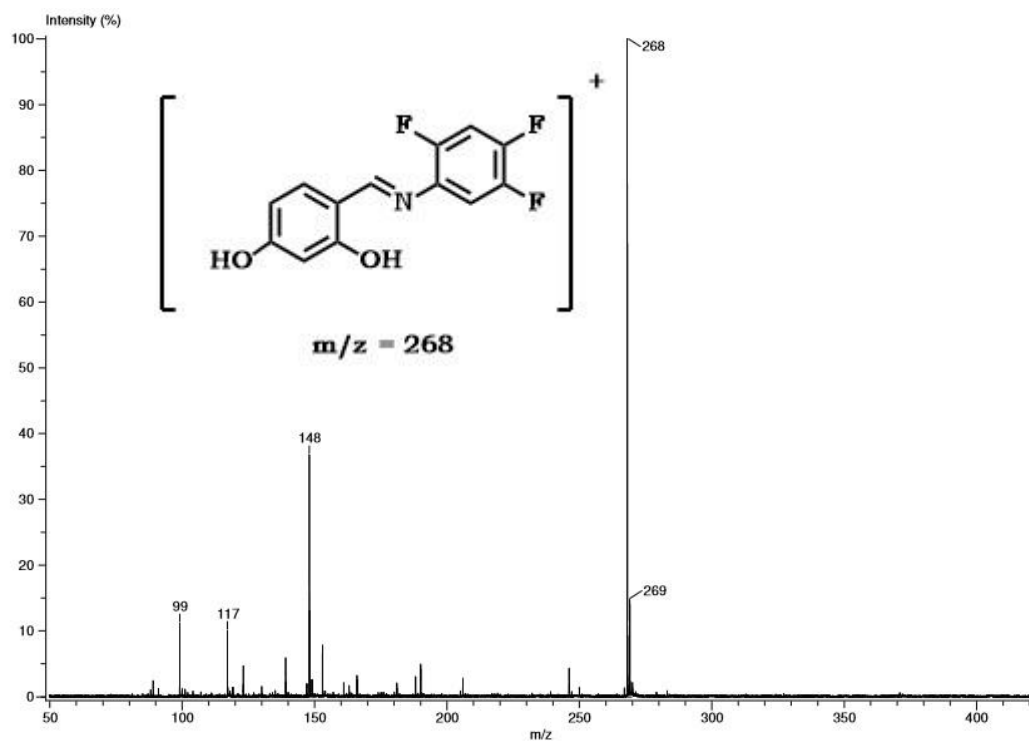


Figura 74. Espectro de masas (DART) del compuesto IV

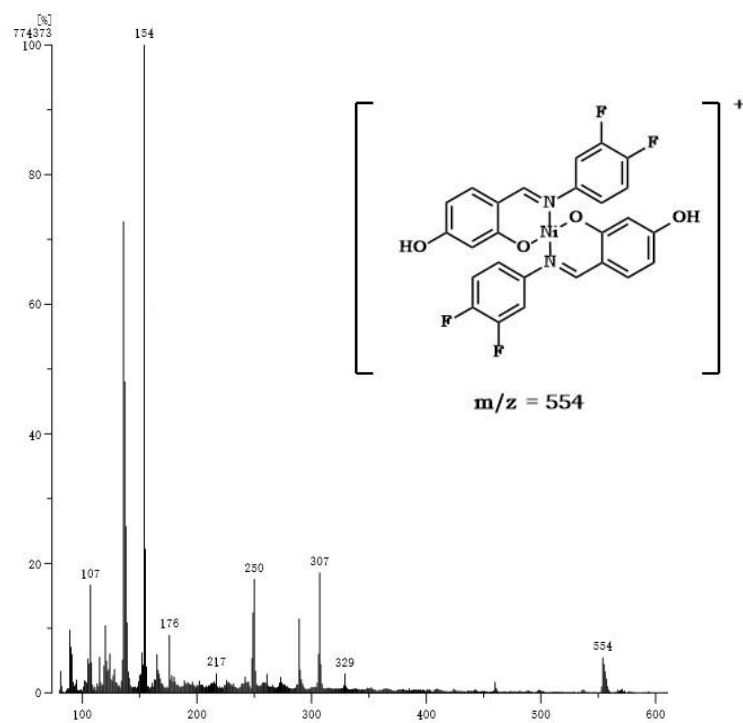


Figura 75. Espectro de masas (FAB+) del compuesto VI

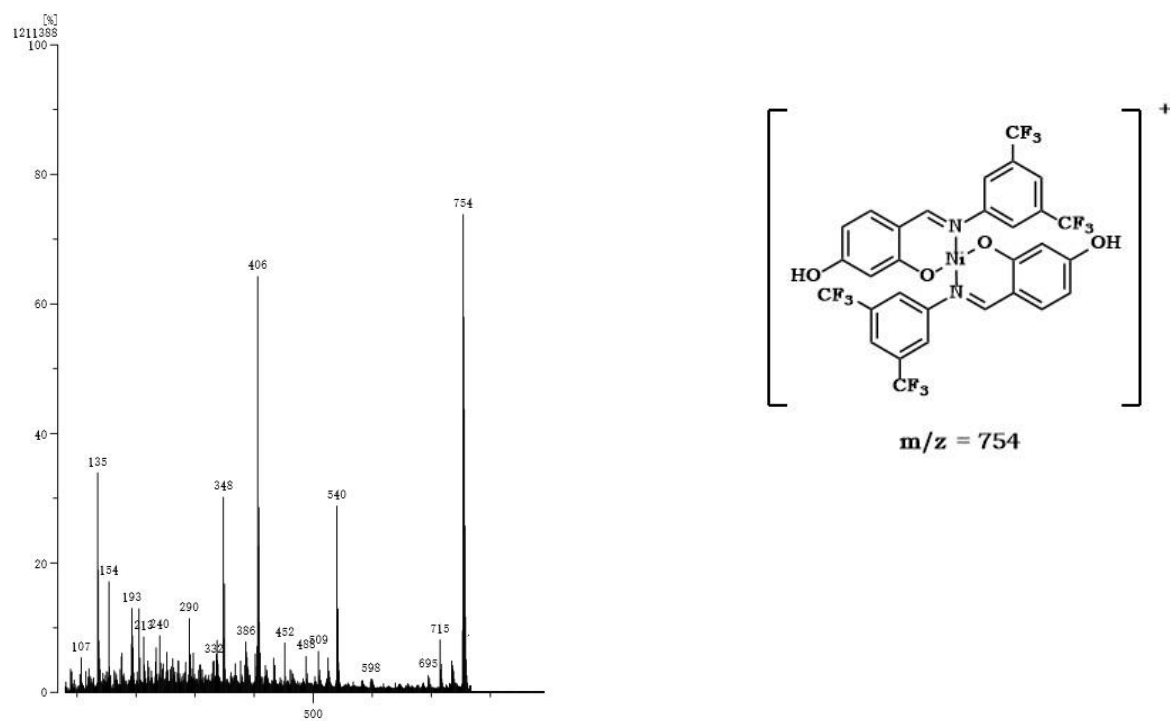


Figura 76. Espectro de masas (FAB+) del compuesto VII

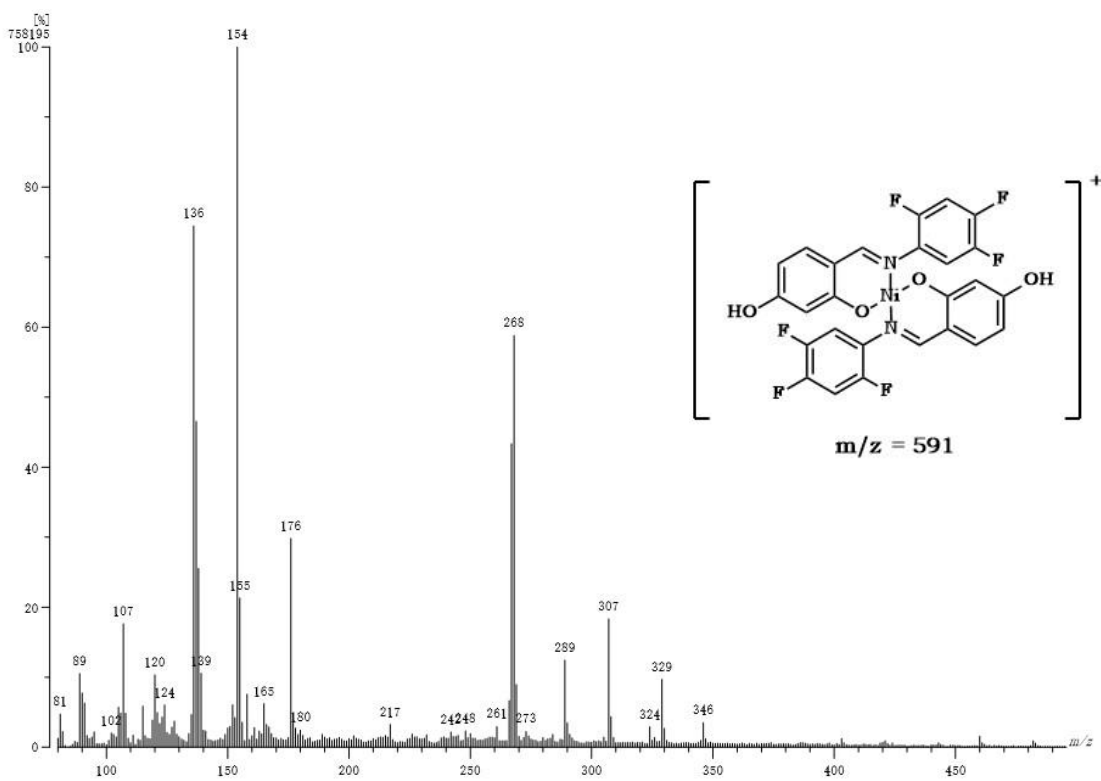


