



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Preparación y estructura de complejos de cadmio con iminas derivadas de uracilo.

Alumno: Ana Barrera del Moral

Junio, 2017



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Preparación y estructura de complejos de cadmio con iminas derivadas de uracilo.

**Trabajo de Fin de Grado presentado por
Ana Barrera del Moral**

FIRMA

Jaén, Junio de 2017

RESUMEN

En la presente Memoria se ha realizado la síntesis y caracterización del ligando (E)-6-amino-1,3-dimetil-5-(piridín-2-ilmetilenamino)pirimidina 2,4(1*H*,3*H*)-diona, mediante la reacción de condensación del compuesto 5,6-diamino-1,3-dimetilpirimidina-2,4(1*H*,3*H*)-diona(DAAU) y la piridina-2-carboxaldehído. Los complejos metálicos se obtuvieron haciendo reaccionar distintas sales de Cd(II) con el ligando orgánico, obteniéndose seis complejos metálicos que se han caracterizado mediante análisis elemental, medidas de conductividad molar, espectroscopia IR y RMN. Los resultados obtenidos indican que el ligando se podría coordinar de forma tridentada al centro metálico, de dos formas distintas, dependiendo si éste se encuentra desprotonado o neutro.

ABSTRACT

In this report it has been carried out the synthesis and characterization of ligand (E)-6-amino-1,3-dimethyl-5-(pyridin-2-ylmethyleamino)pyrimidine-2,4(1*H*, 3*H*)–dione; the ligand has been synthesized and characterized by the condensation reaction of the compound 5,6-diamino-1,3-dimethylpyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione (DAAU) and pyridine-2-carboxaldehyde. The metal complexes were obtained by reacting different Cd(II) salts with the organic ligand, obtaining six metal complexes that have been characterized by elemental analysis, molar conductivity measurements, IR spectroscopy and NMR. The results indicate the ligand could be coordinated in a tridentate fashion to the metal centre, in two different ways, depending on it is deprotonated or neutral.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades: pirimidinas.....	1
1.2. Estudios estructurales del ligando DAAUPiC y complejos derivados ...	2
1.3. Complejos metálicos con bases de Schiff derivadas de la piridina-2-carboxaldehído	4
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO	6
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	7
3.1. Instrumentación utilizada	7
3.2. Materiales utilizados.....	8
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	9
4.1. El ligando	9
4.1.1. Síntesis	9
4.1.2. Estudios espectroscópicos	11
4.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos	19
5. CONCLUSIONES	27
6. BIBLIOGRAFÍA	29
7. APÉNDICE.....	32

1. INTRODUCCIÓN

En la presente Memoria se exponen los resultados obtenidos del estudio y caracterización estructural de los complejos metálicos sintetizados a partir del siguiente compuesto piridínico (Figura 1.1).

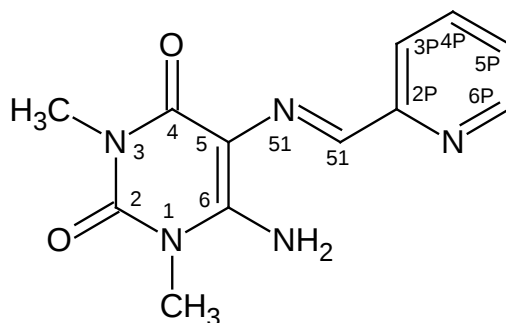


Figura 1.1. Estructura de (*E*)-6-amino-1,3-dimetil-5-(piridín-2-ilmetilenamino)pirimidina 2,4(1*H*,3*H*)-diona (DAAUPiC).

A continuación, se describen las razones que han justificado este trabajo así como algunos precedentes bibliográficos existentes sobre este tipo de compuestos.

1.1. Generalidades: pirimidinas.

Las pirimidinas poseen una amplia historia desde que se descubrieron por primera vez formando parte de los ácidos nucleicos hasta su actual aplicación en quimioterapias.

Este tipo de compuestos se encuentran en vitaminas tales como tiamina, riboflavina y ácido fólico. En los últimos años, se han estudiado distintos derivados de pirimidina con una gran variedad de aplicaciones clínicas. Estas son: funciones antineoplásicas, anticancerígenas, antihistamínicas, analgésicas, antifunguicidas, antivirales, antihipertensivos, cardiodilatadores, etc. (Jain K.S., 2006).

La aplicación de mayor interés de los complejos que contienen como ligandos, bases pirimidínicas es que se emplean como agentes citostáticos. Esta acción se debe a la capacidad de los derivados de complejos pirimidínicos de impedir la biosíntesis de nucleótidos de pirimidina, de tal

manera que obstaculizan actividades celulares vitales, como síntesis o funcionamiento de los ácidos nucleicos.

Asimismo, estos compuestos también tienen gran importancia en numerosos procesos biológicos. Algunos contienen azufre, como el 2-tiouracilo o el 4-tiouracilo, y se encuentran formando parte del t-ARN (Carbon J.A.,1965; Carbon J.A.,1968), pudiendo inhibir la síntesis del ARN y mostrando actividad antitiroidea (Holland F.J., 1958; Lozzio C.B., 1971). Algunos derivados del tiouracilo como el 6-propil-2-tiouracilo y el 6-metil-2-tiouracilo actúan inhibiendo la enzima óxido nítrico sintasa (Palumbo A., 2001; Sui L., 2006). Otros derivados de azufre inhiben la actividad del virus hepatitis C NS5B (Ding Y., 2006). Para finalizar, el ácido orótico, se emplea en terapias metabólicas como fármaco (Jain K.S., 2006).

El mecanismo de acción de los derivados pirimidínicos es desconocido, pero se cree que podría conllevar la formación de especies complejas.

1.2. Estudios estructurales del ligando DAAUPiC y complejos derivados.

El presente compuesto, (*E*)-6-amino-1,3-dimetil-5-(piridín-2-ilmetilenamino)pirimidina-2,4-(1*H*,3*H*)-diona, es un ligando quelato derivado de una base de Schiff. La estructura de este compuesto fue determinada en 2011 (Booyesen I., 2011). El enlace C=N presenta configuración *E*. La molécula está compuesta por una fracción piridil y una fracción 6-amino-1,3-dimetilpirimidina-2,4-(1*H*,3*H*)-diona (Figura 1.2).

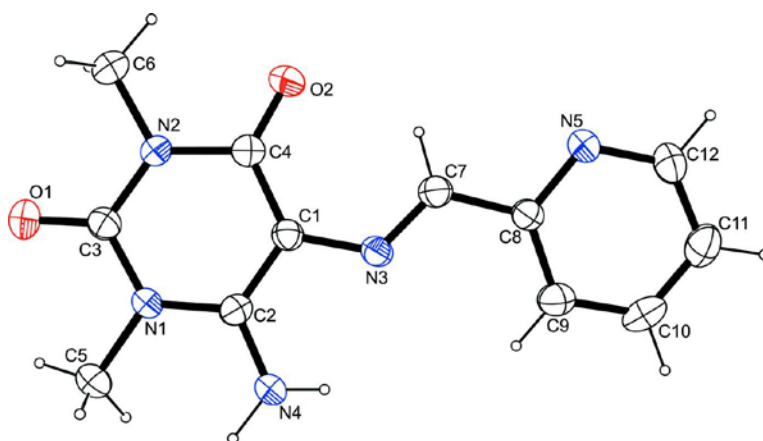


Figura 1.2. Estructura cristalina de DAAUPiC.

En la estructura cristalina hay enlaces de hidrogeno tipo N-H...N, así como N-H...O, éstos son de tipo intermolecular en el primer caso e intramolecular en el segundo caso, respectivamente. (Figura 1.3). En el caso del primer tipo de enlace, N-H...N, implican solamente el átomo de nitrógeno del sistema aromático y el átomo de nitrógeno del doble enlace de la base de Schiff actúa como aceptor. El segundo tipo de enlace, presenta una bifurcación que implica un átomo de oxígeno. Además de éstos, se pueden observar interacciones C-H...O intramoleculares o intermoleculares cuyo distancia de enlace es alrededor de 0,5 Å (enlace intramolecular) y casi 0,2 Å (enlace intermolecular), algo por debajo de la suma de los radios van-der-Waals de los átomos participantes. Debido a todas estas interacciones las moléculas están conectadas entre sí formando una red tridimensional (Booyesen I., 2011).

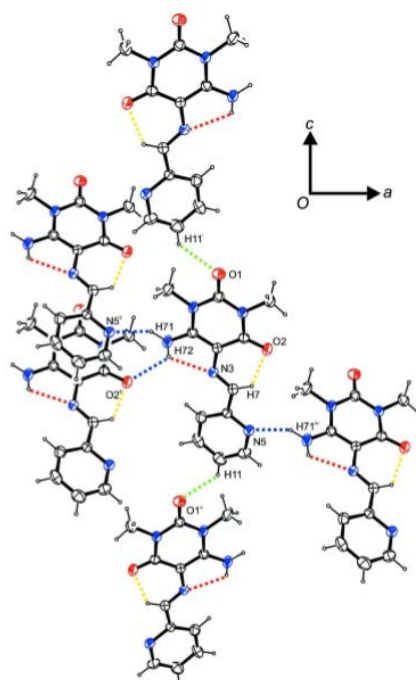


Figura 1.3. Interacciones intermoleculares e intramoleculares del compuesto DAAUPiC.

En cuanto a la capacidad complejante, se ha encontrado en bibliografía dos referencias al respecto donde se describe la síntesis de diferentes complejos de Re(I) (Potgieter K., 2013; Jiménez-Pulido S.B., 2016).

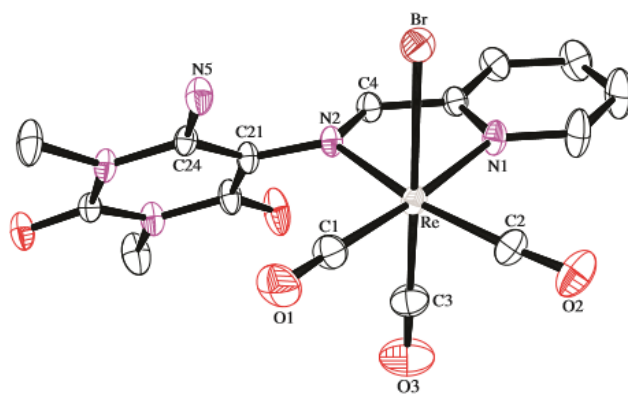


Figura 1.4. Estructura cristalina *fac*-[Re(CO)₃Br(DAAUPiC)].

La estructura del complejo neutro *fac*-[Re(CO)₃Br(DAAUPiC)] muestra que el ligando se coordina bidentadamente a través del nitrógeno piridínico N1 y el nitrógeno imino N2 (Figura 1.4). La esfera de coordinación se completa con tres grupos carbonilo en disposición facial y un átomo de bromo. El estudio de difracción de rayos X confirma que el entorno alrededor del centro metálico Re(I) presenta una geometría octaédrica distorsionada (Potgieter K., 2013). Además de este compuesto, se ha descrito en bibliografía los compuestos [ReCl(CO)₃(DAAUPiC)]·½C₇H₈, [Re(CO)₃(DAAUPiC)(CH₃CN)]ClO₄·2H₂O, [Re(CO)₃(DAAUPiC)(py)]ClO₄ donde el DAAUPiC muestra un comportamiento similar (Jiménez-Pulido S.B., 2016).

1.3. Complejos metálicos con bases de Schiff derivadas de la piridina-2-carboxaldehído.

Se ha realizado un estudio bibliográfico sobre bases de Schiff obtenidas a partir de la piridina-2-carboxaldehído y su capacidad complejante.

Como resultado de este estudio, se ha hallado que la piridina-2-carboxaldehído reacciona con compuestos derivados de aminas tales como 4-{2-[piridin-2-ilmetil]-amino}-etilimino}-pentan-2-ona (Biswas A., 2010), α/β-naftilamina (Pramanik A.K., 2012), 4-aminoantipirina (Rajendran G., 2002), 1-binaftil-2,2-diamina (Telfer G.S., 2004), dietilentriamina (Zhang R.L., 2009), 2-aminofenol (Majumder A., 2006), 3,5-diamino-1,2,4-triazol (Chohan Z. H., 2010), sulfanilamidas y 4-aminofluoresceína (Costa R., 2013), entre otros.

Como ejemplo de una base de Schiff derivada de una amina, podríamos destacar el complejo metálico $[\text{Re}(\text{CO})_3(4\{[(\text{E})\text{-piridin-2-ilmetilideno}]\text{amino}\}\text{benzenosulfanoamida})]$ (Figura 1.5). La química de la coordinación de renio posee un interés considerable, especialmente aquellos compuestos que contienen la agrupación $\text{fac-}[\text{M}(\text{CO})_3]^+$, debido a su posible aplicación como emisores β (los isótopos ^{186}Re y ^{188}Re) en terapias radioinmunológicas (Costa R., 2013).

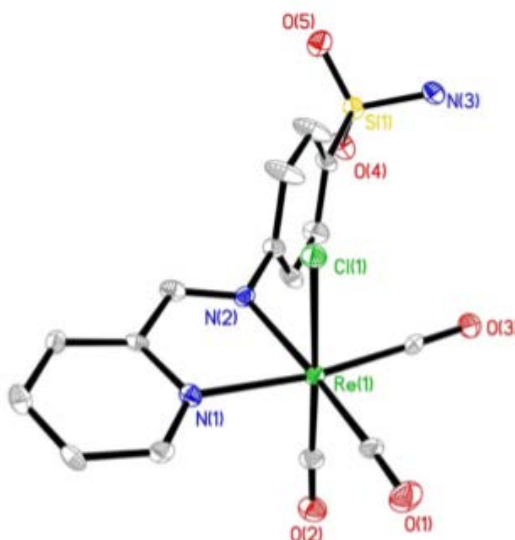


Figura 1.5. Estructura cristalina del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(4\{[(\text{E})\text{-piridin-2-ilmetilideno}]\text{amino}\}\text{benzenosulfanoamida})]$.

En lo que respecta a su poliedro de coordinación, el átomo de renio se encuentra unido en una cara del poliedro a tres grupos carbonilos en modo *fac*, el ligando plano se une bidentadamente al centro metálico de renio a través de los átomos de nitrógeno N1 piridínico y de N2 de tipo imino. La esfera de coordinación se completa con un átomo de cloro (Costa R., 2013).

De la misma forma, también se encuentra descrita en bibliografía la síntesis de bases de Schiff con derivados de hidrazinas como N-metil-N-2-piridil hidrazina (Ali B.F., 2015), 2-piridilhidrazina (Mukherjee S., 2010), con derivados de carbazatos y carbazida S-4-picolilditiocarbazato (Khoo Teng-Jin, 2014), S-2-picolilditiocarbazato (Crouse K.A., 2004), hidrocloreuro de tiosemicarbazida y semicarbazida (Rastogi R. K., 2009) benzoilhidrazida (Babu N.R., 2014). Como ejemplo de este tipo de bases de Schiff, podemos describir el complejo de cadmio(II) $[\text{Cd}(\text{Pc4PDTC})(\text{CH}_3\text{COO})]$, con el ligando

derivado de la condensación de la piridina-2-carboxaldehído con S-4-picolilditiocarbazato (Figura 1.6). Este complejo presenta un centro metálico dinuclear, formado por dos iones cadmio enlazados mediante átomos de cloro puente. Además, cada átomo de cadmio se encuentra unido a dos nitrógenos piridínicos (N1, N4), a otro nitrógeno hidrazónico (N3) y a un átomo de azufre de un grupo tiol. Su geometría es octaédrica distorsionada. Se ha observado que este compuesto presenta interés biológico pudiéndose utilizar en medicamentos terapéuticos. Presenta actividad antimicrobiana, citotóxica y antioxidante (Khoo Teng-Jin, 2014).

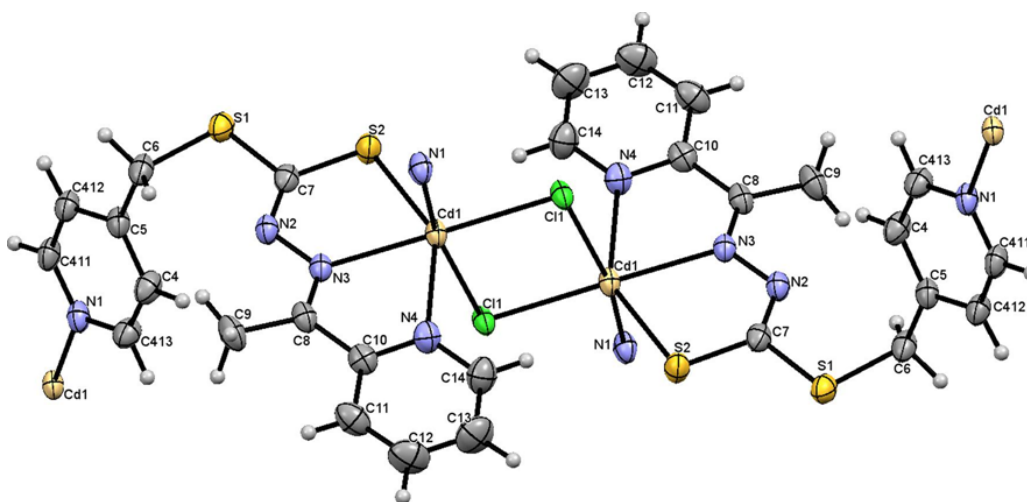


Figura 1.6. Estructura cristalina del complejo [Cd(Pc4PDTC)CH₃COO].

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Como se ha indicado anteriormente los derivados pirimidínicos presentan una utilidad farmacológica importante. Su funcionalización en posición 5 aumenta el número de átomos dadores incrementando su posibilidad de coordinación. Todo esto nos ha llevado a plantearnos el estudio, desde el punto de vista estructural, de nuevos compuestos metalados de una base de Schiff derivada con un ligando pirimidínico como es el 5,6-diamino-1,3-dimetiluracilo con la piridina 2-carboxaldehído.

Los objetivos fundamentales se pueden resumir en:

1. Sintetizar el ligando que se va a utilizar denominado DAAUPiC.
2. Caracterizar estructuralmente dicho ligando

- Análisis Elemental
 - Espectrometría de masas
 - Espectroscopia IR
 - RMN (^1H , ^{13}C , DEPT, HSQC, HMBC)
3. Preparar y caracterizar una serie de compuestos de coordinación del ligando con sales de cadmio.
 4. Utilización de las siguientes técnicas analíticas y espectroscópicas para la caracterización como de los complejos obtenidos.

- Análisis elemental
- Medidas de conductividad molar
- Espectroscopia infrarroja
- RMN (^1H , ^{13}C , DEPT, HSQC, HMBC)

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Instrumentación utilizada

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de los compuestos aislados, se ha realizado en el Analizador Elemental THERMO FINNIGAN flash EA 1112 perteneciente al Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén.

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo se han registrado en un equipo PERKIN-ELMER mod. FT-IR Spectrometer Spectrum Two del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, con KBr). Las medidas de la conductividad molar se realizaron sobre disoluciones 10^{-3} M recién preparadas de los compuestos en dimetilformamida y corrigiendo con el valor correspondiente a la conductividad del disolvente. El equipo empleado fue un conductímetro RADIOMETER mod. CMD2e.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , han sido registrados en un equipo BRUKER Avance 400 de la Universidad de Jaén,

utilizándose como disolvente DMSO-d₆. El espectro de masas del ligando DAAUPiC se registró en un espectrómetro Thermo DSQ II operando a 70 eV.

3.2. Materiales utilizados

Para la síntesis del ligando se han utilizado los productos y disolventes relacionados a continuación:

N,N'-Dimetilurea (99%)	Riedel-de-Haën
Ácido cianacético (98%)	Merck
Anhidrido acético	Riedel-de Haën
Ácido acético (99%)	Merck
Hidróxido de sodio (97%)	Panreac
Nitrito de Sodio	Scharlau
Sulfuro de amonio (10%)	Panreac
Piridina-2-carboxaldehído (99%)	Alfa-Aesar
EtOH (PRS)	Panreac

Para la síntesis de los complejos se utilizaron los siguientes reactivos indicándose también las casas que los suministraron:

Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O (98%)	Panreac
Cd(ClO ₄) ₂ · H ₂ O (RA)	Aldrich
CdCl ₂ · H ₂ O (99%)	Aldrich
CdBr ₂ (RA)	Alfa Aesar
CdI ₂ (RA)	VWR Prolabo
CdAc ₂ · 2H ₂ O (98%)	Acros Organics
EtOH (PRS)	Panreac

Además de lo indicado en este capítulo, en la realización de este trabajo se ha utilizado el material usual en investigaciones de este tipo disponible en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica y Orgánica de la Universidad de Jaén.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo, se procederá a exponer y discutir los resultados obtenidos en el estudio de los compuestos obtenidos durante el presente trabajo. Este estudio ha incluido la caracterización mediante análisis elemental y varias técnicas espectroscópicas.

4.1. El ligando

4.1.1. Síntesis

Para sintetizar el ligando 6-amino-1,3-dimetil-5-(piridin-2-ilmetilenoamino)pirimidina-2,4(1*H*,3*H*)-diona (DAAUPiC) se obtuvo previamente el compuesto 5,6-diamino-1,3-dimetilpirimidina-2,4(1*H*,3*H*)-diona (DAAU) mediante la condensación cíclica de 1,3-dimetilurea con ácido 2-cianaacético, seguida de nitrosación con NaNO₂ y, para finalizar, una reducción regioselectiva con (NH₄)₂S (Figura 4.1).

Seguidamente se hace reaccionar el compuesto DAAU (3,76 g, 20 mmol) con piridina-2-carboxaldehído (3 mL, 20 mmol) en EtOH absoluto (60 mL). Se adicionan unas gotas de ácido acético que actúa como catalizador. La reacción se realiza a reflujo en un baño de aceite a la temperatura de 90°C durante 2 horas aproximadamente (Figura 4.2). Tras finalizar la reacción se deja enfriar y posteriormente se filtra a vacío obteniendo un sólido de color amarillo. A continuación, se lava el precipitado con éter y se deja secar al aire. El rendimiento obtenido del sólido es del 68.12%. Los resultados de análisis elemental se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Datos analíticos del compuesto DAAUPiC.

