

T. Prov. 16/114

T
16
26

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Química Inorgánica

COMPLEJOS DE Cu(II) Y Pd(II)
CON BASES DE SCHIFF Y
5-FENILAZOS DERIVADOS
DE PIRIMIDINAS

Carmen Enrique Mirón

TESIS DOCTORAL

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	019679 312
Nº Copia	121227287

Granada, Mayo de 1.990



UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS

Núm. 663

Tengo el gusto de remitir 1 ejemplar -
de la Tesis Doctoral de D. CARMEN ENRIQUE
MIRON, para su archivo -
en la Biblioteca de esta Facultad.

Dios guarde a Vd. muchos años.
Granada, 18 de junio de 1.990



EL SECRETARIO,

J. O. Pérez

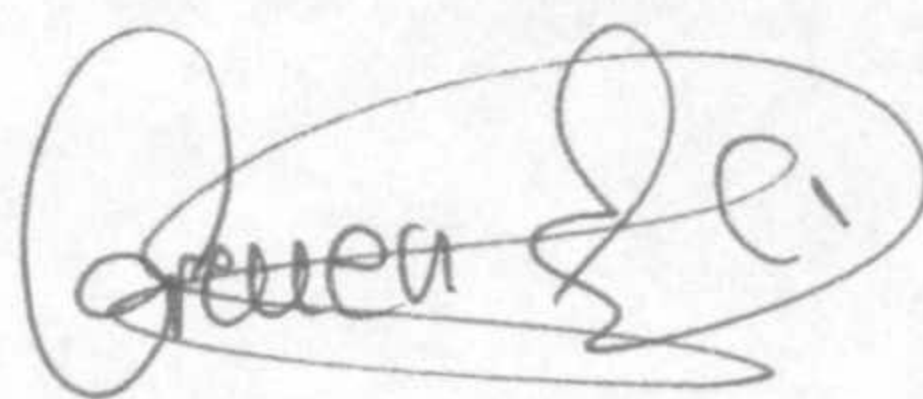
____ Sr. Director de la Biblioteca de esta Facultad--

COMPLEJOS DE Cu(II) Y Pd(II) CON BASES DE

SCHIFF Y 5-FENILAZO DERIVADOS DE PIRIMIDINAS.

Memoria que presenta Carmen Enrique Mirón para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Granada, 6 de Abril de 1.990



Fdo.: Carmen Enrique Mirón.

Los directores de la Tesis,



Fdo.: Antonio García Rodríguez, Catedrático y Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.



Fdo.: Juan Manuel Salas Peregrín, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

A mi familia,
a Claudio.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A Juan Manuel y Antonio, directores de esta Tesis, ya que su apoyo, estímulo y guía han sido fundamentales para la realización de este trabajo.

A M^a Angustias, por la realización de los espectros infrarrojos así como por su ayuda y consejos en numerosas ocasiones.

A Miguel, por su maravillosa amistad y desinteresada ayuda, que ha sido de gran valor para la finalización del presente trabajo.

Al resto de los compañeros del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias.

Al Profesor F. Girela de la Estación Experimental del Zaidín por la realización de los diagramas de calorimetría diferencial de barrido.

A la Profesora M^a Clara Basto de la Universidade de Porto por la realización de los diagramas EPR.

Al Profesor G. Álvarez de Cienfuegos de la Facultad de Ciencias Experimentales de Jaén por la realización de los ensayos biológicos sobre bacterias y hongos.

Al Profesor Marc Drillon de la Universidad de Estrasburgo por la realización de las medidas magnéticas.

A la Comisión de Investigación Científica y Técnica por la concesión del Proyecto de Investigación CICYT-PB 0402/86, que ha facilitado la realización del trabajo expuesto en esta Memoria.

A los miembros del Tribunal y a todas las personas que estén presentes en la exposición pública del presente trabajo.

A la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía por la concesión de una beca predoctoral de Formación del Personal Investigador gracias a la cual he podido realizar la presente Tesis Doctoral.

INDICE

1.- INTRODUCCION Y ANTECEDENTES	1
1.1- Las bases de Schiff como agentes complejantes	3
1.2- Bases de Schiff derivadas de pirimidinas	5
1.2.1- Estudios por difracción de rayos X en complejos de bases de Schiff derivadas del uracilo	17
1.3- Bases de Schiff derivadas del ácido barbitúrico	19
1.3.1- Estudios por difracción de rayos X en complejos de bases de Schiff derivadas del ácido barbitúrico	25
1.4- Bases de Schiff como potenciales agentes anticancerígenos	26
1.5- 5-Fenilazo derivados de pirimidinas	28
1.6- Objeto del trabajo	38
2.- SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS LIGANDOS	41
2.1- Síntesis de los ligandos	44
2.1.1- Síntesis de los derivados metilados del 6-amino uracilo	45
2.1.1.1- Síntesis del 6-amino-1-metil uracilo	45
2.1.1.2- Síntesis del 6-amino-1,3-dimetil uracilo	46
2.1.2- Síntesis del 6-amino-2-tiouracilo y sus derivados metilados	47