Figura 77. Espectro de masas (FAB+) del compuesto VIII

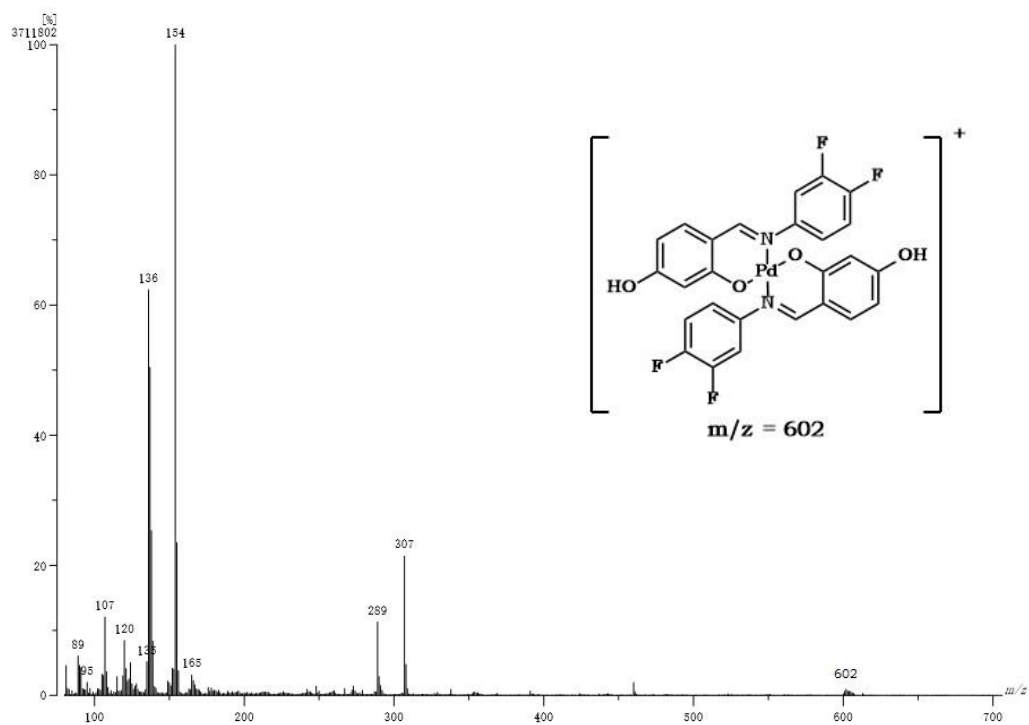


Figura 78. Espectro de masas (FAB+) del compuesto X

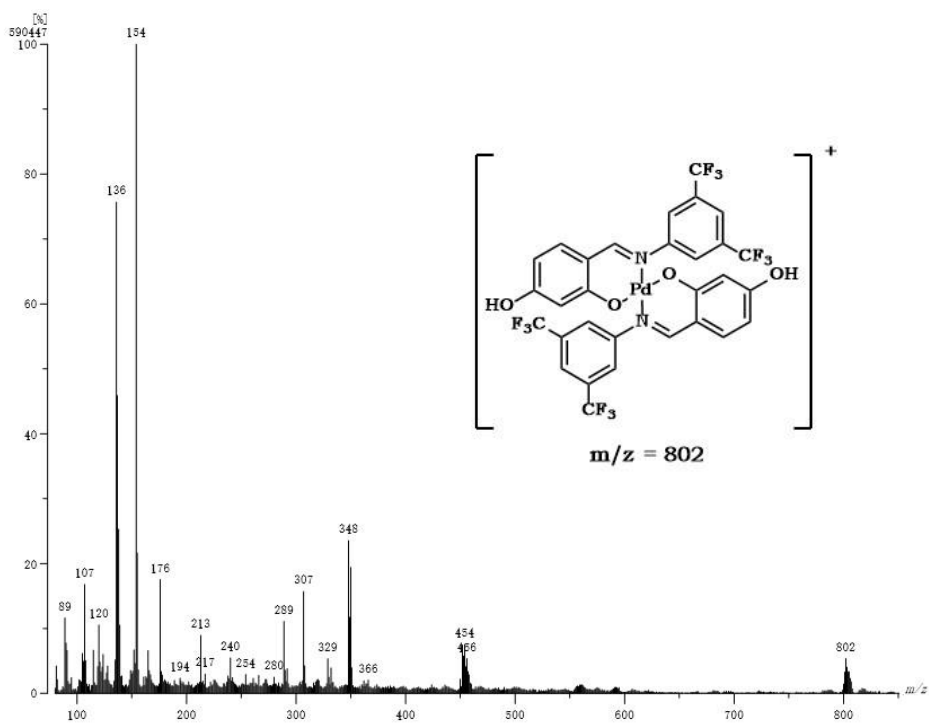


Figura 79. Espectro de masas (FAB+) del compuesto XI

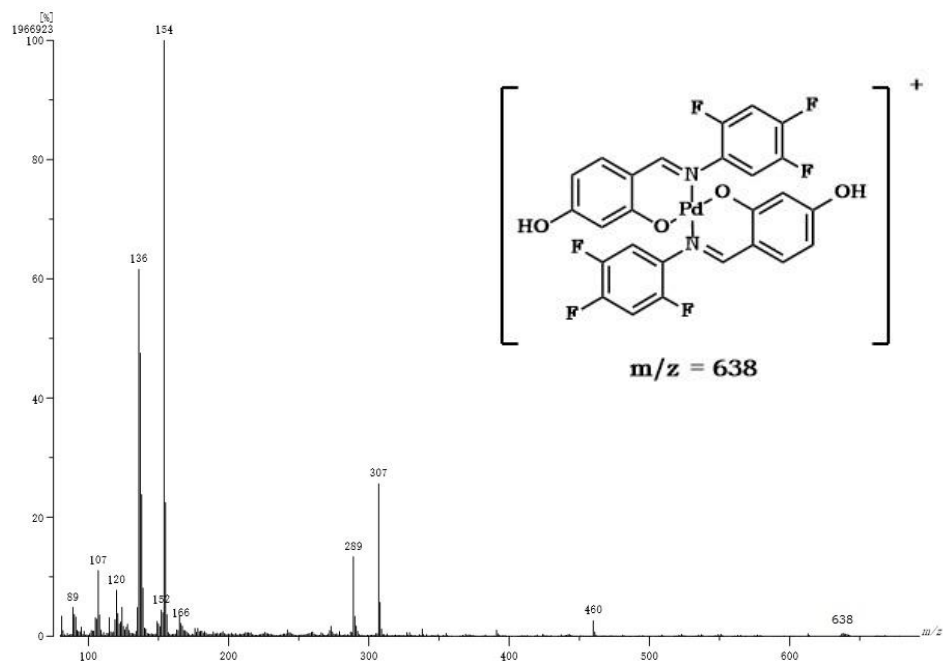


Figura 80. Espectro de masas (FAB+) del compuesto XII.