Compuesto	Fórmula	M (g/mol)	C (%)	H (%)	N (%)	Color
DAAUPiC	C ₁₂ H ₁₃ N ₂ O ₅	259.30	55.06 (55.58)	5.59 (5.06)	26.75 (27.07)	Amarillo

*Entre paréntesis, valores calculados.

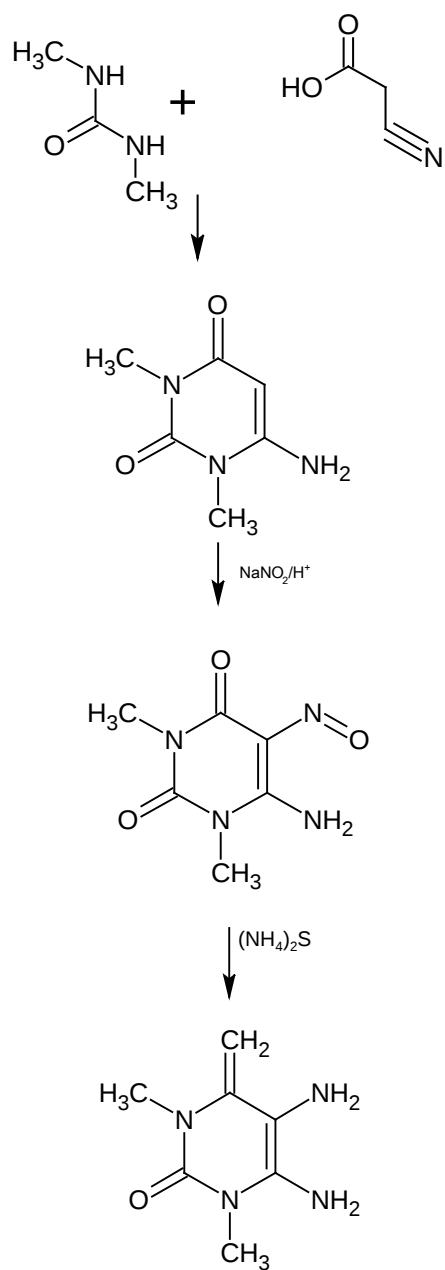


Figura 4.1. Esquema de síntesis de DAAU.

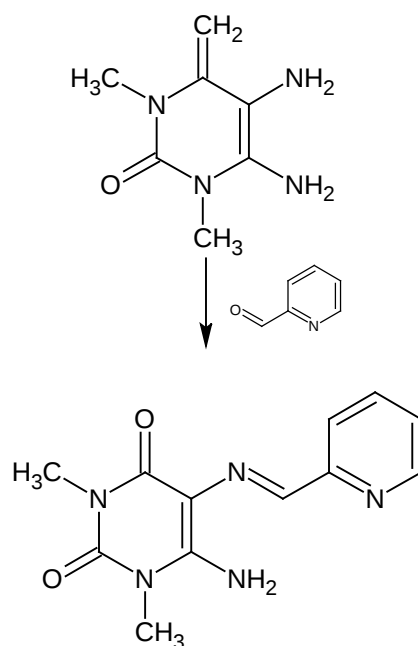


Figura 4.2. Esquema síntesis DAAUPiC.

4.1.2. Estudios espectroscópicos

En la figura 4.3. se muestra el espectro infrarrojo del ligando DAAUPiC (en KBr). A partir de datos bibliográficos y por comparación con el espectro de compuestos similares (Potgieter K., 2012; Lin-Vien D., 1963; Hueso F., 1999; Illán N.A., 2005; Hueso F., 2000), se han podido realizar las asignaciones de las bandas más representativas, sobre todo aquéllas que corresponden a grupos funcionales que potencialmente podrían participar en el proceso de coordinación al metal (Tabla 4.2).

A 3285 y 3247 cm^{-1} aparecen dos bandas debidas a los modos de vibración simétrica y antisimétrica correspondientes a los grupos amino. Las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-H})$ fuera del plano pueden observarse a 3100 cm^{-1} .

Sobre 1680 cm^{-1} se observa una banda intensa y aguda que corresponde a la tensión del grupo carbonilo $\nu(\text{C=O})$. A continuación aparecen dos bandas fuertes y acopladas a 1595 y 1585 cm^{-1} la primera de ellas corresponde con la tensión $\nu(\text{C=O})$ y la de menor número de onda se asigna al modo de tensión $\nu(\text{C=N})_{\text{azometínico}}$ (Illán N.A., 2005).

Las bandas que aparecen a 1380 y 1450 cm^{-1} se pueden asignar a los modos de flexión simétrica y antisimétrica correspondientes a los metilos del

anillo de uracilo y a 2953 cm^{-1} aparece la banda de vibración de tensión $\nu(\text{C-H})$ de los mismos (Illán N.A., 2005).

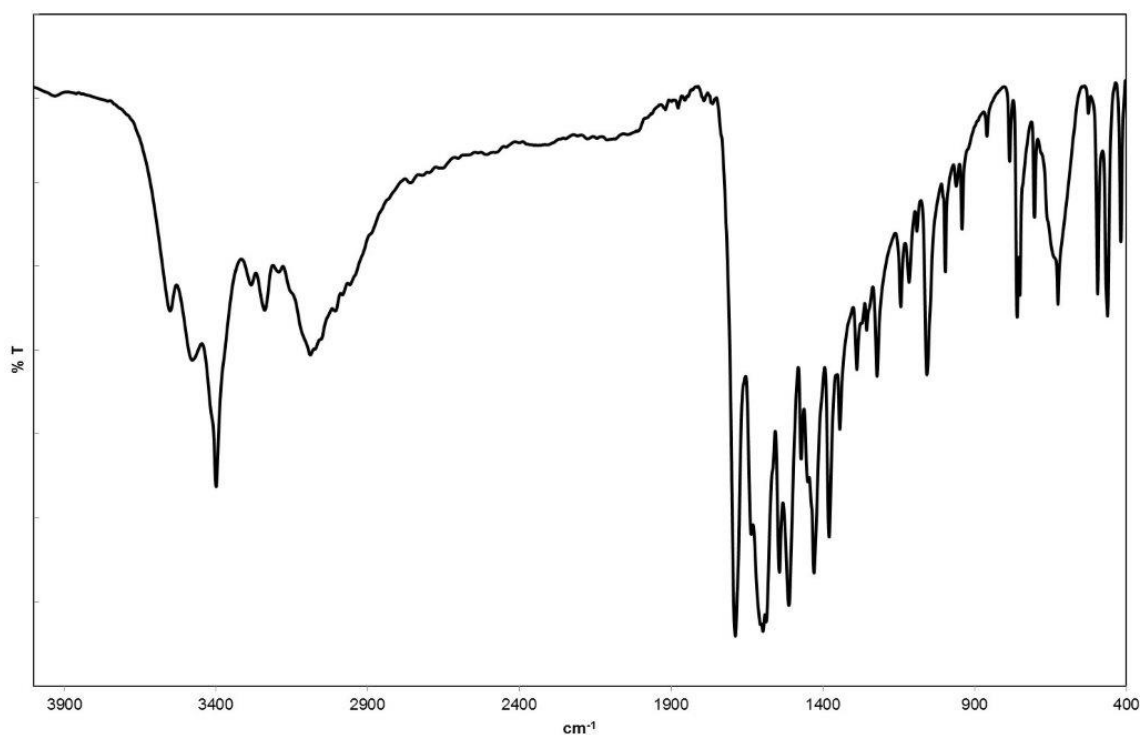


Figura 4.3. Espectro IR del ligando DAAUPiC.

Tabla 4.2.- Datos de infrarrojo (cm^{-1}) correspondientes al ligando DAAUPiC.

Vibración	Señal
$\nu(\text{N-H})$	3285, 3247
$\nu(\text{C-H})$	3100
$\nu(\text{C-H})_{\text{alif}}$	2953
$\nu(\text{C=O})$	1680 ^a , 1595 ^b
$\nu(\text{N=C})$	1585
$\nu(\text{C=C})+\nu(\text{C-N})$	1545
$\delta(\text{N-H})$	997
C-H wagging	755

^a $\nu(\text{C2=O})$; ^b $\nu(\text{C4=O})$

A 1545 cm^{-1} se observa una banda que se puede asignar a la tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo de piridina y aparece solapada con otra banda de flexión $\nu(\text{C}-\text{N})$ (Hueso F., 1999; Hueso F., 2000).

Por último, a 997 cm^{-1} se observa una banda que se puede asignar a la flexión de los carbonos alifáticos. Alrededor de 755 cm^{-1} , aparece una banda wagging debida a los hidrógenos contiguos del anillo de piridina (Nakamoto K., 1997).

Asimismo, se ha realizado el estudio de los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , así como DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) y los correspondientes experimentos de simulación $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) y $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) del DAAUPiC (figuras 4.4 a 4.8).

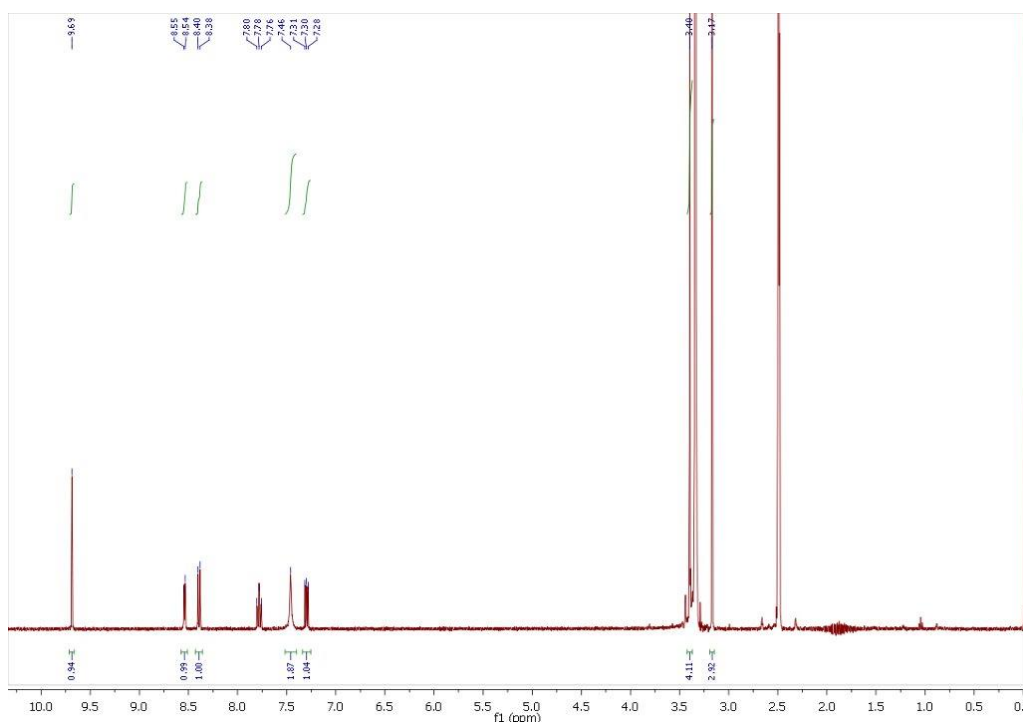


Figura 4.4. Espectro de ^1H -RMN en DMSO del ligando DAAUPiC.

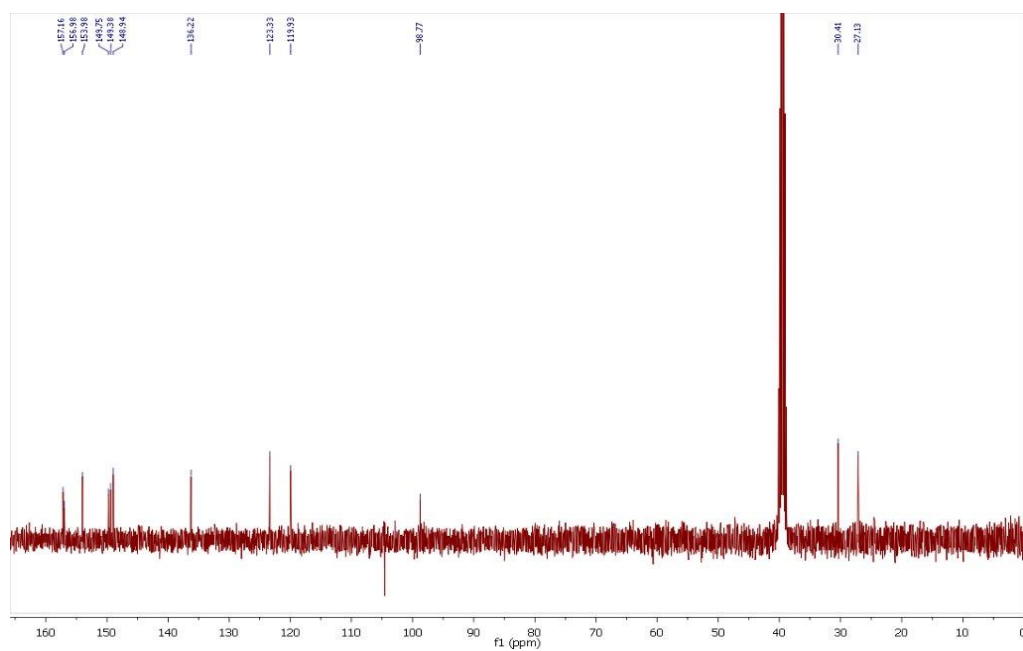


Figura 4.5. Espectro de ^{13}C -RMN del ligando DAAUPiC.

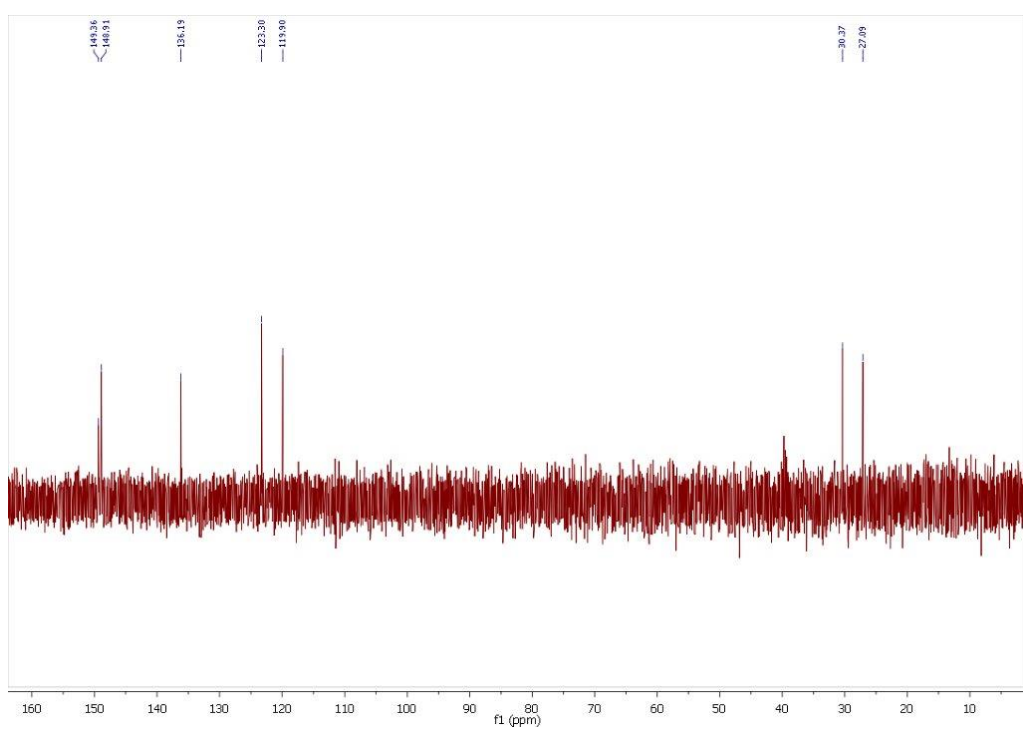


Figura 4.6. Espectro DEPT del ligando DAAUPiC.

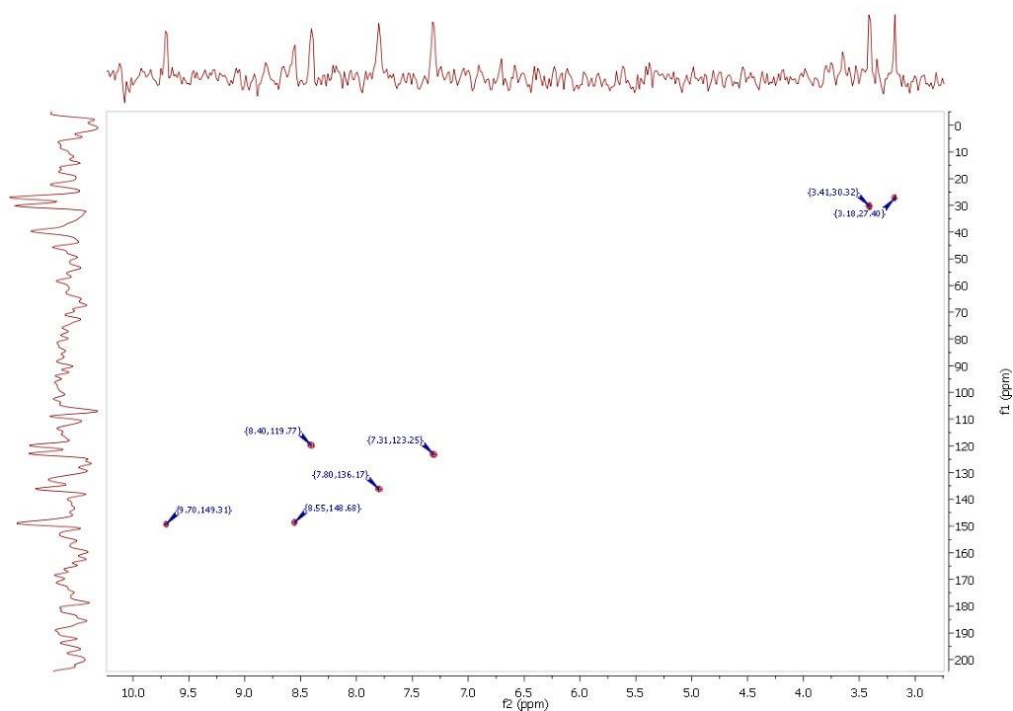


Figura 4.7. Espectro de HSQC del ligando DAAUPiC.

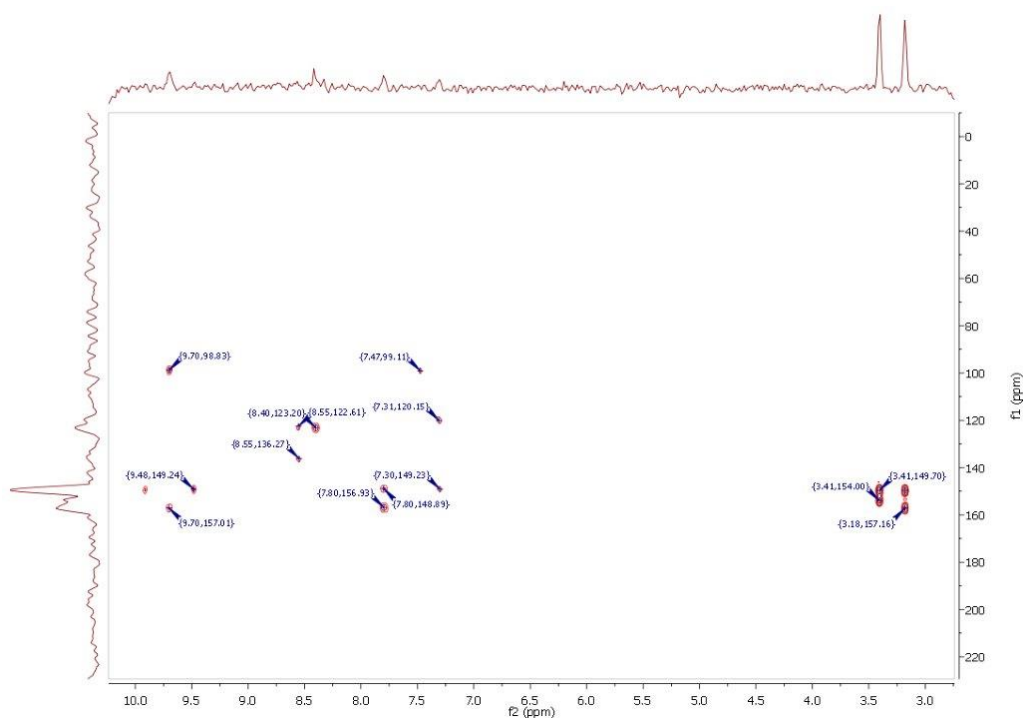


Figura 4.8. Espectro de HMBC del ligando DAAUPiC.

Los valores de los desplazamientos químicos se han recogido en las tablas 4.3 y 4.4, siguiendo la nomenclatura de los átomos tal y como se muestra en la figura 4.9. La asignación de las señales se ha realizado a partir de los datos existentes en bibliografía (El-Sabbagh, 2007; Prestch, 1998) y

teniendo en cuenta la información aportada por los espectros bidimensionales.

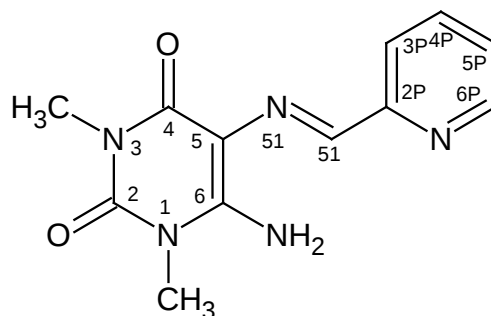


Figura 4.9. Esquema del ligando DAAUPiC con numeración.

