



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Complejos metálicos con bases de Schiff derivadas de uracilo: preparación y estructura.

Alumna: Julia Altarejos Salido

Julio, 2018



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Complejos metálicos con bases de Schiff derivadas de uracilo: preparación y estructura

**Trabajo de Fin de Grado presentado por
Julia Altarejos Salido**

FIRMA

Jaén, Julio de 2018

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 1:1 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 Pd(II), Pt(II) y Au(III) con el ligando orgánico. Los complejos se han caracterizado mediante conductividad molar, análisis elemental, espectrometría de masas y espectroscopia IR y RMN. Además, para un complejo de Pd(II) se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X. Los resultados obtenidos indican que el ligando se podría coordinar de forma tridentada o bidentada 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-ylmethyleneamino)pyrimidine-2,4(1*H*, 3*H*)–dione; the ligand has been synthesized and characterized by the condensation reaction 1:1 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 Pd(II), Pt(II), Au(III) salts with the organic ligand. The complexes have been characterized by molar conductivity measurements, elemental analysis, mass spectrometry, IR spectroscopy and NMR. Also, crystals suitable for X-ray diffraction were obtained for a Pd(II) compound. The results indicate the ligand could be coordinated in a bidentate or tridentate fashion to the metal centre, in two different ways, depending on it is deprotonated or neutral.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Importancia biológica de las pirimidinas.	1
1.2. Estudios biológicos y estructurales de complejos de Pd(II), Pt(II) y Au(III) con derivados de pirimidina.	2
1.3. Estudio estructural del ligando DAAUPic y de complejos derivados.	6
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	9
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	10
3.1. Instrumentación utilizada.....	10
3.2. Materiales utilizados.....	11
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
4.1. El ligando.....	12
4.1.1. Síntesis	12
4.1.2. Espectrometría de masas	13
4.1.3. Espectroscopia infrarroja	14
4.1.4. Estudios de RMN	16
4.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos	20
4.2.1. Espectrometría de masas	22
4.2.2. Espectroscopia infrarroja	23
4.2.3. Estudio de ¹ H-RMN.....	25
4.2.4. Estructura cristalina del compuesto [PdCl(DAAUPicH ₁)]... ..	26
5. CONCLUSIONES.....	29
6. BIBLIOGRAFÍA.....	31
7. APÉNDICE	36

1. INTRODUCCIÓN

En la presente Memoria se muestran los resultados del estudio y caracterización estructural de los complejos metálicos de paladio(II), platino(II) y oro(III) obtenidos a partir del siguiente ligando (figura 1.1).

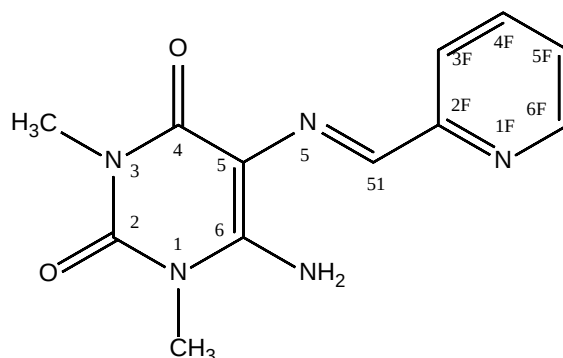


Figura 1.1.- Estructura de (*E*)-6-amino-1,3-dimetil-5-[(piridin-2-ilmetilideno)amino] pirimidina-2,4(1*H*, 3*H*)-diona.

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

1.1. Importancia biológica de las pirimidinas.

Las pirimidinas tienen una historia muy extensa, desde los días en los que se descubrieron como constituyentes de los ácidos nucleicos, a su utilización en quimioterapia.

El anillo de pirimidina se encuentra en vitaminas como la tiamina, riboflavina y el ácido fólico. Durante las últimas dos décadas, se han desarrollado muchos derivados de pirimidina con funciones quimioterapéuticas, permitiendo su uso en un amplio abanico de aplicaciones clínicas. Entre estas podemos destacar, funciones antineoplásicas, anticancerígenas, antihistamínicas, analgésicas, antifúngicas, antivirales, antihipertensivas, cardiodilatadores, etc. [Jain *et al.*, 2006].

La pirimidina es una de las estructuras con más éxito encontradas en la química de los ácidos nucleicos. El uracilo es un derivado de pirimidina y uno de las cuatro nucleobases en el ácido nucleico del RNA. Es considerado como una estructura importante en el descubrimiento de nuevos medicamentos que además

presenta una amplia accesibilidad sintética y actividad biológica. Las dos principales actividades de análogos del uracilo son la antiviral y antitumoral [Pałasz *et al.*, 2015].

1.2. Estudios biológicos y estructurales de complejos de Pd(II), Pt(II) y Au(III) con derivados de pirimidina.

En la actualidad, el desarrollo de fármacos que actúen de manera eficiente contra el cáncer y que sean específicos para las células tumorales es una de las prioridades en la investigación científica y médica.

Los derivados de pirimidina y los compuestos donde el anillo de pirimidina es parte de sistemas más complejos están ampliamente distribuidos en la vida de los organismos. El descubrimiento de Rosenberg y sus compañeros del cisplatino y su actividad antitumoral influyó en el desarrollo de la química de la coordinación de nucleobases [Gaballa, 2010]. El cisplatino (*cis*-diamíndicloroplatino(II)) se introdujo por primera vez en los años 70 y aún es uno de los compuestos más utilizados en quimioterapia. Ha sido reconocido como uno de los agentes más efectivos contra el cáncer de colon. Se emplea en el tratamiento de cáncer de pulmón, testículos, ovarios, vejiga, cuello, cabeza, bazo y cervix [Jung *et al.*, 2007]. La acción del cisplatino depende de la concentración de éste y del tipo de célula sobre la que actúe, pudiendo intervenir en la transcripción o replicación del ADN o en la inducción de la apoptosis en determinadas células. El gran éxito del cisplatino en el tratamiento clínico del tumor maligno en humanos ha supuesto una motivación para buscar nuevos agentes antitumorales de platino con propiedades terapéuticas. Sin embargo, el tratamiento con este compuesto está acompañado de efectos tóxicos para el organismo que puede dar lugar a efectos secundarios como, por ejemplo, toxicidad renal, gastrointestinal y neurotoxicidad que incluye neuropatía periférica y afección de la capacidad auditiva.

La búsqueda de nuevos compuestos de platino está más centrada en aquellos que presentan geometría *cis* porque los que poseen geometría *trans* son mucho menos activos [Florea & Büsselberg, 2011; Kelland, 2007].

Se han realizado numerosos estudios sobre complejos de paladio y platino con nucleobases pirimidínicas y, en concreto, con ligandos derivados de uracilo. Uno de los más utilizados ha sido el 1-metiluracilo. La coordinación normalmente se

produce de forma monodentada a través del átomo de nitrógeno N3 del anillo de piridina aunque también se puede producir de manera bidentada a través del átomo N3 y el átomo de oxígeno carbonílico O4 [Höhmman *et al.*, 1996; Mizutani *et al.*, 2002; Renn *et al.*, 1994; Schöllhorn *et al.*, 1989]. En la figura 1.2 se observa la unidad molecular de *cis*-[Pt(NH₃)₂(1-MeU)(1-MeUH)]·NO₃·H₂O [Schöllhorn *et al.*, 1989] donde se puede observar que el entorno del metal es plano-cuadrado.

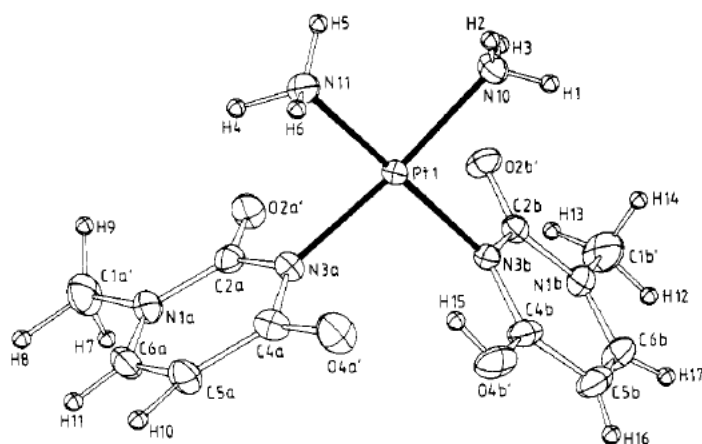


Figura 1.2.- Estructura del complejo de *cis*-[Pt(NH₃)₂(1-MeU)(1-MeUH)]·NO₃·H₂O.

A partir del ligando 1,3-dimetiluracilo se sintetizó el compuesto *trans*-[(CH₃NH₂)₂Pt(1,3-dimetiluracilo)Cl]. La reacción se llevó a cabo en NH₃ acuoso, lo que originó la desprotonación del ligando a través del átomo C5 y su posterior coordinación al centro metálico [Höpp *et al.*, 1996] (Figura 1.3).

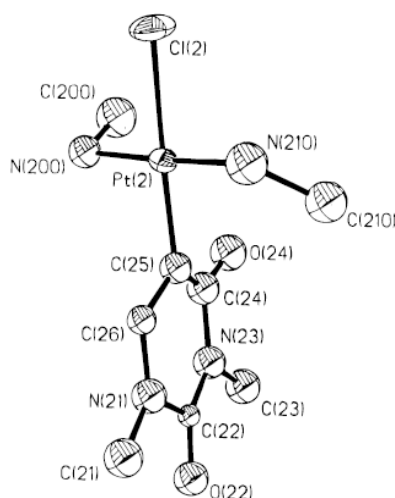


Figura 1.3.- Estructura del complejo de *trans*-[(CH₃NH₂)₂Pt(1,3-dimetiluracilo)Cl].

La similitud entre la química de la coordinación de compuestos de platino(II) y paladio(II) sugiere que, desde un punto de vista teórico, los complejos de paladio deberían actuar como medicamentos antitumorales. Sin embargo, la velocidad intercambio de los ligandos de los complejos de Pd(II) es alrededor de 10^4 - 10^5 veces mayor que los análogos de Pt(II), lo cual facilita un rápido proceso de hidrólisis, haciendo que la formación y disociación del complejo sea tan rápida que no sean capaces de llegar a su objetivo biológico. Este problema se puede solventar usando heterociclos voluminosos y ligandos quelatos. De hecho, algunos complejos de paladio con ligandos amino bidentados han presentado una actividad anticancerígena mejor que el cisplatino y con menos efectos secundarios [Illán-Cabeza *et al.*, 2013].

En ese sentido, se han sintetizado complejos tetraquis-(1-metiluracilato) de paladio y platino que contienen iones alcalinos (figura 1.4) [Holland *et al.*, 2007; Mizutani *et al.*, 2002]. El potencial de estos compuestos reside en que sirven como compuestos ligando para la entrada de iones metálicos adicionales. Los iones de Pd(II) y Pt(II) presentan una coordinación plano-cuadrada, estando unidos al átomo de nitrógeno N3 desprotonado [Mizutani *et al.*, 2002].

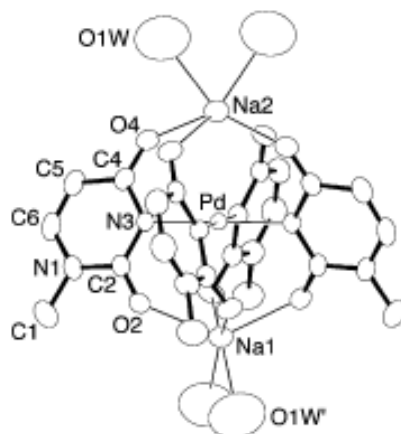


Figura 1.4.- Vista del complejo $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{1-MeU})_4]$.

Por último, los complejos de oro(III) han sido aplicados en medicina durante mucho tiempo. El interés en la química médica en compuestos de oro creció como consecuencia del éxito del “auranofin”, un complejo de oro(I) que contiene como ligandos trifenilfosfina y tetraacetilglucosa para el tratamiento de la artritis reumatoide [Sutton *et al.*, 1972]. A partir de este compuesto, se han publicado

diversos estudios sobre complejos de Au(I) y trifenilfosfina que poseen actividad anticancerígena y antibacteriana.

En la búsqueda de nuevos fármacos antitumorales con menos efectos secundarios que el cisplatino se ha descubierto que los complejos de oro pueden presentar una actividad anticancerígena importante tanto *in vitro* como *in vivo*. En la actualidad, se ha demostrado que un cierto número de complejos de oro(III) poseen una buena estabilidad y una potente actividad anticancerígena [Dandash *et al.*, 2017]. Los complejos de oro(III) son isoelectrónicos e isoestructurales a los complejos de platino(II) por lo que presentan una actividad biológica parecida. Además, pueden presentar un modelo de unión al ADN similar al cisplatino, aunque los estudios llevados a cabo, indican que la unión de estos compuestos a los ácidos nucleicos no es tan fuerte como los medicamentos de platino.

Los ligandos juegan un papel crucial en la síntesis de compuestos con oro y su unión a iones metálicos no sólo produce compuestos estables sino que en muchas ocasiones aumenta la actividad y/o reduce en toxicidad, lo cual podría ser una forma de reducir los efectos secundarios del cisplatino [Pantelić *et al.*, 2017]. Se ha demostrado que algunos ligandos como las porfirinas, fenilpiridinas y ligandos derivados de bases de Schiff, presentaban actividad antiangiogénica.

Un tipo de ligandos importante en la síntesis de complejos de Au(III) implica el uso de heterociclos aromáticos que contienen nitrógeno. Por tanto, entre estos se pueden encontrar restos estructurales de muchos productos naturales y compuestos biológicamente activos, que poseen numerosas propiedades farmacológicas, como son antitumorales, antimicrobiano, anticonvulsivo, anti-inflamatorio y anti-angiogénico [Pavic *et al.*, 2017]. Un ejemplo es el 6-amino-1,3-dimetil-5-(2-clorofenilazo) que, por reacción con HAuCl_4 , da lugar al complejo dicloro[6-amino-1,3-dimetil-5-(2-clorofenilazo)uracilato]oro(III) (figura 1.5). La geometría que presenta es plano cuadrada ligeramente distorsionada. El derivado de uracilo se coordina a través de dos átomos de nitrógeno, uno de ellos perteneciente al grupo amino N6 desprotonado, formando un anillo quelato de seis miembros [Sánchez *et al.*, 1990].

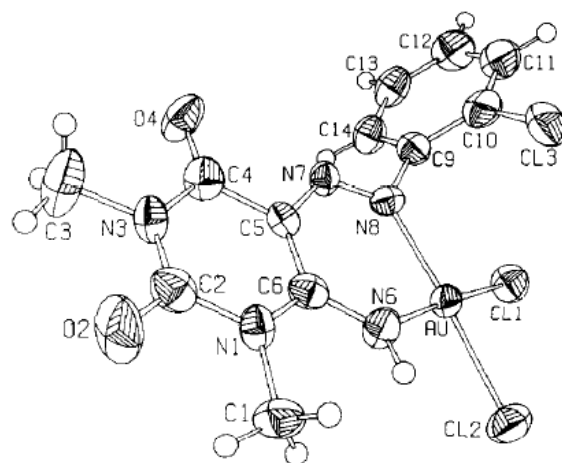


Figura 1.5.- Vista del complejo dicloro[6-amino-1,3-dimetil-5-(2-clorofenilazo)uracilato]oro(III).

1.3. Estudio estructural del ligando DAAUPic y de complejos derivados.

Tras haber comentado aspectos sobre la coordinación de Pt(II), Pd(II) y Au(III) a derivados piridínicos, en este apartado se van a mostrar los resultados que se han encontrado sobre la base de Schiff derivada de la condensación (1:1) del 5,6-diamino-1,3-dimetiluracilo y la piridina-2-carboxaldehído (DAAUPic), que es el compuesto objeto de nuestro estudio. En la figura 1.6, se observa la estructura de rayos X de dicho compuesto que fue publicada por Irvin Booyesen en 2011 [Booyesen *et al.*, 2011].

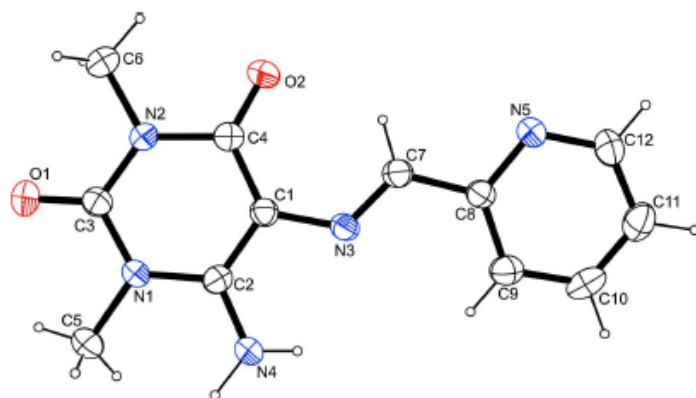


Figura 1.6.- Estructura molecular del ligando DAAUPic.