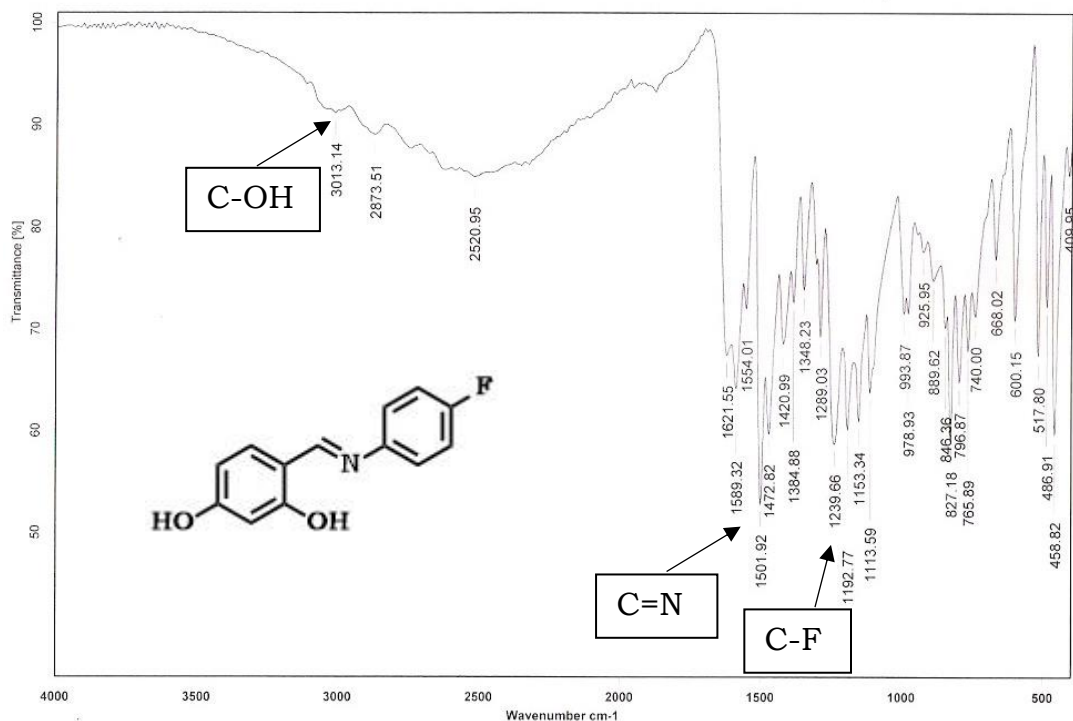


Figura 81. Espectro de IR del compuesto I (KBr)

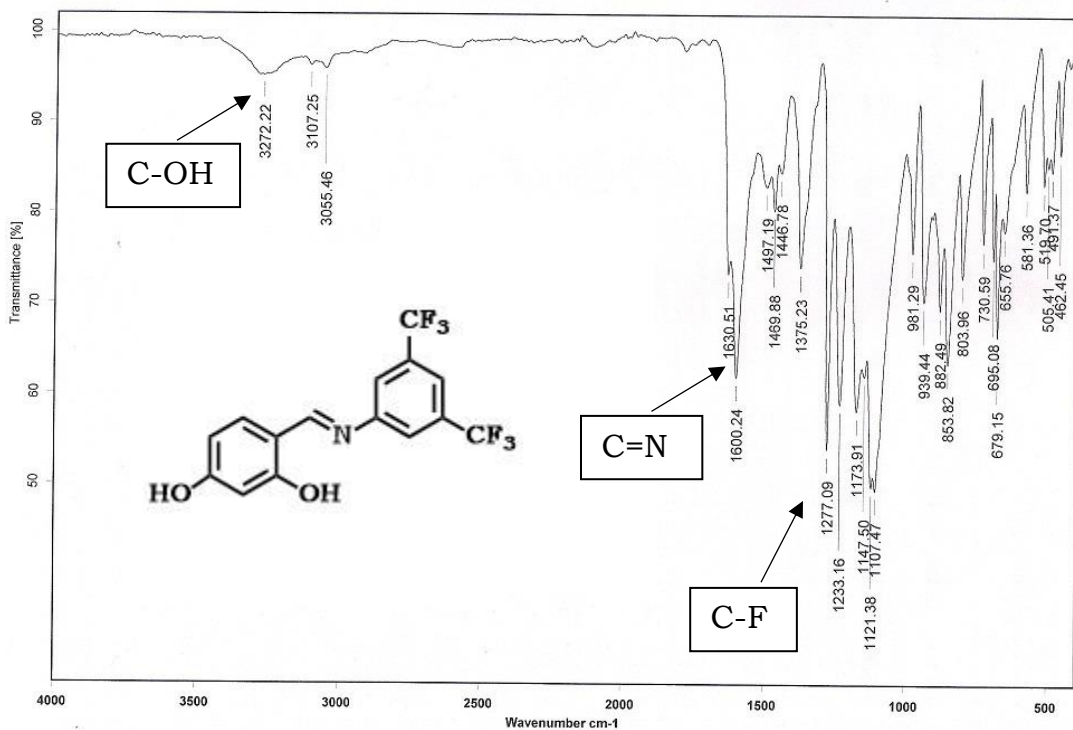


Figura 82. Espectro de IR del compuesto III (KBr)

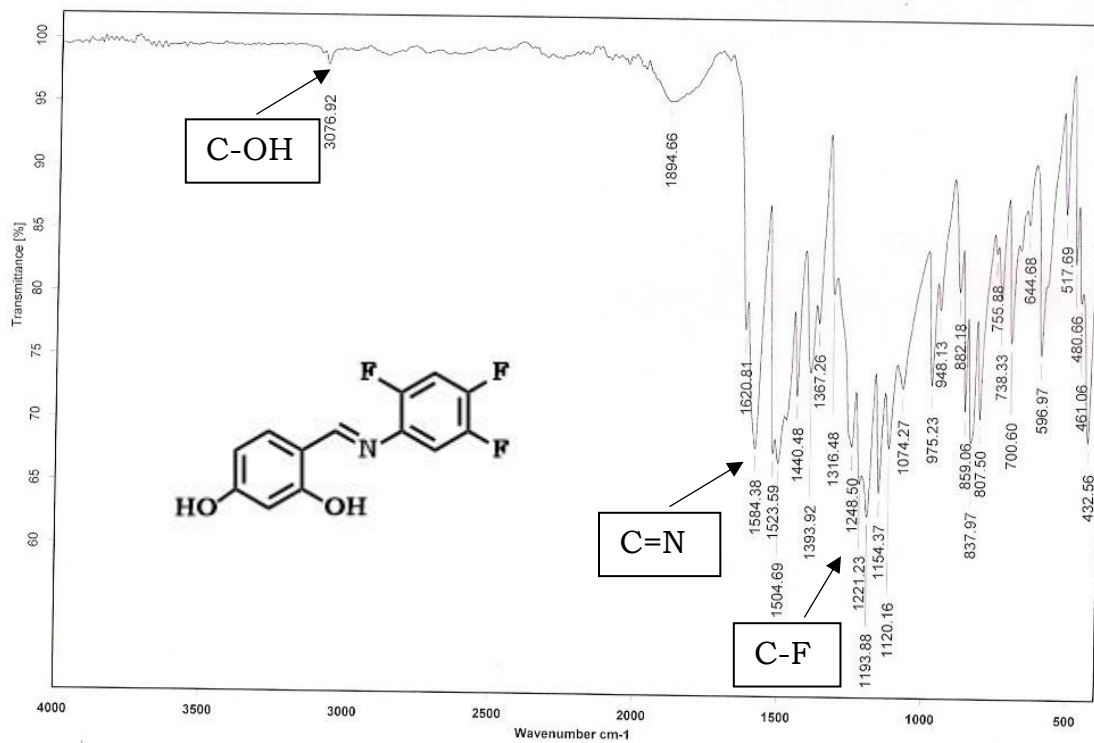


Figura 83. Espectro de IR del compuesto IV (KBr)

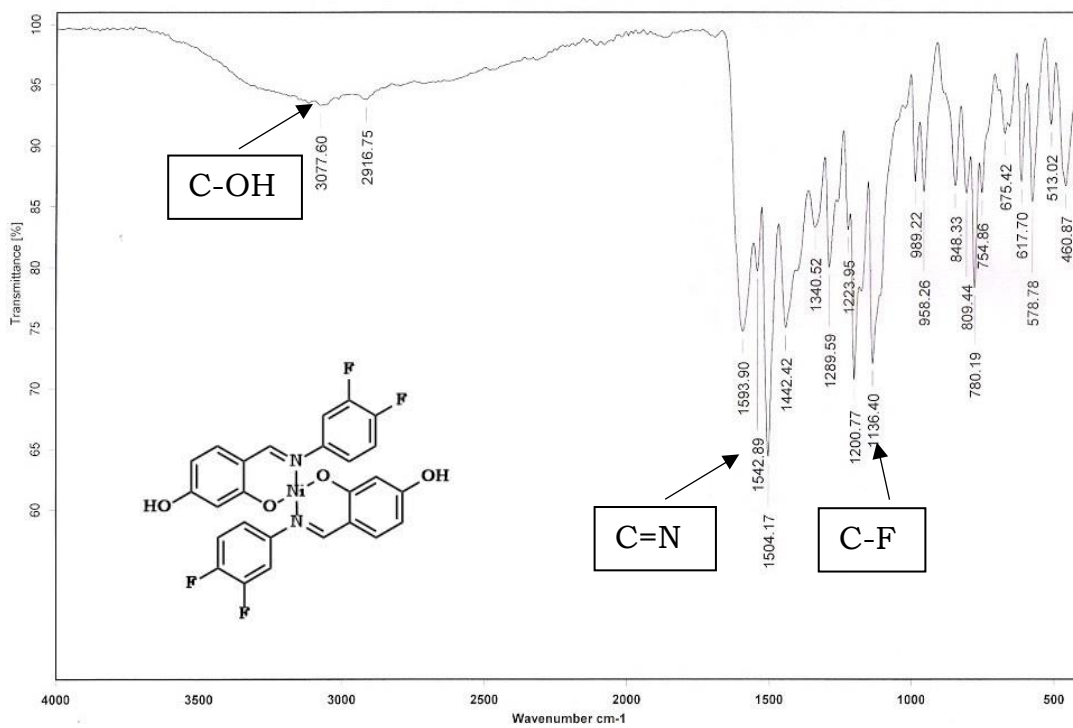


Figura 84. Espectro de IR del compuesto VI (KBr)