Como se puede observar en el espectro ^1H -RMN, se distinguen claramente las señales de protón de los grupos metilos, la señal de protón del enlace azometínico y la correspondiente al grupo amino. También se observa las señales correspondientes a los protones de la piridina, comprobándose los acoplamientos entre dichos átomos: los protones H3 y H6 aparecen como señales doblete mientras que los protones H4 y H5 aparecen como señales triplete. La asignación de los protones del anillo de piridina se ha podido realizar mediante la interpretación de los espectros bidimensionales (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Desplazamiento químico (ppm) de ^1H -RMN del ligando DAAUPiC.

DAAUPiC	Señal
N1-CH ₃	3.17
N3-CH ₃	3.40
H5P	7.30-7.33 (t)
H4P	7.78-7.82 (t)
H3P	8.40-8.41 (d)
H6P	8.54-8.56 (d)
H51	9.69
NH ₂	7.46

En el espectro de ^{13}C -RMN se detectan todas las señales aunque son difíciles de asignar debido a la existencia de carbonos cuaternarios. Por este motivo, el estudio de los espectros bidimensionales es muy importante para poder asignar correctamente todas las señales (Tabla 4.4). En el espectro DEPT se observan las señales debidas a los carbonos primarios y terciarios del compuesto DAAUPiC. En el espectro HSQC se correlaciona cada señal de carbono con la señal de hidrógeno correspondiente. En nuestro caso, ha permitido conocer el desplazamiento químico al que aparecen los grupos metilo C1 y C3 y el carbono azometínico C51. También se observa la correlación de los átomos de hidrógeno del anillo de piridina (H3P, H4P, H5P y H6P) con sus carbonos correspondientes.

Tabla 4.4.- Desplazamientos químicos (ppm) de ^{13}C -RMN.

DAAUPiC	Señal
C1	27.13
C2	149.75
C3	30.41
C4	153.98
C5	98.77
C6	157.16
C51	149.38
C2P	156.98
C3P	119.93
C4P	136.22
C5P	123.33
C6P	148.94

La técnica HMBC correlaciona señales de protón con átomos de carbono situados a larga distancia (3-4 enlaces), resultando muy útil para la asignación de carbonos cuaternarios. Los protones del grupo metilo en posición 1 se correlacionan a larga distancia con C2 y C6, mientras que los

del grupo metilo en posición 3 se correlacionan con C2 y C4. Esto nos permite conocer de forma inequívoca el desplazamiento químico de C2, C4 y C6. El protón azometínico se correlaciona a larga distancia con el carbono en posición 5 y con el carbono C2P. El átomo H3P se correlaciona a larga distancia con el carbono C5P mientras que el protón H4P se correlaciona a larga distancia con C2P y C6P, pudiendo asignar la señal debida a C6P. El átomo H5P se correlaciona a larga distancia con los carbonos C3P y C51 mientras que H6P se correlaciona a larga distancia con el carbono C4P.

4.1.3. Espectrometría de masas

En la figura 4.10 se muestra el espectro de masas del ligando DAAUPiC. Analizando dicho espectro, se ha podido realizar la asignación del pico molecular que se detecta a valores de m/z de 259. Asimismo, se observa la eliminación del fragmento $[\text{CH}_3\text{NCO}]^+$ a un valor de m/z de 57, correspondiendo al pico base. La pérdida de piridina aparece a un valor de m/z de 78 como se observa en la tabla 4.5.

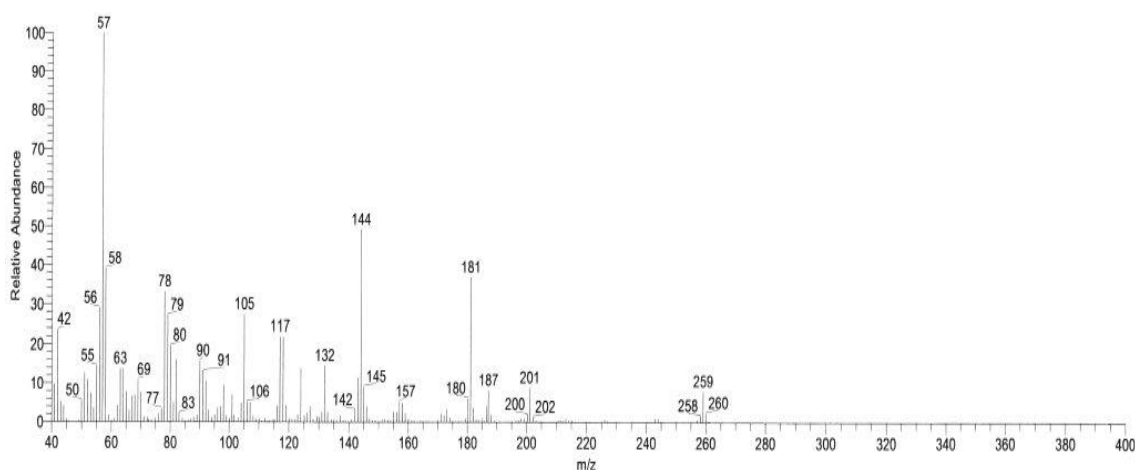


Figura 4.10. Espectro de Masas del Ligando DAAUPiC.

La fragmentación del resto c, el catión radical $[\text{L}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^+$, se encuentra un valor de m/z de 181. A un valor m/z de 201 aparece la fragmentación del resto (a) $[\text{L}-\text{CH}_3\text{NCOH}]^+$. Por último la señal $m/z=144$ correspondiente a la fragmentación del resto b, el radical $[\text{L}-\text{CH}_3\text{NCOH}-\text{CH}_3\text{NCO}]^+$ (figura 4.11).

Tabla 4.5.- Fragmentación del ligando DAAUPiC.

Fragmentos	m/z
L^+	259
$[CH_3NCO]^+$	57 (fragmento a)
$[CH_3NCOH]^+$	58
$[C_5H_4N]^+$	78 (fragmento c)
$[L - C_5H_4N]^+$	181
$[L - CH_3NCOH]^+$	201
$[L - CH_3NCOH - CH_3NCO]^+$	144 (fragmento b)

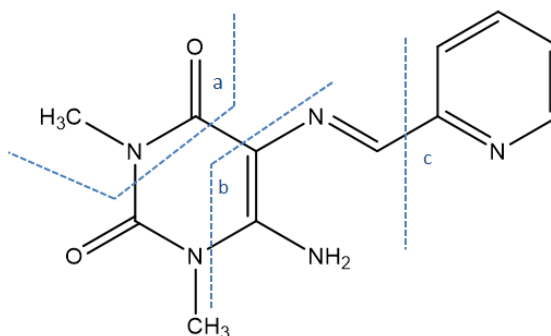


Figura 4.11. Esquema de fragmentaciones del compuesto DAAUPiC.

4.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos

Los complejos se han sintetizado haciendo reaccionar la sal metálica y el ligando orgánico en proporción 1:1 en EtOH absoluto, en caliente (70°C) y con agitación. Se obtuvieron sólidos que se filtraron y se dejaron secar al aire. Las aguas madres se dejaron a temperatura ambiente y aparecieron cristales para la reacción que se llevó a cabo con la sal metálica $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Tabla 4.6).

Todos los complejos aislados se estudiaron por análisis elemental, obteniéndose las fórmulas definidas que se observan en la tabla 4.7. La caracterización de los mismos se completó mediante medidas de conductividad molar, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear.

Tabla 4.6.- Reacciones empleadas para la síntesis de los complejos metálicos.

Sal metálica	Disolvente	Estequiometria (L:M)	Tiempo de reacción	Color
$\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	EtOH	1:1	1 día	Amarillo oscuro
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	EtOH	1:1	1 día	Amarillo intenso
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	EtOH	1:1	1 día	Naranja
CdBr_2	EtOH	1:1	3 día	Amarillo
CdI_2	EtOH	1:1	3 día	Amarillo
$\text{Cd}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	EtOH	1:1	1 día	Amarillo

Tabla 4.7.-Datos analíticos* de los complejos estudiados.

Complejo	Fórmula	M (g/mol)	%C	%H	%N
$\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$	$\text{CdC}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_{10}\text{O}_{12.5}$	852.88	35.48 (35.21)	3.33 (3.43)	16.96 (16.42)
$\text{Cd}(\text{LH}_{-1})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdC}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_7$	468.70	30.71 (30.75)	3.04 (3.44)	17.26 (17.26)
$\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}_2\text{C}_{45}\text{H}_{56}\text{N}_{20}\text{O}_{27}\text{Cl}_4$	451.59	31.88 (31.92)	2.93 (3.12)	15.32 (15.51)
$\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$	$\text{CdC}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{Br}_2$	531.48	27.46 (27.12)	2.54 (2.47)	13.06 (13.00)
$\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$	$\text{CdC}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2\text{I}_2$	625.47	23.61 (23.04)	2.14 (2.09)	11.67 (11.20)
$\text{Cd}(\text{LH}_{-1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdC}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_5$	646.94	44.48 (44.56)	3.73 (4.05)	21.37 (21.65)

*Entre paréntesis, valores calculados.

En la tabla 4.8 se muestran los valores de conductividad molar de los complejos en DMF. Se debe indicar que dichos valores deben utilizarse con reserva a la hora de establecer el posible carácter de electrolito de un compuesto. Este hecho se puede deber a la decreciente movilidad de los iones al aumentar su tamaño y a los posibles procesos de solvolisis que pueden tener lugar durante la disolución del complejo.

Utilizando disoluciones del orden de 10^{-3} en dimetilformamida, Greenwood indica que el margen de conductividad molar para electrolitos 1:1 debe estar comprendida entre $65-90 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, siendo menores para los no electrolitos (Greenwood, 1968). Para electrolitos 1:2 los valores estarían comprendidos entre 130 y $170 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Todos los complejos excepto $\text{Cd(L)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{EtOH}$ presentan carácter de no electrolito, por lo que en todos los casos los contraiones se encuentran coordinados al metal.

El compuesto $\text{Cd(L)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{EtOH}$ muestra valores de conductividad propios cercanos a los de un electrolito 1:1 lo que sugiere que es posible que uno de los dos grupos perclorato se encuentre coordinado al centro metálico.

Tabla 4.8.- Conductividad molar de los complejos estudiados.

Complejos metálicos	$\Lambda_M(\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Cd(L)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{EtOH}$	57.8
$\text{Cd(LH}_{-1})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29.8
$\text{Cd(L)Cl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	7.8
Cd(L)Br_2	8.3
Cd(L)I_2	12.8
$\text{Cd(LH}_{-1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1

Los espectros IR de los complejos de Cd(II) se recogen en el apéndice. En la tabla 4.9 se muestra la asignación de las bandas; la discusión de estos espectros se ha llevado a cabo por comparación con el espectro del ligando DAAUPiC.

Según la bibliografía consultada para derivados pirimidínicos, cuando los derivados 5,6-aminopirimidínicos se coordinan en forma neutra no se

observan variaciones significativas en la vibración de tensión $\nu(\text{N-H})$. No obstante, si al formar el complejo el grupo 6-amino se desprotona se suele observar, entre 3300 y 3400 cm^{-1} , una banda aguda y ancha debida a dicho grupo, sugiriendo que la coordinación al metal se produciría a través de este nitrógeno (Hueso F., 1999; Hueso F., 2000; Salas J.M., 1984; Salas J.M., 1984; Salas J.M., 1986).

En aquellos complejos con el ligando DAAUPiC desprotonado en el grupo 6-amino se observan mayores desplazamientos en las bandas de absorción que en aquellos con el ligando neutro. En la zona comprendida entre 1700-1500 cm^{-1} , aparecen bandas agudas e intensas debidas a la vibración de tensión de los grupos $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C=N})$ respectivamente. En cuanto a la banda de vibración de tensión de C=O , se desplaza a mayor número de onda en los complejos con el ligando neutro. Esta diferencia es menor en los complejos donde el ligando está desprotonado. La vibración de la banda $\nu(\text{C=N})$ aparece a un menor número de onda, lo que podría explicar la coordinación a través de los átomos de nitrógeno tipo imino.

Tabla 4.9.- Datos de infrarrojo correspondientes a los complejos metálicos caracterizados.

Nombre	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})+(\text{C-N})$	$\nu(\text{Contraión})$
DAAUPiC	3285,3247	1680,1595	1585	1545	-
$\text{Cd(L)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$	3475,3413	1711,1639	1616	1563	1145 ^a , 1115 ^a , 1088 ^a
$\text{Cd(LH}_{-1}\text{)NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3476,3415	1681,1615	1567	1490	1384 ^b
$\text{Cd(L)Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3478,3408	1701,1614	1579	1551	-
Cd(L)Br_2	3476,3414	1722,1611	1576	1561	-
Cd(L)I_2	3476,3413	1721,1635	1575	1558	-
$\text{Cd(LH}_{-1}\text{)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3478,3413	1667,1615	1585	1480	-

^a $\nu(\text{Cl-O})$, grupo perclorato; ^b $\nu(\text{N-O})$, grupo nitrato.

En lo que se refiere a las vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{N})$, se contempla ligeras variaciones en el número de onda como consecuencia de la coordinación con el ion metálico.

En el complejo $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se observa una banda a 1384 cm^{-1} correspondiente a la presencia de un ion nitrato (Nakamoto K., 1997).

En lo que respecta al complejo $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$, se observan tres bandas agudas a $1145, 1115, 1088 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes al grupo perclorato, debidas a la pérdida de simetría T_d hacia C_{3v} , por la formación de enlaces de hidrógeno o por una débil coordinación al ion metálico del grupo perclorato (Nakamoto K., 1997).

En las tablas 4.10 y 4.11 se recogen los desplazamientos químicos medidos y las correspondientes asignaciones de los espectros de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C , así como DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) y los correspondientes experimentos de simulación $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) y $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) de los complejos metálicos presentados en este trabajo.

Al comparar el espectro ^1H -RMN del ligando con el de los complejos metálicos, se aprecia alguna diferencia entre ellos, dependiendo si el ligando actúa de forma neutra o desprotonada. El espectro del complejo $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es muy complicado posiblemente debido a procesos de solvolisis ocurridos durante la disolución del mismo en $\text{DMSO}-d_6$ que dan lugar a la aparición de otras especies.

El ligando actúa de forma neutra en los complejos $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$, $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$, $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$ y se observan pequeñas diferencias en el desplazamiento químico de hasta 0.5 ppm en los protones piridínicos, H3P, H4P, H5P, H6P debido a la coordinación del metal a través de los átomos N51 y N1P, como consecuencia de que el anillo piridínico pierde densidad electrónica, haciendo que la señal correspondiente se desapantalle y se desplace a campo más bajo. Para el complejo $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$ aparecen dos señales de baja intensidad el ^1H -RMN a 8.02 y 11.90 ppm, correspondientes al grupo amino 6-amino; esta inequivalencia puede ser debida a la formación de un enlace intramolecular con el nitrógeno azometínico, N51 (Illán N.A., 2005).

Tabla 4.10.- Desplazamiento químico ^1H -RMN de los complejos metálicos.

Señal	DAAUPiC	$\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$	$\text{Cd}(\text{LH}_1)\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
N1-CH ₃	3.17	3.16	3.20
N3-CH ₃	3.40	3.40	3.27
H5P	7.30-7.33 (t) ^a	7.75-7.79(t)	7.22-7.25(t)
H4P	7.78-7.82 (t)	8.72-8.74(t)	7.82-7.79(t)
H3P	8.40-8.41 (d) ^b	8.30-8.33(d)	7.54-7.52(d)
H6P	8.54-8.56 (d)	8.40-8.42(d)	7.89-7.88(d)
H51	9.69	9.68	9.70
NH ₂	7.46	8.02-11.90	6.19(C=NH)

^a señal triplete; ^b señal doblete.

Tabla 4.10 (cont).- Desplazamiento químico ^1H -RMN complejos metálicos.

Señal	DAAUPiC	$\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$
N1-CH ₃	3.17	3.17	3.16
N3-CH ₃	3.40	3.39	3.39
H5P	7.30-7.33 (t) ^a	7.35-7.37(t)	7.35-7.39(t)
H4P	7.78-7.82 (t)	7.80-7.84(t)	7.85-7.89(t)
H3P	8.40-8.41 (d) ^b	8.35-8.37(d)	8.33-8.35(d)
H6P	8.54-8.56 (d)	8.56-8.57(d)	8.56-8.57(d)
H51	9.69	9.66	9.63
NH ₂	7.46	7.48	7.52

^a señal triplete; ^b señal doblete.

Tabla 4.10 (cont).- Desplazamiento químico ^1H -RMN complejos metálicos.

Señal	DAAUPiC	$\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$	$\text{Cd}(\text{LH}_1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
N1-CH ₃	3.17	3.17	3.20
N3-CH ₃	3.40	3.37	3.27
H5P	7.30-7.33 (t) ^a	7.35-7.38(t)	7.26-7.28(t)
H4P	7.78-7.82 (t)	7.84-7.88(t)	7.82-7.84(t)
H3P	8.40-8.41 (d) ^b	8.34-8.35(d)	7.52-7.52(d)
H6P	8.54-8.56 (d)	8.56-8.57(d)	7.86-7.88(t)
H51	9.69	9.63	9.70
NH ₂	7.46	7.52	6.20(C=NH)

^a señal triplete; ^b señal doblete.

Tabla 4.11.- Desplazamiento químico ^{13}C -RMN de los complejos.

Señal	DAAUPiC	$\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$	$\text{Cd}(\text{L}_{\text{H-1}})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
C1	27.13	27.07	26.80
C2	149.75	149.37	150.58
C3	30.41	30.51	29.29
C4	153.98	154.13	157.20
C5	98.77	99.70	99.04
C6	157.16	157.08	157.72
C51	149.38	136.20	135.27
C2P	156.98	155.03	156.81
C3P	119.93	125.10	124.85
C4P	136.22	141.92	139.55
C5P	123.33	124.74	123.39
C6P	148.94	144.90	147.93

Tabla 4.11 (cont.).- Desplazamiento químico ^{13}C -RMN de los complejos.

Señal	DAAUPiC	$\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$
C1	27.13	27.19	22.72
C2	149.75	149.74	149.72
C3	30.41	30.43	30.44
C4	153.98	153.90	153.87
C5	98.77	98.83	98.86
C6	157.16	157.21	157.28
C51	149.38	149.34	148.15
C2P	156.98	157.12	155.80
C3P	119.93	120.38	120.85
C4P	136.22	136.58	137.26
C5P	123.33	123.56	123.75
C6P	148.94	148.86	148.07

Tabla 4.11 (cont.).- Desplazamiento químico ^{13}C -RMN de los complejos.

Señal	DAAUPiC	$\text{Cd}(\text{L})_2$	$\text{Cd}(\text{LH}_{-1}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
C1	27.13	27.23	26.80
C2	149.75	149.64	150.49
C3	30.41	30.44	29.30
C4	153.98	153.85	156.81
C5	98.77	98.88	98.47
C6	157.16	157.31	157.21
C51	149.38	148.11	135.28
C2P	156.98	156.98	151.61
C3P	119.93	120.96	124.81
C4P	136.22	137.27	139.55
C5P	123.33	123.70	124.11
C6P	148.94	148.46	147.94

En los espectros ^1H -RMN de los complejos se observa una ligera variación de desplazamiento químico de la señal H51, tanto en el ligando neutro como desprotonado, debido a los cambios de densidad electrónica que sufre el ligando por procesos de coordinación y/o desprotonación. Este comportamiento podría sugerir la coordinación del ligando DAAUPiC a través del nitrógeno azometínico.

En lo que respecta al espectro ^{13}C -RMN de los complejos de $\text{Cd}(\text{II})$ con el ligando neutro, no se observan diferencias relevantes, salvo para el complejo $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$. Las señales de los carbonos C51 y C6P aparecen apantalladas y desplazadas a campo alto (13 y 4 ppm, respectivamente), por lo contrario, las señales de carbono correspondientes a C3P y C4P (alrededor de 6 ppm), aparecen desapantalladas y desplazadas a campo bajo. Esto posiblemente es debido a la coordinación del ligando a través de los átomos N51 y N1P.

Por otra parte, si el ligando actúa desprotonado, como sucede en los complejos $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})(\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aparece una señal característica de la desprotonación en el espectro ^1H -RMN, en torno a 6 ppm, correspondiente al grupo amino desprotonado. Se observa también, que las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico, H3P, H5P, H6P, se apantallan mientras que la señal del protón H4P aparece a campo más

bajo. En cuanto al espectro del ^{13}C -RMN, se observa la variación importante en la señal de carbono C51, desplazada a campo alto alrededor de 14 ppm, lo que sugiere la coordinación al ion metálico a través del nitrógeno azometínico N51. Se observan cambios en las señales correspondientes a los átomos de carbono del anillo de piridina como consecuencia de la coordinación del átomo N1F al centro metálico.

5. CONCLUSIONES

A partir de los datos expuestos y discutidos en el presente capítulo y recogidos en la bibliografía (Hueso F., 1999), se puede concluir que el modo de coordinación del ligando tridentado DAAUPiC en su forma neutra se produce mediante el átomo de oxígeno carbonílico O4, el átomo de nitrógeno azometínico N51 y el átomo de nitrógeno piridínico N1P, mientras que si se encuentra de forma desprotonada en el grupo 6-amino, se coordinaría a través de tres átomos de nitrógeno: N6 (grupo amino desprotonado), N51 (azometínico) y N1P (átomo de nitrógeno piridínico).