2.1.2.1-	Síntesis del 6-amino-1-metil- 2-tiouracilo	47
2.1.2.2-	Síntesis del 6-amino-1-metil- 2-metiltiouracilo	48
2.1.3-	Síntesis del ácido barbitúrico .	49
2.1.4-	Formilación en posición 5 del anillo pirimidínico	49
2.1.5-	Introducción del grupo amino en posición 5 del derivado pirimi- dínico	50
2.1.6-	Preparación de las bases de Schiff	51
2.1.7-	Síntesis de los 5-fenilazo derivados	51
2.2-	Métodos experimentales utilizados en la caracterización de los ligandos	52
2.3-	Resultados experimentales y discusión .	54
3.-	COMPLEJOS DE PALADIO (II)	141
3.1-	Síntesis de los complejos	143
3.2-	Métodos experimentales utilizados en la caracterización de los complejos de Pd(II)	148
3.3-	Resultados experimentales y discusión .	151
3.3.1-	Análisis térmico	151
3.3.2-	Espectroscopía infrarroja	177
3.3.3-	Análisis estructural	200
3.3.4-	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	210
3.3.5-	Actividad biológica	222

4.- COMPLEJOS DE COBRE (II)	225
4.1- Síntesis de los complejos	227
4.2- Métodos experimentales utilizados en la caracterización de los complejos de Cu(II)	231
4.3- Resultados experimentales y discusión .	232
4.3.1- Análisis térmico	234
4.3.2- Espectroscopía infrarroja	256
4.3.3- Espectros de reflectancia difusa	300
5.- CONCLUSIONES	311
6.- BIBLIOGRAFIA	319

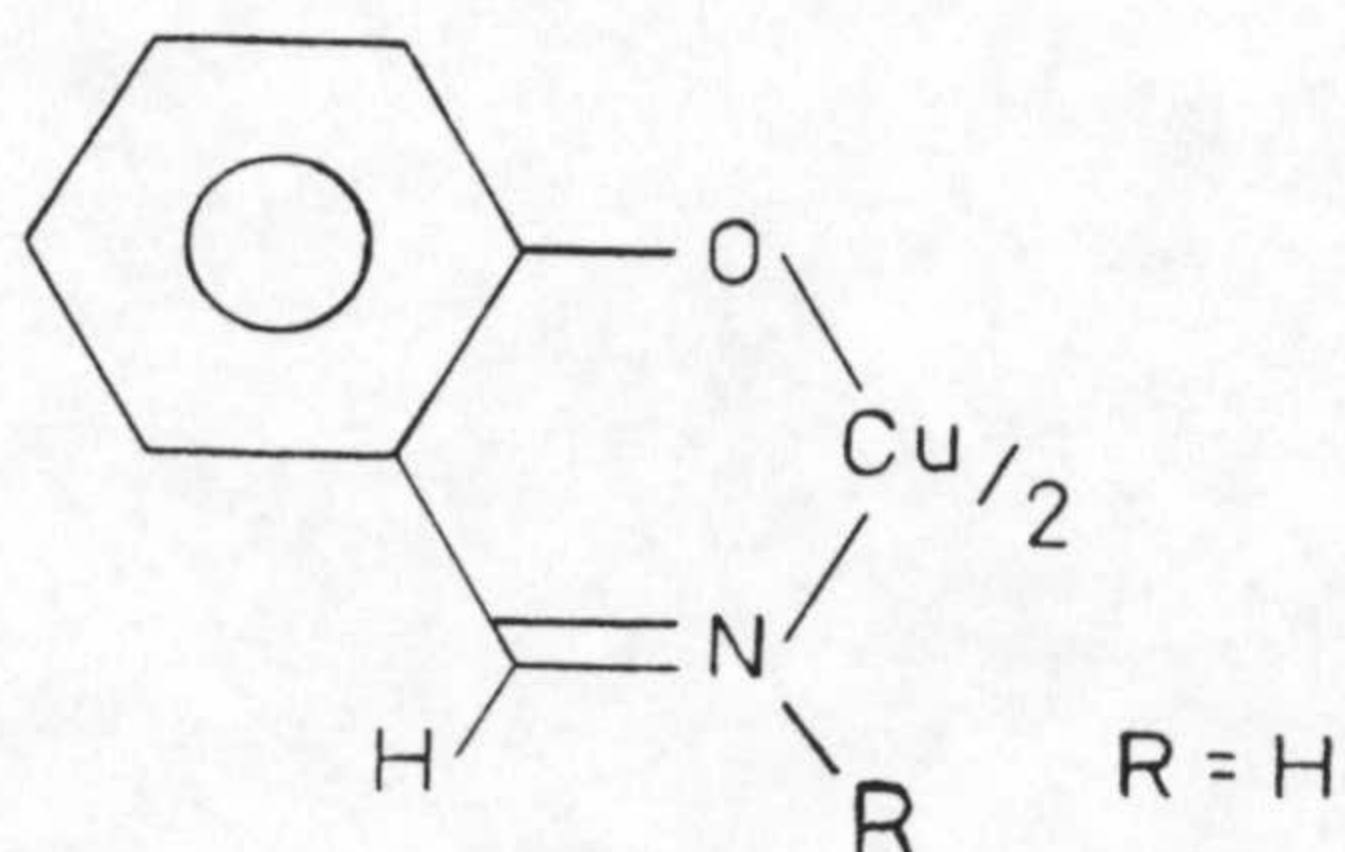
1.- INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