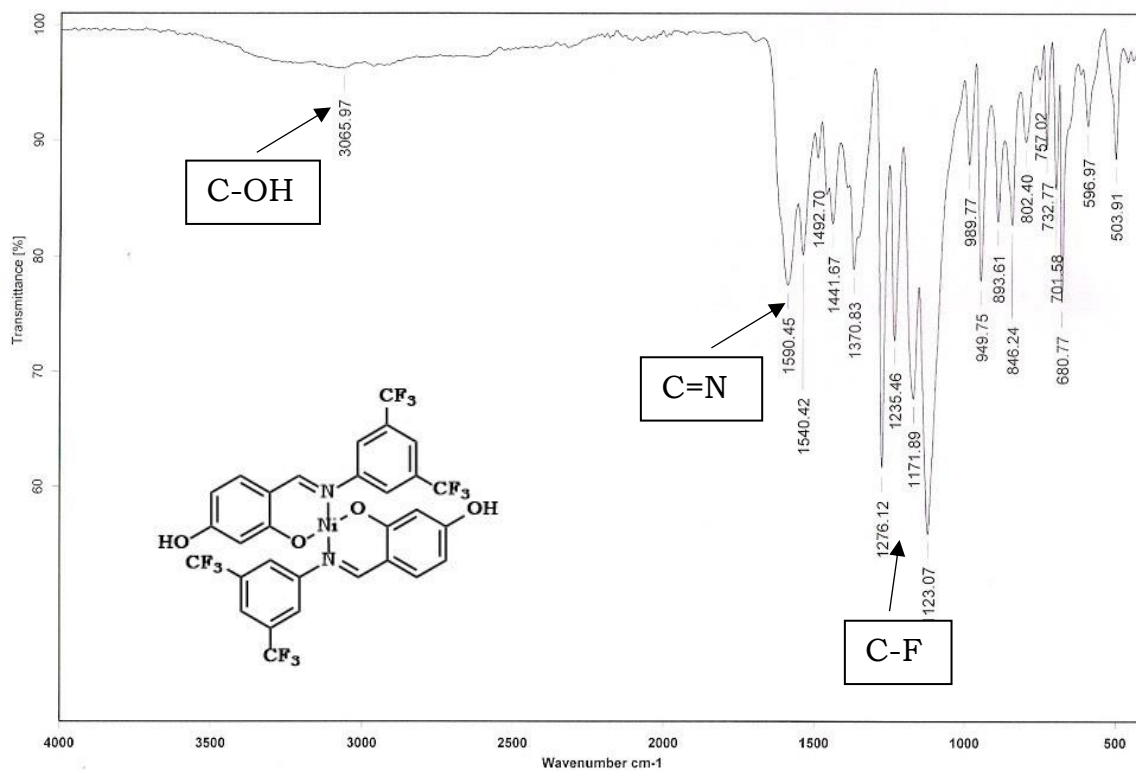


Figura 85. Espectro de IR del compuesto VII (KBr)

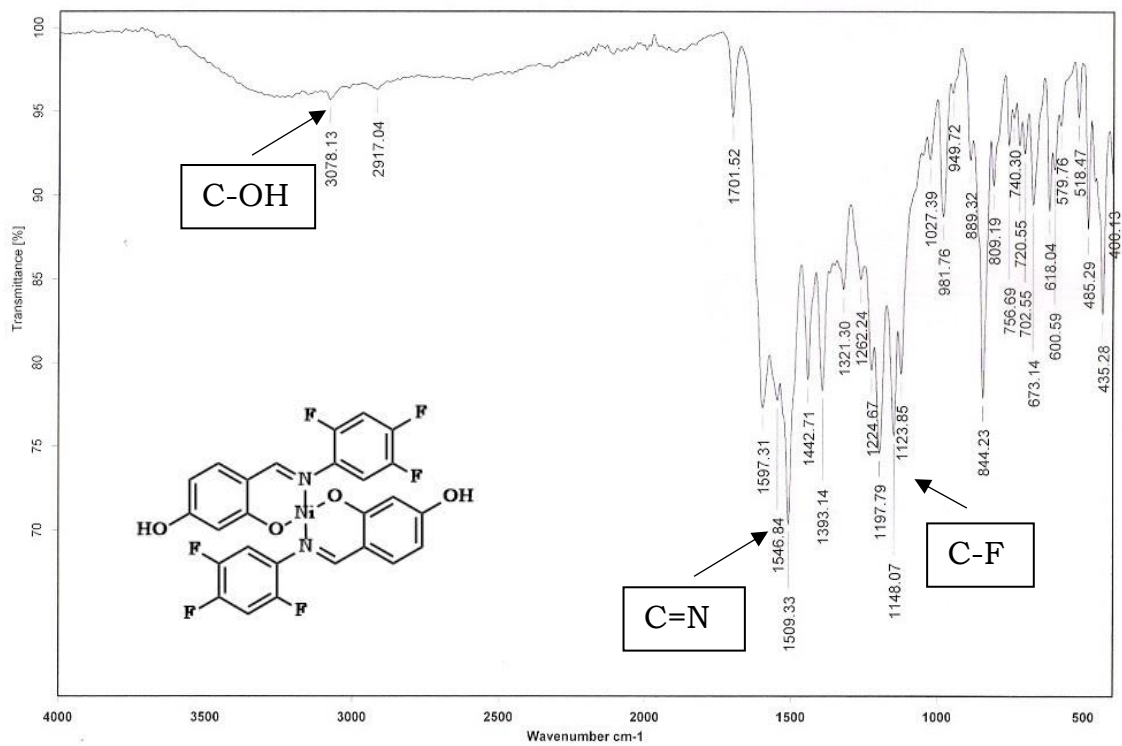


Figura 86. Espectro de IR del compuesto VIII (KBr)

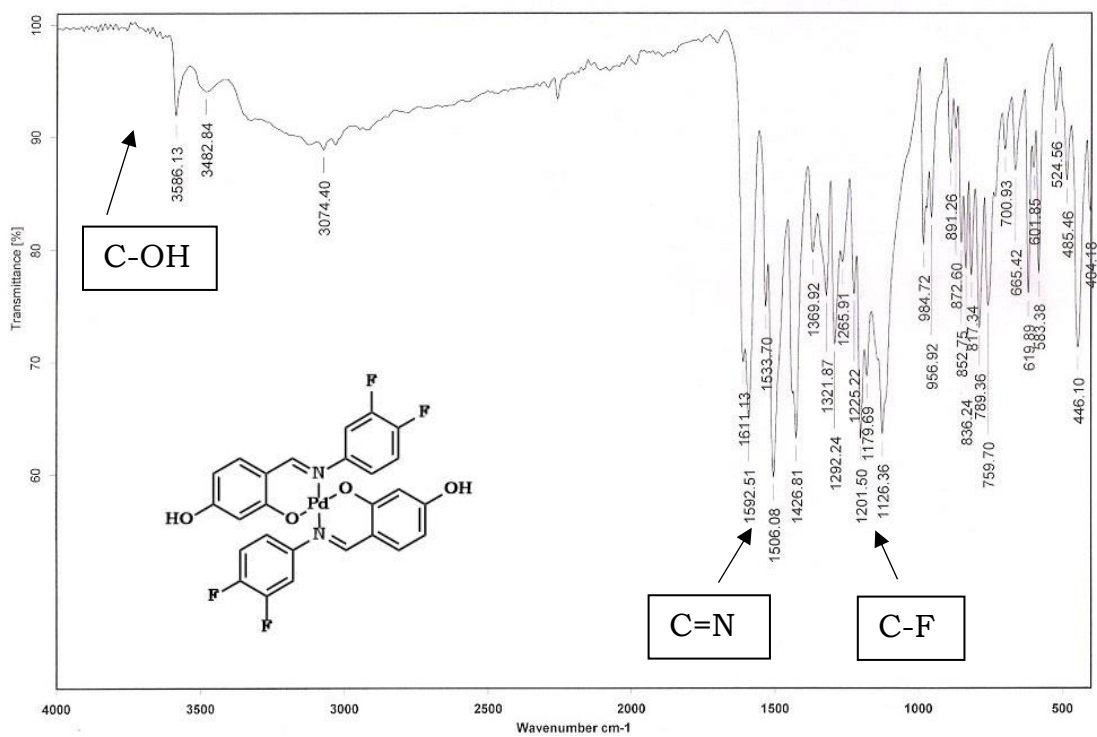


Figura 87. Espectro de IR del compuesto X (KBr)