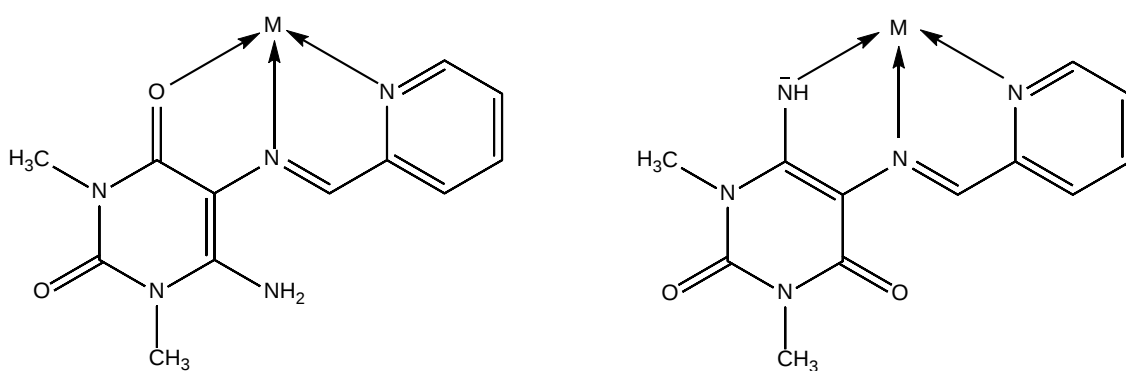


Figura 4.12. Esquema de coordinación DAAUPiC.

Los seis complejos sintetizados y caracterizados, presentan las siguientes fórmulas generales:

- ML_2X_2
 - $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$
- MLX_2
 - $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

- Cd(L)Br_2
- Cd(L)I_2
- $\text{M(LH}_{-1})_2$
 - $\text{Cd(LH}_{-1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{M(LH}_{-1})\text{X}$
 - $\text{Cd(LH}_{-1})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para los complejos $\text{Cd(L)Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Cd(L)Br_2 , Cd(L)I_2 con la fórmula general MLX_2 , se propone una coordinación cinco. En este caso, el ligando DAAUPiC actuaría de forma neutra coordinándose a través de las posiciones comentadas anteriormente. Las otras dos posiciones de coordinación corresponderían a los dos iones haluro.

En la estructura del complejo $\text{Cd(L)}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$ (fórmula general ML_2X_2), el centro metálico podría estar unido a dos moléculas de ligando tridentado DAAUPiC neutro dando lugar a un entorno octaédrico. Teniendo en cuenta los valores experimentales de conductividad propios de electrolito 1:1, el ion perclorato se puede sugerir que esté débilmente coordinado.

Para la estructura del complejo $\text{Cd(LH}_{-1})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de fórmula general $\text{M(LH}_{-1})_2$, se propone la unión del átomo de cadmio a dos moléculas de ligando DAAUPiC desprotonado, como anteriormente se ha descrito. En este caso, el metal presentaría una geometría octaédrica.

Aunque obtuve cristales para el compuesto $\text{Cd(LH}_{-1})\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no fue necesaria la caracterización por difracción de rayos X ya que el grupo de investigación con el que he realizado el Trabajo Fin de Grado ya contaba con esos datos previamente. Para corroborar la caracterización estructural que he realizado sobre este compuesto, muestro a continuación, la estructura cristalina de dicho compuesto. Como se puede observar en la figura 4.13, el centro metálico está coordinado a una molécula de DAAUPiC desprotonado, a través de los átomos N6, N51 y N1P, a dos átomos de oxígeno del ion nitrato bidentado, a un átomo oxígeno de una molécula de agua y, por último, a un átomo de oxígeno carbonílico de otra unidad estructural, dando lugar a una estructura dimérica.

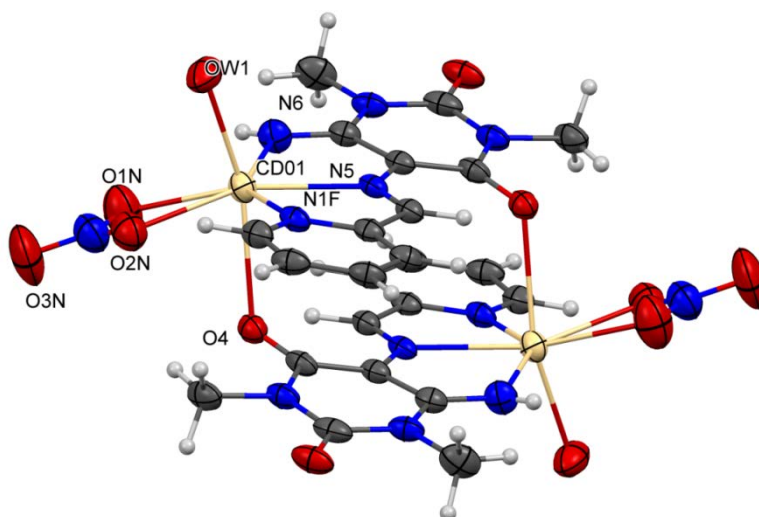


Figura 4.13. Estructura cristalina del complejo $[\text{Cd}(\text{LH}_{-1})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Ali B. F., Judeh Z., Ayub K., Polyhedron 101 (2015) 118.
- Babu N.R., Subashchandrabose S., Padusha M.S.A., Saleem H., Manivannan V., Erdogan Y., Journal of Molecular Structure 1072 (2014) 84.
- Biswas A., Drew M.B.G., Ghosh A., Polyhedron 29 (2010) 1029.
- Booyesen I., Hlela T., Ismail M., Gerber T., Hosten E., Betz R., Acta Crystallographica, Section E (2011) 2289.
- Carbon J.A., David H., Studier M.H., Science 161 (1968) 1146.
- Carbon J.A., Hung L., Jones D.S., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A 53 (1965) 979.
- Chohan Z.H., Sumrra S.H., Youssoufi M.H., Hadda T.B., European Journal of Medicinal Chemistry 45 (2010) 2739.
- Costa R., Chanawanno K., Engle J. T., Baroody B., Herrick R.S., Ziegler C.J., Journal Organometallic Chemistry 734 (2013) 35.
- Crouse K.A., Chew K.B., Tarafder M.T.H., Kasbollah A., Ali A.M., Yamin B.M., Fun H.K, Polyhedron 23 (2004) 161.
- Ding Y., Girardet J.L., Smith K.L., Larson G., Prigaro B., Wu J.Z., Yao N., Bioorg.Chem. 34 (2006) 26.
- El-Sabbagh O.I., El-Sadek M.E., El-Kalyoubi S., Ismail I., Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 340 (2007) 26.
- Greenwood N.N., Straughan B.P., Wilson A.E., J. Chem. (1968) A2208.

Holland J.F., Guthrie R., Sheeke P., *Cancer Res.* 18 (1958) 776.

Hueso Ureña F., Illán Cabeza N.A., Moreno Carretero M.N., Peñas Chamorro A.L., Faure R., *Inorganic Chemistry Communications* 2 (1999) 323.

Hueso Ureña F., Illán Cabeza N.A., Moreno Carretero M.N., Peñas Chamorro A.L., Faure. R., *Polyhedron* 19 (2000) 6899.

Hueso Ureña F., Moreno Carretero M.N., Peñas Chamorro A.L., Amigó J.M., Esteve V., Debaerdemaeker T., *Polyhedron* 18 (1999) 3629.

Illán Cabeza N.A., García García A.R., Moreno Carretero M.N., Martínez Martos J.M., Ramírez Expósito M.J., *J. Inorg. Biochem* 99 (2005) 1637.

Illán-Cabeza N.A., Vilaplana, R.A., Álvarez Y., Khalid A., Kamah S., Hueso Ureña F., Quirós M., González Vllchez F., Moreno Carretero M.N., *J. Biol. Inorg. Chem.* 10 (2005) 924.

Jain K.S., Chitre T.S., Miniyar P.B., Karthiravan M.K., Bendre V.S., Veer V.S., Shanhan S.R., Shishoo C.J., *Curr. Sci.* 90 (2006) 793.

Jiménez Pulido S.B., Illán Cabeza N.A., Hueso-Ureña F., Maldonado C.R., Sánchez Sánchez P., Fernández Liencres M.P., Fernández Gómez M., Moreno Carretero M.N., *Dalton Trans.* 45 (2016) 15142.

Khoo T.J., Khaled bin Break M., Crouse K.A., Ibrahim M., Tahir M., Ali A.M., Cowley A.R., Watkin D.J., Tarafder M.T.H., *Inorganica Chimica Acta* 413 (2014) 68.

Lin-Vien D., Coltup N.B., Fateley W.G., Graselli J.G. "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules". Academic Press (1963).

Lozzio C.B. *Exp. Cell. Res.* 69. (1971) 377.

Majumder A., Rosair G.M., Mallick A., Chattopadhyay N.M.S., *Polyhedron* 25 (2006) 1753.

Mukherjee S., Chowdhury S., Chattopadhyay A.P., Stoeckli Evans H., *Polyhedron* 29 (2010) 1182.

Nakamoto K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 5^a Ed., Wiley & Sons, New York, (1997).

Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 5^a Ed., Wiley & Sons, New York, 1997.

Palumbo A., d'Ischia M., *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 282 (2001) 793.

Potgieter K., Mayer P. , Gerber T., Yumata N., Hosten E., Booysen I., Betz R., Ismail M., van Brecht B., Polyhedron (2012) 67.

Potgieter K., Mayer P., Gerber T., Yumata N., Hosten E., Booysen I., Betz R., Ismail M., van Brecht B. Polyhedron 49 (2013) 67.

Pramanik A.K., Jana M.S., Kundu S., Mondal T.K. Journal of Molecular Structure 1017 (2012) 19.

Prestch E., Sebil J., Simon W., Clerc T. "Tablas para la determinación estructural por métodos espectroscópicos" Springer-Verlag (1998).

Rajendran G., Sreeletha G. S. Asian Journal of Chemistry 14 (3-4) (2002) 1639.

Rastogi R.K., Garg P., Ahmad S. Asian Journal of Chemistry 21 (8) (2009) 6144.

Salas Peregrín J.M., Moreno Carretero M.N., López González J.D., García Rodríguez A. An. Quim. 80B (1984) 437.

Salas Peregrín J.M., Moreno Carretero M.N., López González J.D., Romero Molina M.A. Spectrochim. Acta 42 (5) (1986) 607.

Salas Peregrín J.M., Romero Molina M.A., Ferro García M.A., Mata Arjona A. An. Quim. 80B (1984) 432.

Sui L., Wang F., Li B.M. Brain Res. 1098 (2006) 53.

Telfer S.G., Sato T., Harada T., Kuroda R., Lefebvre J., Leznoff D.B. Inorganic Chemistry 43 (2004) 6168.

Zhang R.L., Zhao J.S, Xi X.L., Yang P., Shi Q.Z. Russian Journal of Coordination Chemistry 35 (9) (2009) 692.

7. APÉNDICE

En el presente apéndice se recogen los espectros de IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DEPT, HSQC y HMBC, obtenidos en el estudio experimental de los complejos que componen la presente Memoria. El esquema del mismo es el siguiente:

Figura A.- Espectros IR (4000-400 cm^{-1}).

Figura A.1.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

Figura A.2.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura A.3.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Figura A.4.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

Figura A.5.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

Figura A.6.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura B.- Espectros de ^1H -RMN.

Figura B.1.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

Figura B.2.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura B.3.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Figura B.4.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

Figura B.5.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

Figura B.6.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura C.- Espectros de ^{13}C -RMN.

Figura C.1.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

Figura C.2.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura C.3.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Figura C.4.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

Figura C.5.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

Figura C.6.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura D.- Espectros de DEPT.

Figura D.1.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

Figura D.2.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{LH}_1)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura D.3.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Figura D.4.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

Figura D.5.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

Figura D.6.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{LH}_1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura E.- Espectros de HSQC.

Figura E.1.- Espectro HSQC de $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

Figura E.2.- Espectro HSQC de $\text{Cd}(\text{LH}_1)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura E.3.- Espectro HSQC de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Figura E.4.- Espectro HSQC de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

Figura E.5.- Espectro HSQC de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

Figura E.6.- Espectro HSQC de $\text{Cd}(\text{LH}_1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura F.- Espectros de HMBC.

Figura F.1.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

Figura F.2.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{LH}_1)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura F.3.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Figura F.4.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

Figura F.5.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

Figura F.6.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{LH}_1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

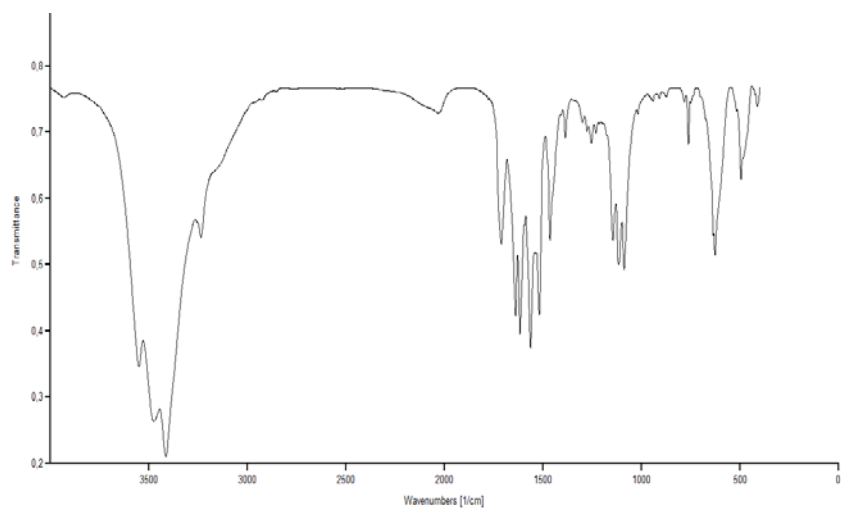


Figura A.1.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd L}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{EtOH}$.

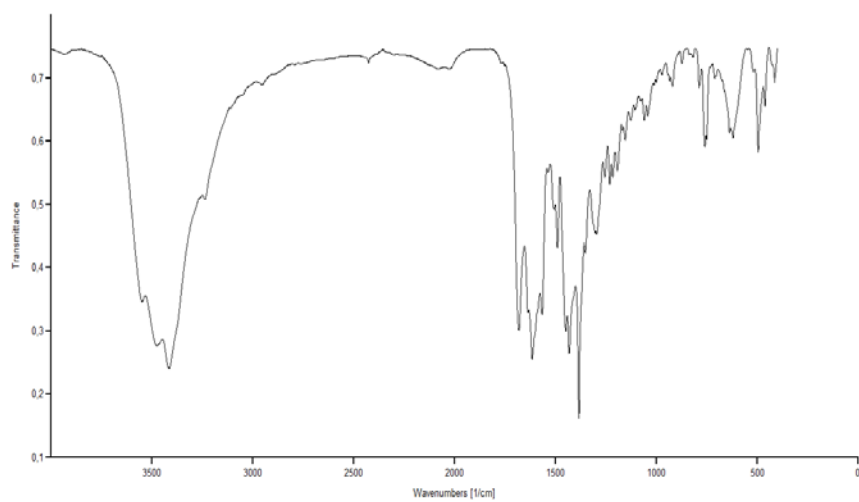


Figura A.2.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd}(\text{LH}_1)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

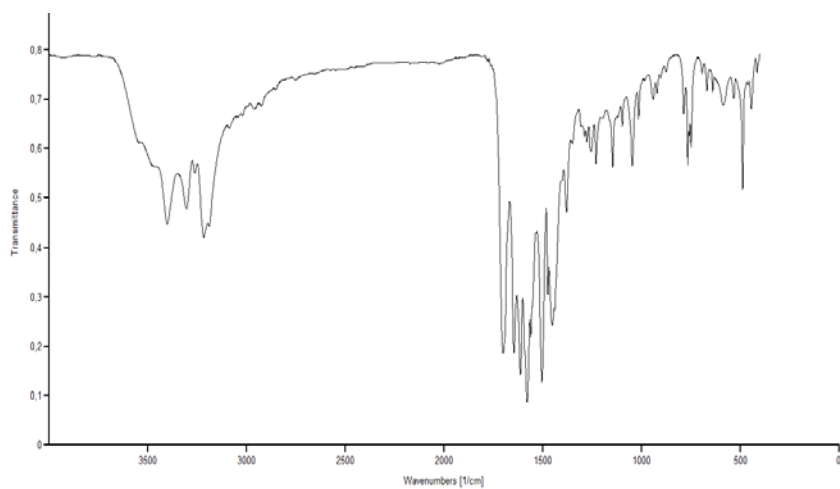


Figura A.3.- Espectro IR (4000-400 cm^{-1}) de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2$.

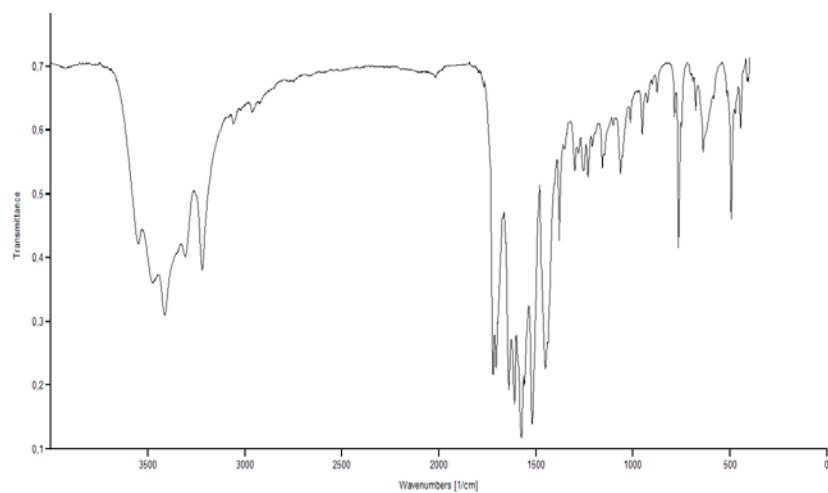


Figura A.4.- Espectro IR (4000-400 cm⁻¹) de Cd(L)Br₂.

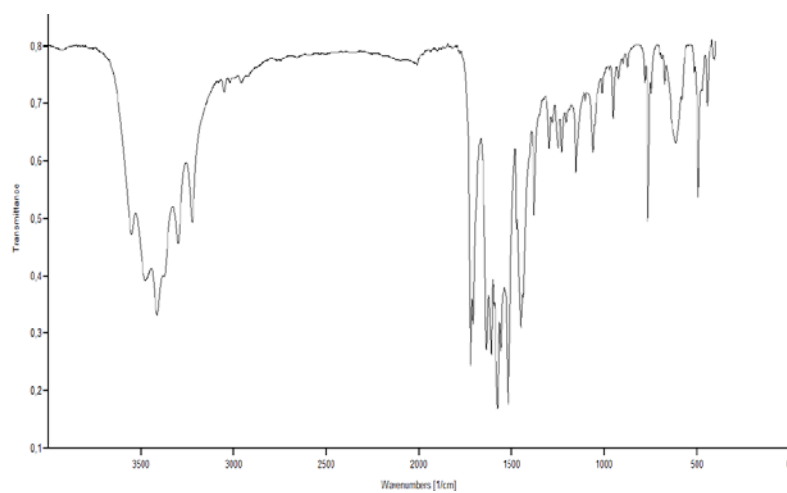


Figura A.5.- Espectro IR (4000-400 cm⁻¹) de Cd(L)I₂.

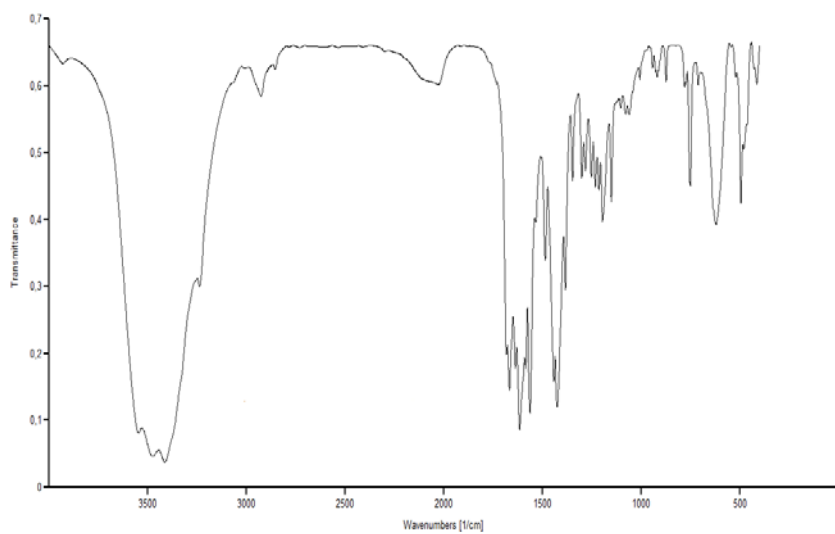


Figura A.6.- Espectro IR (4000-400 cm⁻¹) de Cd(LH₁)₂·H₂O.