En la tabla 1.1 se muestran algunos datos de distancias y ángulos de enlace que serán útiles posteriormente para la discusión de los datos estructurales que se presentan en la memoria para un complejo de Pd(II).

Tabla 1.1. Distancias de enlace (Å) del compuesto DAAUPic.

C3-O1	1.223(3)	N3-C7	1.280(3)
C4-O2	1.230(3)	C8-N5	1.354(3)
C2-N4	1.330(3)	C8-C7	1.460(3)
C1-N3	1.383(3)	C8-C9	1.394(3)

La química de coordinación del renio posee gran interés debido a sus aplicaciones como agentes terapéuticos en la medicina nuclear [Potgieter *et al.*, 2013] y continua siendo actualmente un área de investigación muy activa [Jiménez-Pulido *et al.*, 2016]. A partir de la reacción de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ con el ligando DAAUPic se obtuvo el complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{L}]$ (figura 1.7), que es un complejo estable en el aire y es soluble en una gran variedad de disolventes como el diclorometano, DMF, DMSO, acetonitrilo y acetona. El ligando, siendo potencialmente tridentado, se coordina al metal de forma bidentada a través del átomo de nitrógeno piridínico N(1) y el nitrógeno imino N(2) [Potgieter *et al.*, 2013].

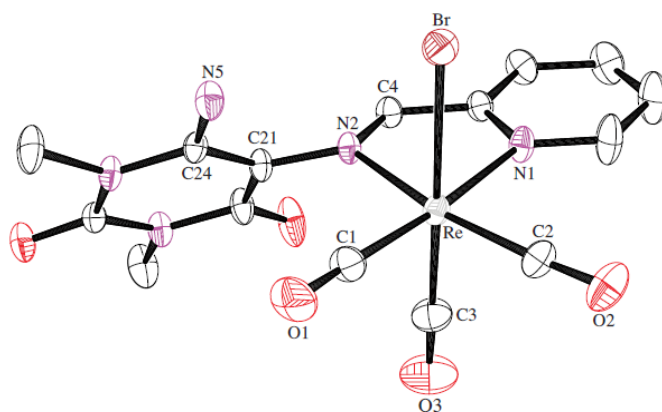


Figura 1.7.- Vista de la unidad molecular del compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{L}]$.

A partir de $[\text{ReCl}(\text{CO})_5]$ y DAAUPic también se han sintetizado una serie de complejos con fórmula $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{L}]$, $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$, $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}(\text{py})]\text{ClO}_4$, $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}(\text{py})]\text{PF}_4$ (L= DAAUPic). Por difracción de rayos X sólo se pudo determinar la estructura del compuesto $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{L}]$, donde se vuelve a observar la misma coordinación observada en el bromoderivado (Figura 1.8) [Jiménez-Pulido *et al.*, 2016].

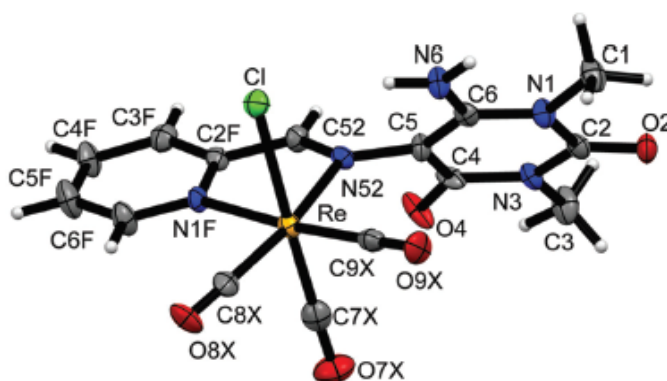


Figura 1.8.- Vista de la unidad molecular del compuesto $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{DAAUPic})]$.

Por último, también se ha estudiado el comportamiento de este compuesto con diferentes sales de Ni(II), Zn(II) y Cd(II). Las propiedades de coordinación y la alta flexibilidad del ligando DAAUPic favorecen la actuación del mismo como tridentado. Así, a partir de la reacción de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el ligando DAAUPic se obtuvo el complejo $[\text{Ni}(\text{DAAUPic})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 1.9). Este complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada que deriva de la coordinación de dos ligandos neutros DAAUPic a través del átomo de nitrógeno azometínico (N5), el nitrógeno piridínico (N1F) y el oxígeno O4.

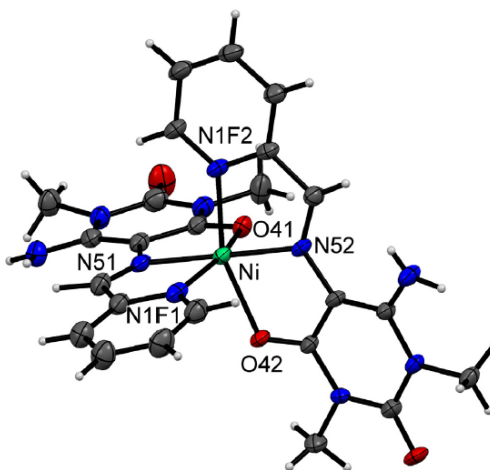


Figura 1.9.- Vista de la unidad molecular del compuesto $[\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Por otro lado, en la figura 1.10 se muestra la estructura de un complejo de Zn(II) donde el ligando se ha desprotonado en el grupo 6-amino. El compuesto $[\text{Zn}(\text{AcO})(\text{DAAUPicH}_{-1})]_2$ se preparó por reacción solvotermal en acetonitrilo. La estructura del cristal es un dímero en el cual los iones metálicos exhiben una geometría cinco intermedia entre bipirámide trigonal y pirámide cuadrada, con el

ligando DAAUPic desprotonado (N6, N5, N1F) y dos ligandos con el acetato puente. [Illán-Cabeza *et al.*, 2018]

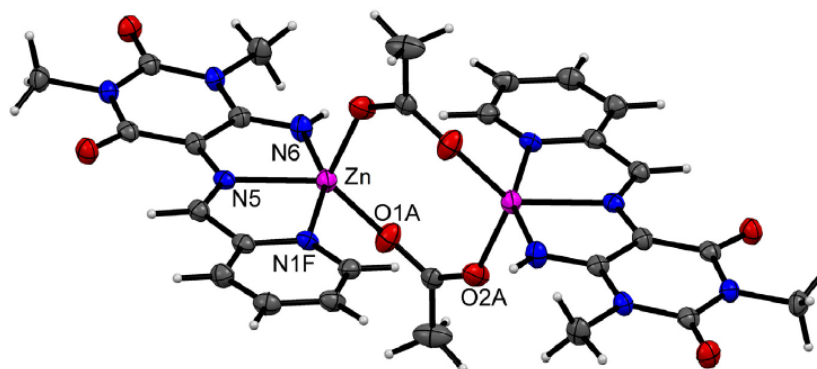


Figura 1.10.- Vista de la unidad molecular del compuesto $[Zn(AcO)(DAAUPicH_{-1})]_2$.

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Las bases de Schiff presentan una gran aplicación en el campo de la síntesis y la catálisis. Asimismo, aquéllas que son tridentadas poseen un gran interés debido a la gran flexibilidad y propiedades coordinantes que presentan. Debido a las aplicaciones bioquímicas y biomédicas que poseen los derivados de uracilo, nos hemos planteado el estudio de nuevos compuestos metalados con una base de Schiff derivada del 5,6-diamino-1,3-dimetiluracilo, con objeto de incrementar las potencialidades terapéuticas de estos compuestos utilizando metales como paladio, platino y oro que ya poseen una importante actividad biológica como agentes antitumorales.

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 paladio(II), platino(II) y oro(III).
4. Utilización de las siguientes técnicas analíticas y espectroscópicas para la caracterización como de los complejos obtenidos.

- Análisis elemental
 - Conductividad molar
 - Espectrometría de masas
 - Espectroscopia infrarroja
 - ^1H -RMN
5. Utilización de difracción de rayos X en caso de que cristalice alguno de los compuestos obtenidos.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Instrumentación utilizada

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los compuestos aislados, se ha realizado en el analizador elemental modelo Flash EA1112 CHNS-O de Thermo Finnigan 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 modelo 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).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , han sido registrados en un equipo BRUKER Avance 500 de la Universidad de Jaén, utilizándose como disolvente DMSO- d_6 .

Los espectros de masas se han registrado en dos tipos de espectrómetros. El ligando ha sido registrado en un espectrómetro de masas Thermo modelo DSQ II unido a un cromatógrafo de gases Trace GC Ultra de la misma casa. El analizador de iones es un cuadrupolo y la fuente de iones es de tipo EI, convertible a CI mediante el cambio de una pieza de la fuente. Los complejos se registran en un espectrómetro de masas Bruker modelo Esquire 6000 unido al cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC) Agilent 1100. El analizador de iones es una trampa de iones y la fuente de iones es tipo electrospray (ESI) intercambiable con una fuente de iones APCI.

En el apéndice se recogen los detalles experimentales de difracción de rayos X en monocristal del complejo $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})]$ que se llevó a cabo en un

difractómetro Apex II con un monocromador de grafito Mo-K α (λ = 0.71073 Å) a una temperatura de 120 K.

3.2. Materiales utilizados

Para la síntesis del ligando y de los complejos derivados se han utilizado los productos y disolventes relacionados a continuación (tabla 3.1):

Tabla 3.1. Productos y disolventes utilizados.

Compuesto	Casa comercial
<i>N,N'</i> -Dimetilurea (99%)	Riedel-de-Haën
Ácido cianacético (98%)	Merck
Nitrito sódico	Scharlau
Sulfuro de amonio	Panreac
Ácido acético (99%)	Merck
Piridina 2-carboxaldehído	ABCR
[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂] (99%)	ABCR
Pd(Ac) ₂	Merck
K ₂ PdCl ₄ (RA)	Aldrich
K ₂ PtCl ₄ (RA)	ABCR
KAuCl ₄	Alfa Aesar
MeOH (PRS)	Panreac
Éter etílico (QP)	Panreac
Acetonitrilo	Panreac
Etanol	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 diferentes técnicas espectroscópicas.

4.1. El ligando

4.1.1. Síntesis

El compuesto 5,6-diamino-1,3-dimetiluracilo (5,6-diamino-1,3-dimetilpirimidina-2,4(1*H*,3*H*)-diona, DAAU) se obtuvo mediante la condensación cíclica de 1,3-dimetilurea y ácido 2-cianacético, obteniendo 6-amino-1,3-dimetilpirimidina-2,4(1*H*,3*H*)-diona, seguido de la nitrosación con NaNO_2 (1,3-dimetil-5-nitrosopirimidina-2,4(1*H*,3*H*)-diona) y posterior reducción con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

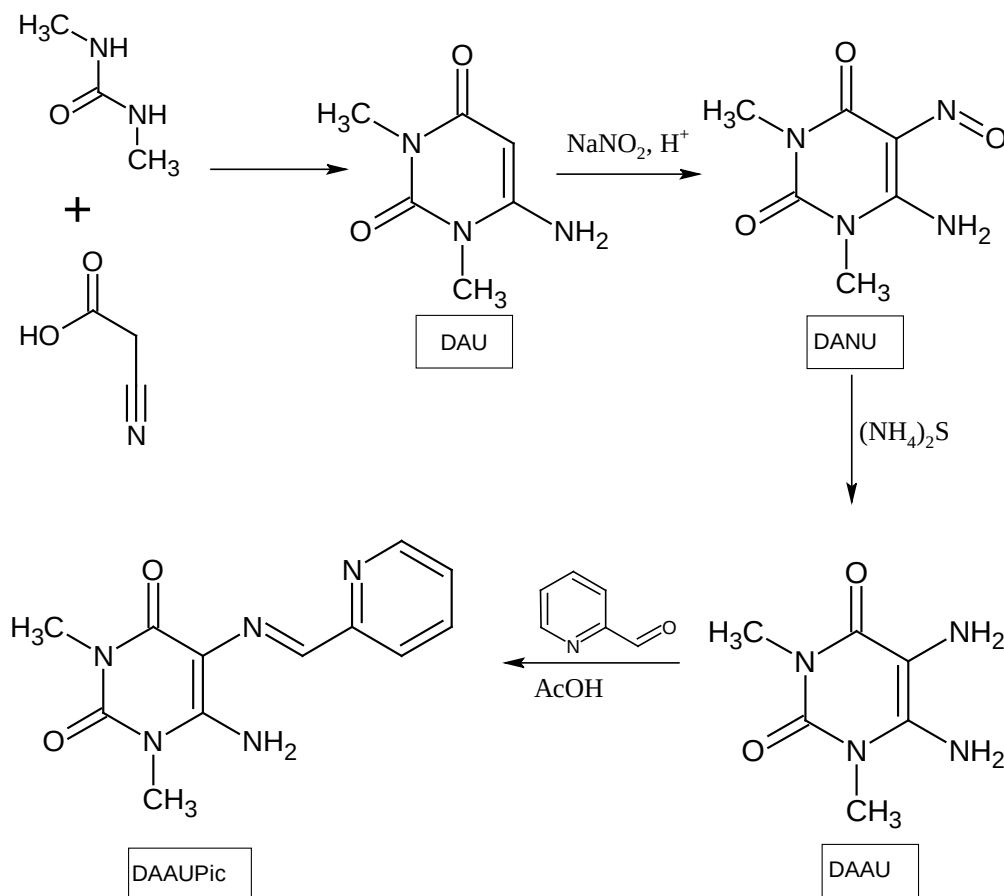


Figura 4.1.- Esquema de síntesis del DAAUPic.

La condensación con la piridina-2-carboxaldehído se llevó a cabo en EtOH en relación molar 1:1, utilizando unas gotas de AcOH como catalizador. Se obtuvo un sólido de color amarillo que se filtró, se lavó con EtOH y Et₂O y se dejó secar al aire libre. El rendimiento fue del 66%. Según la bibliografía consultada [Booyesen *et al.*, 2011], normalmente este compuesto suele precipitar en forma del isómero *E*.

La ruta sintética se recoge en la figura 4.1 y los datos analíticos en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Datos analíticos del ligando.

Compuesto	Fórmula	M (g/mol)	C(%)	H(%)	N(%)	Color
DAAUPic	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₂	259.26	55.6 (53.36)	5.02 (5.14)	27.03 (27.56)	Amarillo

Entre paréntesis, valores calculados.

4.1.2. Espectrometría de masas

En la figura 4.2 se muestra el espectro de masas del compuesto DAAUPic y en la figura 4.3 y en la tabla 4.2 se recoge el análisis de las fragmentaciones observadas. El pico molecular se detecta débilmente a $m/z=259$ y el pico base se observa a $m/z=57$ correspondiendo al fragmento $[\text{CH}_3\text{NCO}]^+$. El pico $m/z=181$ se debe a la ruptura del fragmento de piridina ($m/z=79$). A $m/z=201$ se distingue el fragmento $[\text{L-CH}_3\text{NCO}]^+$.

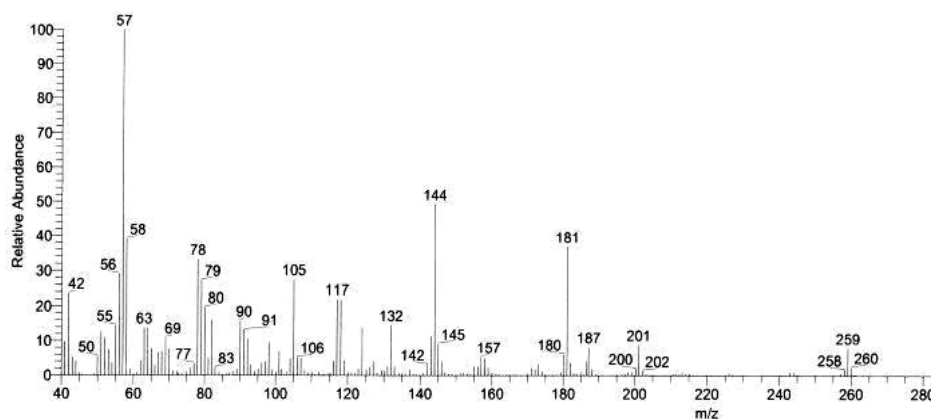


Figura 4.2.- Espectro de masas del ligando DAAUPic.