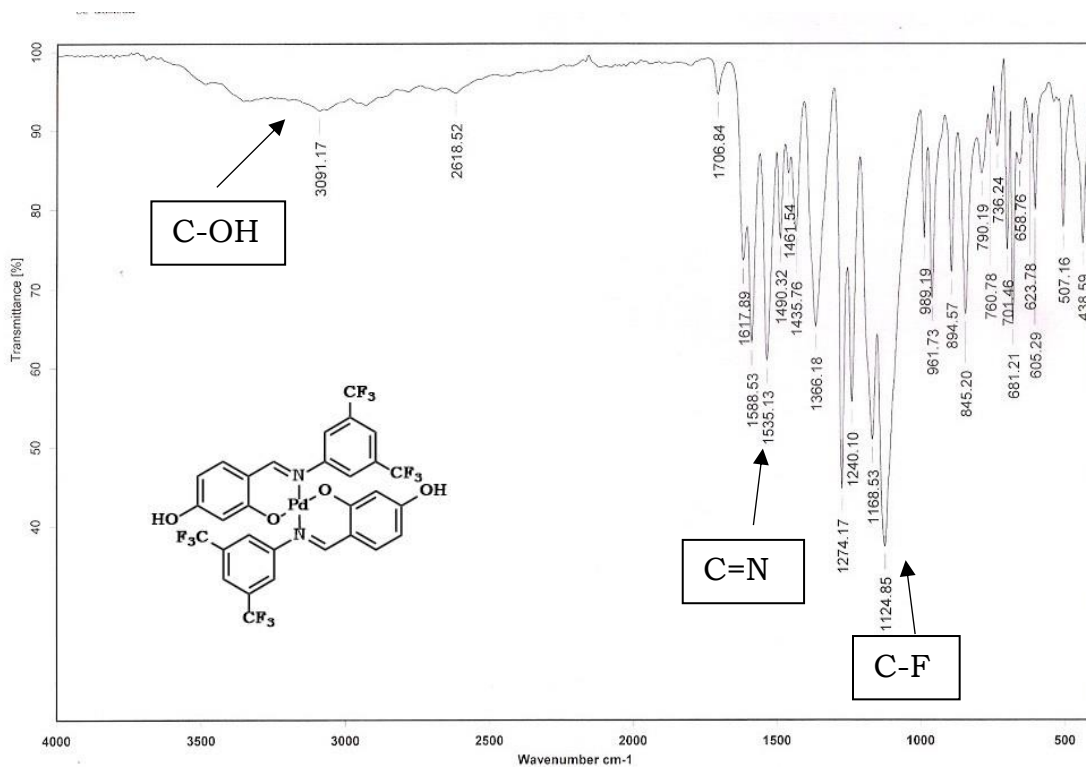


Figura 88. Espectro de IR del compuesto XI (KBr)

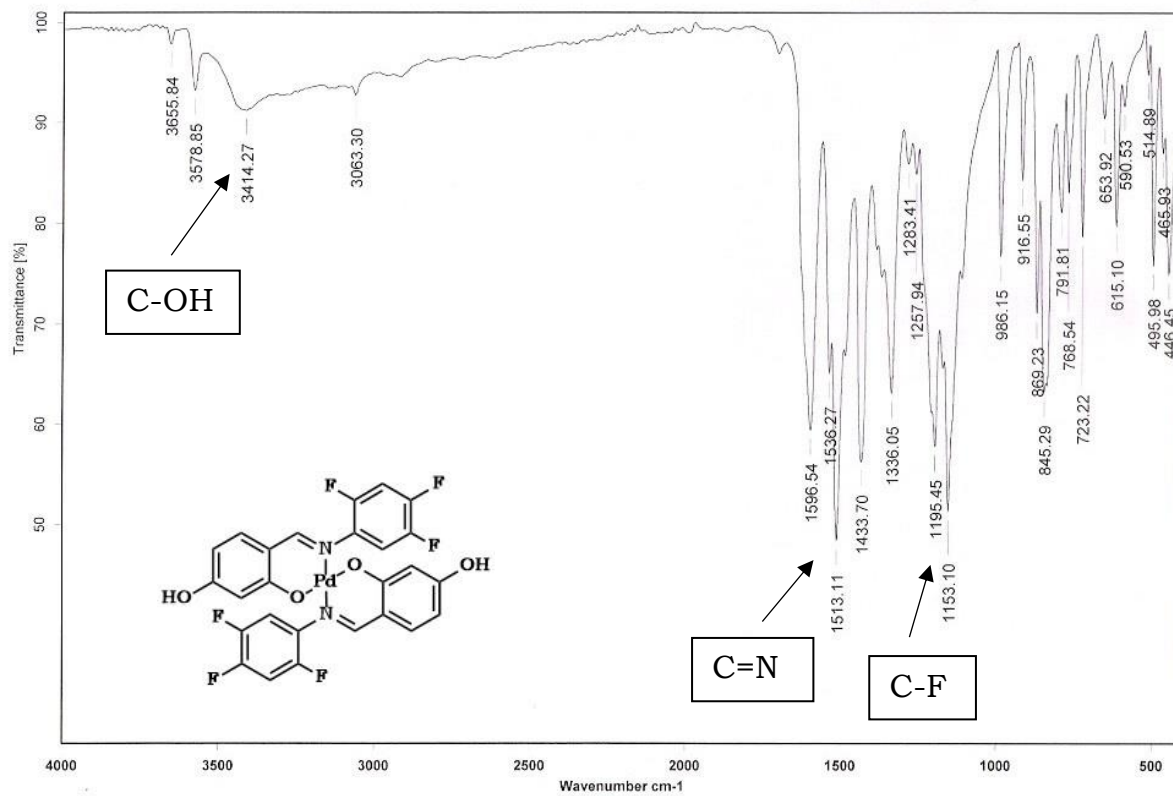


Figura 89. Espectro de IR del compuesto XII (KBr)

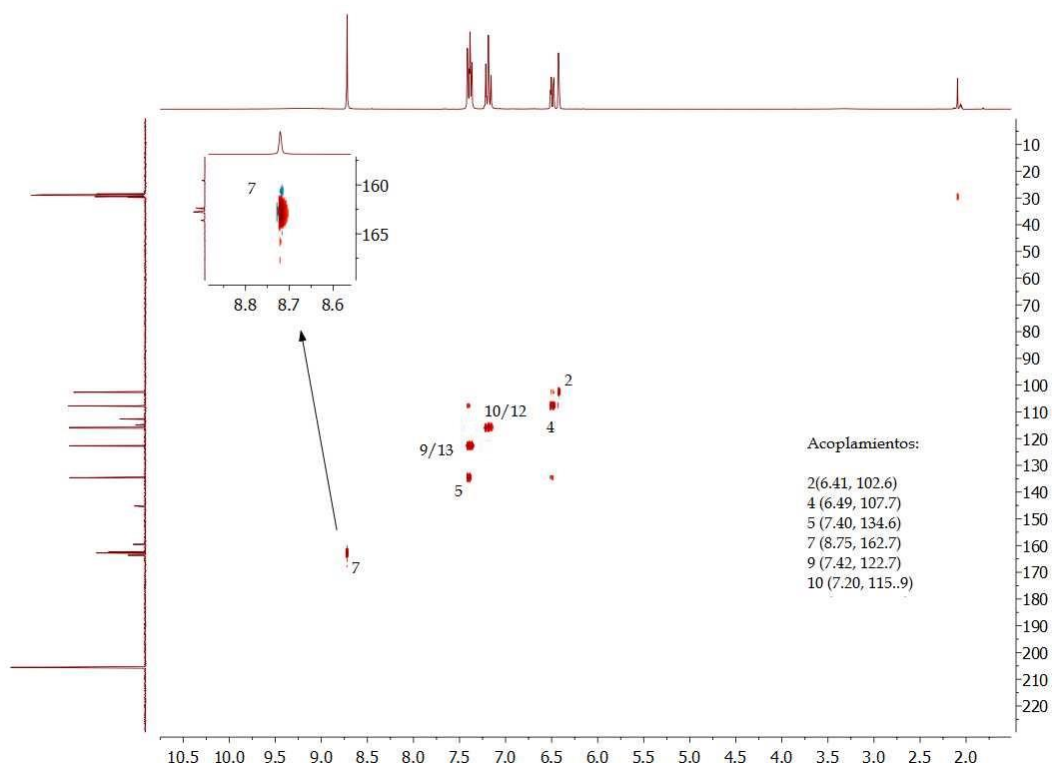


Figura 90. Espectro de HSQC del compuesto I (acetona-d₆, t.a.)