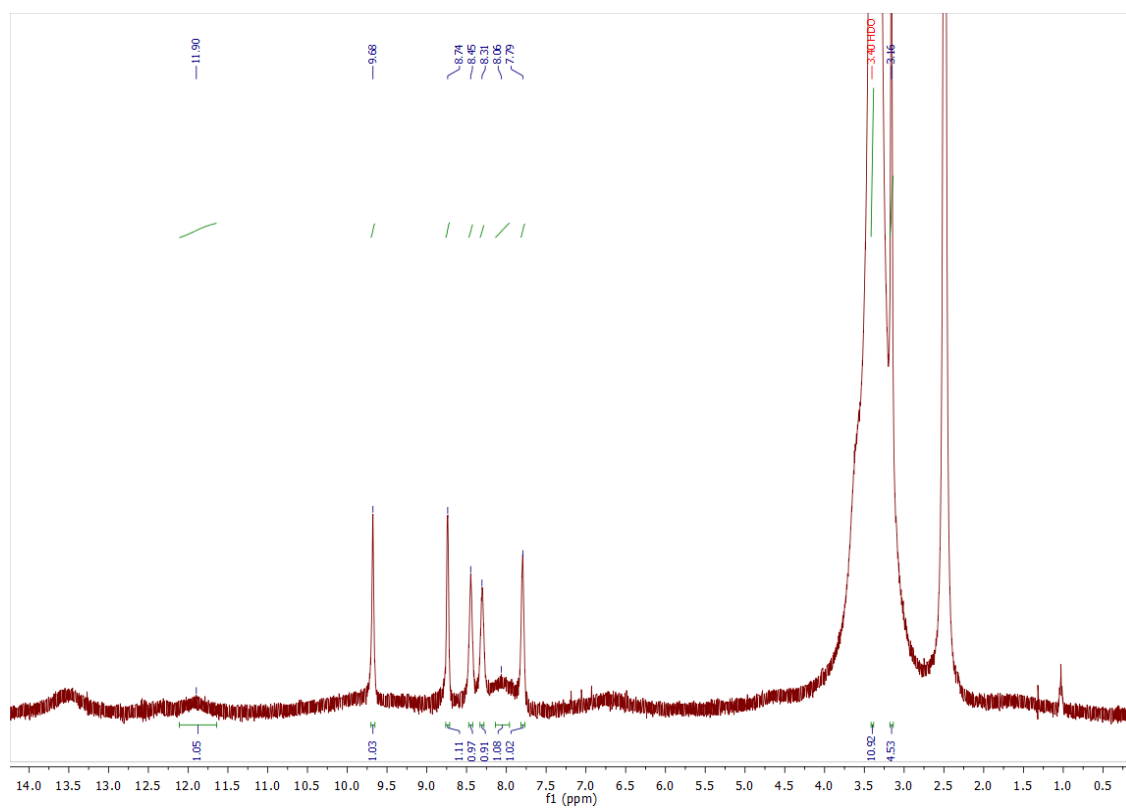


Figura B.1.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{L})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

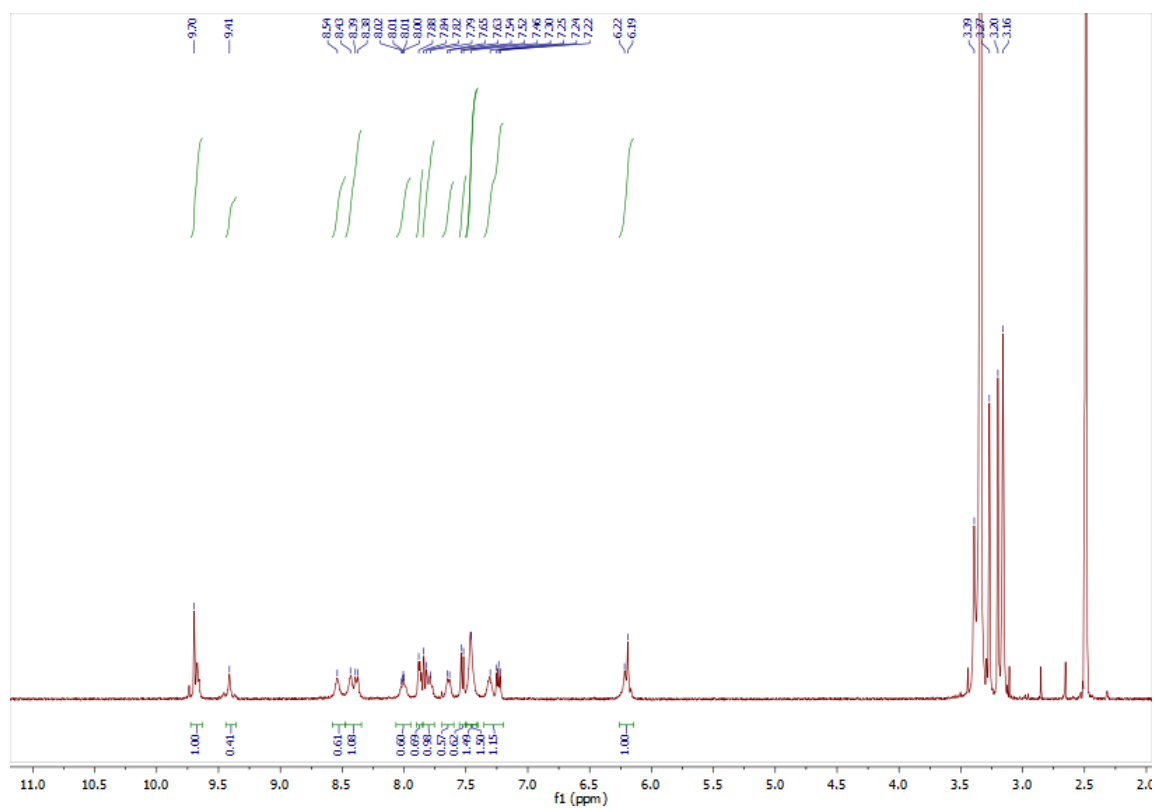


Figura B.2.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{LH.1})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

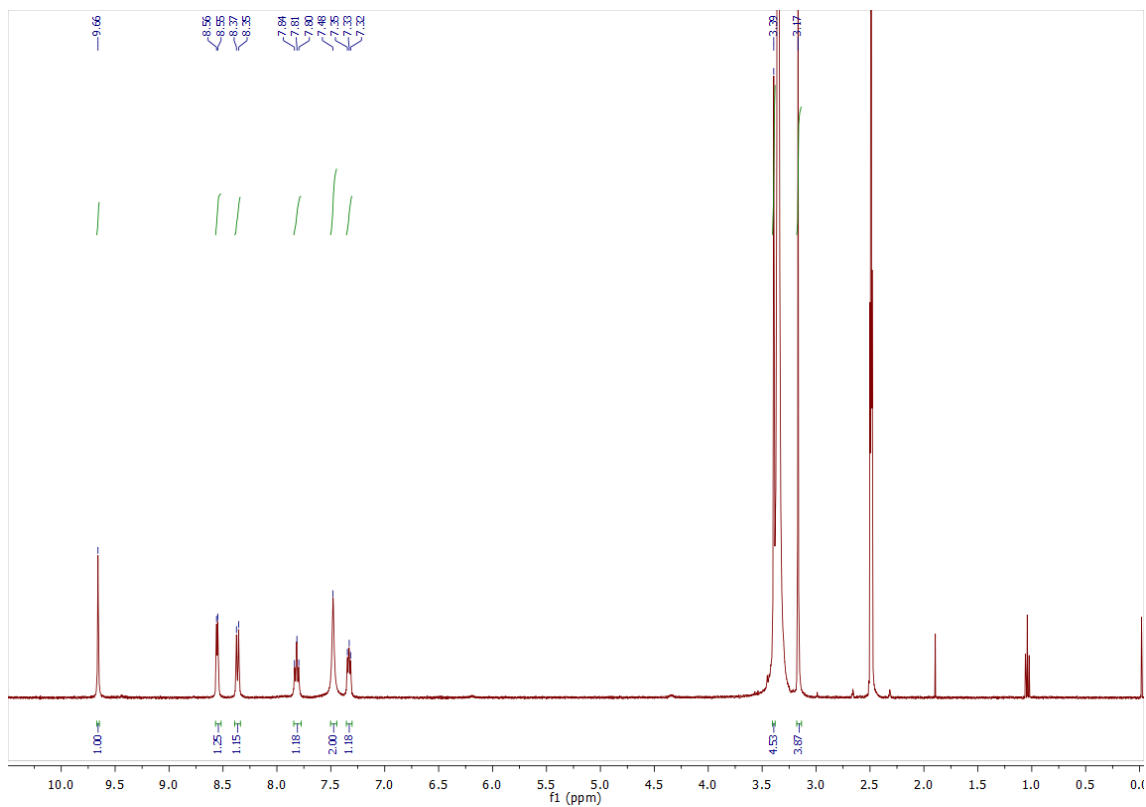


Figura B.3.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2$.

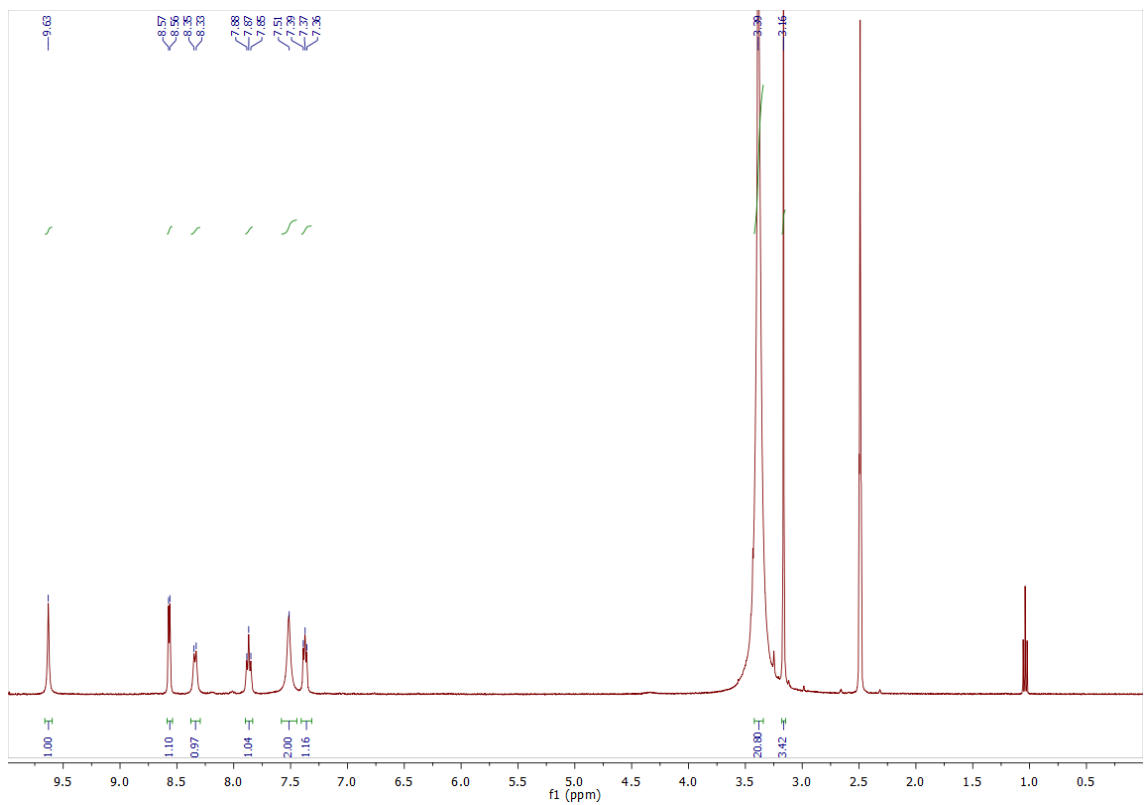


Figura B.4.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

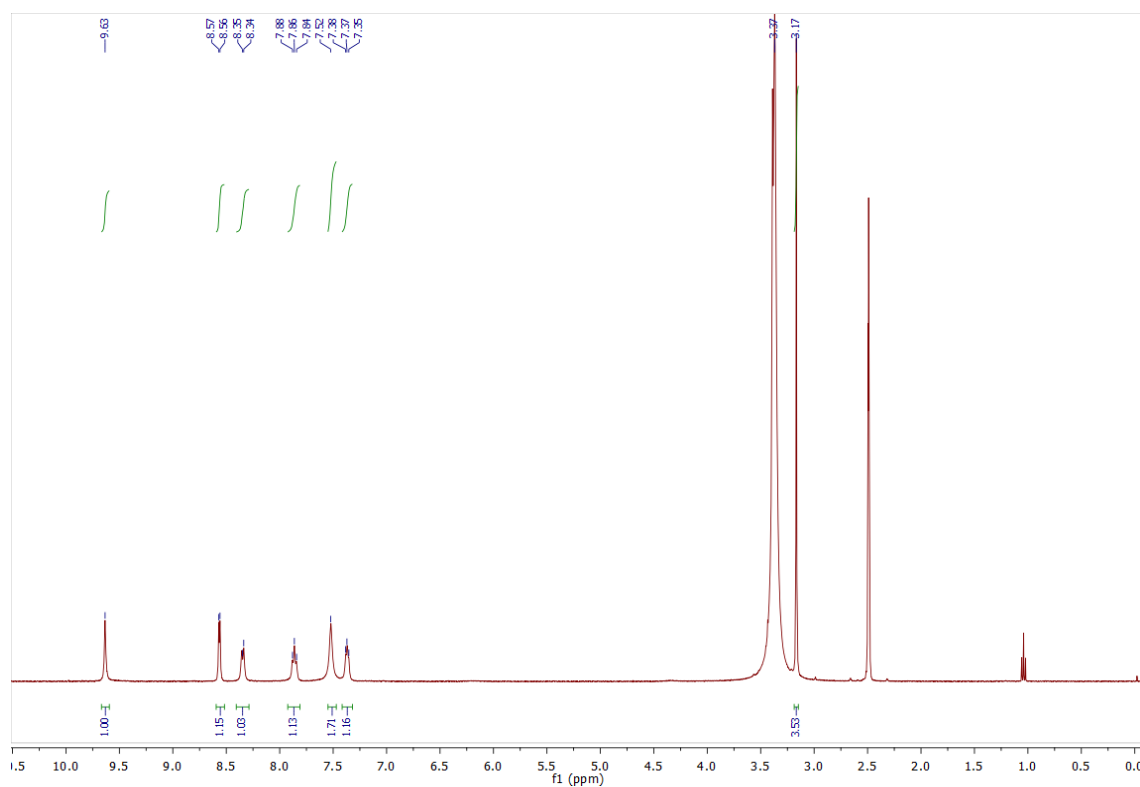


Figura B.5.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

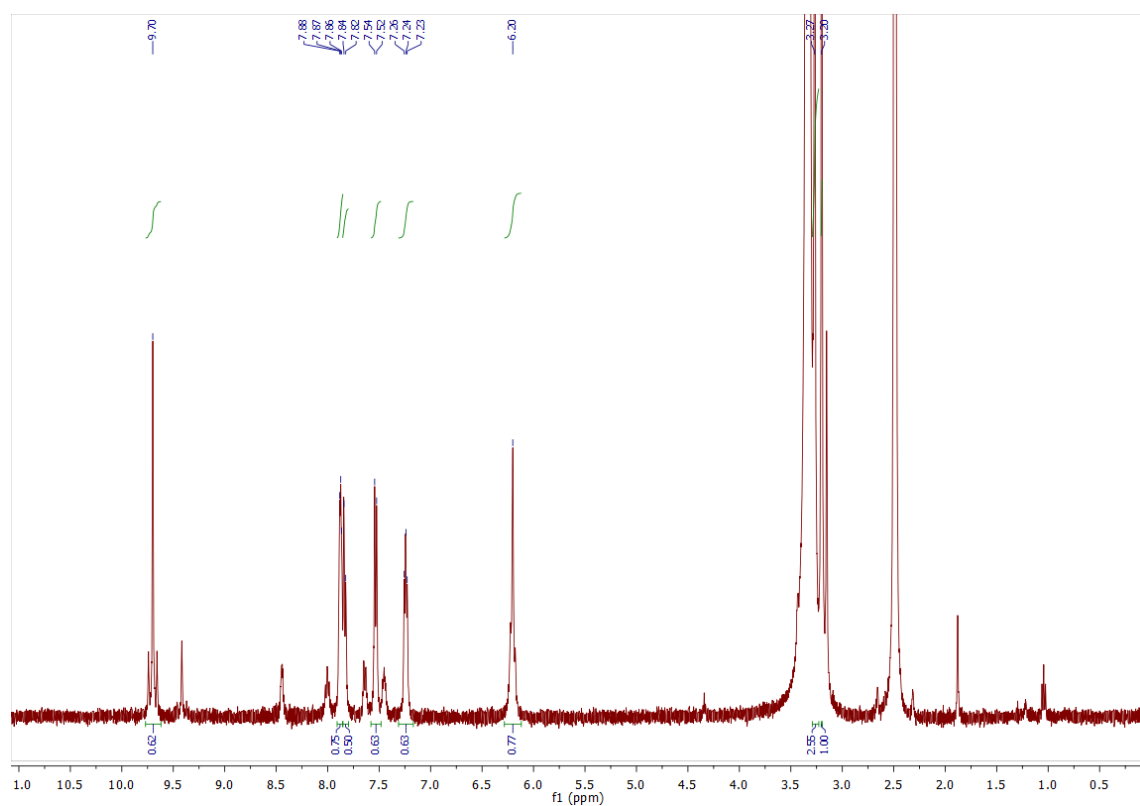


Figura B.6.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Cd}(\text{LH.1})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

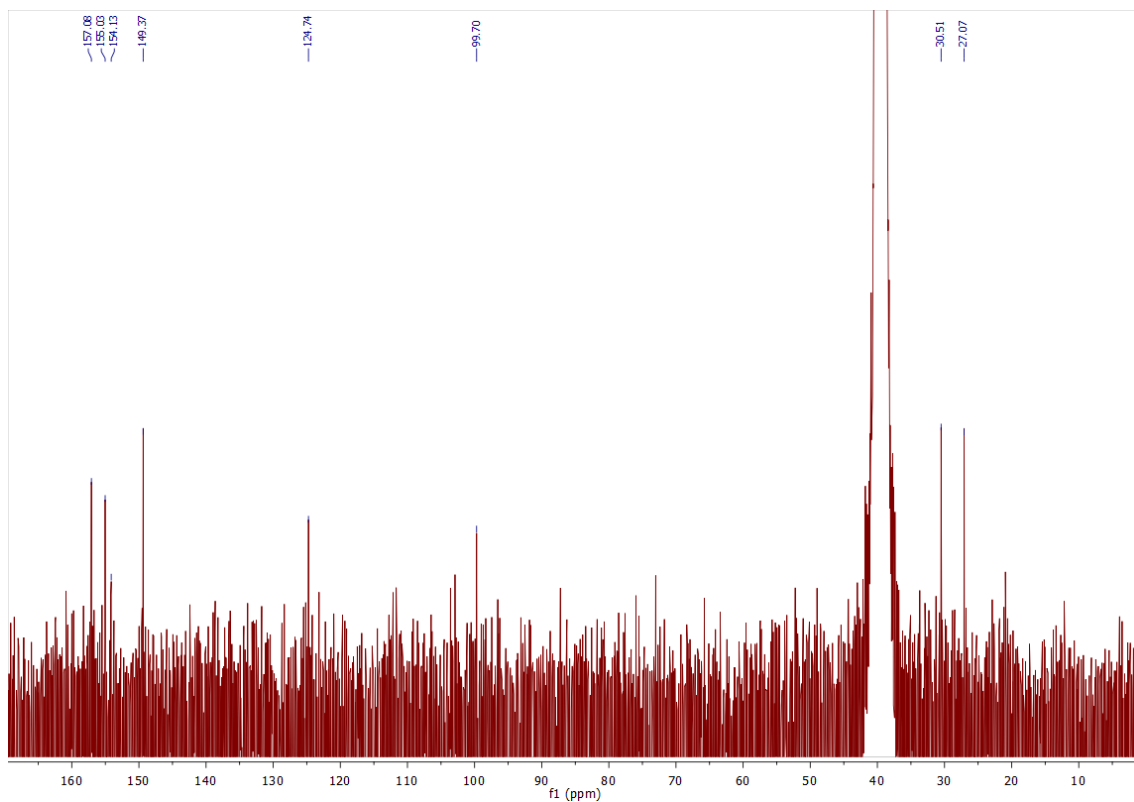


Figura C.1.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{L})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

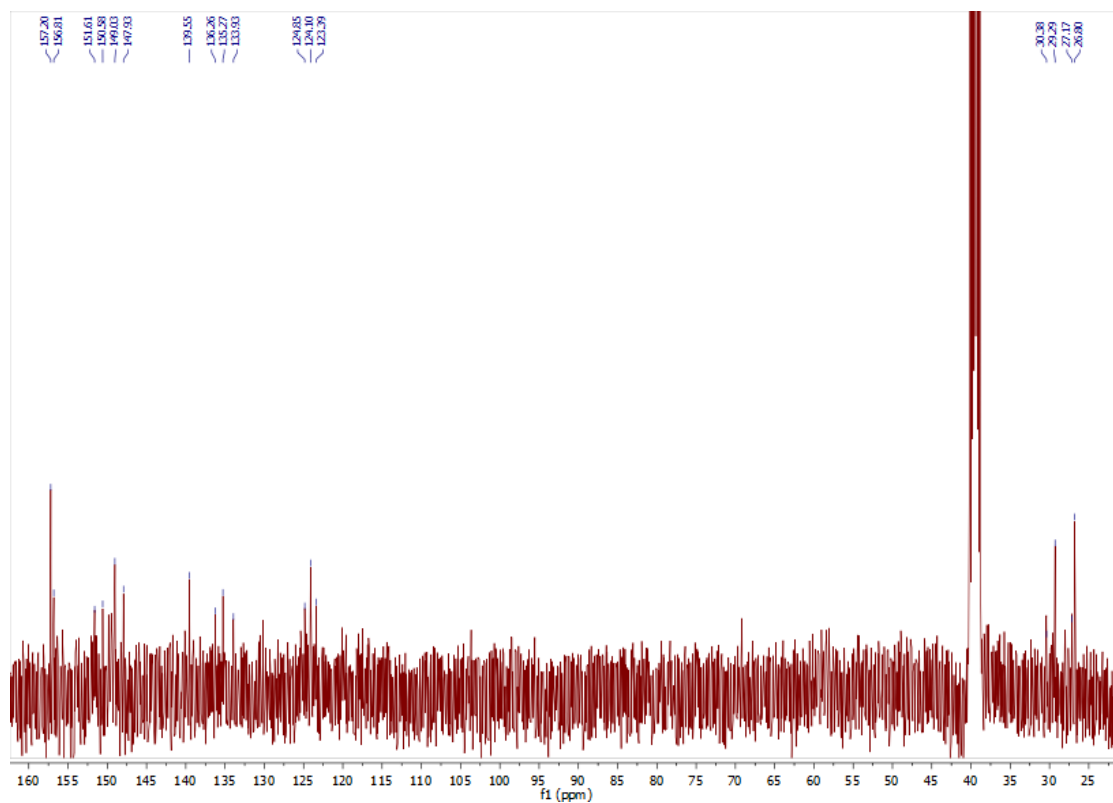


Figura C.2.- Espectro ^{13}C RMN de $\text{Cd}(\text{LH}_1)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

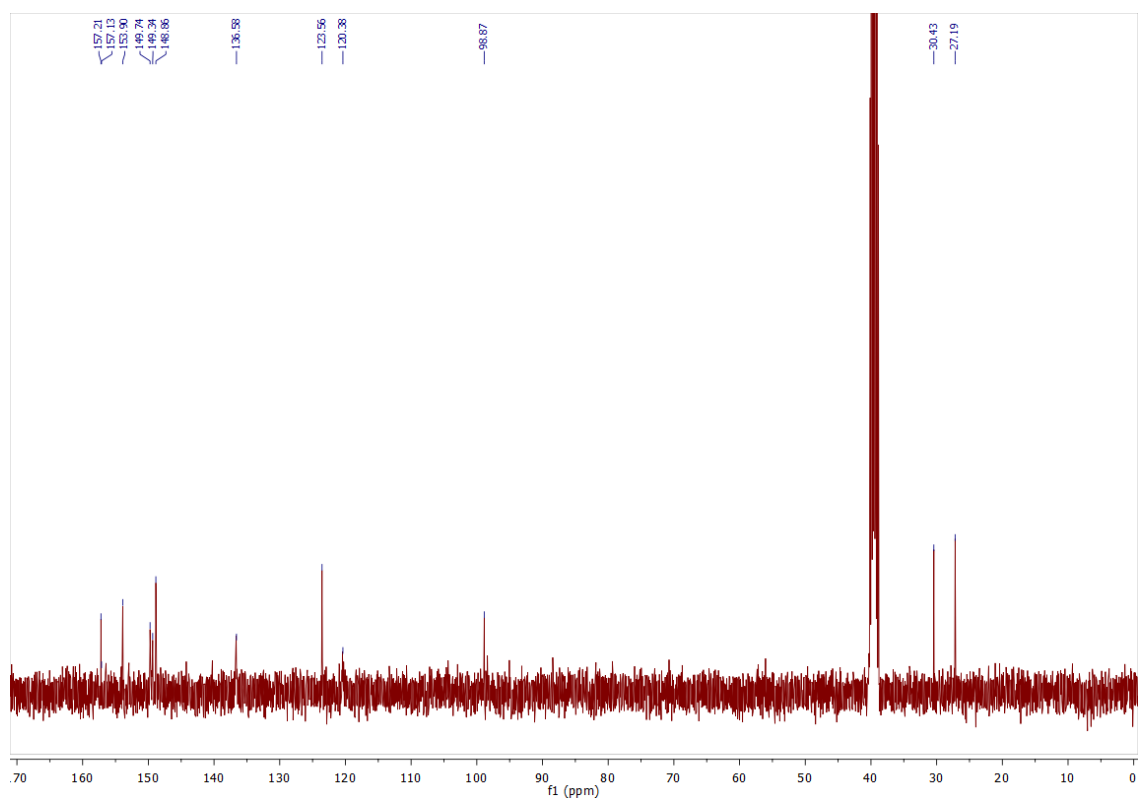


Figura C.3.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2$.