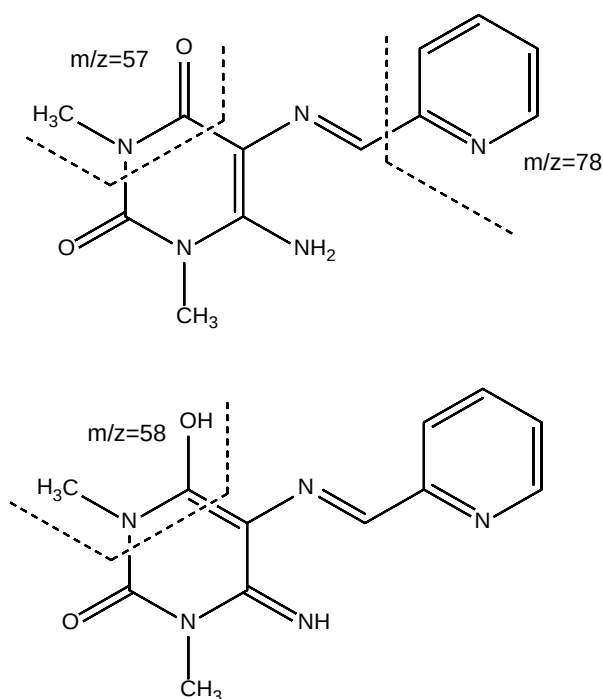


Figura 4.3.- Fragmentaciones más significativas del ligando DAAUPic.

Tabla 4.2.- Fragmentaciones del compuesto DAAUPic.

$m/z= 259$	$L.^+$
$m/z= 57$	$[CH_3NCO]^+$
$m/z= 78$	$[C_5H_4N]^+$
$m/z= 144$	$[L-CH_3NCOH-CH_3NCO]^+$
$m/z= 181$	$[L-C_5H_4N]^+$

4.1.3. Espectroscopia infrarroja

En la figura 4.4 se muestra el espectro infrarrojo del ligando DAAUPic (en KBr). Las asignaciones se han realizado a partir de datos bibliográficos [Lien-Vien *et al.*, 1963] y por comparación con compuestos análogos [Hueso-Ureña *et al.*, 2000; Illán-Cabeza *et al.*, 2008; Jiménez-Pulido *et al.*, 2016]. Su estudio ha permitido establecer las asignaciones de las bandas más significativas; aquellas que potencialmente podrían corresponder a grupos que pueden intervenir en el proceso de coordinación al metal (Tabla 4.3).

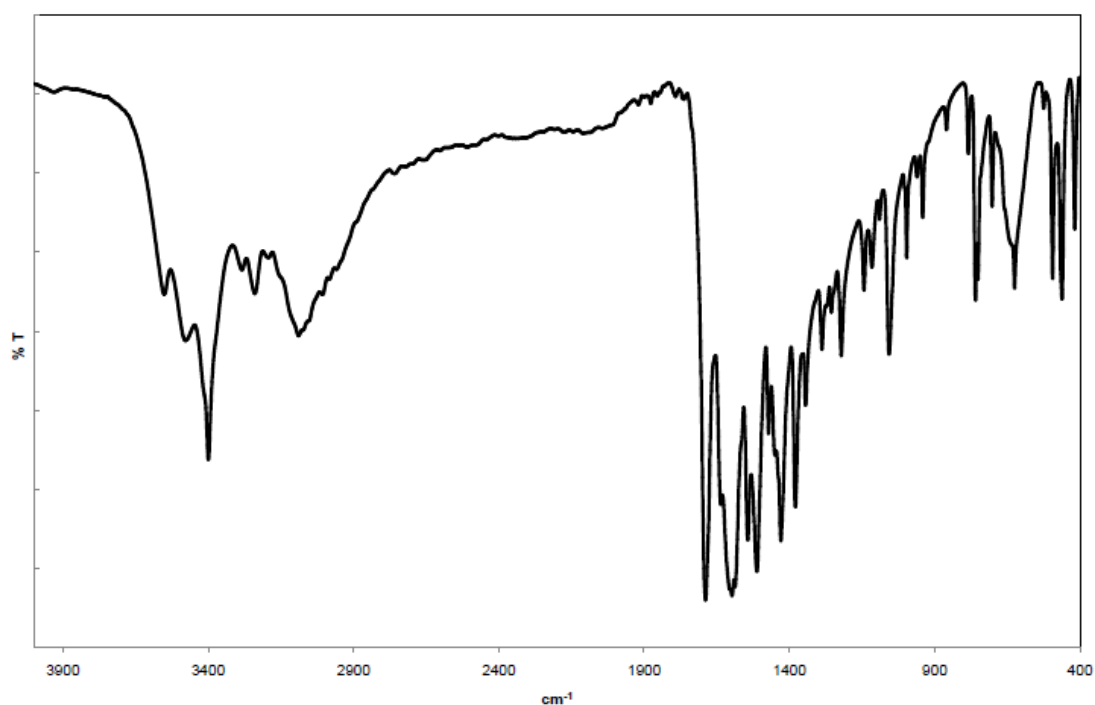


Figura 4.4.- Espectro de infrarrojo del ligando DAAUPic.

Tabla 4.3.- Datos de infrarrojo (cm^{-1}) del DAAUPic.

$\nu(\text{N-H})_{\text{s}}, \nu(\text{N-H})_{\text{as}}$	3399, 3242
$\nu(\text{C-H})$	3089
$\nu(\text{C=O})$	1687, 1635
$\nu(\text{C=N})$	1597
$\nu(\text{C-N})$	1379
$\delta(\text{N-H})$	996
NH_2 wag	784
Vibraciones de anillo de piridina	1056, 760, 494

En la región comprendida entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})_{\text{aromático}}$ y $\nu(\text{C-H})_{\text{alifático}}$. Las bandas debidas a las vibraciones de grupos C-H son débiles y están solapadas con las bandas debidas a las vibraciones de tensión del grupo N-H que son más fuertes. Se encuentran claramente diferenciadas las bandas propias del grupo 6-amino, a 3399 y 3242 cm^{-1} , que deben corresponder a los modos de vibración de tensión simétrica y asimétrica, respectivamente. Por otra parte, la anchura de la banda también indica la presencia de agua.

Entre 1700-1590 cm^{-1} aparecen bandas que se pueden asignar a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo, siendo la primera de ellas asignable a $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1700 cm^{-1}) (banda más aguda) y la segunda a la vibración del grupo carbonilo en posición 4, alrededor de 1635 cm^{-1} [Illán-Cabeza *et al.*, 2008].

La vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ se observa alrededor de 1590 cm^{-1} , aunque en torno a ese rango, también pueden encontrarse absorciones debidas al modo de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\delta(\text{O}-\text{H})$, que pueden aparecer solapadas. En esta región también se manifiestan las vibraciones del anillo de piridina, que aparecen alrededor de 1580 cm^{-1} . La vibración en torno a 1379 cm^{-1} se puede asignar al modo de tensión $\nu(\text{C}-\text{N})$. La banda debida a la flexión N-H fuera del plano aparece alrededor de 990 cm^{-1} . Otras vibraciones del anillo de piridina son las correspondientes a 1056, 760, 494 cm^{-1} .

4.1.4. Estudios de RMN

Por último, para finalizar la caracterización espectroscópica del ligando, se ha realizado el estudio de los correspondientes 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), $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) (figuras 4.6 a 4.10) en $\text{DMSO}-d_6$. Los valores de los desplazamientos químicos se muestran tabulados a la derecha de los respectivos espectros, siguiendo la nomenclatura de los átomos tal y como se muestra en la figura 4.5.

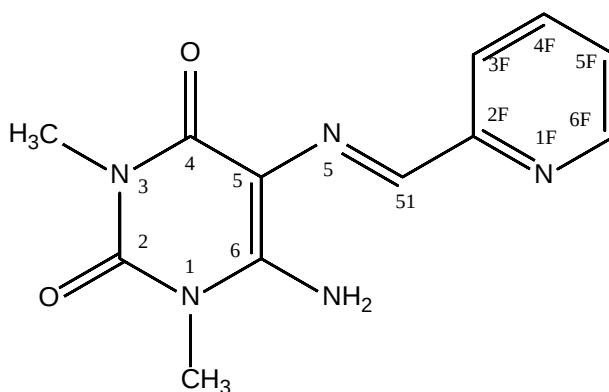


Figura 4.5.- Numeración del ligando DAAUPic.

La asignación de las señales se ha realizado a partir de los datos existentes en bibliografía [El-Sabbagh *et al.*, 2007; Jiménez-Pulido *et al.*, 2016] y teniendo en cuenta la información aportada por los espectros bidimensionales.

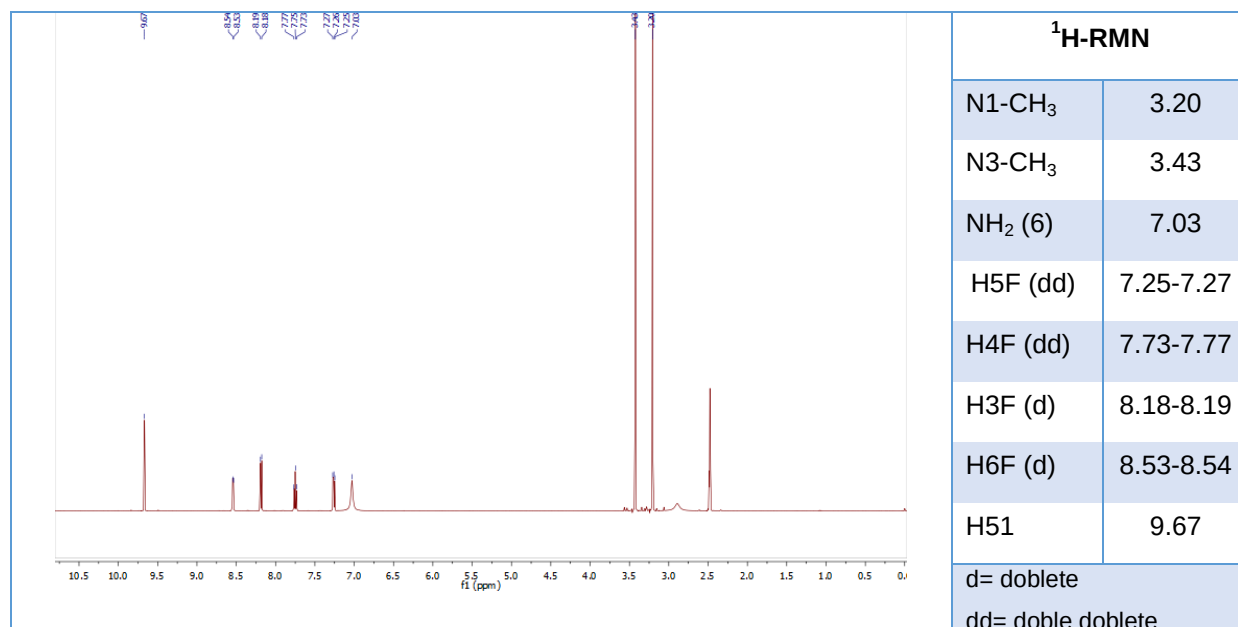


Figura 4.6.- Espectro de ¹H-RMN y asignación de señales del ligando DAAUPic.

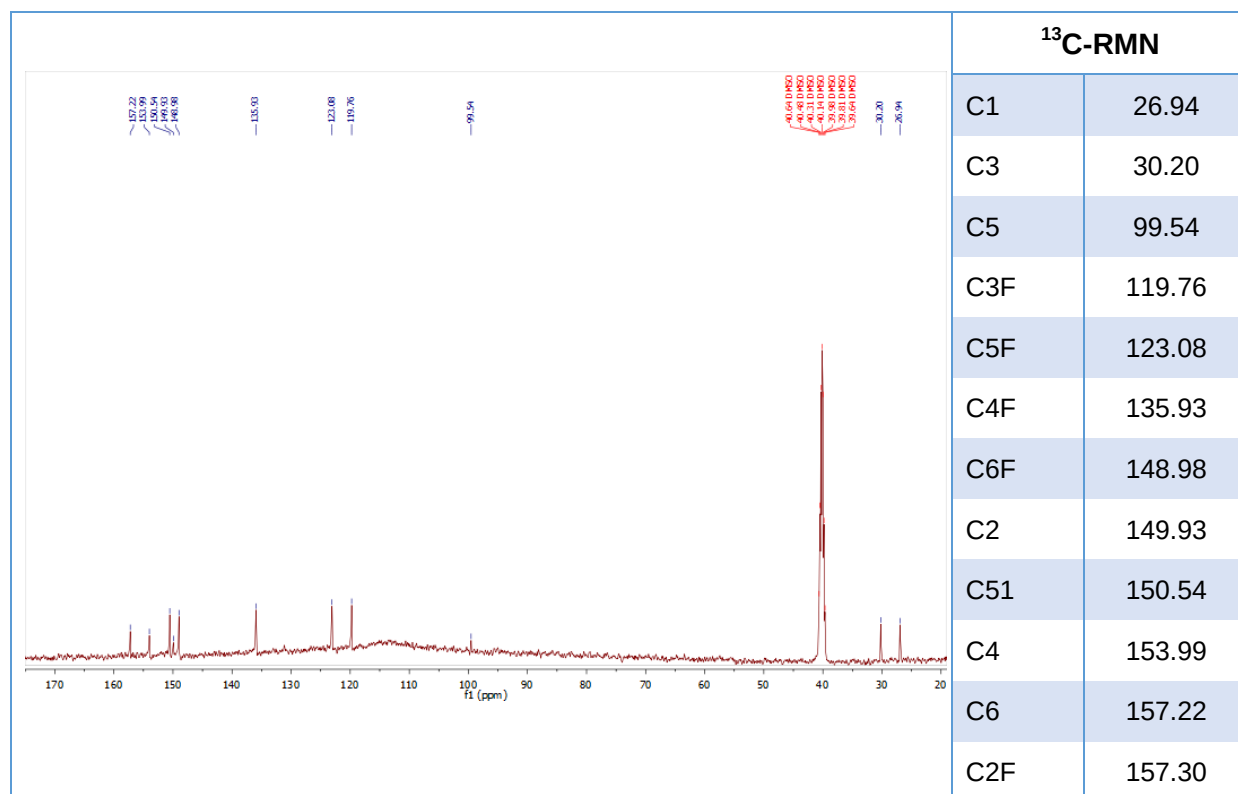


Figura 4.7.- Espectro de ¹³C-RMN y asignación del ligando DAAUPic.

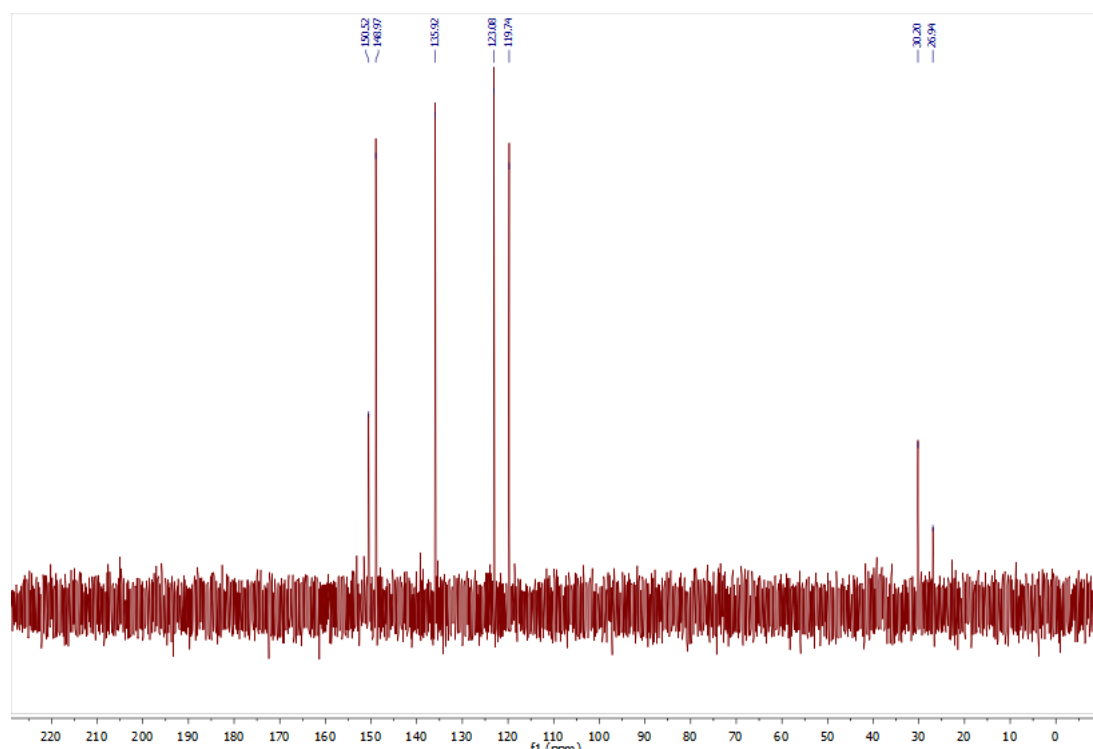


Figura 4.8.- Espectro de DEPT del ligando DAAUPic.