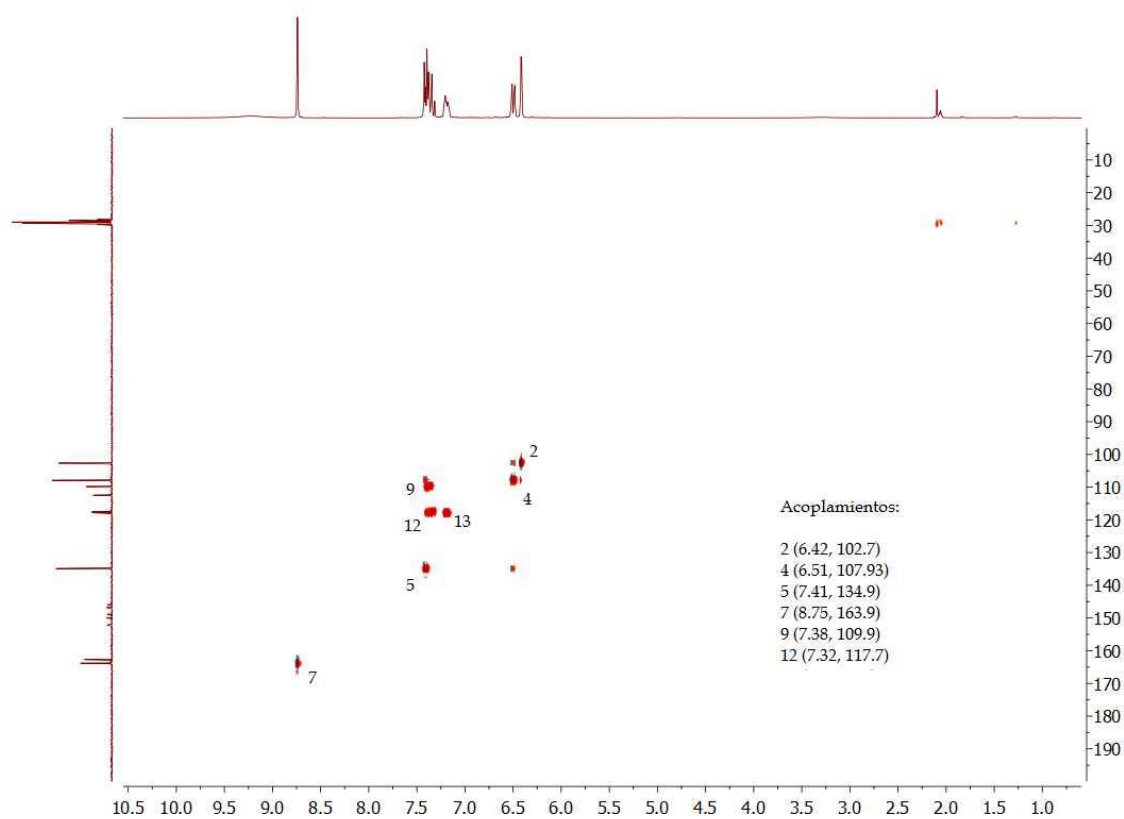


Figura 91. Espectro de HSQC del compuesto II (acetona-d₆, t.a.)

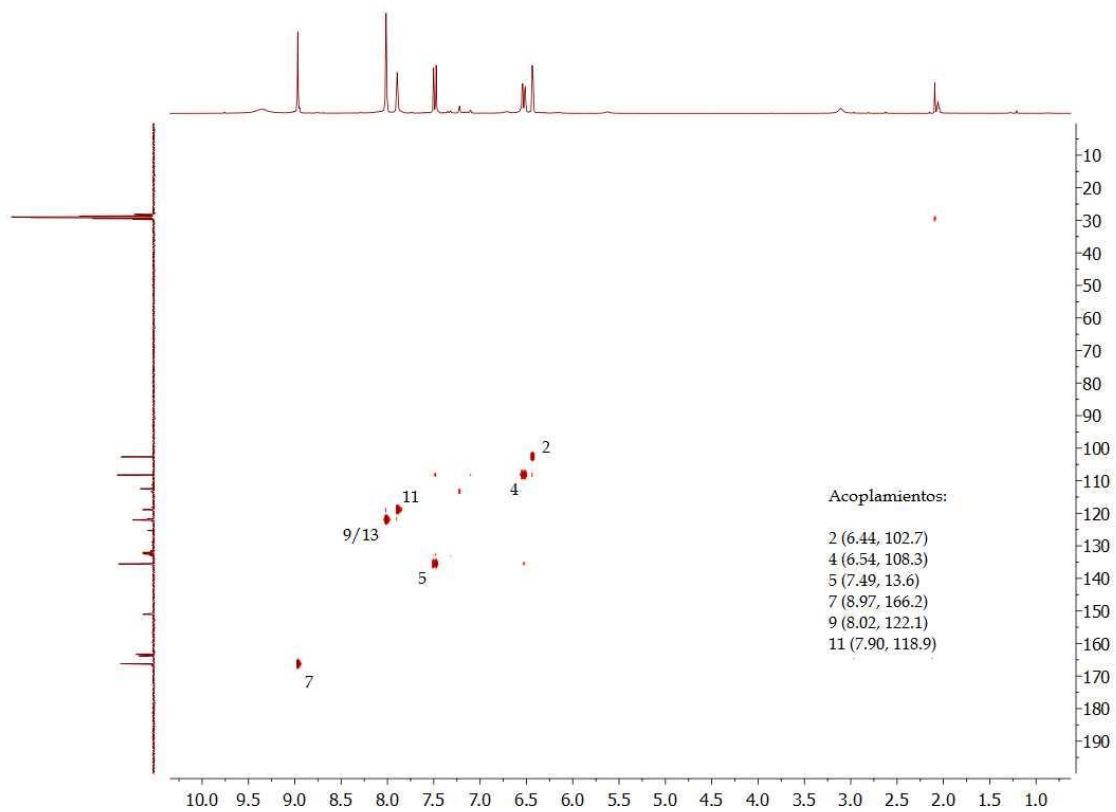


Figura 92. Espectro de HSQC del compuesto III (acetona-d₆, t.a.)

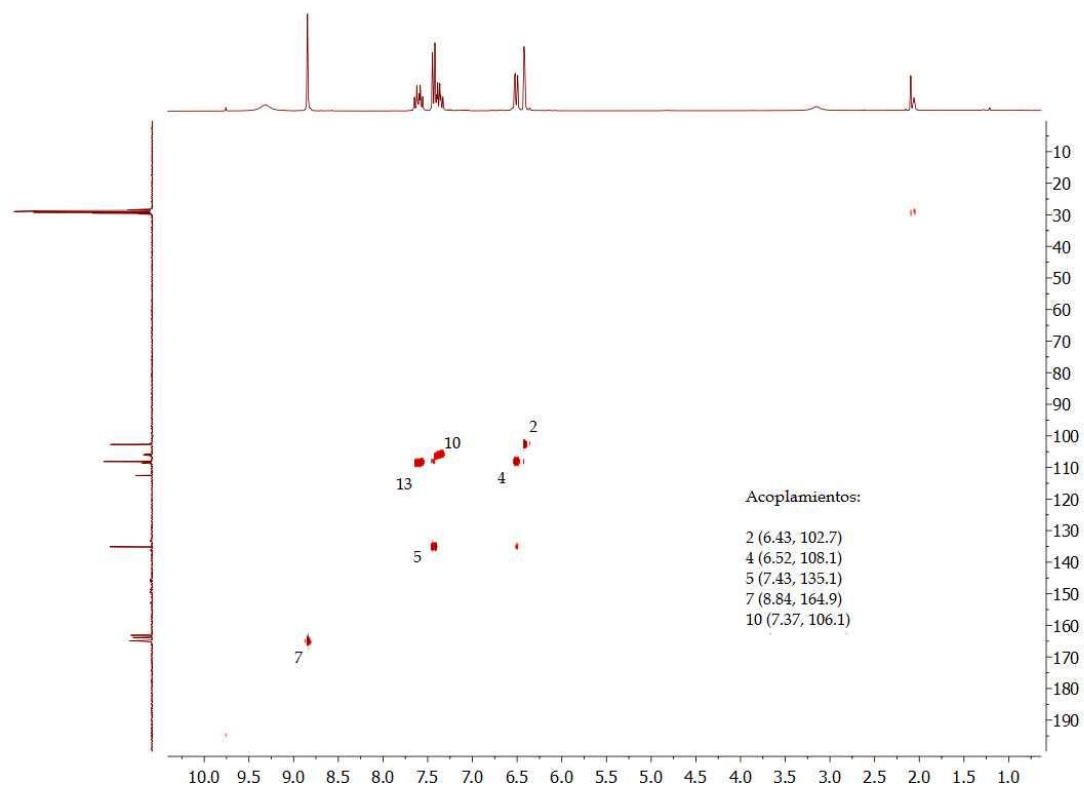


Figura 93. Espectro de HSQC del compuesto IV (acetona-d₆, t.a.)