1.1 LAS BASES DE SCHIFF COMO AGENTES COMPLEJANTES.

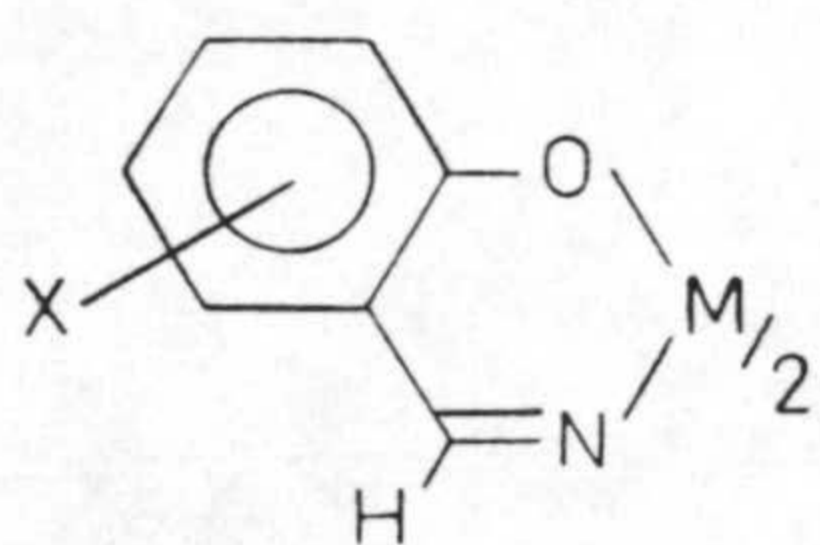
Las bases de Schiff son compuestos que poseen como función característica el grupo azometínico ($R-C=N-$) y, se forman, normalmente, por la condensación de una amina primaria con compuestos que posean un grupo carbonilo activo.

Estos compuestos son, generalmente, buenos agentes complejantes, en particular cuando poseen grupos funcionales adecuados y suficientemente próximos al grupo azometínico que puedan, junto con éste, participar activamente en la coordinación metálica (1). De todos los complejos de bases de Schiff los derivados de salicilaldiminas han sido los más estudiados.

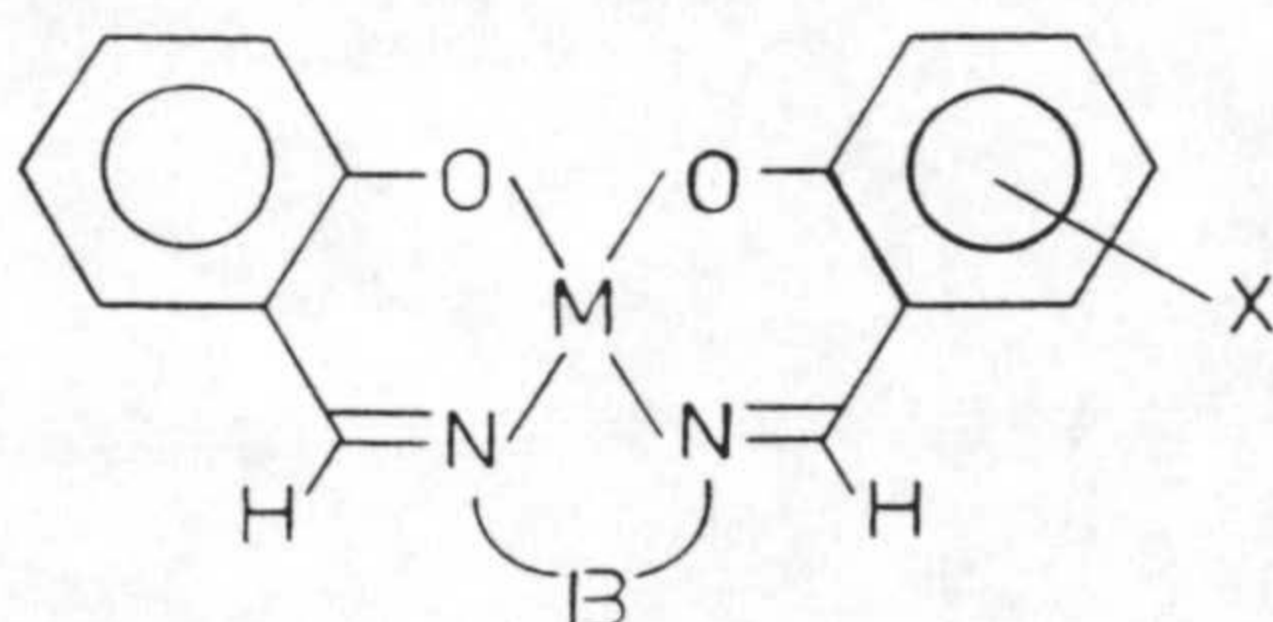
La primera información sobre complejos de bases de Schiff data de 1840 cuando S.M. Jorgensen y Werner (2) aislan un producto cristalino de color verde oscuro a partir de la reacción del acetato de cobre con salicilaldehído y amoníaco en medio acuoso [bis(salicilaldimino Cu(II))]:



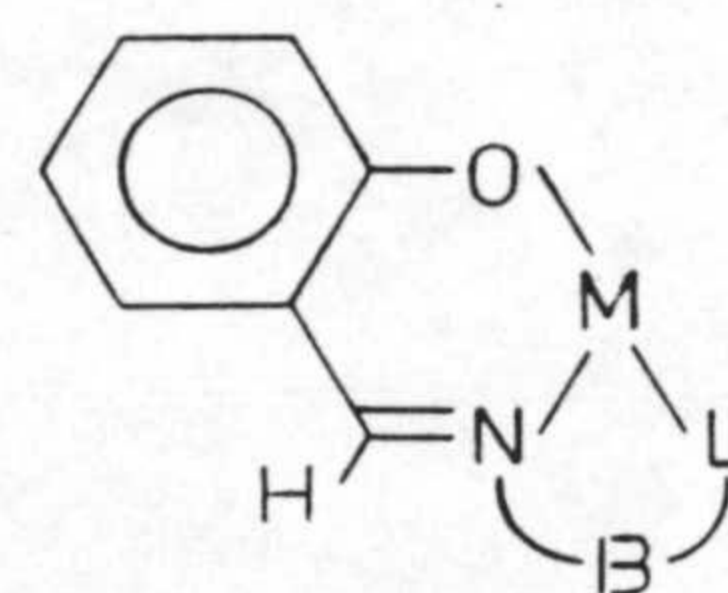
Posteriormente se sintetizan complejos análogos en donde R es un sustituyente fenilo o arilo (3). Sin embargo, es durante el periodo 1931-42 cuando Pfeiffer y col. realizan un estudio sistemático de los complejos de bases de Schiff aislando un elevado número de complejos de bases de Schiff derivadas del salicilaldehído así como del o-aminobenzaldehído y del pirrol-2-aldehído (4-6). Entre ellos los complejos más significativos son los representados por las estructuras I, II y III:



(I)



(II)



(III)

En todos estos complejos el carbono azometínico presenta un hidrógeno enlazado.

A partir de los estudios de Pfeiffer han sido numerosísimos los trabajos aparecidos en la bibliografía, que se han ocupado del estudio y caracterización de este tipo de complejos, y cuya recopilación obviamente cae fuera del objeto de la presente Memoria. En nuestro caso, nos hemos dedicado a realizar un estudio particular de aquellos complejos de bases de Schiff en donde el precursor es un derivado pirimidínico sustituido en posición cinco con un grupo amino o formilo.

1.2 BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE PIRIMIDINAS.

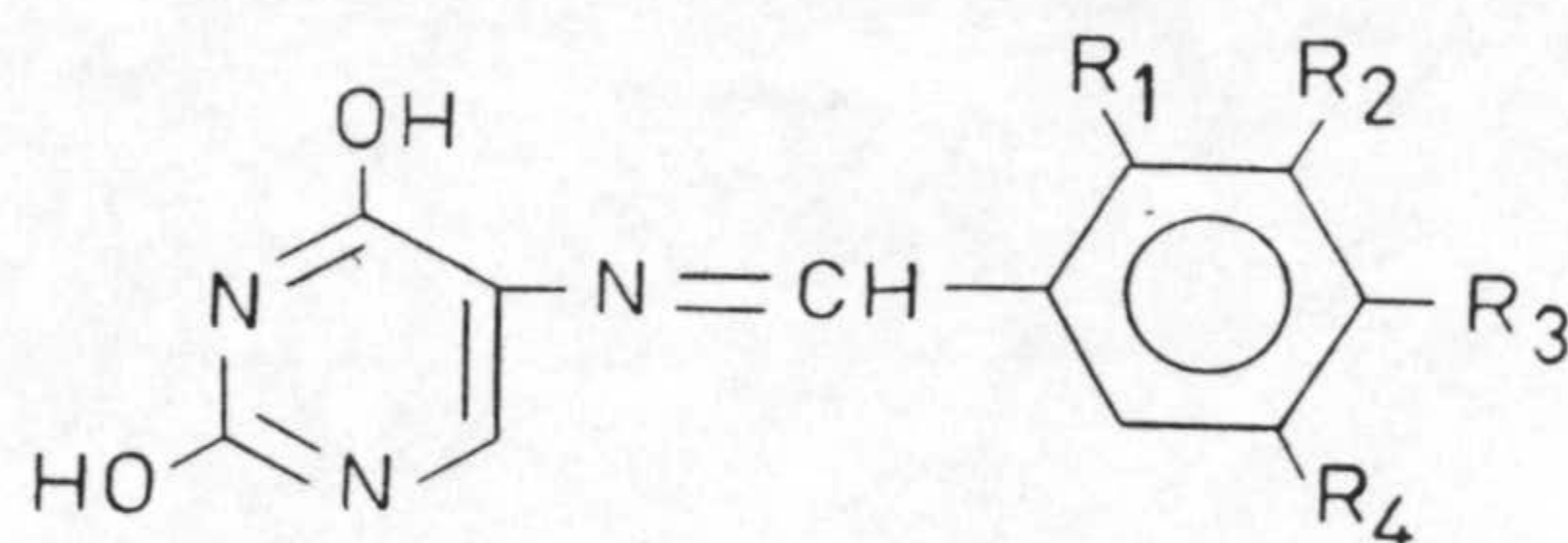
A diferencia de las bases de Schiff derivadas del salicilaldehído, las derivadas de pirimidinas sustituidas son muy escasas, quedando reducida la bibliografía existente sobre las mismas a los trabajos de S.K. Chakraborti (7) y de I. Sasaki (8-11).

S.K. Chakraborti y B. Kumar (7) describen la síntesis de siete bases de Schiff obtenidas por condensación del 5-aminouracilo con diferentes aldehídos aromáticos sustituidos (Tabla 1.1).