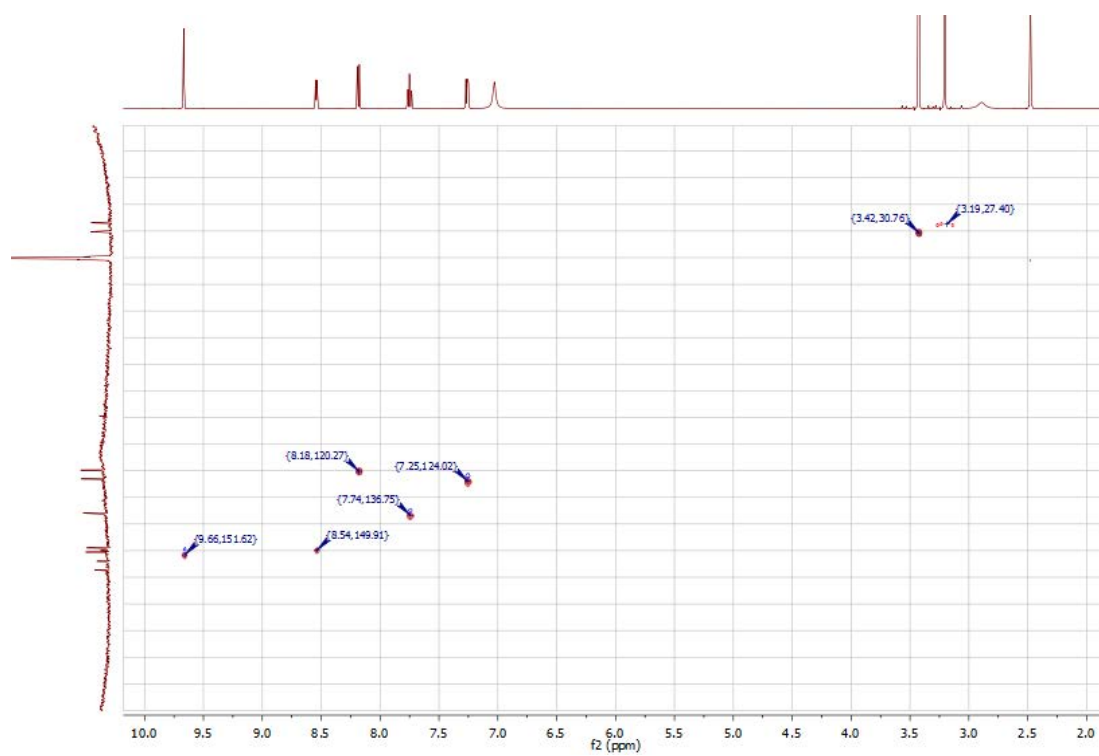


Figura 4.9.- Espectro de HSQC del ligando DAAUPic.



Figura 4.10.- Espectro de HMBC del ligando DAAUPic.

Como se observa, en el espectro de ^1H -RMN, se diferencia con claridad dos tipos de señales, las alifáticas (1-5 ppm) y las aromáticas (6-8 ppm). En el rango alifático, se observa dos señales singlete (integradas por tres) que corresponden a los dos grupos metilos que están unidos a los dos átomos de nitrógeno del heterociclo pirimidínico. El nitrógeno altera la densidad electrónica de los hidrógenos de los metilos provocando que éstos aparezcan a desplazamientos químicos mayores que si se encontrasen sobre un átomo de carbono.

Con respecto a las señales aromáticas se puede decir que la de mayor desplazamiento químico y, que está integrada por uno, se ha asignado a H51. Se observa otra señal que integra por dos hidrógenos en torno a 7 ppm que corresponde a los hidrógenos del grupo amino (también se encuentran desplazados por la influencia de los grupos funcionales que lo rodean). Por último, aparecen cuatro hidrógenos aromáticos correspondientes al anillo de piridina. Dos de ellos desdoblados como dobletes y otros dos como dobles dobletes. La diferenciación entre ellos se llevó a cabo con la ayuda de los espectros bidimensionales.

En el espectro de ^{13}C -RMN se distinguen con facilidad los grupos metilo del resto de carbonos. Gracias al espectro DEPT, también podremos distinguir los grupos CH de los carbonos cuaternarios.

En el espectro HSQC se correlaciona cada señal de carbono con la señal de hidrógeno correspondiente. Por otro lado, la técnica HMBC correlaciona señales de protón con átomos de carbono situados a larga distancia (normalmente, 3 enlaces), resultando muy útil para la asignación de carbonos cuaternarios. Los carbonos carbonílicos C2 y C4 y el carbono C6 se han podido asignar gracias a su correlación con los protones de los grupos N-metilo (C1 y C3) que resuenan a distinta frecuencia. Por otro lado, el hidrógeno H51 se correlaciona con C3F, C5 y C2F. De manera análoga, H6F se correlaciona a larga distancia con C5F, C4F, C2F, mientras que H4F lo hace con C2F y C6F, pudiendo asignar la señal debida al carbono C2F y C6F. El protón H3F se correlaciona con C5F y C51, pudiendo asignarse C5F y, por último H5F, se correlaciona con C3F y C6F.

4.2. Síntesis y caracterización de los complejos metálicos

Los complejos se han obtenido haciendo reaccionar la sal metálica con el ligando orgánico DAAUPic en proporción 1:1, con disolventes tales como etanol y acetonitrilo, en caliente (100-150°C, según el disolvente) y con agitación. Se obtuvieron sólidos que se filtraron y se dejaron secar al aire. Tratando de conseguir la obtención de cristales, se llevó a cabo la reacción mediante síntesis solvotermal a una temperatura de 100°C, en proporción 1:1 y en acetonitrilo. Los datos de reacción se recogen en la tabla 4.4.

Todos los complejos aislados se estudiaron por análisis elemental, obteniéndose fórmulas definidas sólo para los compuestos que se recogen en la tabla 4.5. Asimismo, la caracterización de los mismos se completó mediante medidas de conductividad molar, espectrometría de masas, espectroscopia infrarroja y ^1H -RMN. La obtención de cristales del complejo formado a partir de K_2PdCl_4 y DAAUPic mediante síntesis solvotermal, permitió la utilización difracción de rayos X en monocristal. La fórmula del compuesto, tras análisis elemental, resultó ser $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mientras que el cristal que se utilizó para DRX no contiene moléculas de agua.

Tabla 4.4.- Reacciones realizadas para la obtención de complejos.

Sal metálica	Disolvente	Estequiometría	Tiempo de reacción	Color
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	EtOH	1:1	2 días	Rojo
Pd(PPh₃)₂Cl₂	Acetonitrilo	1:1	4 días	Rojo
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ *	Acetonitrilo	1:1	3 días	Rojo
PdAc₂	EtOH	1:1	2 días	Rojo oscuro
PdAc ₂	Acetonitrilo	1:1	4 días	Rojo oscuro
PdAc ₂ *	Acetonitrilo	1:1	3 días	Rojo oscuro
K ₂ PdCl ₄	EtOH	1:1	2 días	Rojo
K ₂ PdCl ₄	Acetonitrilo	1:1	4 días	Rojo
K₂PdCl₄*	Acetonitrilo	1:1	3 días	Rojo
K ₂ PtCl ₄	EtOH	1:1	3 días	Marrón
K₂PtCl₄	MeOH	1:1	3 días	Marrón
K ₂ PtCl ₄	Acetonitrilo	1:1	3 días	Marrón
K ₂ PtCl ₄ *	Acetonitrilo	1:1	2 días	Marrón
KAuCl₄	EtOH	1:1	3 días	Amarillo
KAuCl ₄	Acetonitrilo	1:1	3 días	Amarillo
KAuCl ₄ *	Acetonitrilo	1:1	2 días	Amarillo

* Mediante síntesis solvothermal.

En negrita, aquellas reacciones de las que se ha obtenido un sólido cuya caracterización por análisis elemental ha dado lugar a una fórmula definida.

El estudio de los valores de conductividad molar no es un método infalible para establecer el carácter de electrolito o no electrolito de un compuesto, debido a los posibles procesos de solvolisis que pueden tener lugar durante la disolución del complejo y a la decreciente movilidad de los iones al aumentar el tamaño [Geary, 1971].

Utilizando disoluciones del orden de 10^{-3} M en DMF, Greenwood indica que el margen de conductividad molar para electrolitos 1:1 debe estar comprendida entre $65\text{-}90\text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, siendo menores para los no electrolitos [Greenwood *et al.*, 1967]. Todos los complejos, excepto el **5**, se comportan como no electrolitos por lo que los contraiones se encuentran coordinados al centro metálico. El compuesto

AuCl₃(DAAUPic)·2H₂O (**5**) muestra un resultado de conductividad molar propio de un electrolito 1:1, lo que sugiere que un ion cloruro se encuentra fuera de la esfera de coordinación.

Tabla 4.5.- Datos analíticos y de conductividad molar (ohm⁻¹·cm²·mol⁻¹) de los complejos estudiados.

Complejo	M(g/mol)	%C	%H	%N	Λ _m
PdCl(DAAUPicH ₁)(PPh ₃)·3/2H ₂ O (1)	689.44	51.7 (52.26)	4.33 (4.39)	11.13 (10.16)	19.4
Pd(CH ₃ COO ⁻)(DAAUPicH ₁) (2)	423.72	39.99 (39.68)	3.9 (3.57)	17.03 (16.53)	1.5
[PdCl(DAAUPicH ₁)]·4H ₂ O (3)	472.19	30.27 (30.52)	2.86 (4.27)	15.11 (14.83)	58.4
PtCl ₂ (DAAUPic)·1/2 MeOH (4)	541.277	28.74 (27.74)	2.37 (2.79)	13.52 (12.94)	9.8
AuCl ₃ (DAAUPic)·2H ₂ O (5)	598.62	23.17 (24.08)	2.31 (2.86)	11.50 (11.7)	92

*Entre paréntesis, valores calculados.

4.2.1. Espectrometría de masas

Los espectros de masas tipo ESI (Electrospray Ionization) se llevaron a cabo para evaluar las especies presentes en disolución (1:1, v/v, acetonitrilo-agua).

En el complejo **1**, se detecta el fragmento [Pd(DAAUPicH₁)(PC₁₈H₁₅)]⁺ a m/z=626. También se observa a m/z=263 el fragmento PC₁₈H₁₅ + H⁺.

Para el complejo Pd(CH₃COO⁻)(DAAUPicH₁) (**2**), se detectan fragmentos que implican la pérdida del grupo acetato y la introducción de otros ligandos como agua o acetonitrilo. Así, a m/z=382 se observa [Pd(DAAUPicH₁)(H₂O)]⁺ y a m/z=405 aparece [Pd(DAAUPicH₁)(CH₃CN)]⁺. En el complejo **3** se observan los mismos fragmentos.

En el complejo PtCl₂(DAAUPic)·1/2MeOH (**4**), se detecta un fragmento a m/z=494 correspondiente a [Pt(DAAUPicH₁)(CH₃CN)]⁺. A m/z=471 aparece la señal del fragmento [Pt(DAAUPicH₁)(H₂O)]⁺. Se detecta una señal a m/z=506.9 de pequeña intensidad correspondiente a [Pt(DAAUPicH₁)Cl(H₂O)]⁺. Por último, se observa otro fragmento a m/z=260, propio del ligando protonado (L + H⁺).

Para el último complejo (5), la espectrometría de masas no facilita ninguna información sobre la estructura del compuesto ya que sólo aparece un fragmento y es el correspondiente al ligando DAAUPic.

4.2.2. Espectroscopia infrarroja

La asignación de bandas más significativas se muestra en la tabla 4.6 y se ha realizado por comparación con el espectro del ligando DAAUPic y teniendo en cuenta datos bibliográficos [Illán-Cabeza *et al.*, 2013; Jiménez-Pulido *et al.*, 2016; Illán-Cabeza *et al.*, 2018]. Los espectros de infrarrojo de estos compuestos se encuentran en el apéndice de la memoria.

Cuando el ligando se coordina en forma neutra no se observan variaciones significativas en la vibración de tensión $\nu(\text{N-H})$. No obstante, en los complejos donde el ligando DAAUPic se encuentra desprotonado, aparece entre 3300 y 3400 cm^{-1} , una banda aguda e intensa debida al grupo 6-amino desprotonado. Tal y como queda recogido en bibliografía para este tipo de compuestos, cuando el grupo 6-amino se desprotona, se produce la coordinación al metal a través del átomo de nitrógeno debido al carácter imino que adquiere [Illán-Cabeza *et al.*, 2008; 2013; 2018].

En la zona sobre 1700-1600 cm^{-1} , se pueden encontrar bandas intensas debidas a la vibración de tensión de los grupos carbonilo aunque en todos los casos, excepto en el complejo de Au(III), no se produce apenas variación, lo que corrobora que cuando el ligando se desprotona en el grupo 6-amino, la coordinación al centro metálico se produce a través de ese átomo y no a través del átomo de oxígeno carbonílico O4. En cuanto a la banda correspondiente a la vibración C=N, se distingue un desplazamiento general hacia un menor número de onda, lo que puede sugerir la coordinación a través de los átomos de nitrógeno N5 y N1F [Jiménez-Pulido *et al.*, 2016]. También se observa alguna variación en las vibraciones asignadas al anillo de piridina que puede ser debido a la coordinación al ion metálico. La señal correspondiente a la vibración C-N tiene un pequeño desplazamiento general hacia una mayor número de onda en comparación con la del ligando.

En el espectro del complejo $\text{Pd}(\text{DAAUPicH}_{-1})(\text{PPh}_3) \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) se pueden apreciar las bandas debidas al grupo fosfina a 1433, 1099, 692 cm^{-1} , siendo todas ellas, de gran intensidad [Lin-Vien *et al.*, 1963; Nakamoto, 2008].

Tabla 4.6.- Datos de infrarrojo correspondientes a los complejos caracterizados.

Compuesto	$\nu(\text{N-H})_{\text{as}}$ $\nu(\text{N-H})_{\text{s}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-N})_{\text{as}}$	Vibraciones de piridina
DAAUPic	3399 3242	1687 1635	1597	1429	995, 703, 422
$\text{PdCl}(\text{LH}_{-1})(\text{PPh}_3) \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ (1)	3476 3414	1682 1635	1555	1498	1150, 752, 509
$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{LH}_{-1})$ (2)	3475 3414	1683 1637	1571	1432	1154, 747, 494
$[\text{PdCl}(\text{LH}_{-1})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)	3414 3347	1683 1636	1556	1428	1076, 752, 492
$\text{PtCl}_2(\text{L}) \cdot 1/2 \text{MeOH}$ (4)	3477 3413	1685 1638	1553	1430	1151, 751, 495
$\text{AuCl}_3(\text{L}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	3473 3414	1706 1679	1573	1423	999, 749, 465

L=DAAUPic.

En el caso del complejo $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{DAAUPicH}_{-1})$ (**2**) aparecen dos bandas que se pueden asignar a las vibraciones de tensión $\nu_{\text{a}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ del grupo acetato, que aparecen a 1502 y 1329 cm^{-1} , respectivamente. Deacon y Phillips estudiaron detenidamente espectros de IR de muchos compuestos acetato y llegaron a la conclusión de que la coordinación al metal era unidentada si la diferencia entre el valor de la vibración antisimétrica y simétrica era mayor al que presentaban en los compuestos iónicos (164 cm^{-1}) o bidentado si era significativamente menor que éstos [Nakamoto, 2008]. En este caso, la diferencia es de 173 cm^{-1} , lo que sugiere que en este caso el grupo acetato se comporta de manera monodentada.

4.2.3. ^1H -RMN

En la tabla 4.7 se recoge los desplazamientos químicos medidos y las correspondientes asignaciones de los espectros de ^1H -RMN de los complejos presentados en este trabajo. Los correspondientes espectros se encuentran recogidos en el apéndice.

Tabla 4.7.- Desplazamientos químicos (ppm) de ^1H -RMN de los complejos.

Compuesto	N1-CH ₃	N3-CH ₃	NH ₂	H5F	H4F	H3F	H6F	H51
DAAUPic	3.20	3.43	7.03	7.25- 7.27	7.73- 7.77	8.18- 8.19	8.53- 8.54	9.67
PdCl(LH ₁)(PPh ₃)·3/2 H ₂ O (1)	3.18	3.42	6.61*	7.24- 7.25	7.60- 7.62	8.32- 8.30	8.72- 8.74	9.71
Pd(CH ₃ COO ⁻)(LH ₁) (2)	3.09	3.22	6.68*	7.38- 7.41	8.00	7.70- 7.72	7.80	8.41
[PdCl(LH ₁)]·4H ₂ O (3)	3.22	3.51	6.61*	7.38- 7.42	7.96- 8.01	8.14- 8.16	8.22- 8.23	8.48
PtCl ₂ (L)·1/2MeOH (4)	3.18	3.41	7.25	7.42- 7.45	7.92- 7.96	7.58- 7.60	8.33- 8.35	8.72
AuCl ₃ (L)·2H ₂ O (5)	3.16	3.42	**	7.40- 7.42	7.87- 7.90	8.05- 8.06	8.60	9.62

L= DAAUPic.