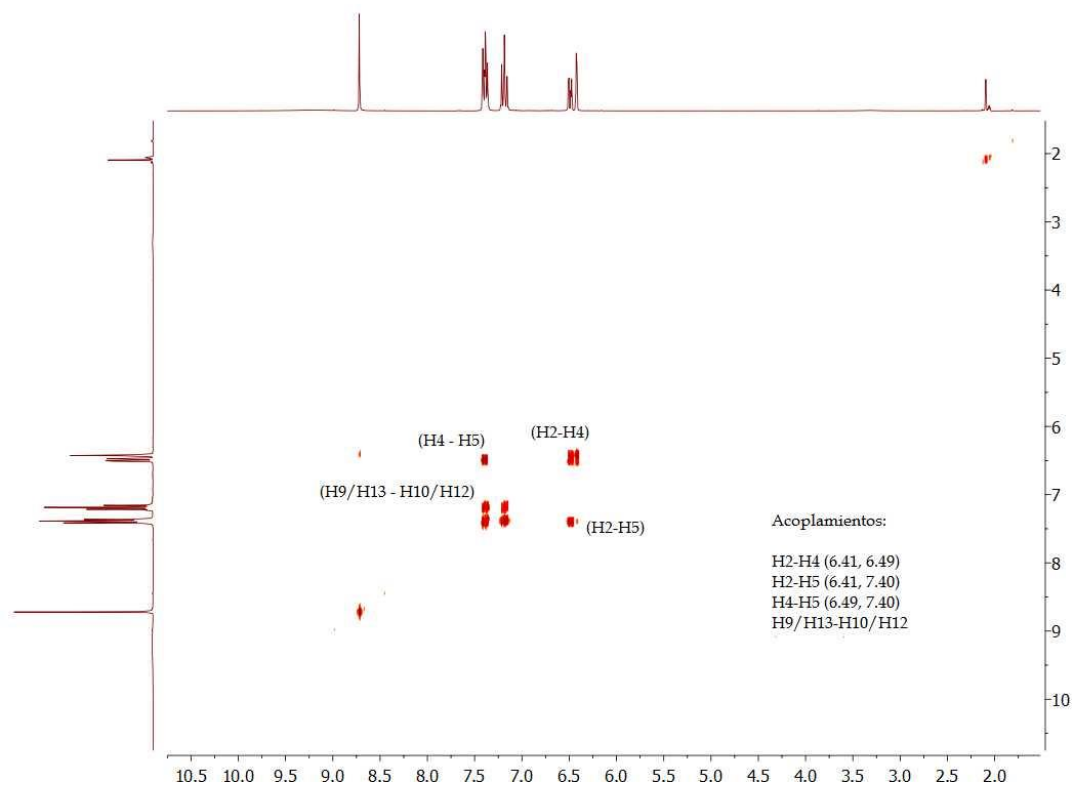


Figura 94. Espectro COSY del compuesto I (acetona-d₆, t.a.)

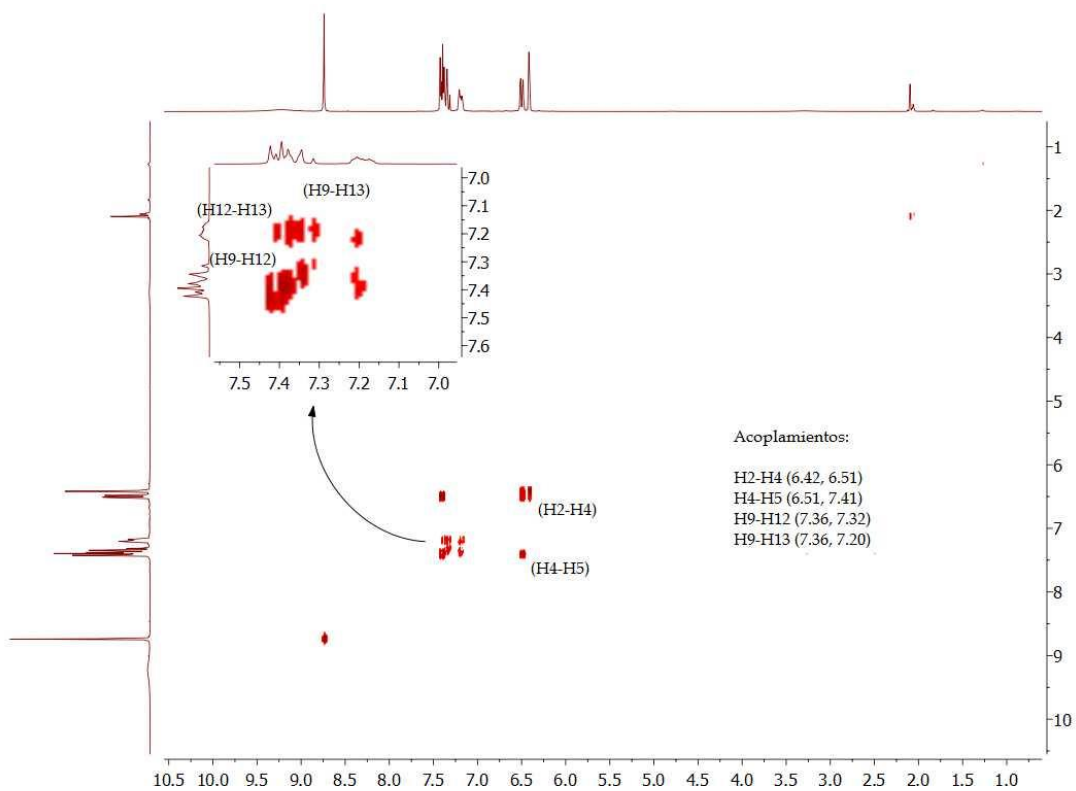


Figura 95. Espectro COSY del compuesto II (acetona-d₆, t.a.)

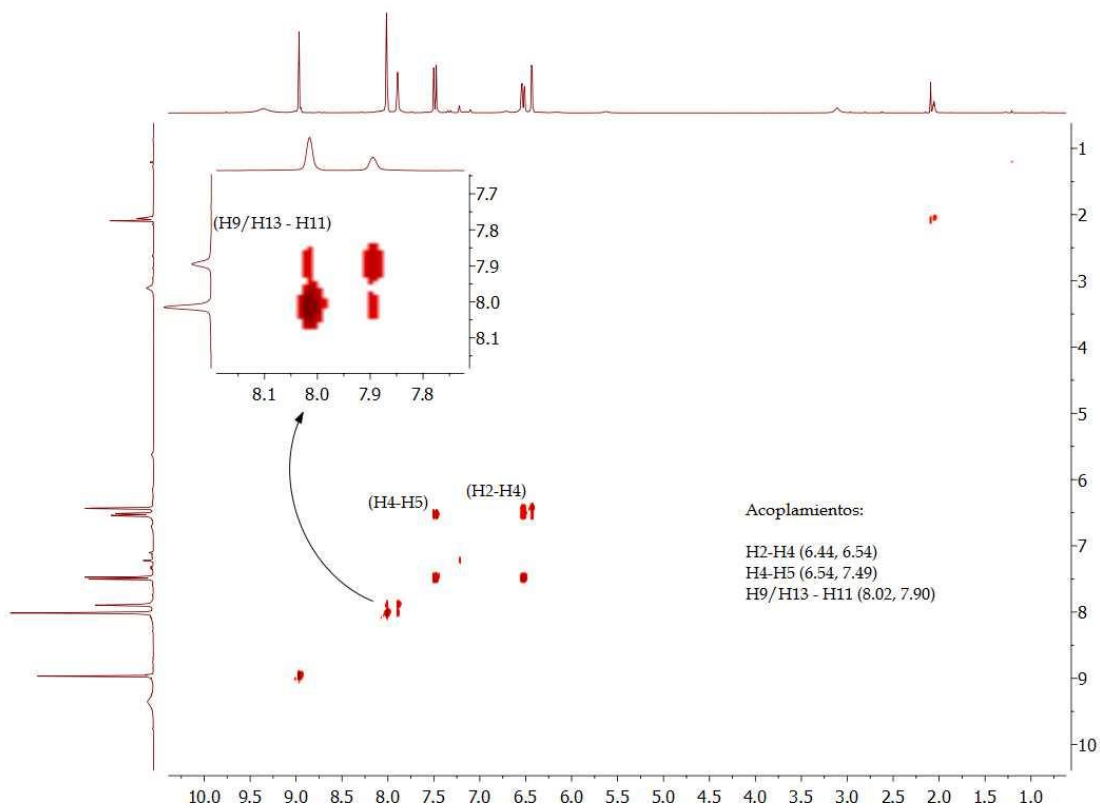


Figura 96. Espectro COSY del compuesto III (acetona-d₆, t.a.)