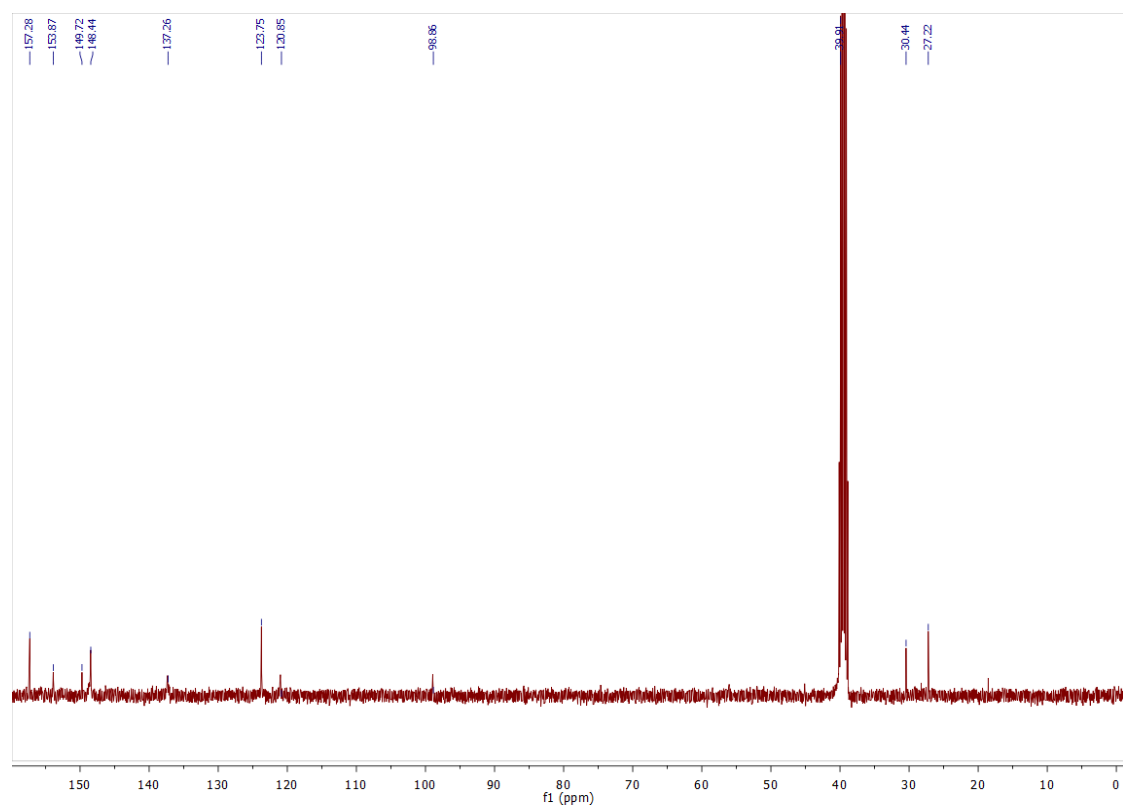


Figura C.4.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

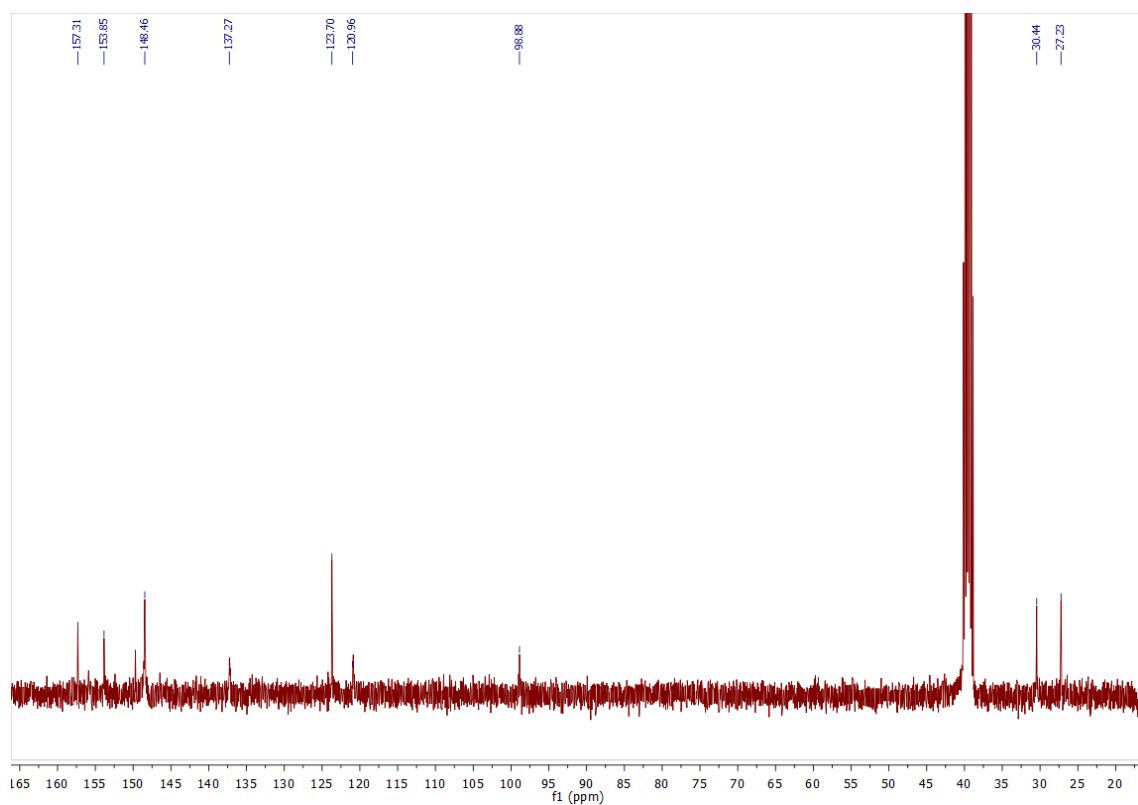


Figura C.5.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

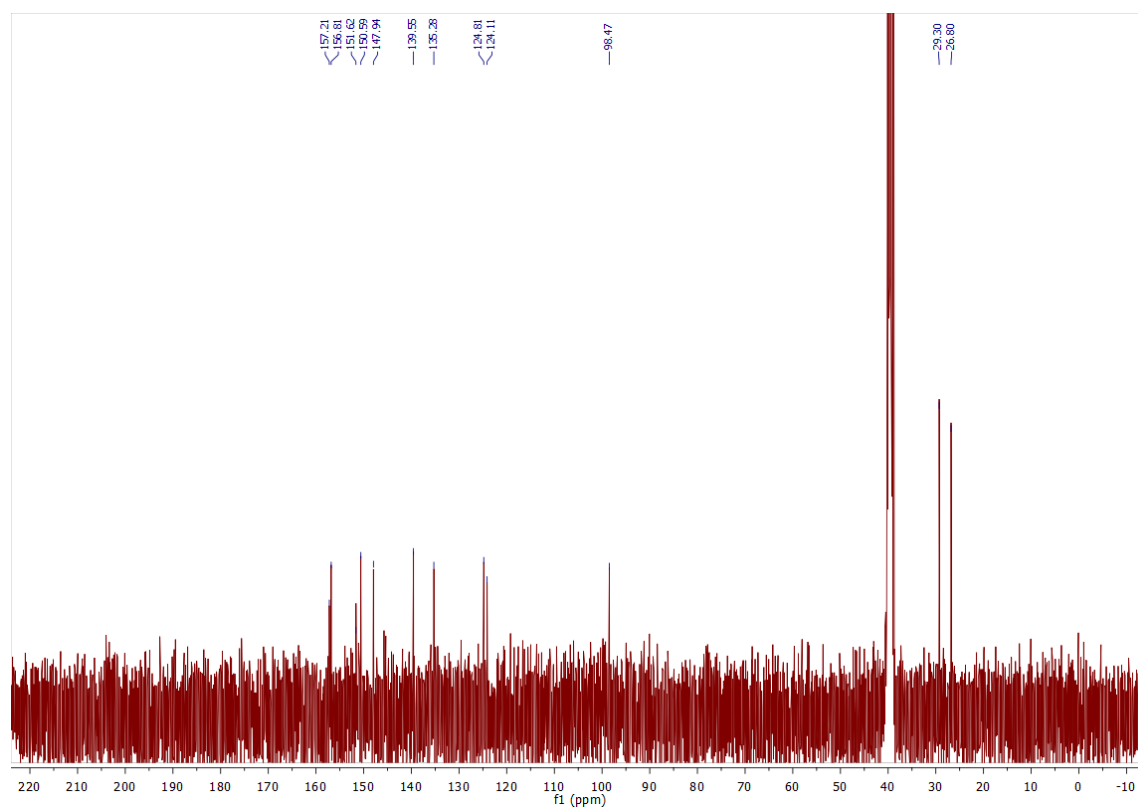


Figura C.6.- Espectro ^{13}C -RMN de $\text{Cd}(\text{LH}_1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

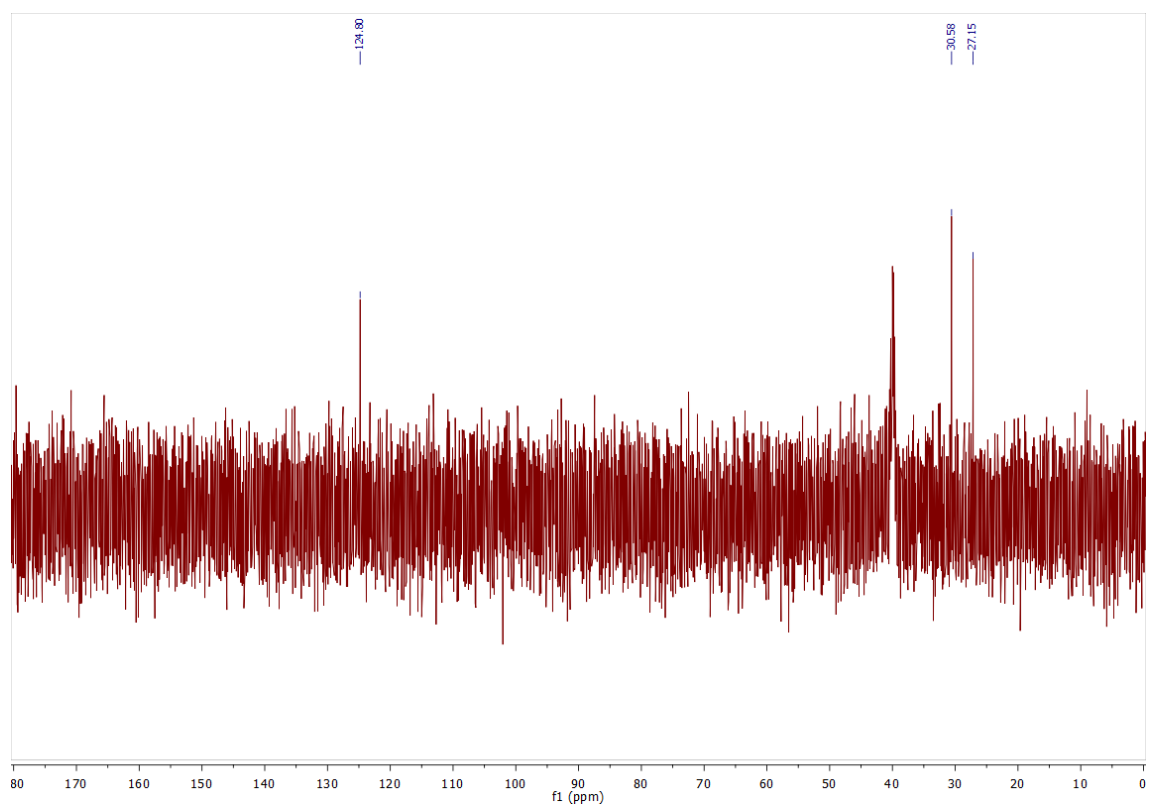


Figura D.1.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{L}_2) \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

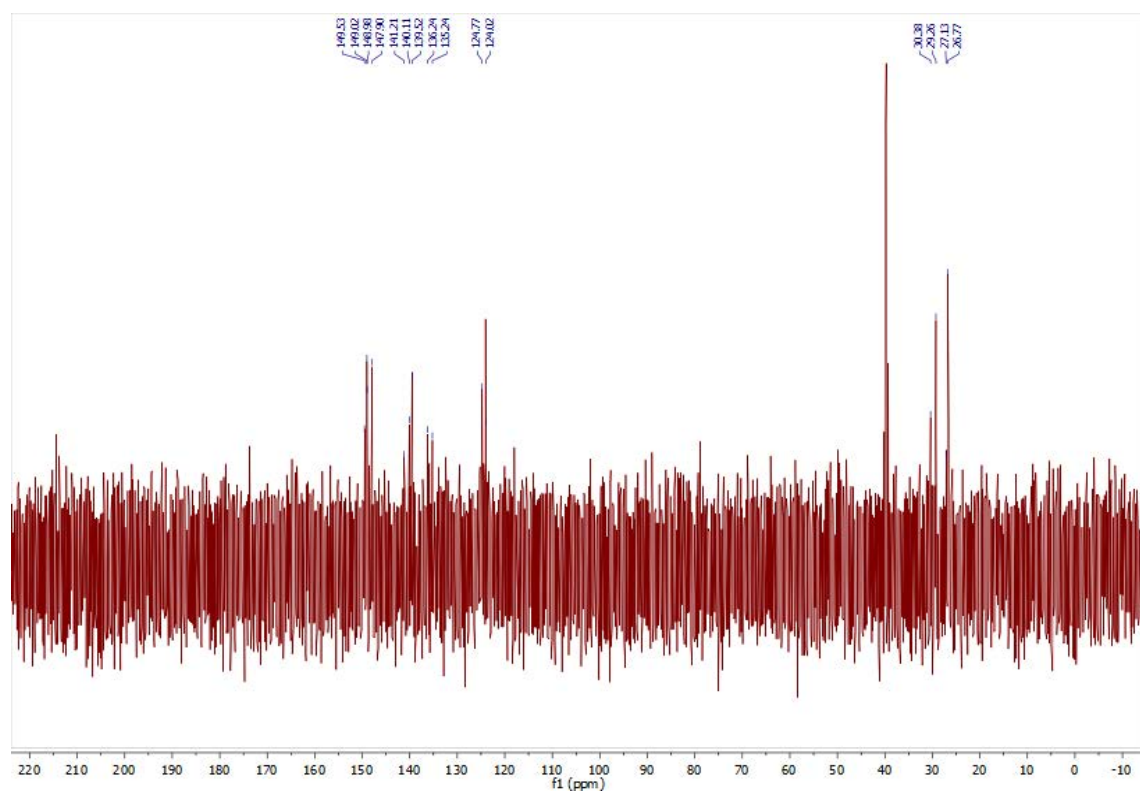


Figura D.2.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{LH}_{-1})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

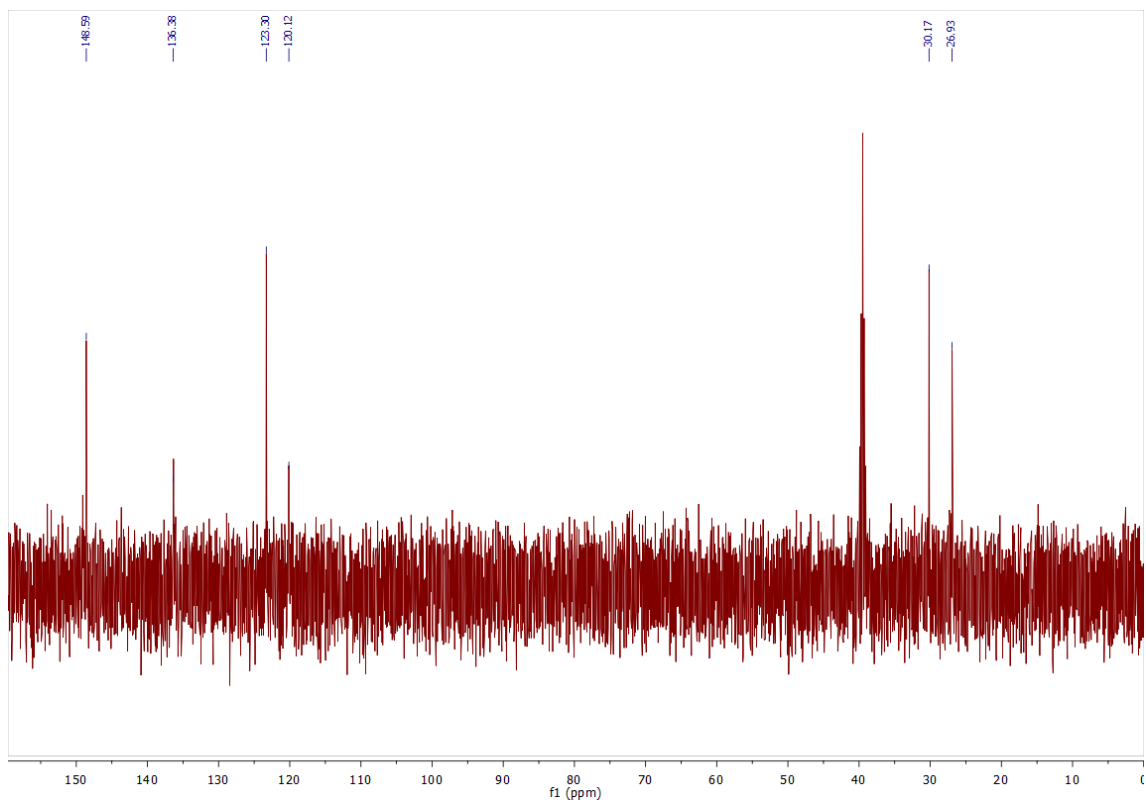


Figura D.3.- Espectro DEPT de Cd(L)Cl_2 .