* El grupo 6-amino está desprotonado. ** No se observa.

En los tres primeros complejos aparece una señal a un desplazamiento químico menor al correspondiente al grupo 6-amino del ligando, que corresponde a la desprotonación de este grupo. Tal y como ya se ha comentado anteriormente, cuando este grupo se desprotona, se produce la coordinación a través de ese átomo de nitrógeno.

La señal correspondiente al hidrógeno H51 se apantalla debido a los cambios de densidad electrónica que se producen en el DAAUPic tras la coordinación al centro metálico. Por último, también se observan ligeras diferencias en los desplazamientos químicos de los hidrógenos piridínicos. Estos comportamientos podría indicar la coordinación a través de los átomos N5 y N1F al metal.

En el espectro del complejo Pd(CH₃COO⁻)(DAAUPicH₁) (2) aparece una señal a 1.91 ppm que corresponde al grupo metilo del acetato.

4.2.4. Estructura cristalina del compuesto [PdCl(DAAUPicH₁)]

Se ha determinado por difracción de rayos X la estructura del compuesto [PdCl(DAAUPicH₁)] (**3**). En el apéndice se muestran los datos cristalográficos y de refinamiento de este compuesto mientras que en la tabla 4.8 se indica los datos de distancias y ángulos de enlace más significativos de este complejo.

Tabla 4.8.- Distancias [Å] y ángulos [°] de enlace de la esfera de coordinación en el compuesto [PdCl(DAAUPicH₁)].

Pd-N(5)	1.933(4)
Pd-N(6)	2.025(4)
Pd-N(1F)	2.038(4)
Pd-Cl	2.272(1)
O(2)-C(2)	1.219(6)
C(51)-N(5)	1.293(6)
O(4)-C(4)	1.223(6)
N(1F)-C(6F)	1.325(6)
N(1F)-C(2F)	1.362(6)
N(6)-C(6)	1.313(6)
C(5)-N(5)	1.379(5)
N(5)-Pd-N(6)	82.9(2)
N(5)-Pd-N(1F)	82.8(2)
N(6)-Pd-N(1F)	165.6(2)
N(5)-Pd-Cl	177.7(1)
N(6)-Pd-Cl	98.2(1)
N(1F)-Pd-Cl	96.1(1)

Como se puede observar en la figura 4.11, la geometría en torno a cada ion Pd(II) es plano cuadrada actuando el ligando tridentadamente a través del átomo de nitrógeno azometínico N5, el átomo de nitrógeno piridínico N1F y el átomo de nitrógeno del grupo 6-amino desprotonado. La coordinación se completa con un átomo de cloro. Los dos anillos quelato formado son coplanares (0.1 (2)°). El ángulo *bite* formado por los átomos N5-Pd-N6 y N5-Pd-N1F se ven reducidos a aproximadamente 83°.

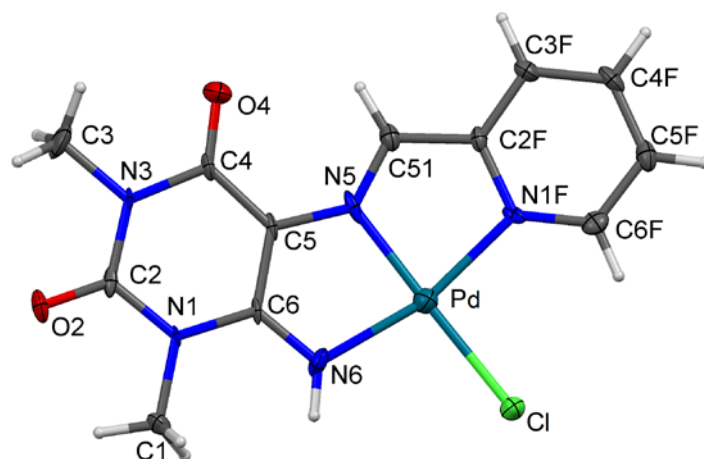


Figura 4.11.- Estructura molecular de $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})]$.

Tras la coordinación al Pd(II) se producen cambios en las distancias de enlace de aquellos grupos implicados en la coordinación. En concreto, distancias como C5-N5 y C6-N6, que en el compuesto DAAUPic son 1.383(3) y 1.330(3) Å, disminuyen a 1.379(5) y 1.313(6) Å. El acortamiento del enlace C6-N6 se debe a la desprotonación del grupo 6-amino que hace que aumente su carácter imino. Por otro lado, también se producen cambios en aquellas distancias que implican al átomo N1F.

La estructura cristalina de este compuesto muestra que entre cada dos unidades moleculares se establecen dos enlaces de hidrógeno entre el grupo 6-amino desprotonado y un ion cloruro de una unidad vecina (1-x,1-y,1-z) ($\text{D}\cdots\text{A}$, 3.405(4) Å, $\angle\text{D-H}\cdots\text{A}$, 143°) (figura 4.12).

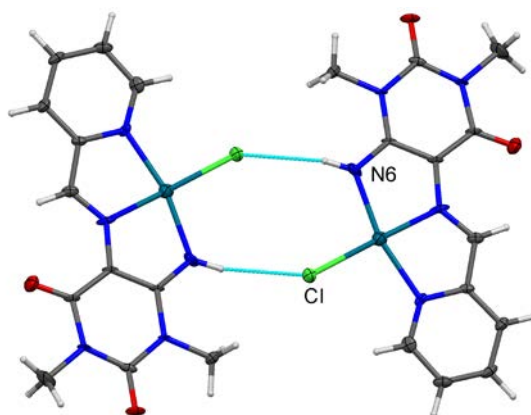


Figura 4.12.- Esquema de enlaces de hidrógeno entre unidades $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})]$ vecinas.

La existencia de interacciones π - π entre los anillos quelato y los anillos de pirimidina o piridina de unidades vecinas da lugar a una estructura tridimensional (figura 4.13). La presencia de este tipo de interacciones con anillos quelatos sugiere una gran deslocalización electrónica que puede alcanzar un cierto grado de “metaloaromaticidad” [Castiñeiras *et al.*, 2002; Masui, 2001]. La metaloaromaticidad es la manifestación de propiedades aromáticas en un metalociclo quelato y fue descrito por primera vez por Calvin y Wilson en 1945 [Calvin *et al.*, 1945]. El análisis de las interacciones de anillo presentes se recoge en la tabla 4.9.

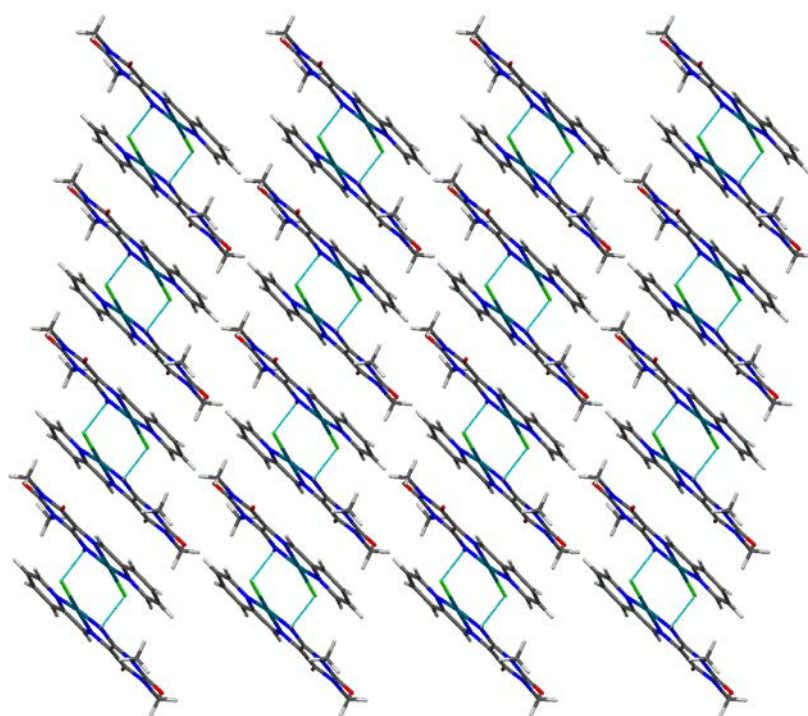


Figura 4.13.- Empaquetamiento cristalino según el eje *b*, originado por la presencia de interacciones de tipo π - π en el compuesto [PdCl(DAAUPicH₁)].

Tabla 4.9.- Interacciones π - π en el complejo [PdCl(DAAUPicH₁)].

Centroides	$d(c_1-c_2)$ (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Slippage
Cg(1)-Cg(1)^b	3.494 (3)	0.0 (2)	17.8	17.8	1.066
Cg(1)-Cg(3)^a	3.515 (3)	3.2 (2)	17.4	18.5	
Cg(2)-Cg(2)^a	3.509 (3)	0.0 (2)	20.5	20.5	1.229
Cg(2)-Cg(4)^b	3.377 (3)	0.7 (2)	8.0	8.3	
Cg(3)-Cg(2)^a	3.615 (2)	3.2 (2)	23.7	22.0	
Cg(4)-Cg(2)^b	3.377 (3)	0.7 (2)	8.3	8.0	

Términos: Cg(1), Centroide del anillo quelato (Pd-N1F-N5-N2F-C51); Cg(2), Centroide del anillo quelato (Pd-N6-N5-C5-C6); Cg(3), Centroide del anillo de uracilo; Cg(4), Centroide del anillo de piridina; $d(c_1-c_2)$, distancia entre los centroides de los anillos involucrados en las interacciones de tipo π - π ; α , ángulo entre los planos de ambos centroides; β y γ , ángulos entre el centroide o el vector centroide y la normal a cada plano de anillo apilado; Slippage: Distancia entre el centroide de un anillo y la proyección perpendicular de otro centroide a dicho anillo. Transformaciones de simetría: ^a -x, -y, 1-z; ^b 1-x, -y, 1-z.

5. CONCLUSIONES

A la vista de los datos expuestos y discutidos en la presente memoria y de los recogidos en bibliografía para compuestos sintetizados con el ligando DAAUPic se puede concluir que todos los complejos presentan una geometría plano-cuadrada, coordinándose el ligando de manera bidentada o tridentada, según el caso.

Si el ligando se une al centro metálico de manera tridentada y se encuentra en su forma neutra, la coordinación podría tener lugar a través del átomo de oxígeno carbonílico O4, el átomo de nitrógeno azometínico N5 y el átomo de nitrógeno piridínico N1F, mientras que si se encuentra desprotonado en el grupo 6-amino, se podría coordinar a través de tres átomos de nitrógeno: N6 (grupo amino desprotonado), N5 (azometínico) y N1F (átomo de nitrógeno piridínico). Sin embargo, tal y como se recoge en la introducción de la memoria, también puede presentar un comportamiento bidentado a través de los átomos N5 y N1F. Las restantes posiciones de la esfera de coordinación se completarían con iones cloruro, grupos trifenilfosfina o moléculas de disolvente.

Así, en el complejo PdCl(DAAUPicH₁)(PPh₃)·3/2 H₂O (**1**) el ligando actuaría de forma bidentada a través de los átomos N6 y N5 y la esfera de coordinación se

completaría con el átomo de fósforo de una molécula de trifenilfosfina y un átomo de cloro (Figura 5.1).

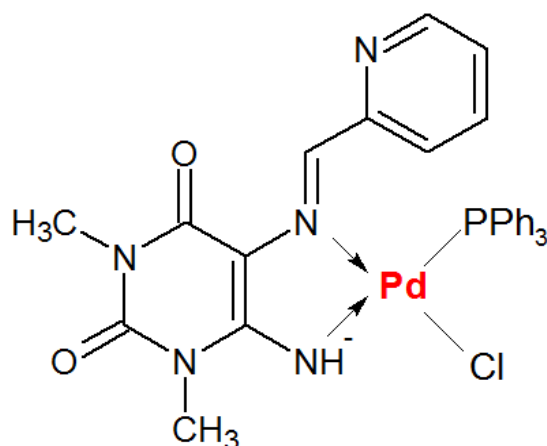


Figura 5.1. Posible coordinación del ligando DAAUPic al centro metálico en el compuesto $\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})(\text{PPh}_3) \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Para el complejo $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAAUPicH}_{-1})$ (**2**) se podría sugerir una entorno similar al observado en el compuesto $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})]$ (**3**) aunque con un grupo acetato coordinado monodentadamente. En ambos complejos, el ligando actúa de forma tridentada a través de N6, N5 y H1F.

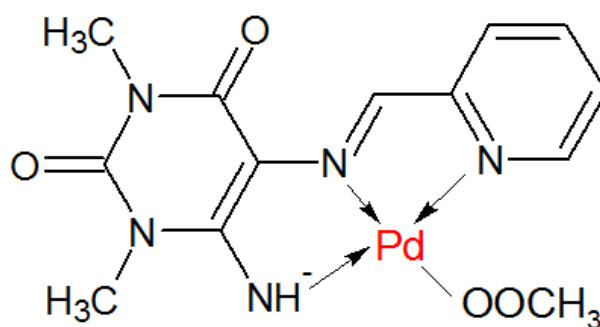


Figura 5.2. Estructura propuesta para el complejo $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{DAAUPicH}_{-1})$ (**2**).

Para los dos últimos complejos, $\text{PtCl}_2(\text{DAAUPic}) \cdot 1/2\text{MeOH}$ (**4**) y $\text{AuCl}_3(\text{DAAUPic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5**), el ligando está en forma neutra y se coordinaría de manera bidentada a través de los átomos N5 y N1F. La esfera de coordinación se completaría con dos iones cloruro.

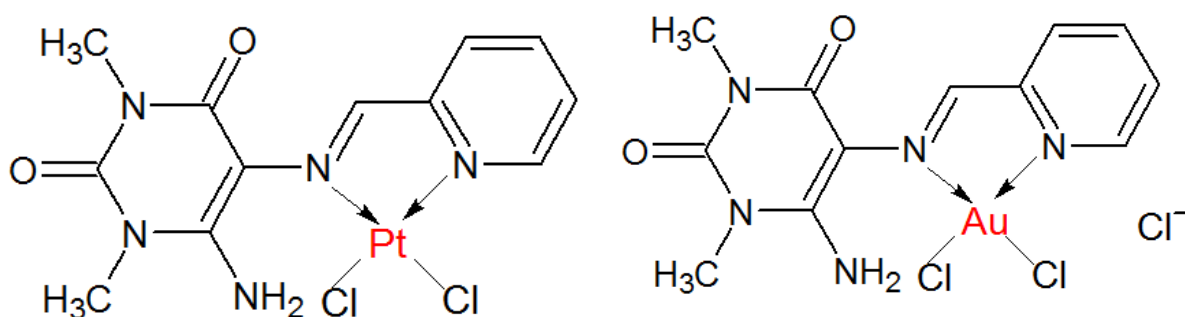


Figura 5.3.- Coordinación propuesta en los compuestos $\text{PtCl}_2(\text{DAAUPic}) \cdot 1/2\text{MeOH}$ (4) y $\text{AuCl}_3(\text{DAAUPic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5).

6. BIBLIOGRAFÍA

Booyesen, I., Hlela, T., Ismail, M., Gerber, T., Hosten, E., & Betz, R. (2011). (*E*)-6-Amino-1,3-dimethyl-5-[(pyridin-2-ylmethylidene)amino]pyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 67(9), o2289-o2289. <https://doi.org/10.1107/S1600536811031618>.

Calvin, M., Wilson, K.W (1945). Stability of Chelate Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 67(11), 2003-2007. <https://doi.org/10.1021/ja01227a043>.

Castiñeiras, A., Sicilia-Zafra, A.G., González-Pérez, J.M., Choquesillo-Lazarte, D., Niclós-Gutiérrez, J. (2002). Intramolecular "aryl-metal chelate ring" π, π -interactions as structural evidence for metalloaromaticity in (aromatic α, α' -diimine)-copper(II) chelates: Molecular and crystal structure of aqua(1,10-phenanthroline)(2-benzylmalonato)copper(II)three-hydrate. *Inorganic Chemistry*, 41(26), 6956-6958. <https://doi.org/10.1021/ic026004h>.

Dandash, F., Léger, D. Y., Fidanzi-Dugas, C., Nasri, S., Brégier, F., Granet, R., Liagre, B. (2017). In vitro anticancer activity of new gold(III) porphyrin complexes in colon cancer cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 177, 27-38. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.08.024>.