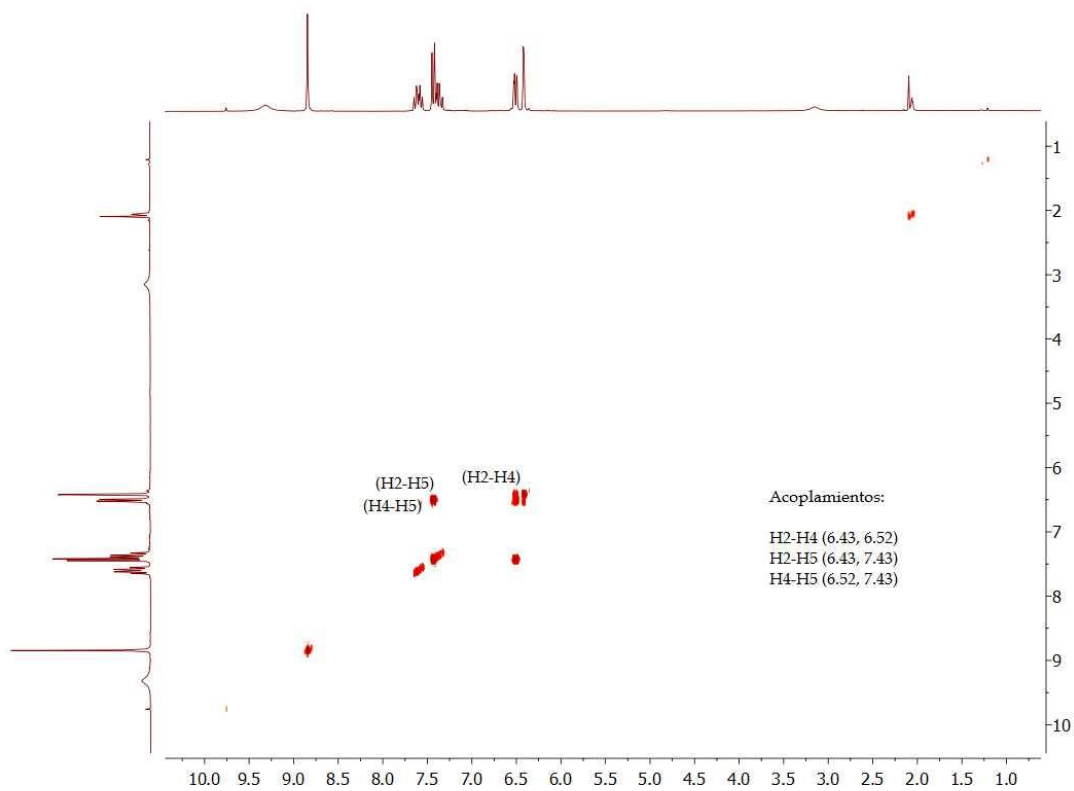


Figura 97. Espectro COSY del compuesto IV (acetona-d₆, t.a.)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Ballesteros, D. Tópicos en Química Bioinorgánica. http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401540/exe/unidad_3_tpicos_en_quimica_bioinorgnica.html. Consultado el 10 de junio de 2015.
- 2 Conejero, S. (2015). Química organometálica. [http://digital.csic.es/bitstream/10261/41028/1/P%C3%A1ginas%20de%20EVENTOS310014\[1\].pdf](http://digital.csic.es/bitstream/10261/41028/1/P%C3%A1ginas%20de%20EVENTOS310014[1].pdf) Consultado el 20 de junio de 2015
- 3 Astruc, D. Química Organometálica. <https://grenoble-sciences.ujf-grenoble.fr/sites/default/files/pdf/ouvrages>. Consultado el 20 de junio de 2015.
- 4 da Silva, C.; da Silva D.; Modolo, L.; Alves, R.; Resende, M.; Martins, C.; de Fátima, A. *Cairo Univ. J. Adv. Res.* **2010**, 2, 1.
- 5 Prakash, A.; Adhikari, D. *Int. J. of ChemTech Res.* **2011**, 3, 4, 1891.
- 6 Shi, L.; Ge, H. M.; Tan, S. H.; Li, H. Q.; Song, Y. C.; Zhu, H. L. *Eur. J. Med. Chem.* **2007**, 42(4), 558.
- 7 Bader, N. R. *Rasayan J. Chem.* **2010**, 3, 4, 660.
- 8 Xavier, A.; Srividhya, N. *IOSR J. Applied Chem.* **2015**, 7, 11, 6.
- 9 Brodowska, K.; Lodyga-Chruscinska, E. *Chemik*, **2014**, 68, 2, 129.
- 10 Rathelot, P.; Vanelle, P.; Gasquet, M.; Delmas, F.; Crozet, M. P.; Timon-David, P. *Eur. J. Med. Chem.* **1995**, 30(6), 503.
- 11 Paneeservam, P.; Nair, R. R.; Vijayalakshmi, G.; Subramanian, E. H.; Sridhar, S. K. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, 40(2), 225.
- 12 Echevarria, A.; Nascimento, M. G.; Gerônimo, V.; Miller, J.; Giesbrecht, A. *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10(1), 60.
- 13 Abu-Dief, A.; Mohamed, I. *Beni – Suef Univ. J. Basic and Applied Chem.* **2015**, 4, 119.
- 14 Ashraaf, M.; Mahmood K.; Wajid, A. *Int. Conf. Chemistry and Chemical Process* **2011**, 10.
- 15 Khalaji, A. D.; Nikoobar, M.; Das, D. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, 115, 409.
- 16 Khalaji, A. D.; Rad, S. M.; Grivani, G.; Das, D. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, 103, 747.
- 17 Karakaya, C.; Dede, B.; Cicek, E. *Acta Phys. Polonica.* **2016**, 129, 2, 208.
- 18 Amirnasr, M.; Erami, R. S.; Mereiter, K.; Joss, K. S.; Meghdadi, S.; Abbasi, S. *J. Coord. Chem.* **2015**, 68, 4, 616.
- 19 Vafazadeh, R.; Gorji, A.; Ansari, S.; Willis, A. *Acta Chim. Slov.* **2012**, 59, 897.
- 20 Zhao, J. -W.; Song, L. - P.; Wang, Y. -K.; Zhu, S. -Z. *J. Fluorine Chem.* **2006**, 127, 405.
- 21 Tsuno, T.; Iwabe, H.; Brunner, H. *Inorg. Chim. Acta.* **2013**, 400, 262.
- 22 Satheesh, C.E.; Kumar, P. R.; Sharma, P.; Lingaraju, K.; Palakshamurthy, B.S.; Naika, H. R. *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, 442, 1.
- 23 Rĩmbu, C.; Danac, R.; Pui, A. *Chem. Pharm. Bull.* **2014**, 62(1), 12.
- 24 Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- 25 Morin, C. *Tetrahedron.* **1994**, 50, 12521.

- 26 Soloway, A. H.; Tjarks, W.; Barnum, B. A.; Rong, F. -G.; Barth, R. F.;
Codogni, I. M.; Wilson, J.G. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1515.
- 27 Uh, Y. -S.; Zhang, H.; Vogels, C.; Decken, A.; Westcott, S. A. *Bull. Korean
Chem. Soc.* **2004**, 25, 7.
- 28 Susanta K.; Nayak, M.; Kishore R.; Tayur N.; Guru R.; Deepak C. *Cryst.
Growth.* **2011**, 11, 1578.
- 29 Spek, A.L. *Acta Cryst.* **2009**, D65, 148.
- 30 Macrae, C.F.; Edgington, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G.P.;
Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Applied Cryst.* **2006**, 39, 453.
- 31 Brandenburg, K.; Berndt, M. *J. Applied Cryst.* **1999**, 32, 1028.
- 32 Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R. *Química inorgánica – Principios de
estructura y reactividad*, 4a ed; Oxford University Press: México, 2003.
- 33 Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure determination of
organic compounds – Tables of spectral data*, 4a ed, Springer: Berlin, 2009.
- 34 Kumar, S.; Dhar, D.; Saxena, P. *J. Sci. Ind. Res.* **2009**, 68, 181.
- 35 Xavier, A.; Sathya, R.; Usha, D.; Harikrishnan, P. S. *Mater Sci. Forum.* **2012**,
699, 265, 273.
- 36 Mishra, N.; Poonia, K.; Kumar, D. *Int. Adv. Res. Tech.* **2013**, 2, 8, 52.
- 37 Milovic, N. M.; Dutcà, L. -M.; Kostic, N.M. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4036.
- 38 Vafazadeh, R.; Gorji, A.; Ansari, S.; Willis, A. *Acta Chim. Slov.* **2012**, 59, 897.
- 39 Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*, 2a. ed. John Wiley & Sons:
Chichester, UK, 2010.
- 40 Nakamoto, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2a.
ed. Wiley-Interscience: Nueva York, 1968.
- 41 Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectroscopic Identification of
Organic Compounds*, 7a. ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2005.