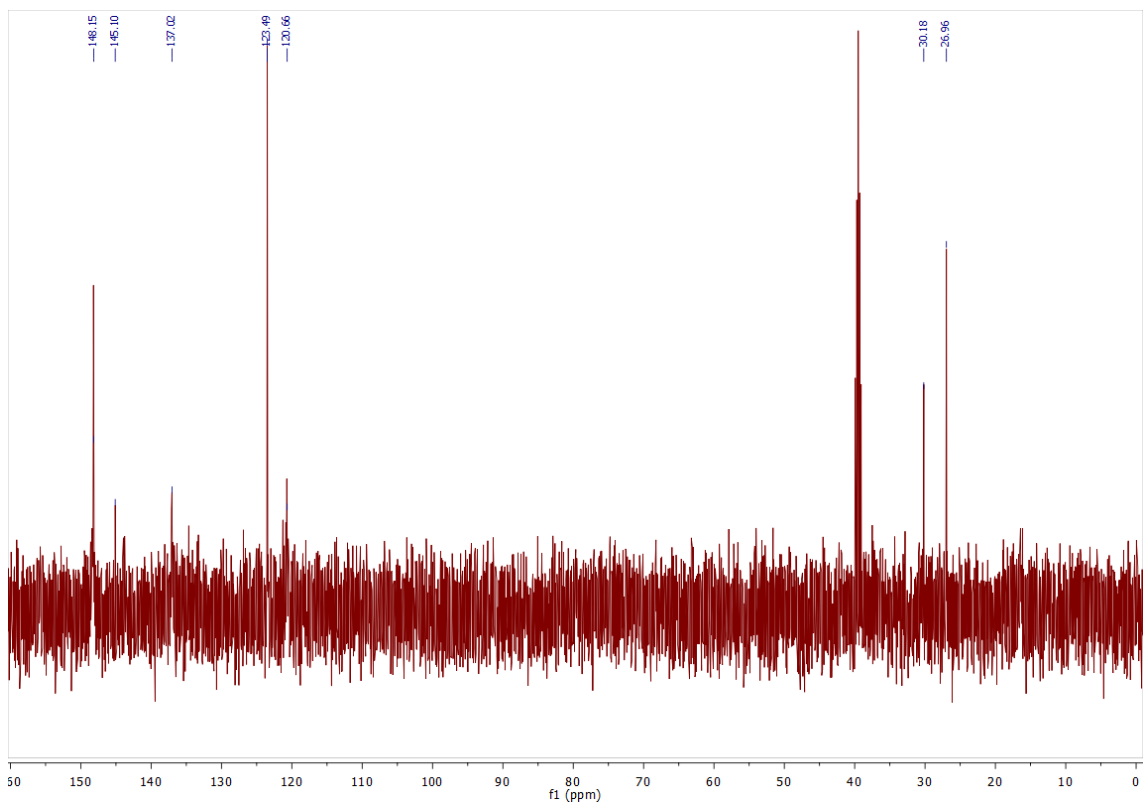


Figura D.4.- Espectro DEPT de Cd(L)Br_2 .

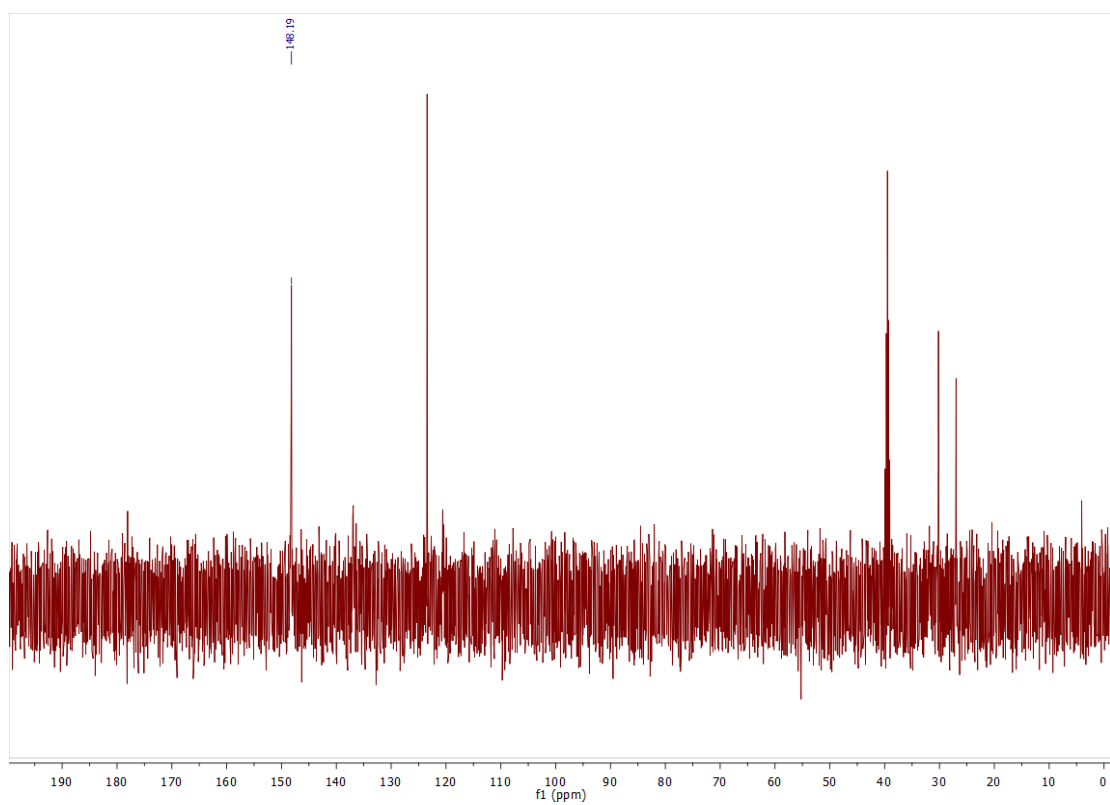


Figura D.5.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{L})\text{I}_2$.

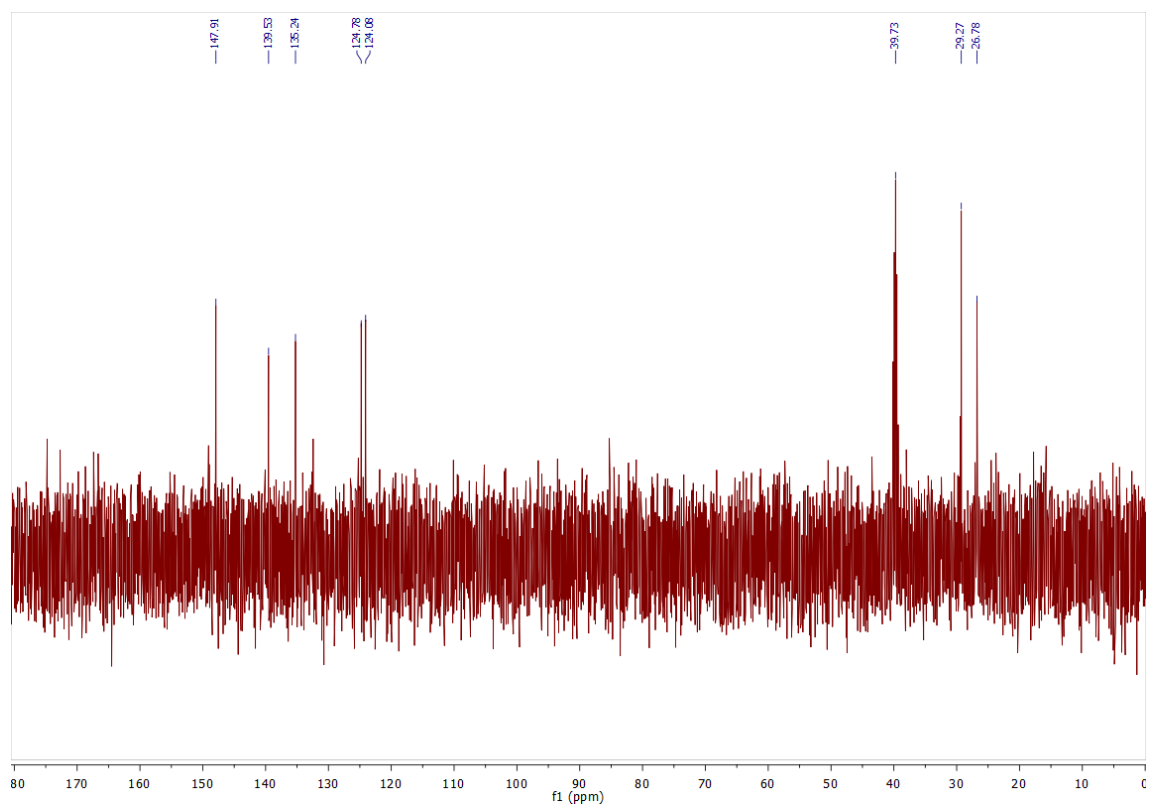


Figura D.6.- Espectro DEPT de $\text{Cd}(\text{LH}_1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

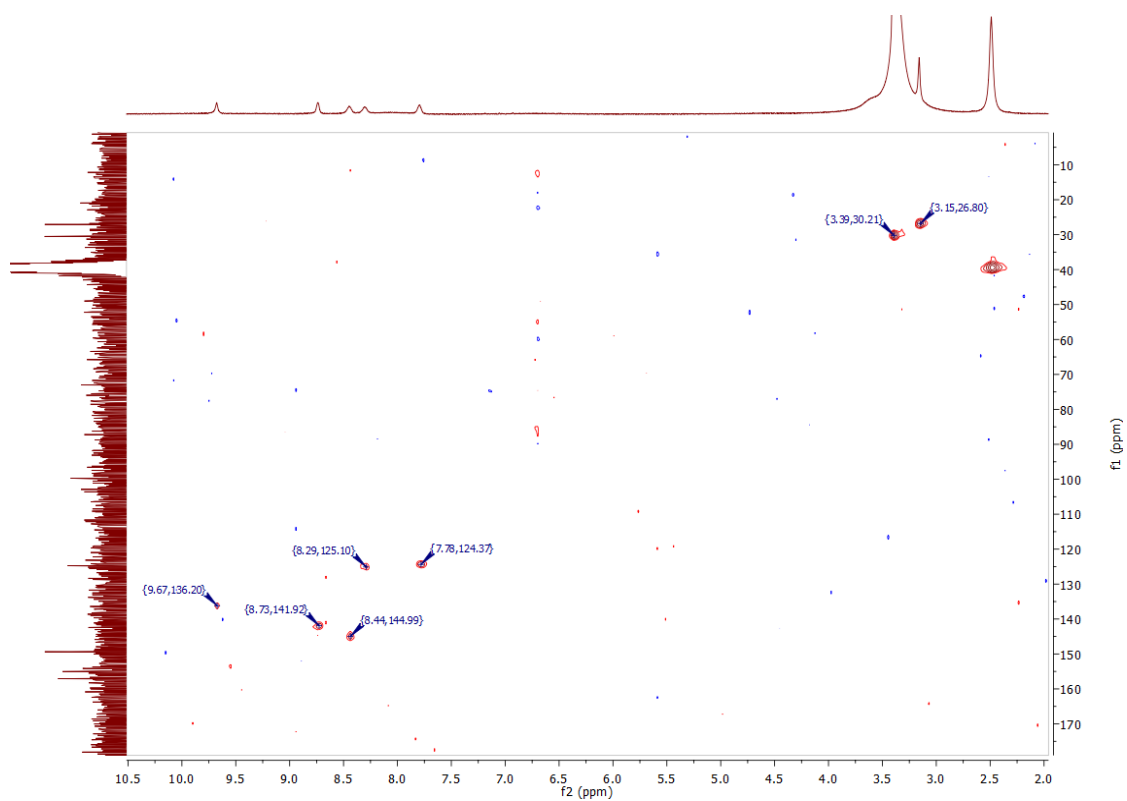


Figura E.1.- Espectro HSQC de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{L})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

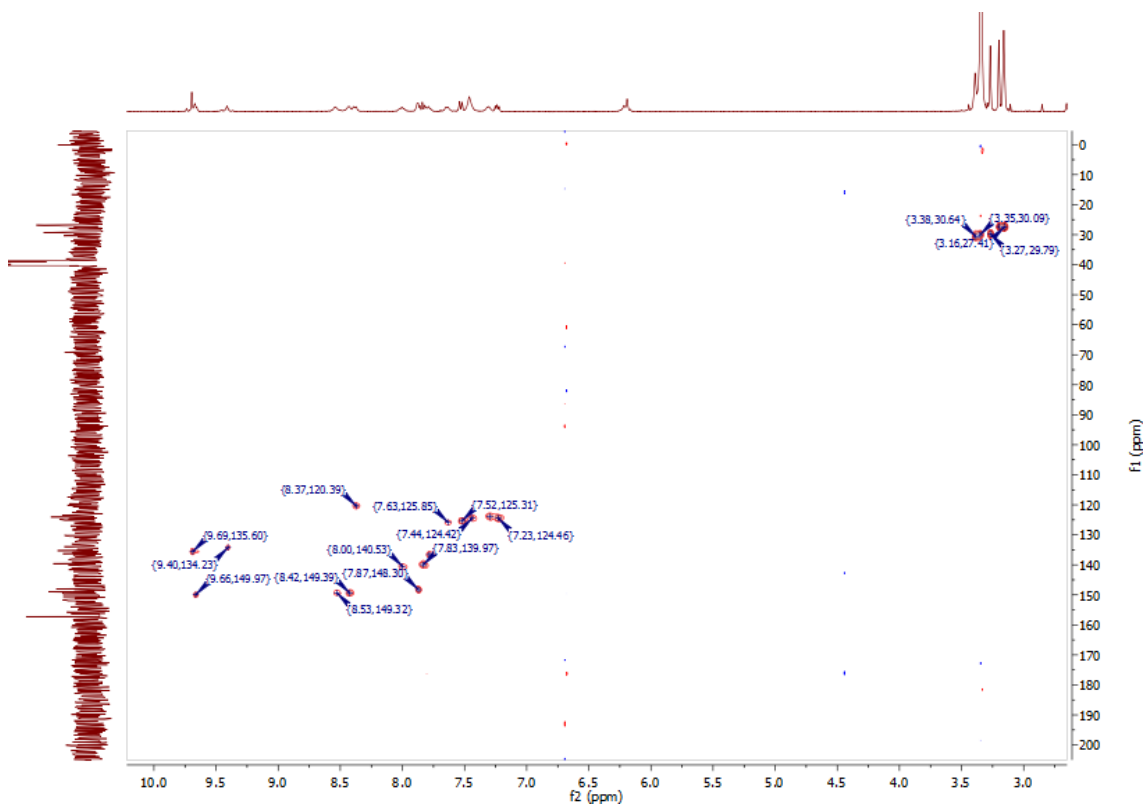


Figura E.2.- Espectro HSQC de $\text{Cd}(\text{LH}_1)(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

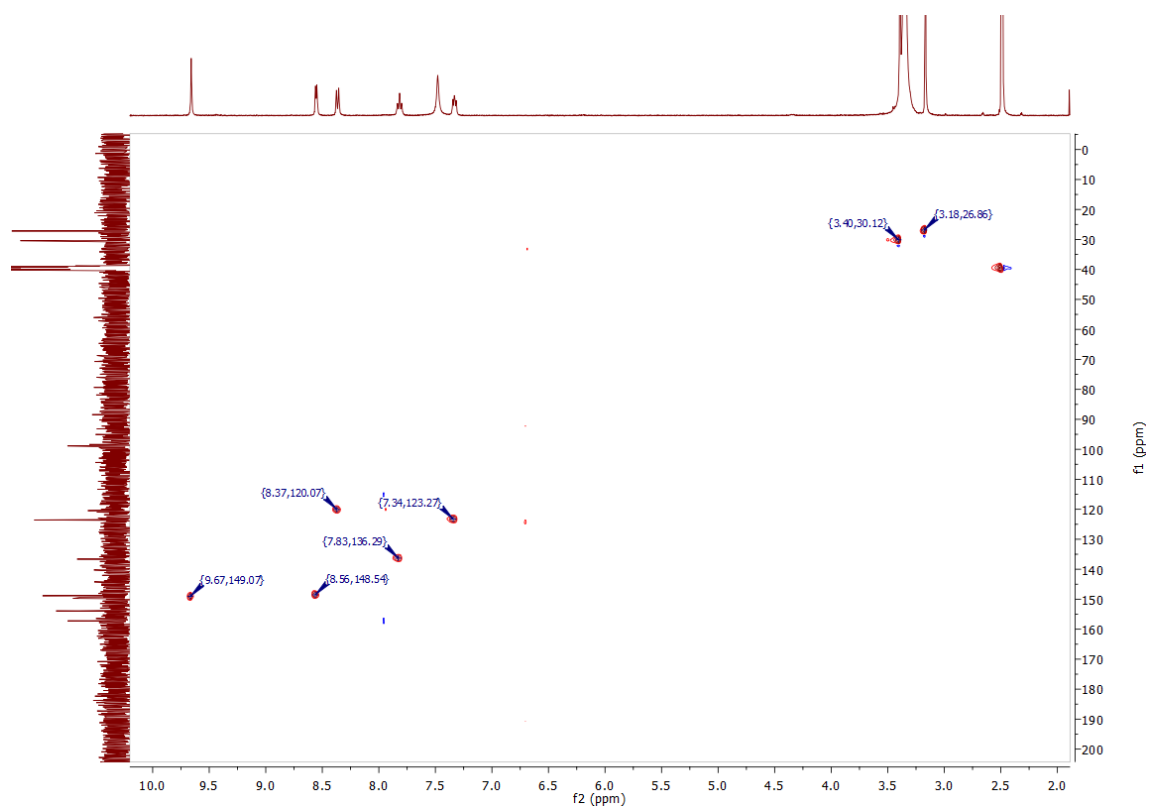


Figura E.3.- Espectro HSQC de Cd(L)Cl_2 .

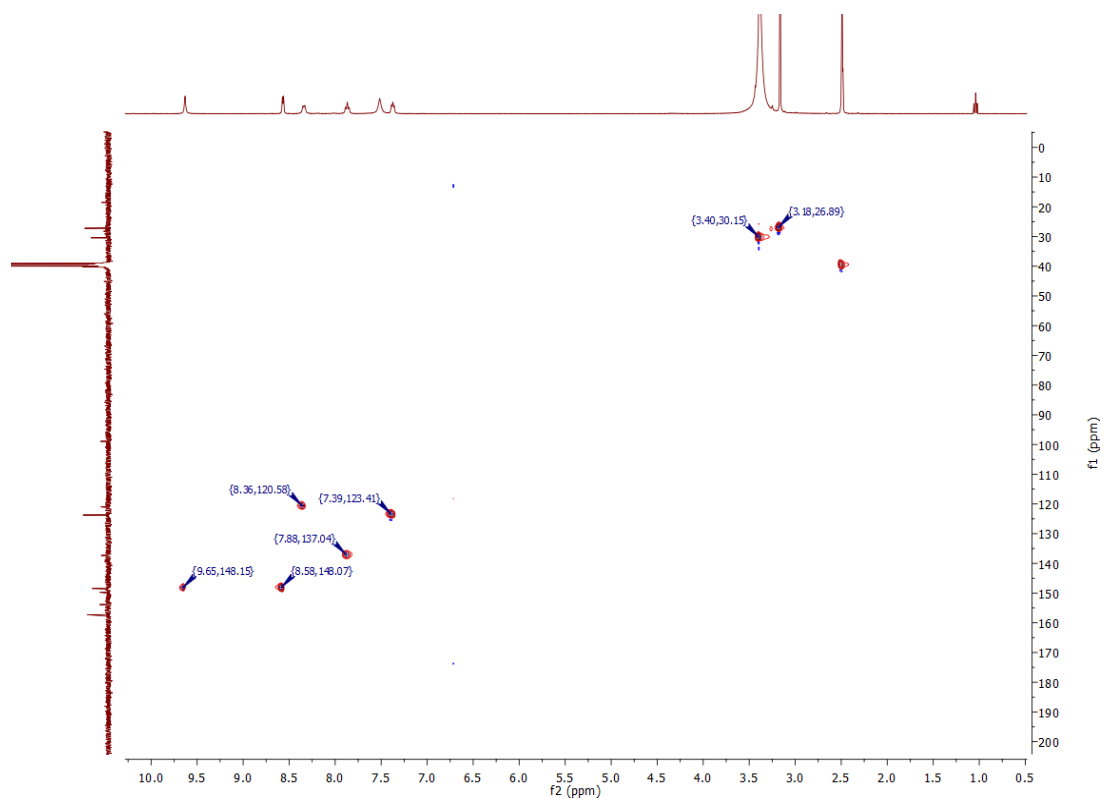


Figura E.4.- Espectro HSQC de Cd(L)Br_2 .

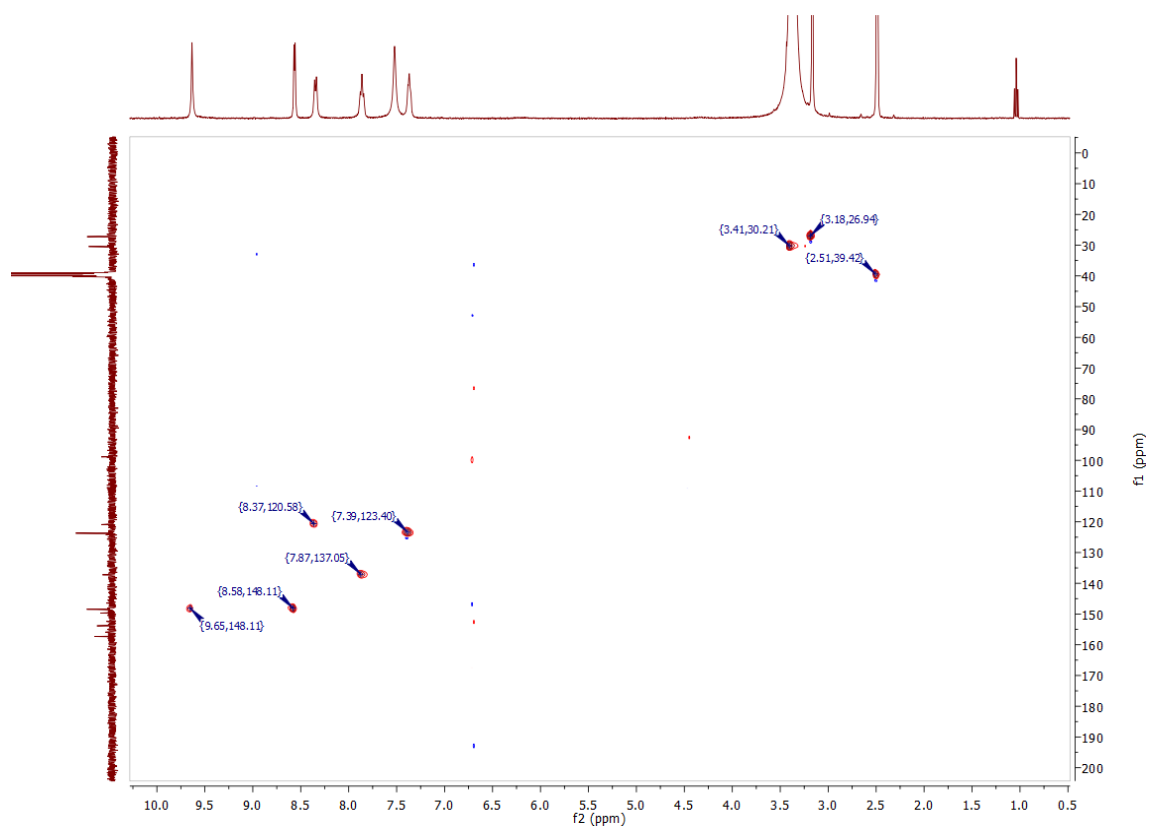


Figura E.5.- Espectro HSQC de Cd(L)I_2 .