El-Sabbagh, O. I., El-Sadek, M. E., El-Kalyoubi, S., & Ismail, I. (2007). Synthesis, DNA binding and antiviral activity of new uracil, xanthine, and pteridine derivatives. *Archiv Der Pharmazie*, 340(1), 26-31. <https://doi.org/10.1002/ardp.200600149>.

Florea, A.M., & Büsselberg, D. (2011). Cisplatin as an Anti-Tumor Drug: Cellular Mechanisms of Activity, Drug Resistance and Induced Side Effects. *Cancers*, 3(4), 1351-1371. <https://doi.org/10.3390/cancers3011351>.

Geary, W. J. (1971). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 7(1), 81-122. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80009-0](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0).

Greenwood, B. N. N., Straughan, B. P., Wilson, A. E., Greenwood, N. N., Straughan, B. P., Wilson, A. E., Chudzynska, H. (1967). *Inorg. Phys.*, 7-10.

Höhmnn, S., Erxleben, A., Wienkötter, T., & Lippert, B. (1996). Ternary complex of cisplatin with glycine and 1-methyluracil: *cis*-[(NH₃)₂Pt(glyH-N)(1-MeU-N₃)]ClO₄·H₂O. *Inorganica Chimica Acta*, 247(1), 79-83. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04944-4](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04944-4).

Holland, L., Shen, W. Z., Micklitz, W., & Lippert, B. (2007). Tetrakis- and tris(1-methyluracil) complexes of Pt(II): Formation and properties of a carbon-bonded nucleobase species as well as of heteronuclear derivatives. *Inorganic Chemistry*, 46(26), 11356-11365. <https://doi.org/10.1021/ic701768a>.

Hopp, M., Erxleben, A., Rombeck, I., & Lippert, B. (1996). The Uracil C(5) Position as a Metal Binding Site: Solution and X-ray Crystal Structure Studies of Pt(II) and Hg(II) Compounds. *Inorg. Chem.*, 35(5), 397-403. <https://doi.org/10.1021/ic950842c>.

Hueso-Ureña, F., Illán-Cabeza, N.A., Moreno-Carretero, M. N., Peñas-Chamorro, A. L., Faure, R. (2000). Ni(II) and Cu(II) complexes with the dianionic N , N , O-tridentate Schiff base 6-amino-5-formyl-1,3,-dimethyluracil-benzoylhydrazone. Crystal structure of the monodimensionally hydrogen-bonded aqua-(6-amino-1,3-dimethyl-uracilato-benzoylhydrazone(2-)-N⁶,N⁵¹,O⁵²]-copper(II)hydrate, *Polyhedron*, 19, 689-693.

Illán-Cabeza, N. A., García-García, A. R., Martínez-Martos, J. M., Ramírez-Expósito, M. J., & Moreno-Carretero, M. N. (2013). Antiproliferative effects of palladium(ii) complexes of 5-nitrosopyrimidines and interactions with the proteolytic regulatory enzymes of the renin-angiotensin system in tumoral brain cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 126, 118-127. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.06.005>.

Illán-Cabeza, N. A., Hueso-Ureña, F., Moreno-Carretero, M. N., Martínez-Martos, J. M., & Ramírez-Expósito, M. J. (2008). Synthesis, characterization and

antiproliferative activity of metal complexes with the Schiff base derived from the condensation 1:2 of 2,6-diformyl-4-methylphenol and 5,6-diamino-1,3-dimethyluracil. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102(4), 647-655. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.10.008>.

Illán-Cabeza, N. A., Jiménez-Pulido, S. B., Hueso-Ureña, F., Ramírez-Expósito, M. J., Martínez-Martos, J. M., & Moreno-Carretero, M. N. (2018). Effects on estrogen-dependent and triple negative breast cancer cells growth of Ni(II), Zn(II) and Cd(II) complexes with the Schiff base derived from through the renin-angiotensin system (RAS)-regulating aminopeptidases. *Journal of Inorganic Biochemistry* 185, 52-62. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.04.022>.

Jain, K. S., Chitre, T. S., Miniyar, P. B., Kathiravan, M. K., Bendre, V. S., Veer, V. S., Shishoo, C. J. (2006). Biological and Medicinal significance of pyrimidines. *Current Science*, 90(6).

Jiménez-Pulido, S. B., Illán-Cabeza, N. A., Hueso-Ureña, F., Maldonado, C. R., Sánchez-Sánchez, P., Fernández-Liencres, M. P., Moreno-Carretero, M. N. (2016). A combined experimental and DFT investigation on the structure and CO-releasing properties of mono and binuclear fac-Re^I(CO)₃ complexes with 5-pyridin-2-ylmethylene-amino uracils. *Dalton Trans.*, 45(38), 15142-15154. <https://doi.org/10.1039/C6DT02208A>.

Jung, Y., Lippard, S.J., (2007). Direct Cellular Responses to Platinum-Induced DNA Damage. *American chemical Society*, 107(5), 1387-1407. <https://doi.org/10.1021/cr068207j>.

Kelland, L.I., (2007). The resurgence of platinum-based cancer chemotherapy. *Nature Reviews Cancer* 7, 573-584. <https://doi.org/10.1038/nrc2167>.

Masui, H. (2001). Metalloaromaticity. *Coordination Chemistry Reviews*, 219–221, 957–992. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00389-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00389-7).

Mizutani, M., Miwa, S., Fukushima, N., & Funahashi, Y. (2002). Syntheses and structures of tetrakis(1-methyluracilato)palladium complexes capturing alkali metal ions . A new type of metallo-podand. *Inorganica Chimica Acta*, 339, 0-7.

Nakamoto, K. (2008). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic*

Chemistry. <https://doi.org/10.1002/9780470405888>.

Pałasz, A., & Ciez, D. (2015). In search of uracil derivatives as bioactive agents. Uracils and fused uracils: Synthesis, biological activity and applications. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 97(1), 582-611. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.10.008>.

Pantelić, N., Zmejkovski, B. B., Kolundžija, B., Crnogorac, M. Đ., Vujić, J. M., Dojčinović, B., Kaluđerović, G. N. (2017). In vitro antitumor activity, metal uptake and reactivity with ascorbic acid and BSA of some gold(III) complexes with N,N'-ethylenediamine bidentate ester ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 172, 55-66. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.04.001>.

Pavic, A., Glišić, B., Vojnovic, S., Waržajtis, B., Savić, N. D., Antić, M., Djuran, M. I. (2017). Mononuclear gold(III) complexes with phenanthroline ligands as efficient inhibitors of angiogenesis: A comparative study with auranofin and sunitinib. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 174, 156-168. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.06.009>.

Potgieter, K., Mayer, P., Gerber, T., Yumata, N., Hosten, E., Booysen, I., Van Brecht, B. (2013). Rhenium(I) tricarbonyl complexes with multidentate nitrogen-donor derivatives. *Polyhedron*, 49(1), 67-73. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.08.078>.

Renn, O., Lippert, B., & Mutikainen, I. (1994). Simultaneous binding of soft and hard metals to a pyrimidine nucleobase: trans-K₂[Pt₂(1-MeU)₂].6H₂O, an anionic Pt-1-methyluracil (1-MeU) complex arranged in circles. *Inorganica Chimica Acta*, 218 (1-2), 117-120. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(93\)03794-B](https://doi.org/10.1016/0020-1693(93)03794-B).

Sánchez, J. R., Colacio Rodríguez, E., López González, J., Salas Peregrín, J.M., Oliver, M.J., Quirós, M., Beauchamp, A. L. (1990). Thermal Behavior and Crystal Structure of Dichloro[6-amino-1,3-dimethyl-5-(2-chlorophenylazo)uracilato]gold(III). *Inorganica Chimica Acta*, 171, 151-156.

Schoellhorn, H., Thewalt, U., & Lippert, B. (1989). Metal-stabilized rare tautomers of nucleobases. 2. 2-Oxo-4-hydroxo form of uracil: crystal structures and solution behavior of two platinum(II) complexes containing iminol tautomers of 1-methyluracil. *Journal of the American Chemical Society*, 111(18), 7213-7221. <https://doi.org/10.1021/ja00200a048>.

Sutton, B.M., McGusty, E., Walz, D.T., Dimartino, M.J., (1972). Oral Gold. Antiarthritic Properties of Alkylphosphinegold Coordination Complexes. *Journal of*

Medicinal Chemistry, 15 (11), 1095-1098. <https://doi.org/10.1021/jm00281a001>.

7. APÉNDICE

En el presente apéndice se recogen los espectros de IR, ^1H -RMN y MS obtenidos en el estudio experimental de los complejos que componen la presente Memoria. También se mostrará una tabla de datos cristalográficos del complejo $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})]$. El esquema del mismo es el siguiente:

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

Figura A.1.- Espectro IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de $\text{Pd}(\text{DAAUPicH}_{-1})(\text{PPh}_3) \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura A.2.- Espectro IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{DAAUPicH}_{-1})$.

Figura A.3.- Espectro IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura A.4.- Espectro IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de $\text{PtCl}_2(\text{DAAUPic}) \cdot 1/2\text{MeOH}$.

Figura A.5.- Espectro IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de $\text{AuCl}_3(\text{DAAUPic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

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

Figura B.1.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Pd}(\text{DAAUPicH}_{-1})(\text{PPh}_3) \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura B.2.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{DAAUPicH}_{-1})$.

Figura B.3.- Espectro ^1H -RMN de $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura B.4.- Espectro ^1H -RMN de $\text{PtCl}_2(\text{DAAUPic}) \cdot 1/2\text{MeOH}$.

Figura B.5.- Espectro ^1H -RMN de $\text{AuCl}_3(\text{DAAUPic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura C.- Espectros de MS.

Figura C.1.- Espectro de MS de $\text{Pd}(\text{DAAUPicH}_{-1})(\text{PPh}_3) \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$.

Figura C.2.- Espectro de MS de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{DAAUPicH}_{-1})$.

Figura C.3.- Espectro de MS de $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Figura C.4.- Espectro de MS de $\text{PtCl}_2(\text{DAAUPic}) \cdot 1/2\text{MeOH}$.

Figura C.5.- Espectro de MS de $\text{AuCl}_3(\text{DAAUPic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 1.- Datos cristalográficos y de refinamiento del complejo $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})]$.

Tabla 2.- Distancias y ángulos de enlace del compuesto $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})]$.

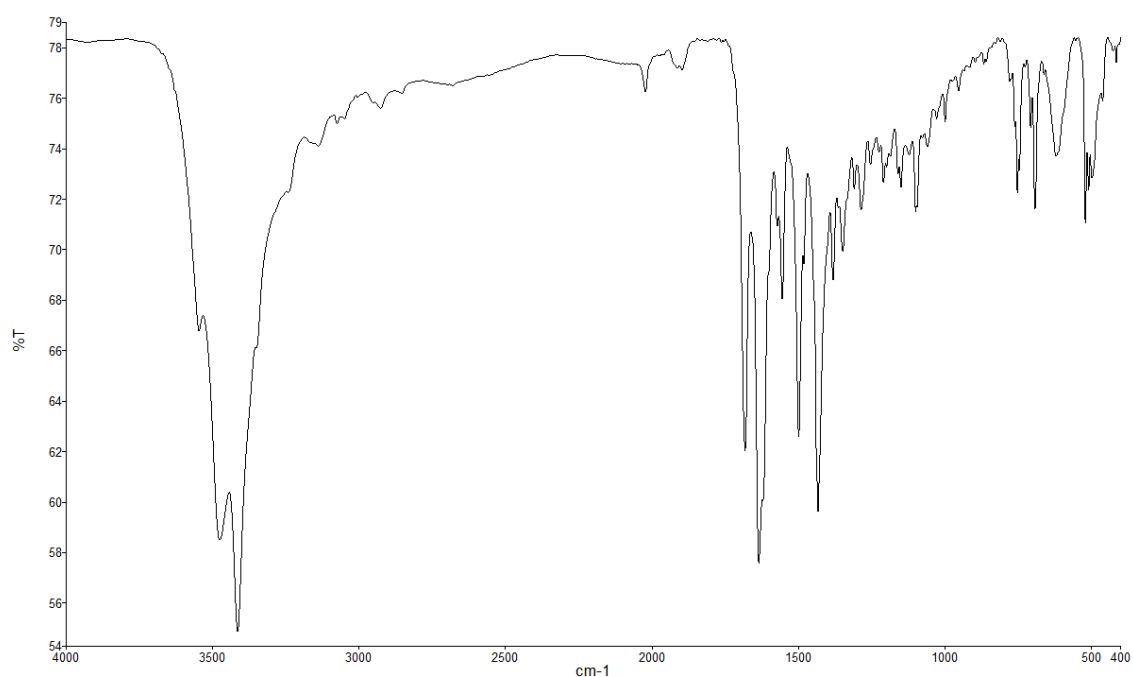


Figura A.1.- Espectro IR (4000-400 cm⁻¹) de Pd(DAAUPicH₋₁)(PPh₃)·3/2H₂O.

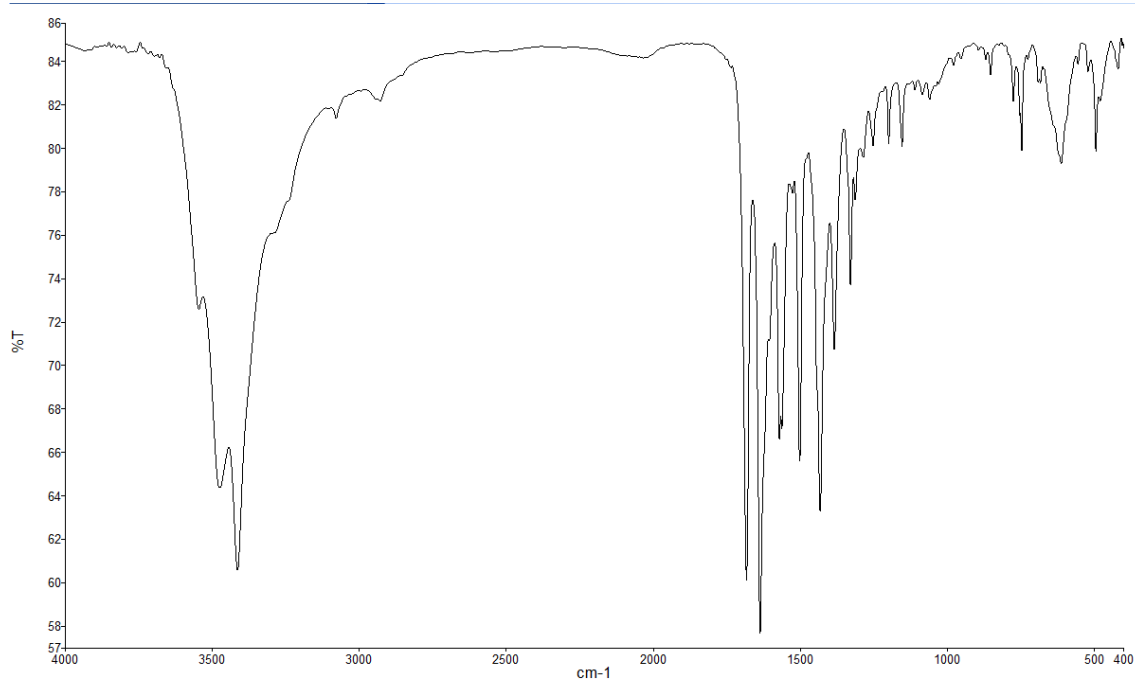


Figura A.2.- Espectro IR (4000-400 cm⁻¹) de Pd(CH₃COO⁻)(DAAUPicH₋₁).

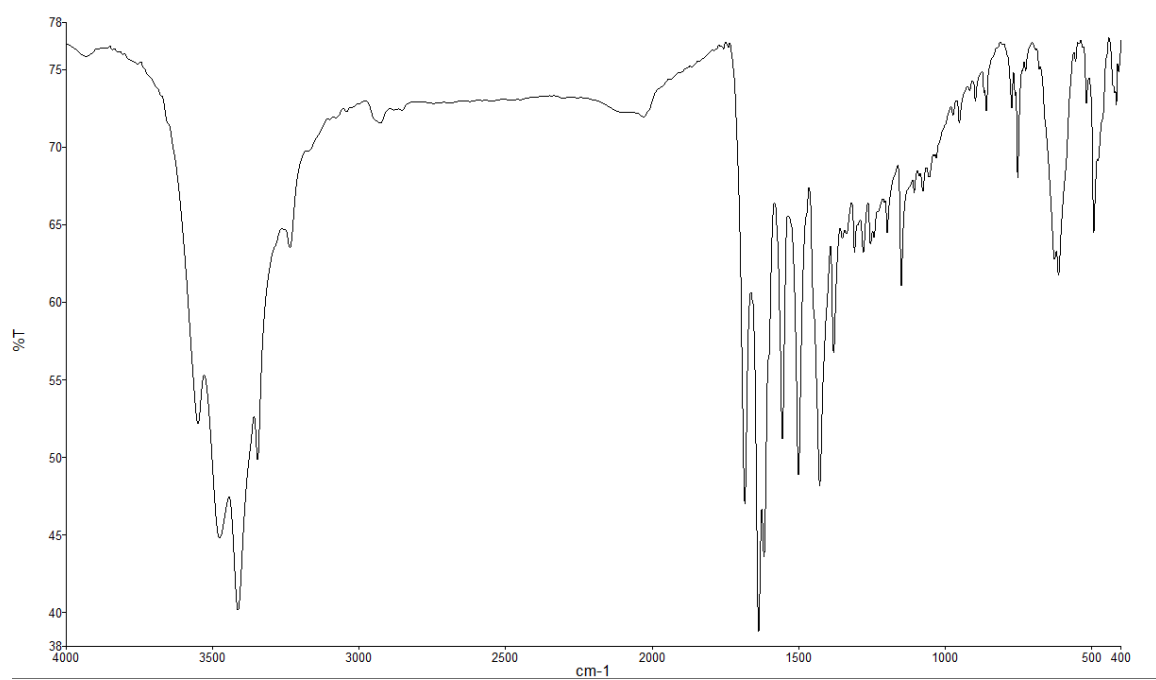


Figura A.3.- Espectro IR (4000-400 cm⁻¹) de [PdCl(DAAUPicH₁)]·4H₂O.