La formación de estos compuestos queda puesta de manifiesto por sus datos de análisis elemental y espectros de absorción ultravioleta, en los cuales se observa como el máximo de absorción correspondiente al derivado pirimidínico ($\lambda_{max} = 260 \text{ nm}$) se desplaza, una vez formada la Base de Schiff hacia mayor longitud de onda (290-300 nm), lo cual es justificado por los autores citados mediante la

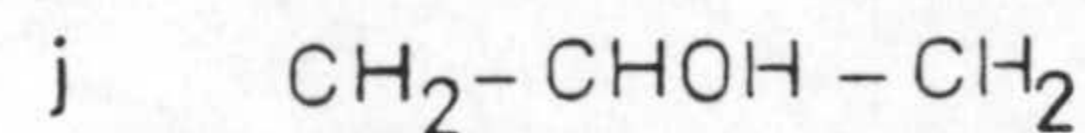
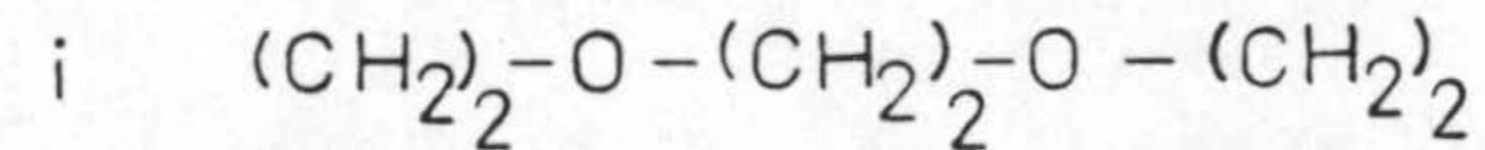
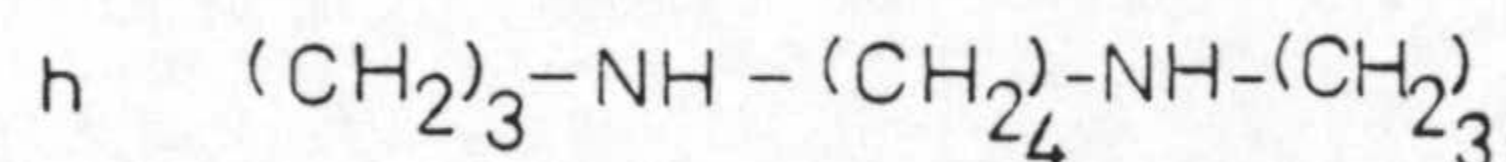
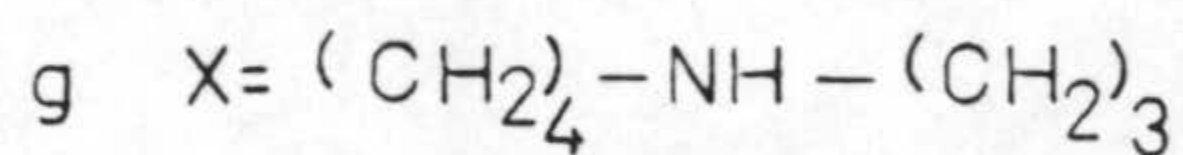
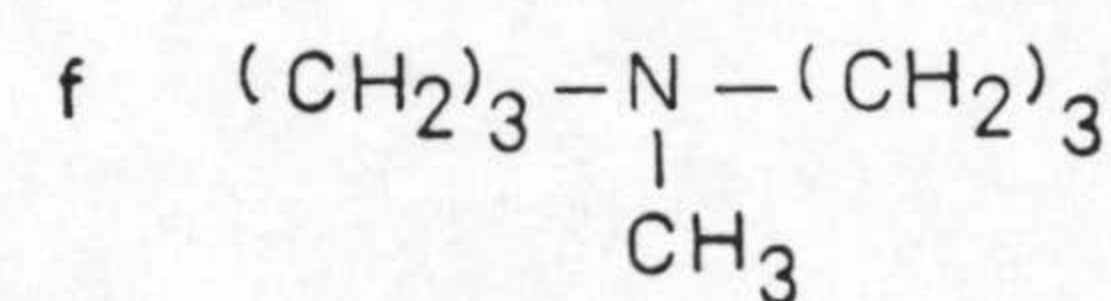
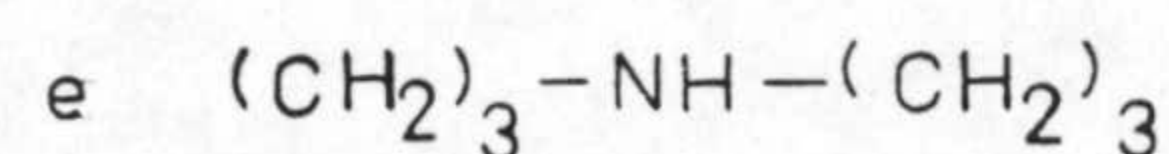
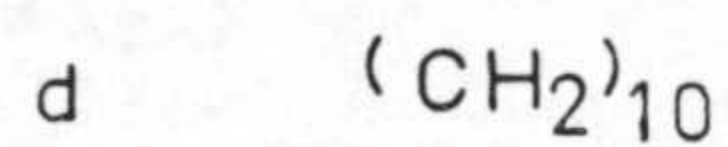
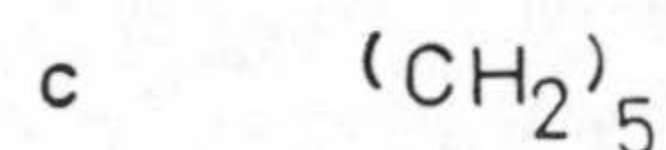
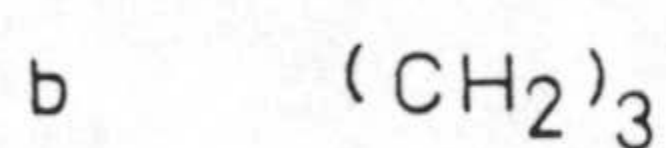
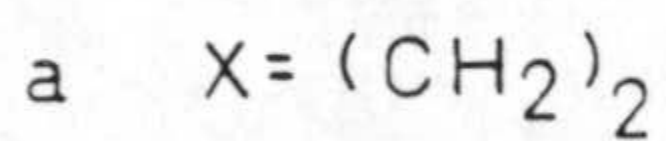
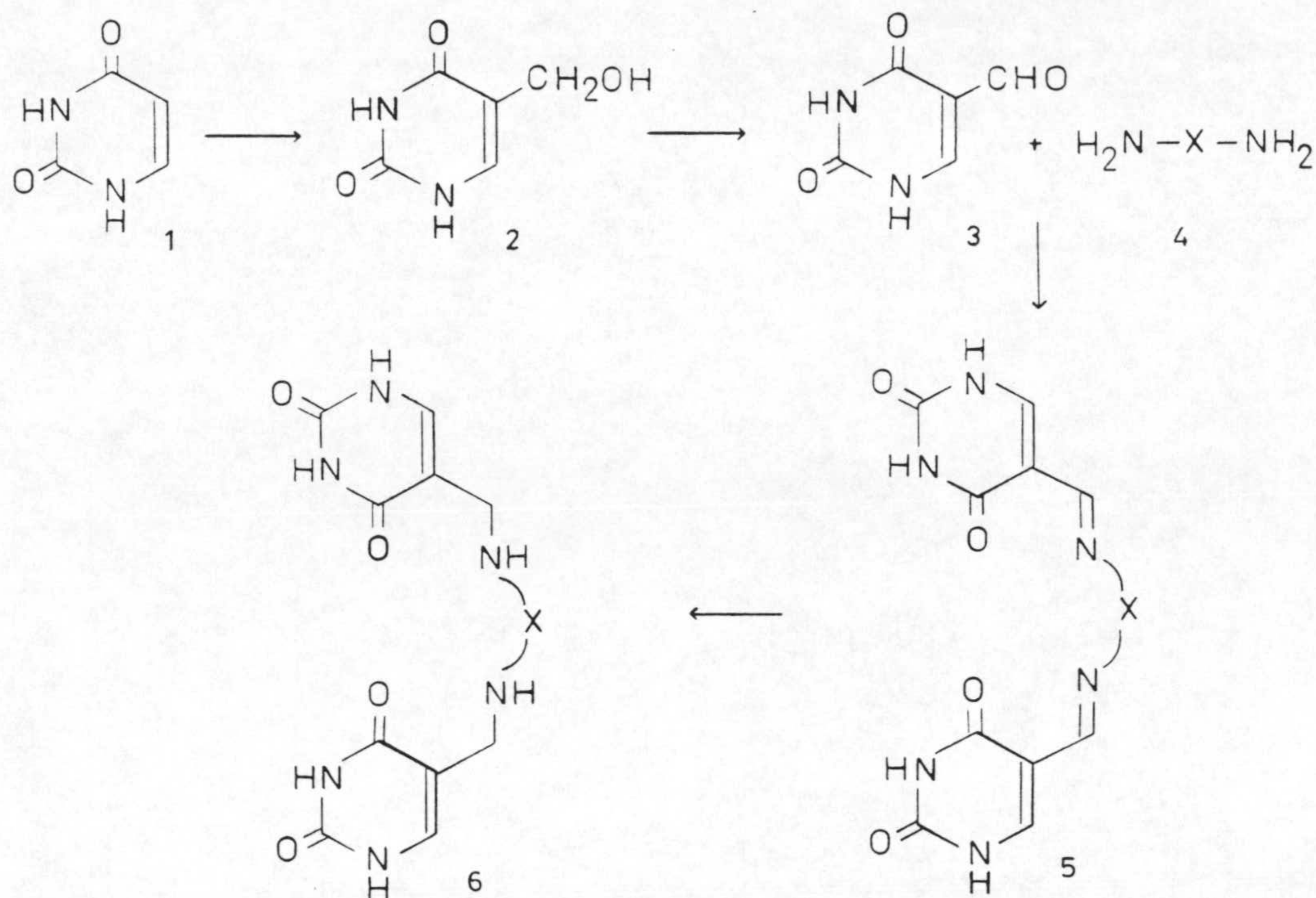
existencia de una conjugación entre el derivado pirimidínico y el núcleo aromático.