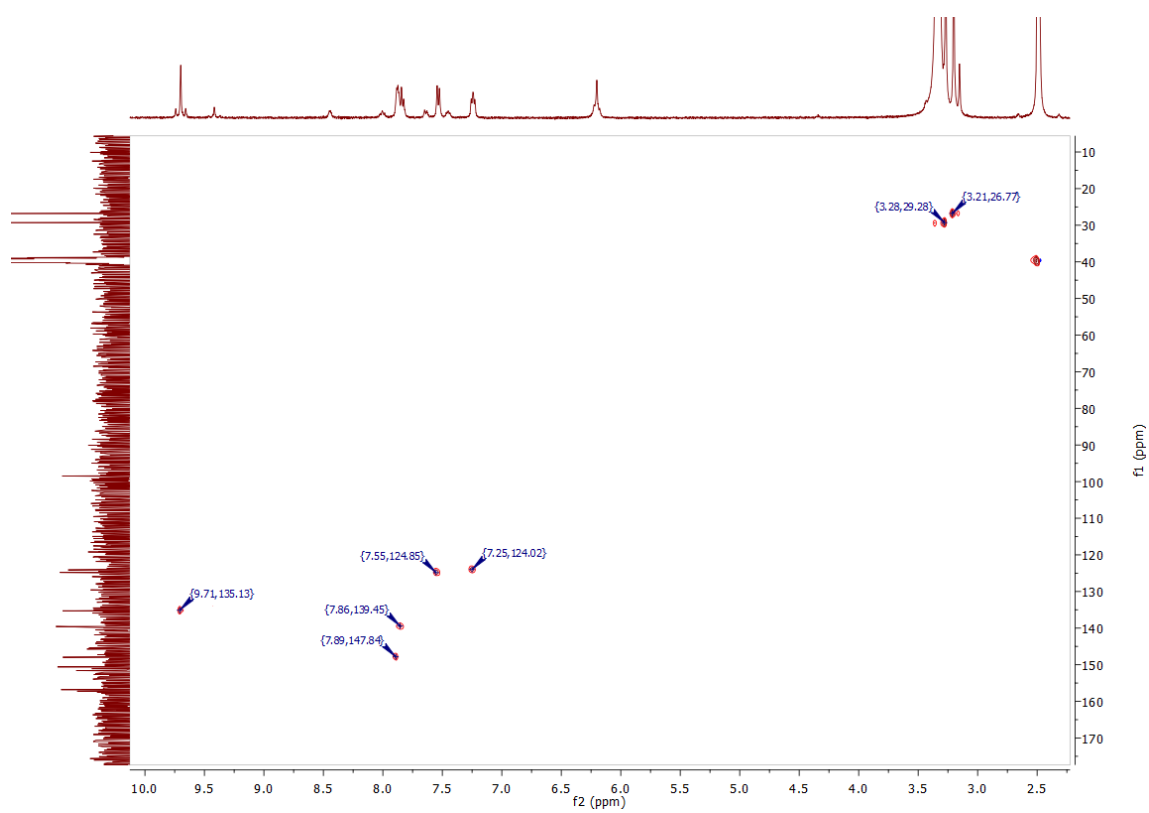


Figura E.6.- Espectro HSQC de $\text{Cd(LH}_1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

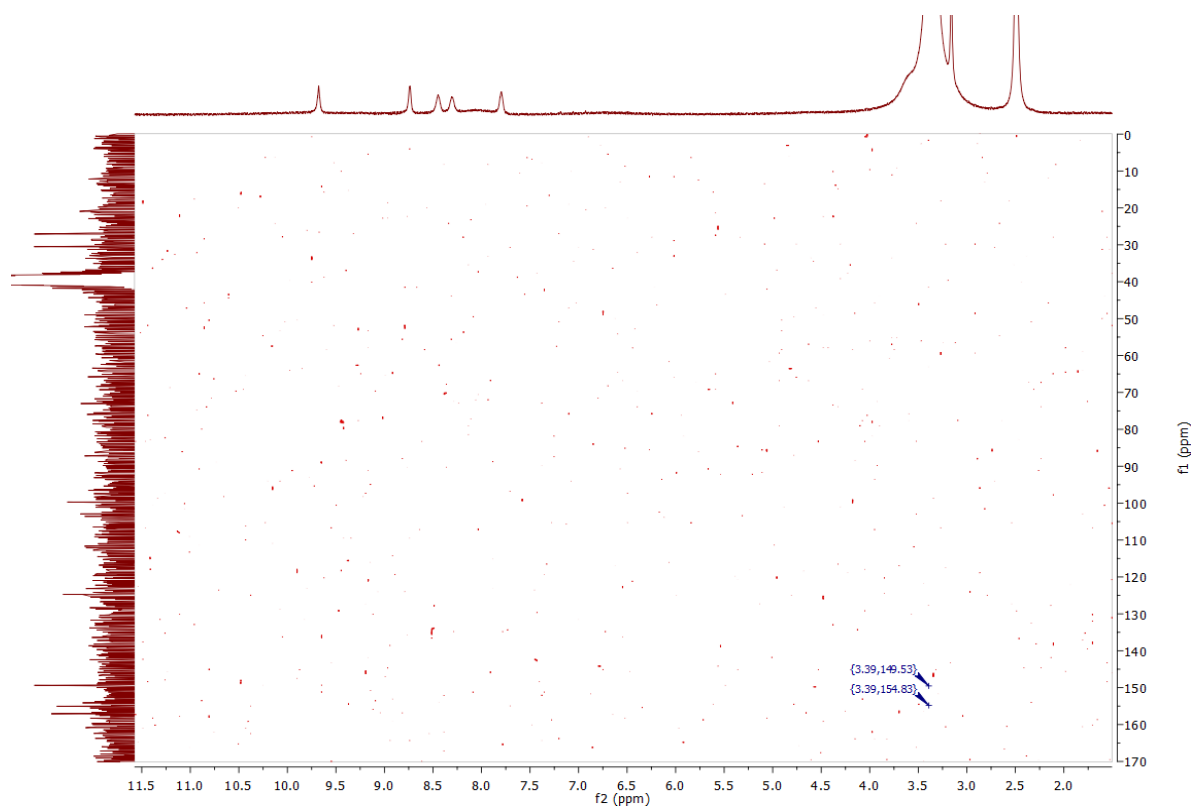


Figura F.1.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{L})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$.

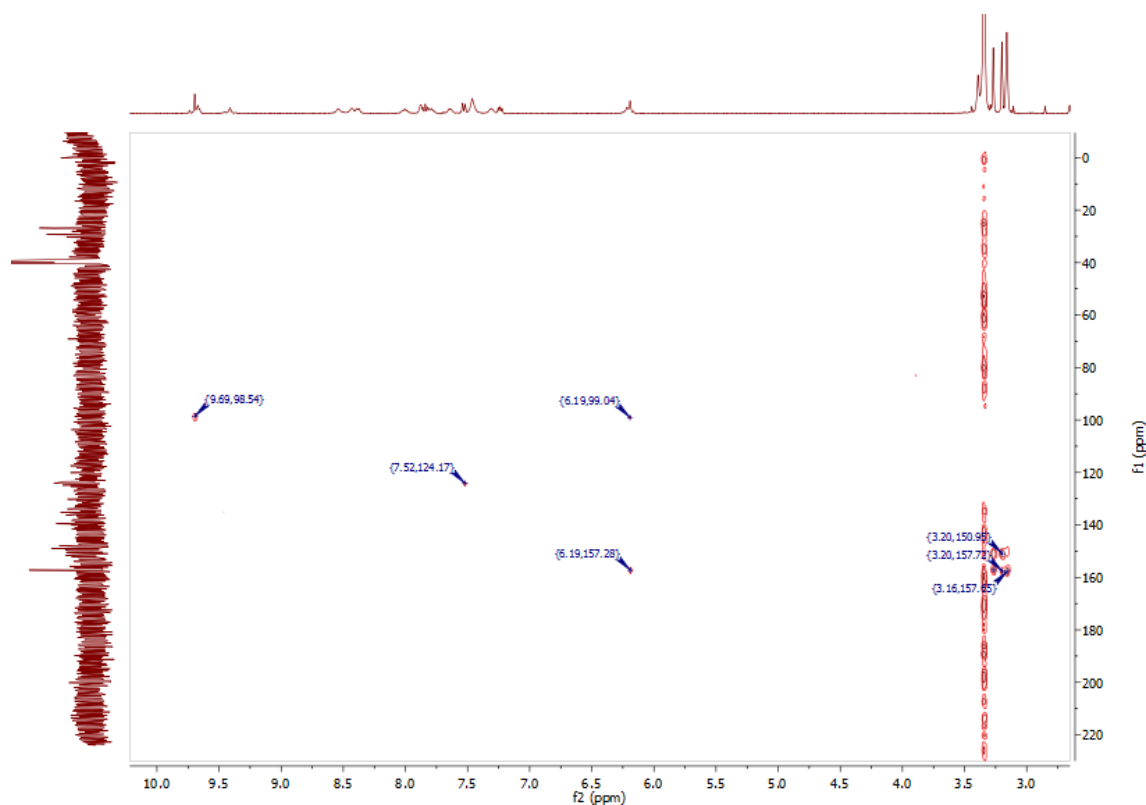


Figura F.2.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{LH.1})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

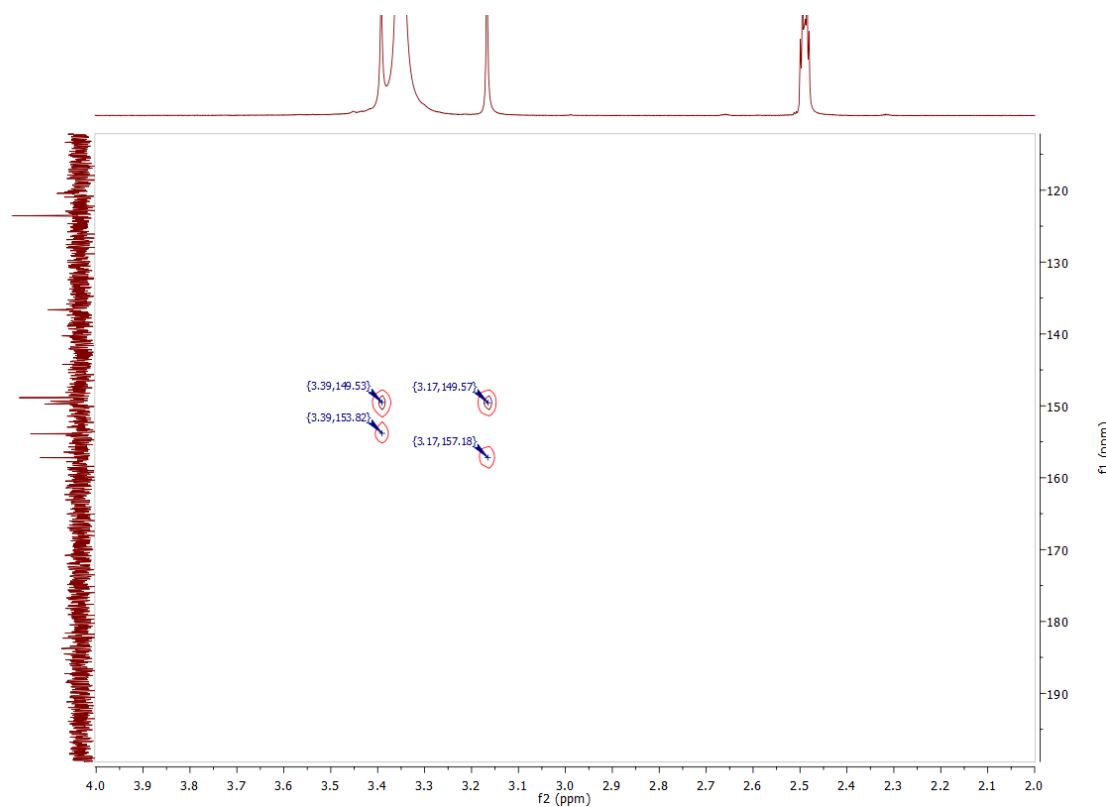


Figura F.3.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{L})\text{Cl}_2$.

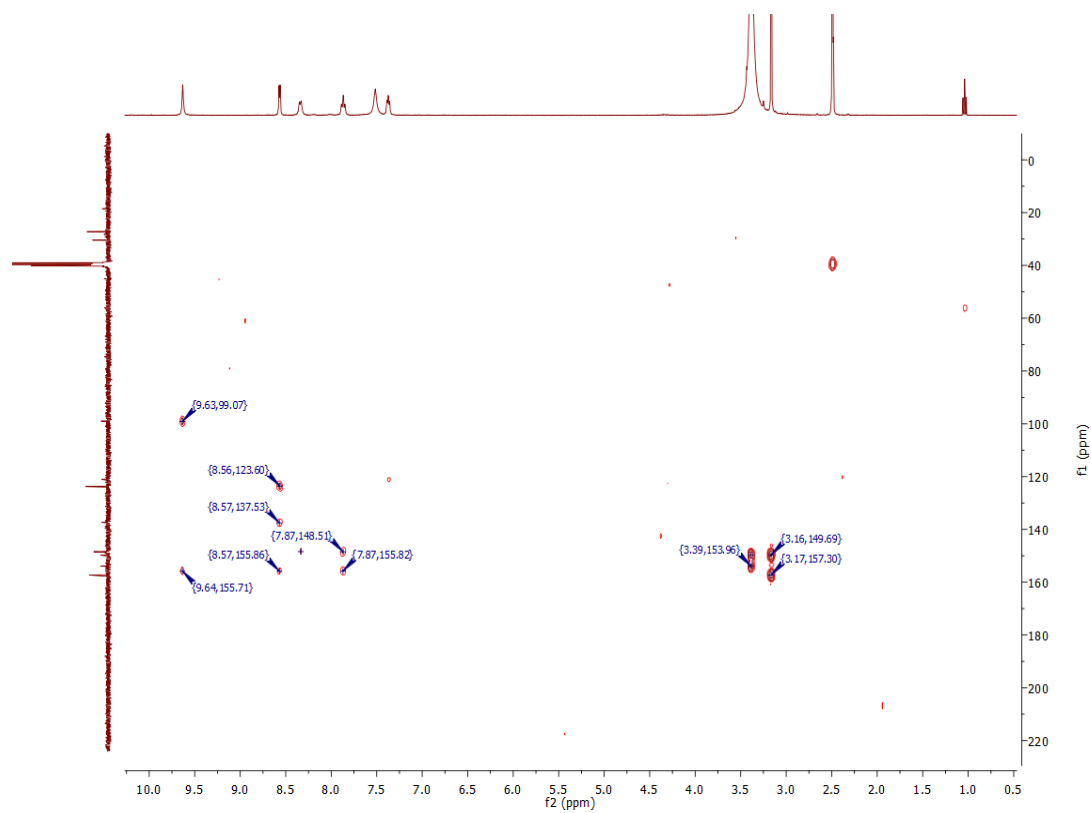


Figura F.4.- Espectro HMBC de $\text{Cd}(\text{L})\text{Br}_2$.

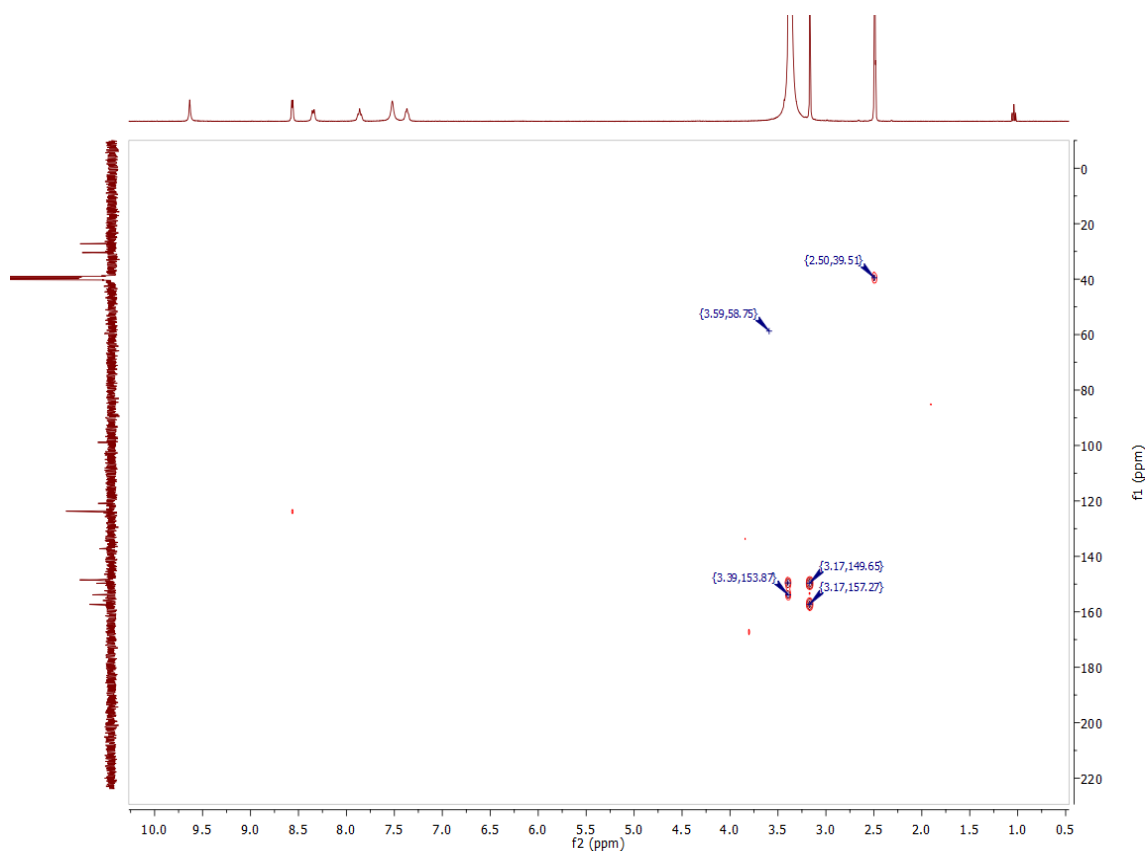


Figura F.5.- Espectro HMBC de Cd(L)I_2 .

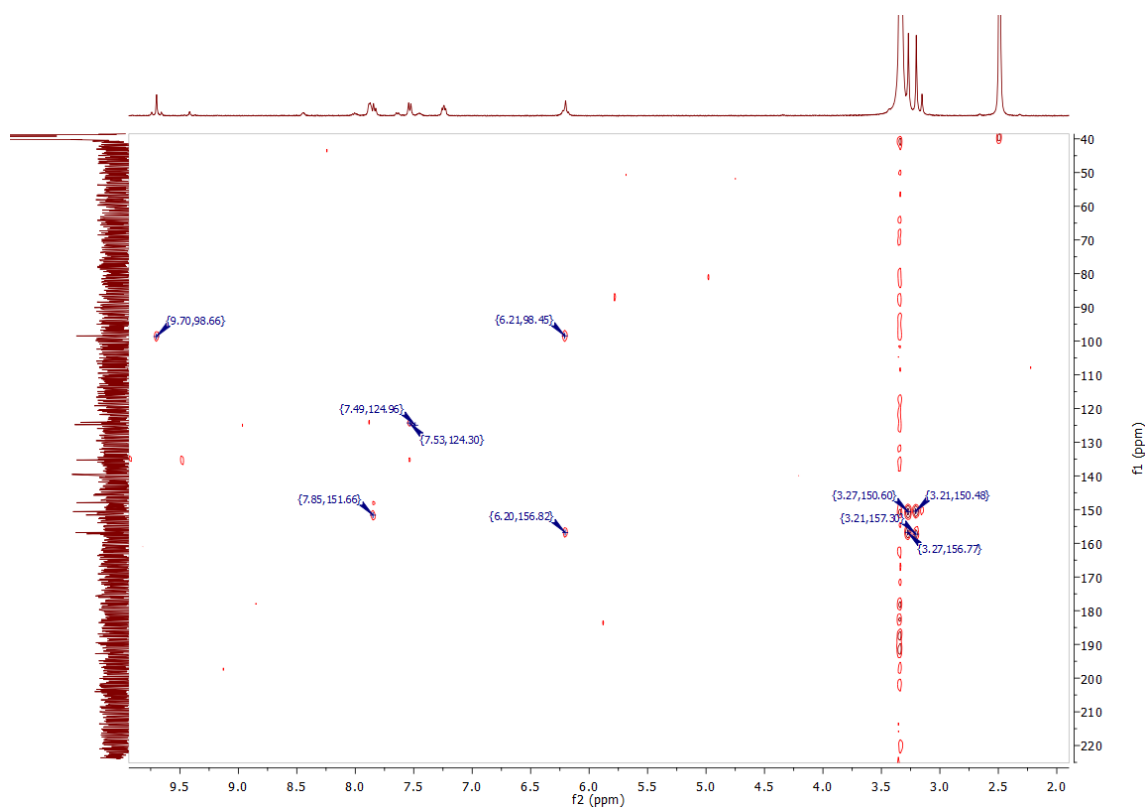


Figura F.6.- Espectro HMBC de $\text{Cd(LH}_1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.