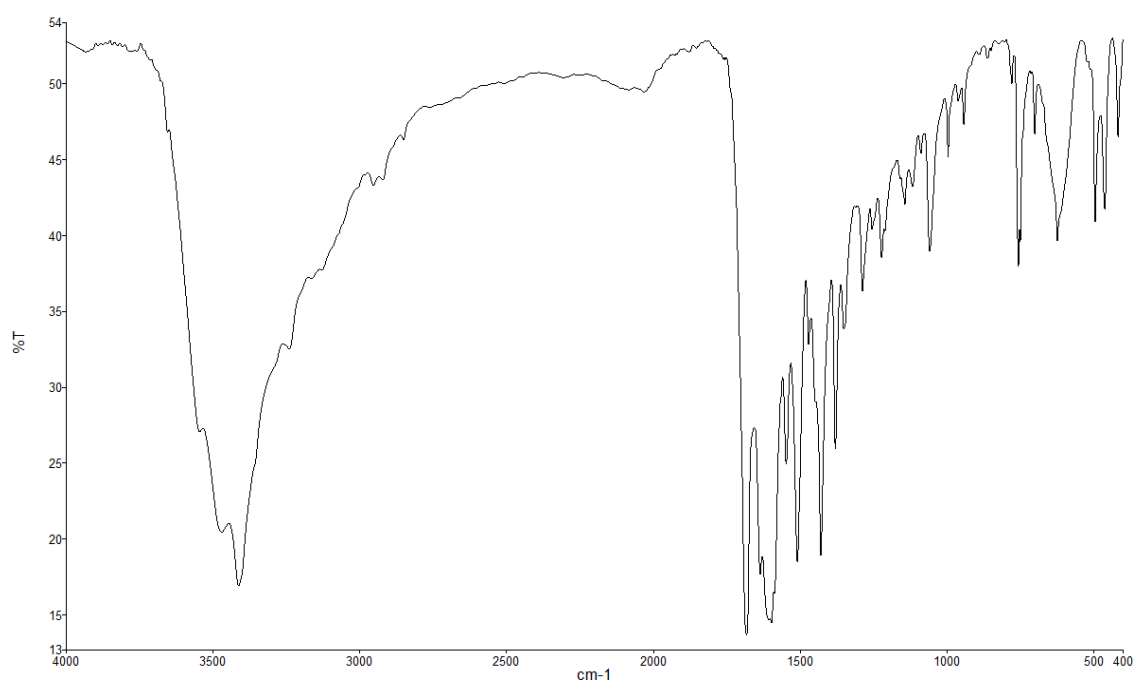


Figura A.4.- Espectro IR (4000-400 cm⁻¹) de PtCl₂(DAAUPic)·1/2MeOH.

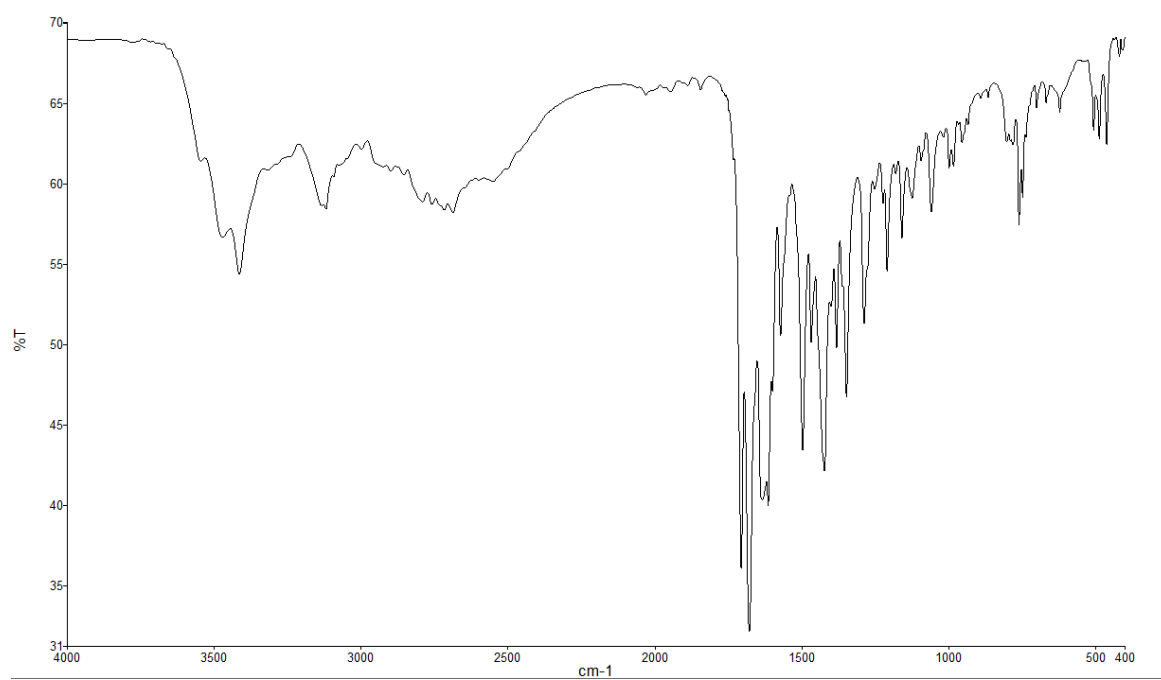


Figura A.5.- Espectro IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) de $\text{AuCl}_3(\text{DAAUPic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

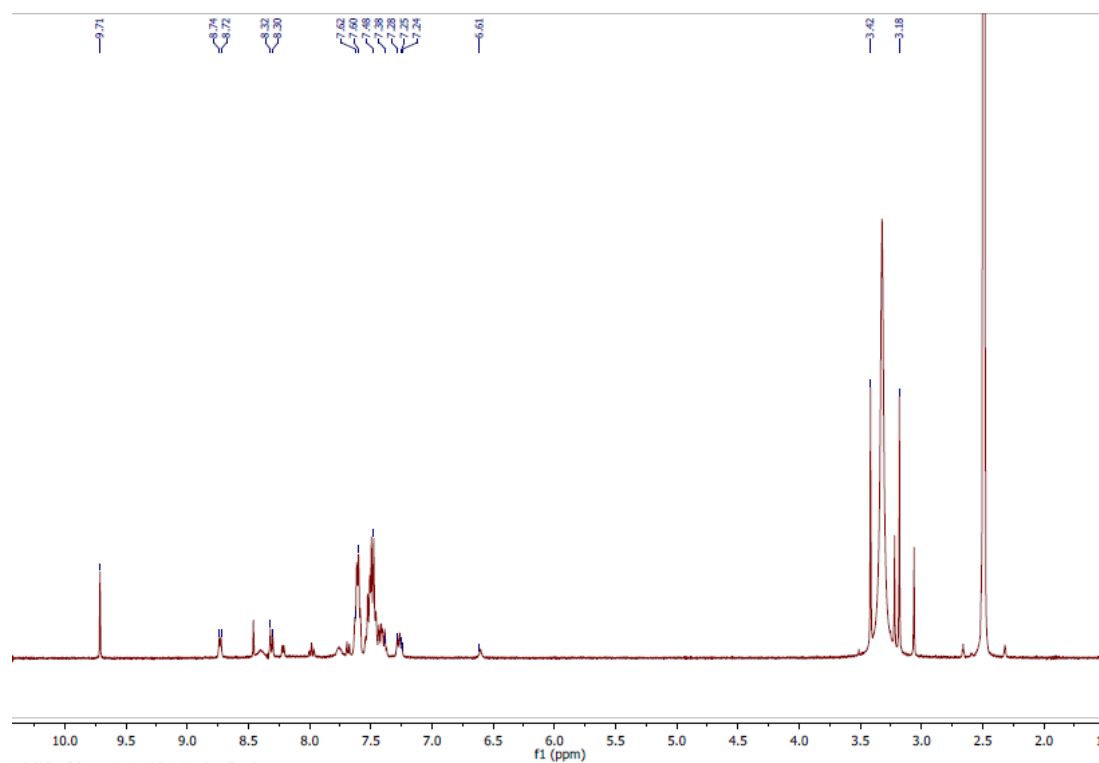


Figura B.1.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Pd}(\text{DAAUPicH}_{-1})(\text{PPh}_3) \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$.

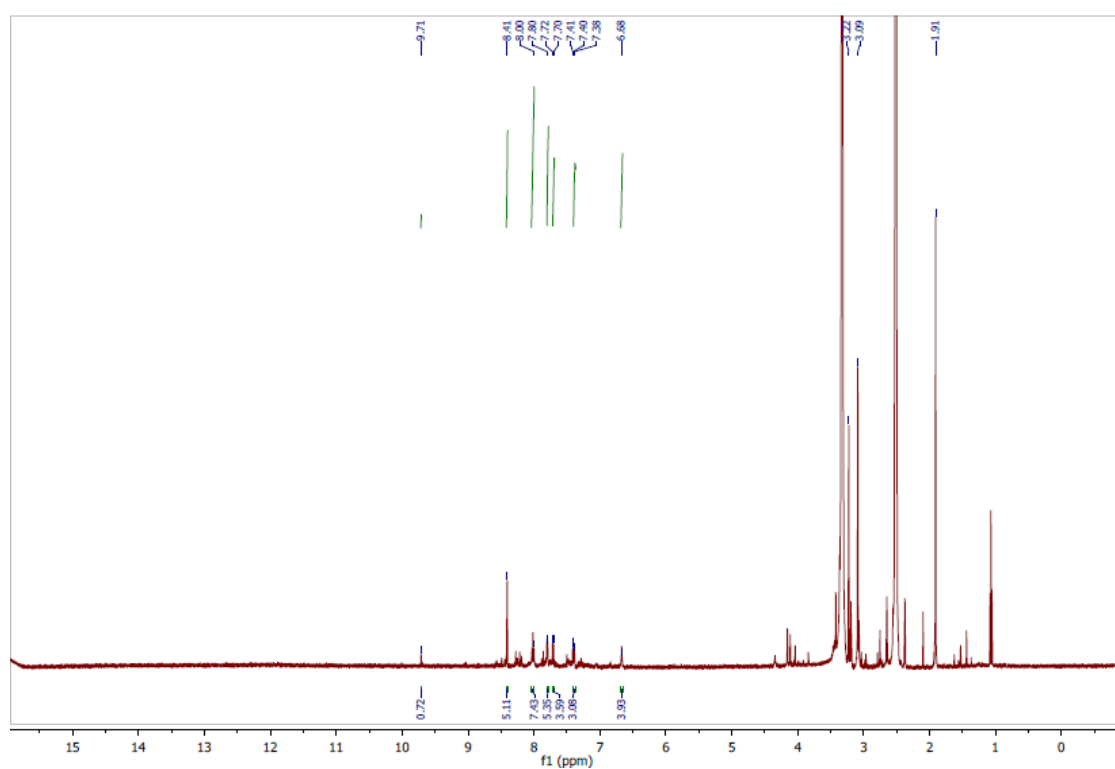


Figura B.2.- Espectro ^1H -RMN de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{DAAUPicH}_{-1})$.

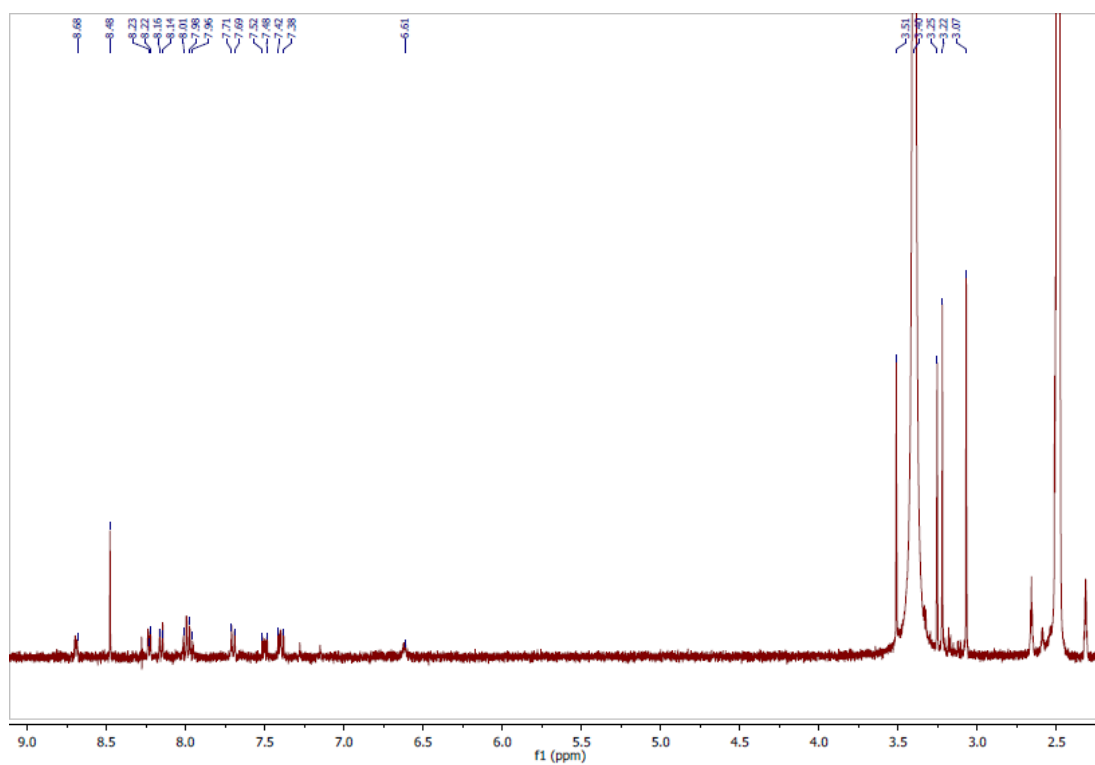


Figura B.3.- Espectro ^1H -RMN de $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_{-1})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

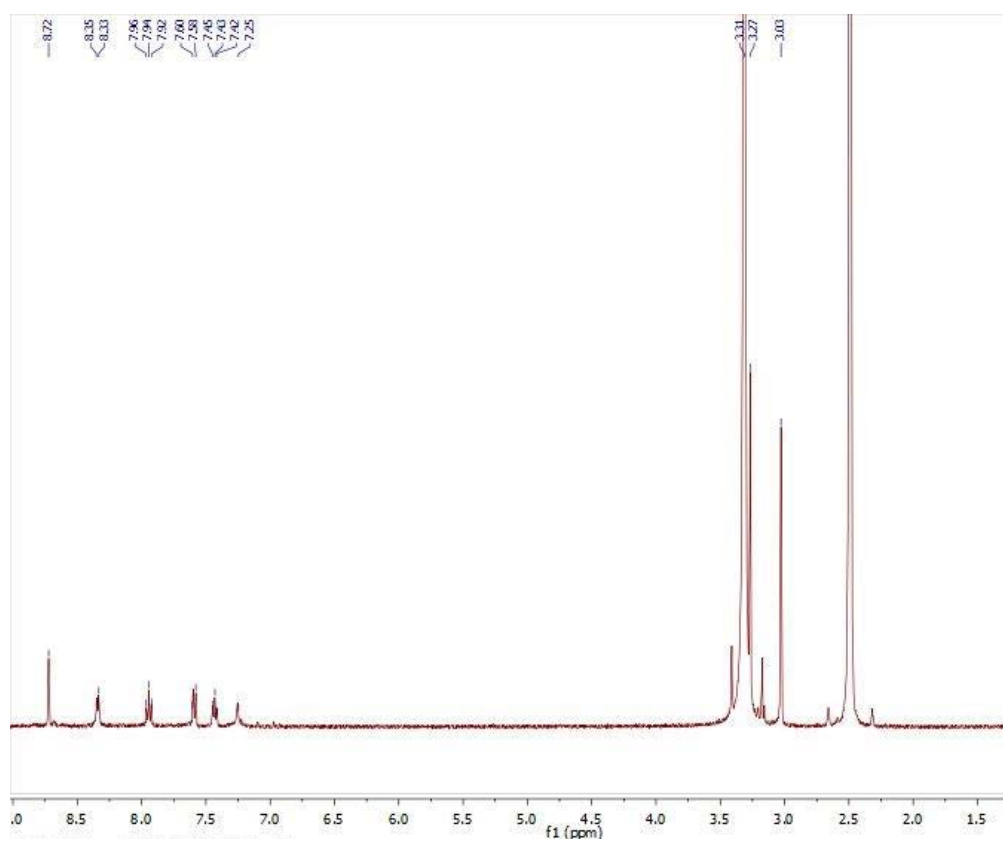


Figura B.4.- Espectro ^1H -RMN de $\text{PtCl}_2(\text{DAAUPic}) \cdot 1/2\text{MeOH}$.