Tabla 1.1



<u>Compuesto</u>	<u>P.F. (°C)</u>	<u>Rend. (%)</u>	<u>Max. UV (nm.)</u>	<u>Anál. elemental</u>		
				<u>C</u>	<u>H</u>	<u>N</u>
R ₁ , R ₂ , R ₃ , R ₄ =H	319-20	98	290	60,91 (61,93)	4,05 (4,22)	19,82 (19,52)
R ₁ =OH R ₂ , R ₃ , R ₄ =H	350-56	90	300	56,96 (57,14)	3,71 (3,92)	18,01 (18,17)
R ₁ =Cl R ₂ , R ₃ , R ₄ =H	318-20	93	300	52,78 (52,96)	3,40 (3,23)	16,45 (16,80)
R ₂ =NO ₂ R ₁ , R ₃ , R ₄ =H	322-23	88	285	50,71 (50,78)	3,21 (3,10)	---- (21,53)
R ₃ =Cl R ₁ , R ₂ , R ₄ =H	312-15	87	300	52,69 (52,96)	3,03 (3,23)	16,52 (16,80)
R ₁ =OH, R ₄ =Br R ₂ , R ₃ =H	335-42	90	298	42,63 (42,60)	2,60 (2,40)	13,70 (13,55)
R ₁ =OCH ₃ R ₂ , R ₃ , R ₄ =H	309-12	84	297,323	58,57 (58,77)	4,35 (4,52)	16,92 (17,13)

Análogamente I. Sasaki y col. (8-11) han descrito la síntesis de bases de Schiff que contienen dos unidades de uracilo, por condensación del 5-formiluracilo con diferentes di-, tri- y tetraaminas. La secuencia de reacciones seguida para convertir el uracilo en las correspondientes bases de Schiff queda resumida en el esquema 1.I.



Esquema 1.I

El 5-formiluracilo es obtenido por oxidación con Ce(IV), a partir del 5-hidroximetiluracilo (12) y posteriormente se condensa con varias di-, tri- y tetraaminas para obtener las correspondientes bases de Schiff.

Las estructuras de estos compuestos han sido establecidas por métodos espectroscópicos, excepto las de las etilen y propilendiiminas 5a, 5b y 5j por su insolubilidad en todos los disolventes orgánicos ensayados por los autores.

Todas estas bases de Schiff muestran, en sus espectros, bandas características correspondientes a la función imina. Así, las bandas de absorción en la región infrarroja aparecen sobre 1680 cm^{-1} y las bandas de absorción ultravioleta sobre 320 nm. La presencia de la función imina también es confirmada por los espectros de $^1\text{H-RMN}$ en los que se observan dos singletes a campo bajo (aproximadamente 8.2 ppm) correspondientes a los protones de la función imina.

Los datos mas característicos referidos a los espectros de absorción infrarroja y ultravioleta, así como los de $^1\text{H-RMN}$ de estas bases de Schiff se han recogido en las tablas 1.2 y 1.3.

Las diiminas 5e y 5h muestran un espectro de $^1\text{H-RMN}$ mas complicado cuyas anchas señales sugieren la existencia de mezclas de diiminas y de sus isómeros resultantes de la adición reversible del grupo imino secundario al doble enlace $-\text{CH}=\text{N}-$, tal como ha sido sugerido por Nelson y col. (13).

Tabla 1.2

Compuesto	Absorc. IR(cm^{-1})	λ máx. nm(E)	Rend.(%)
5a	1660, 1610, 1560	-	98
5b	1685, 1655, 1630, 1565	-	100
5c	1685, 1650, 1630, 1560	320 ^a	91
5d	1685, 1655, 1620, 1560	320 ^a	77
5e	3260, 1675, 1640, 1570	312 ^a	83
5f	1685, 1650, 1625, 1555	316 ^a (61 000)	95
5g	1660, 1630, 1565	310 ^a	-
5h	1660, 1630, 1565	310 ^a	-
5i	1670, 1625, 1570	320 ^a	89
5j	1695, 1660, 1575	-	100
7	3340, 1710, 1665	316 ^b	80
6c	3330, 1735, 1675	260 ^b	80
6d	1735, 1675	260 ^c (14 500)	51
6e	3310, 1730, 1670	260 ^b	36
6f	1735, 1670	260 ^b	63
6g	1735, 1675	260 ^b (16 700)	83
6h	1735, 1675	260 ^c (15 000)	82
6i	1670	260 ^c (15 800)	83
9e	1640, 1620, 1600, 1550	310 ^a	55
9f	1660, 1630, 1575, 1555	310 ^a	81
9g	1655, 1630, 1560	312 ^a	86