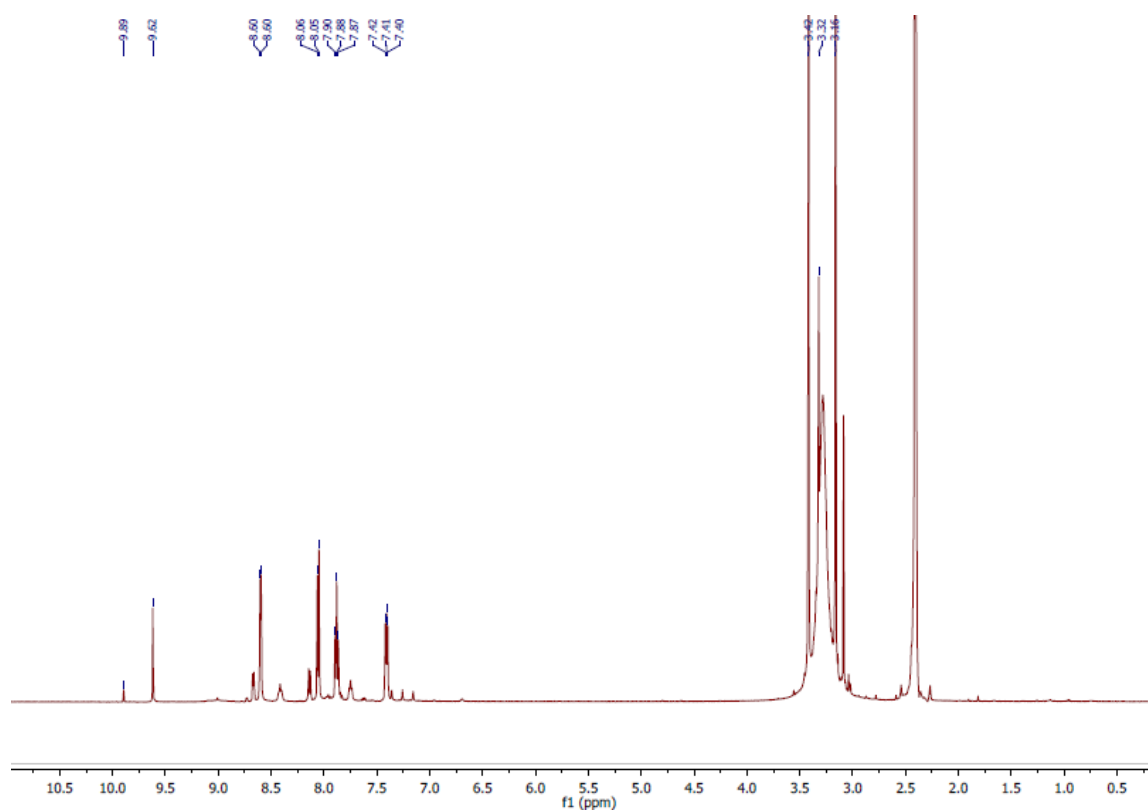


Figura B.5.- Espectro ^1H -RMN de $\text{AuCl}_3(\text{DAAUPic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

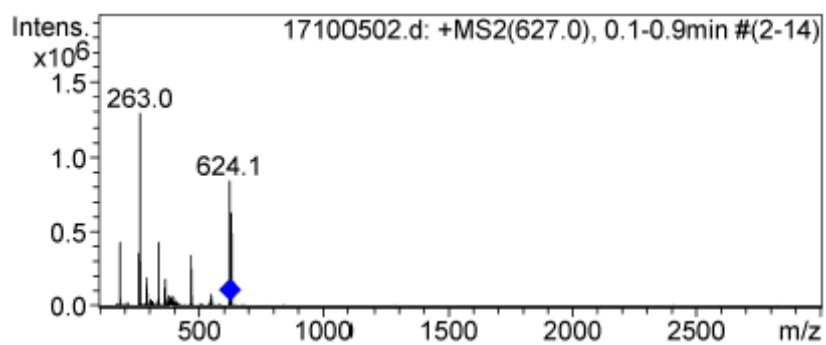


Figura C.1.- Espectro de MS de Pd(DAAUPicH₁)(PPh₃)·3/2H₂O.

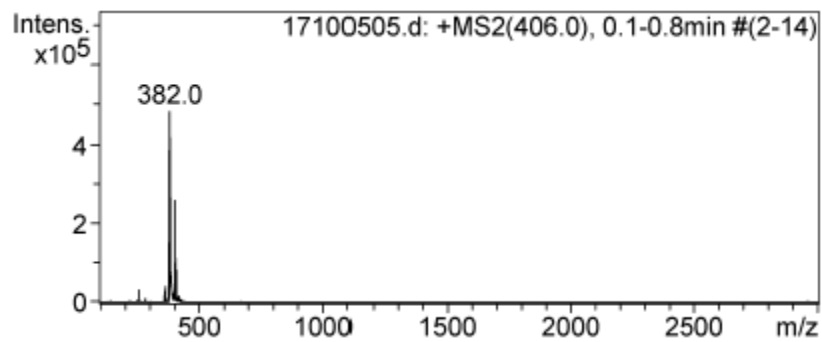
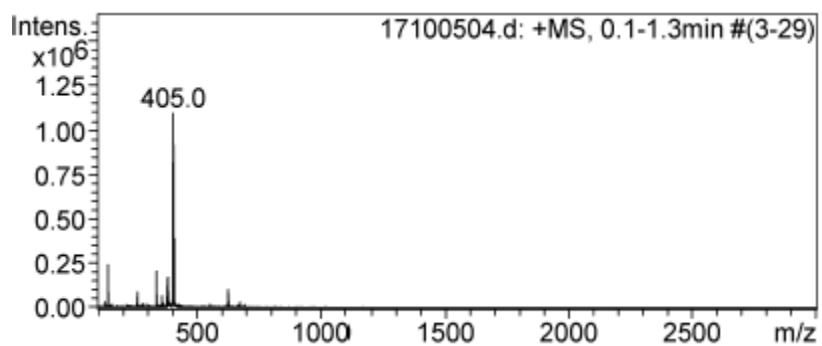


Figura C.2.- Espectro de MS de Pd(CH₃COO⁻)(DAAUPicH₁).

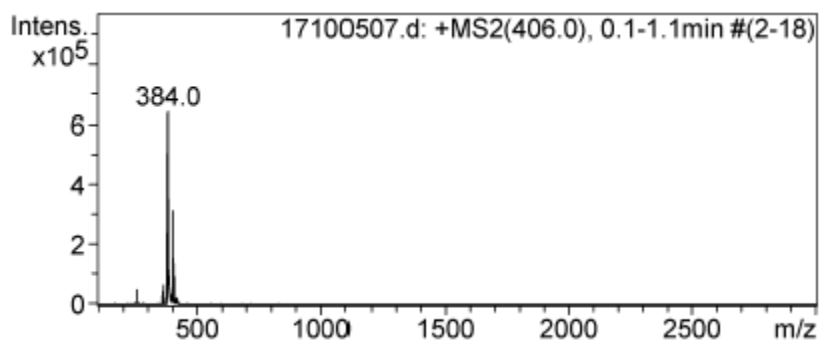
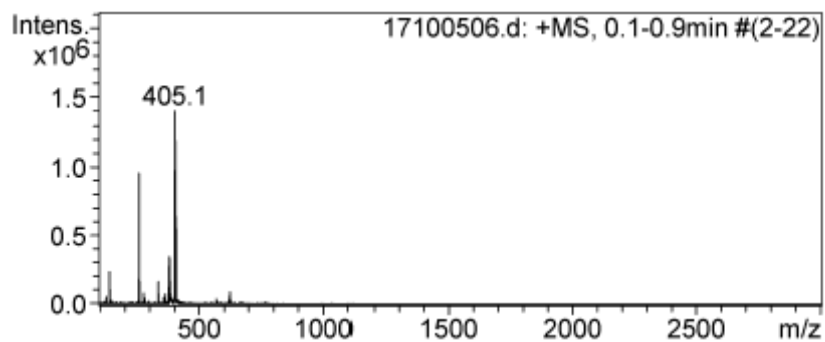


Figura C.3.- Espectro de MS de $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_1)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

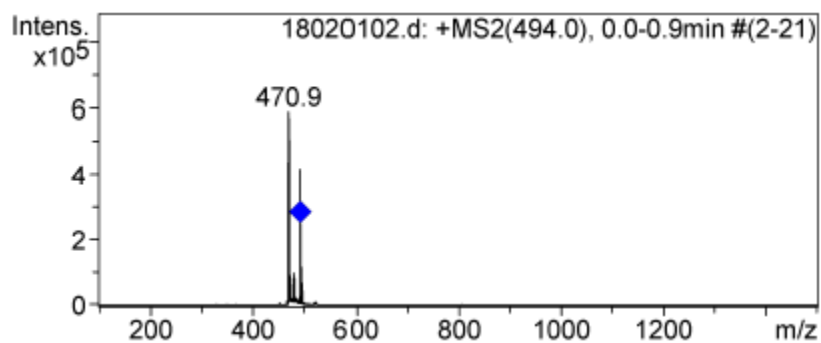
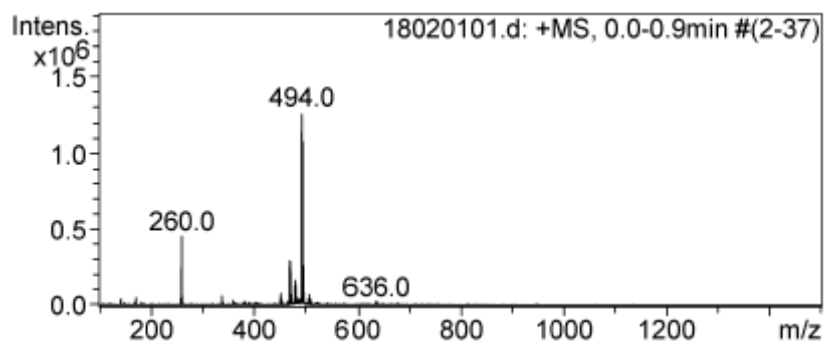


Figura C.4.- Espectro de MS de $\text{PtCl}_2(\text{DAAUPic}) \cdot 1/2\text{MeOH}$.

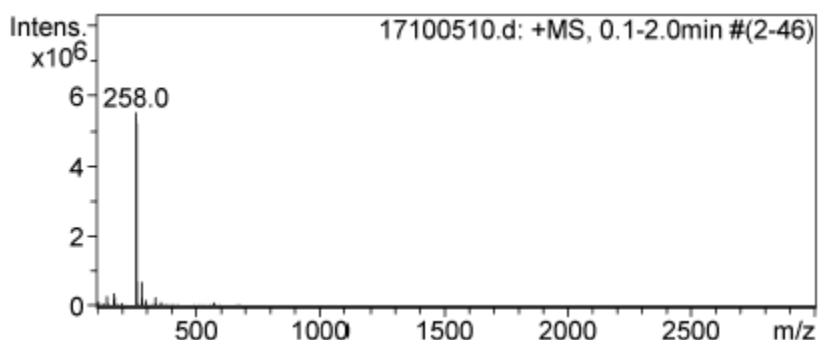


Figura C.5.- Espectro de MS de $\text{AuCl}_3(\text{DAAUPic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 1.- Datos cristalográficos y de refinamiento de $[\text{PdCl}(\text{DAAUPicH}_1)]$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClN}_5\text{O}_2\text{Pd}$
Peso molecular (g/mol)	400.12
Temperatura (K)	120(2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, P -1
Celdilla unidad (Å; °)	a = 8.4205(6) α = 107.700(2) b = 8.6414(6) β = 91.126(2) c = 10.3975(8) γ = 111.801(2)
Volumen (Å ³)	661.65(8)
Z, Densidad calculada (mg/m ³)	2, 2.008
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.616
F(000)	396
Rango θ (°)	2.635 a 27.583
Límites de índices hkl	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 13
Reflexiones totales/ independientes	32953 / 3062 [R(int) = 0.0357]
Método de refinamiento	En F ² , por mínimos cuadrados de la matriz completa
Datos / restricciones / parámetros	3062 / 0 / 192
Bondad de ajuste en F ²	1.230
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.1090
Índices R	R1 = 0.0396, wR2 = 0.1100
Máximo y mínimo pico diferencias (e.Å ⁻³)	1.138 y -1.098

Tabla 2. Distancias y ángulos de enlace en el compuesto [PdCl(DAAUPicH₁)].

Pd-N(5)	1.933(4)
Pd-N(6)	2.025(4)
Pd-N(1F)	2.038(4)
Pd-Cl	2.271(1)
O(2)-C(2)	1.219(6)
C(51)-N(5)	1.293(6)
C(51)-C(2F)	1.454(6)
O(4)-C(4)	1.223(6)
N(3)-C(2)	1.375(6)
N(3)-C(4)	1.416(5)
N(3)-C(3)	1.467(6)
N(1F)-C(6F)	1.325(6)
N(1F)-C(2F)	1.362(6)
N(1)-C(6)	1.379(5)
N(1)-C(2)	1.395(6)
N(1)-C(1)	1.469(6)
C(4F)-C(5F)	1.374(7)
C(4F)-C(3F)	1.392(6)
C(5F)-C(6F)	1.395(6)
C(4)-C(5)	1.421(6)
N(6)-C(6)	1.313(6)
C(5)-N(5)	1.379(5)
C(5)-C(6)	1.408(6)
C(3F)-C(2F)	1.382(6)
N(5)-Pd-N(6)	82.87(16)
N(5)-Pd-N(1F)	82.77(16)
N(6)-Pd-N(1F)	165.62(16)
N(5)-Pd-Cl	177.74(12)
N(6)-Pd-Cl	98.23(12)
N(1F)-Pd-Cl	96.14(11)
N(5)-C(51)-C(2F)	116.6(4)
C(2)-N(3)-C(4)	125.4(4)
C(2)-N(3)-C(3)	117.6(4)
C(4)-N(3)-C(3)	116.9(4)
C(6F)-N(1F)-C(2F)	120.6(4)
C(6F)-N(1F)-Pd	129.9(3)
C(2F)-N(1F)-Pd	109.6(3)
C(6)-N(1)-C(2)	122.5(4)
C(6)-N(1)-C(1)	119.5(4)
C(2)-N(1)-C(1)	118.0(4)
C(5F)-C(4F)-C(3F)	119.8(4)
C(4F)-C(5F)-C(6F)	118.8(4)
O(2)-C(2)-N(3)	122.1(4)
O(2)-C(2)-N(1)	121.0(4)
N(3)-C(2)-N(1)	116.8(4)
O(4)-C(4)-N(3)	119.8(4)
O(4)-C(4)-C(5)	126.0(4)
N(3)-C(4)-C(5)	114.2(4)
C(6)-N(6)-Pd	110.1(3)
N(5)-C(5)-C(6)	114.2(4)
N(5)-C(5)-C(4)	123.3(4)
C(6)-C(5)-C(4)	122.4(4)

N(6)-C(6)-N(1)	122.1(4)
N(6)-C(6)-C(5)	119.4(4)
N(1)-C(6)-C(5)	118.5(4)
C(2F)-C(3F)-C(4F)	119.1(4)
N(1F)-C(6F)-C(5F)	121.4(4)
N(1F)-C(2F)-C(3F)	120.4(4)
N(1F)-C(2F)-C(51)	115.8(4)
C(3F)-C(2F)-C(51)	123.8(4)
C(51)-N(5)-C(5)	131.3(4)
C(51)-N(5)-Pd	115.2(3)
C(5)-N(5)-Pd	113.4(3)