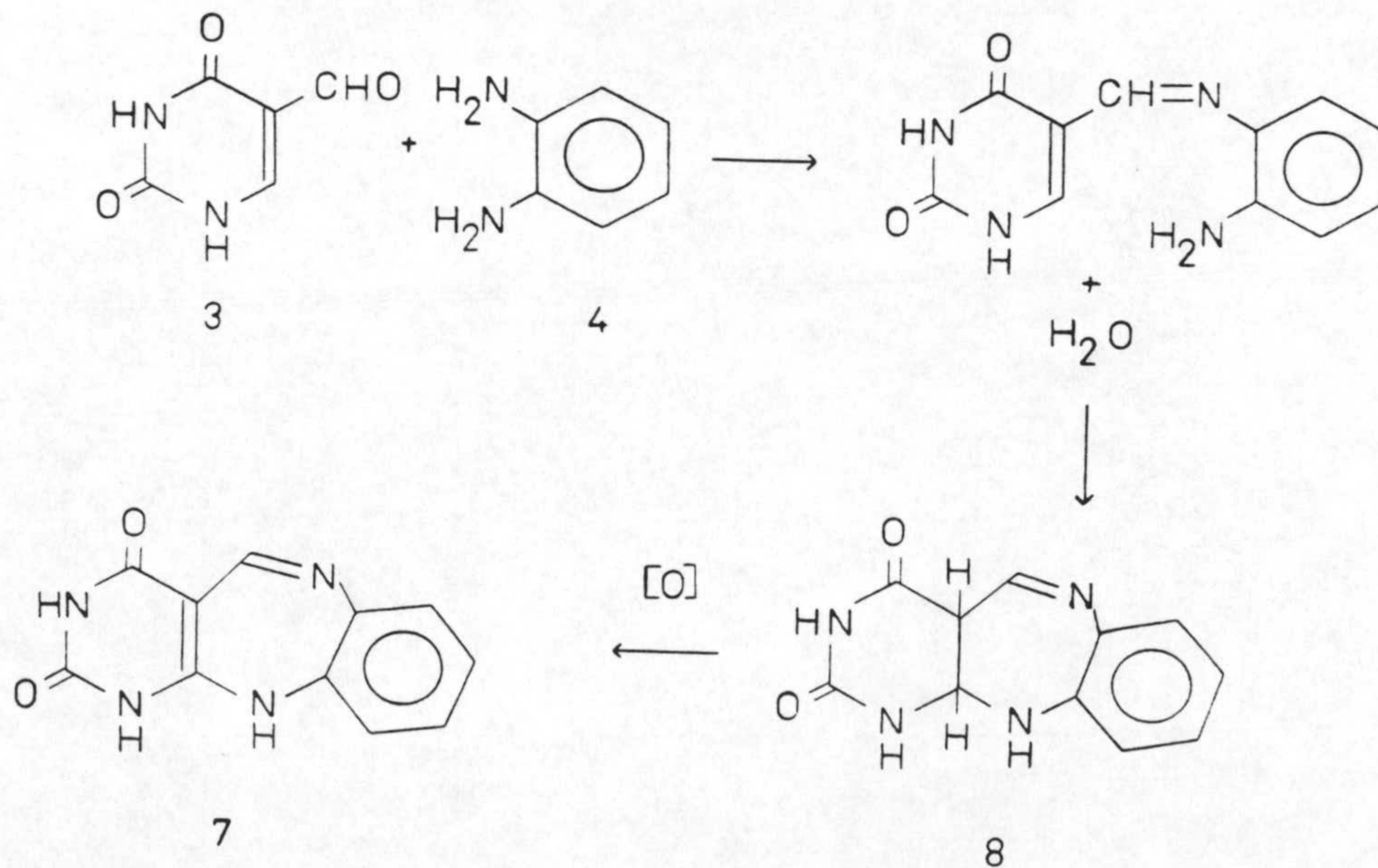
^a 95% EtOH; ^b H₂O; ^c SSC 0.1 M.

Cabe destacar que la o-fenilendiamina no da lugar a la correspondiente diimina por condensación con el 5-formiluracilo sino que forma un aducto 1:1 mediante la formación de una función imina entre el grupo formilo del uracilo y uno de los grupos -NH₂ de la diamina y posterior adición de tipo Michael del segundo grupo -NH₂ al doble enlace C₅-C₆ del anillo pirimidínico, seguido de la oxidación por aire del derivado dihidrodiazepínico formado para dar lugar al compuesto final (esquema 1.II). Es interesante resaltar que las diazepinas son obtenidas por reacción de las mismas diaminas con cetonas α,β -insaturadas (14).

Tabla 1.3

Compuesto	H ₆ , -CH=N	-N-CH ₂ - 	-N-CH ₂ -	C-CH ₂ -C	N-CH ₃ O-CH ₂ Arom.
5c ^a	8.25	3.45 (t, 4H)	-	1.65 (m, 4H); 1.4 (m, 2H)	
5d ^a	8.25	3.5 (t, 4H)	-	1.6 (m, 4H); 1.25 (m, 12H)	
5f ^a	8.25; 8.17	3.53 (m, 4H); 2.38 (m, 4H)	-	1.75 (m, 4H)	2.11 (s, 3H)
5g ^b	8.2; 8.15	3.45 (m, 4H); 2.6 (m, 4H)	-	1.62 (m, 4H); 1.42 (m, 2H)	
5i ^a	8.2; 8.15	3.55 (s, 4H)	-	-	3.6 (s, 8H)
7 ^a	8.4	-	-	-	7.6 (m, 2H) 7.2 (m, 2H)
6c ^c	7.83	-	4.03 (s, 4H); 3.14 (t, 4H)	1.80 (m, 4H); 1.51 (m, 2H)	
6d ^c	7.78	-	3.48 (s, 4H); 3.06 (t, 4H)	1.68 (m, 4H); 1.31 (m, 12H)	
6e ^c	7.78	-	4.02 (s, 4H); 3.22 (t, 4H); 3.17 (t, 4H)	2.16 (m, 4H)	
6f ^c	7.80	-	4.02 (s, 4H); 3.29 (t, 4H); 3.18 (t, 4H)	2.21 (m, 4H)	
6g ^c	7.78 (2s)	-	4.01 (s, 2H); 3.99 (s, 2H); 3.15 (m, 8H)	2.14 (m, 2H); 1.79 (m, 4H)	
6h ^c	7.78	-	4.00 (s, 4H); 3.15 (m, 12H)	2.12 (m, 4H); 1.78 (m, 4H)	
6i ^c	7.78	-	4.03 (m, 4H); 3.30 (t, 4H)	-	3.73 (s, 4H); 3.81 (t, 4H)

^a DMSO-d₆ ref. TMS. 90 MHz; ^b DMSO-d₆ ref. TMS. 250 MHz; ^c D₂O ref. DSS. 250 MHz.



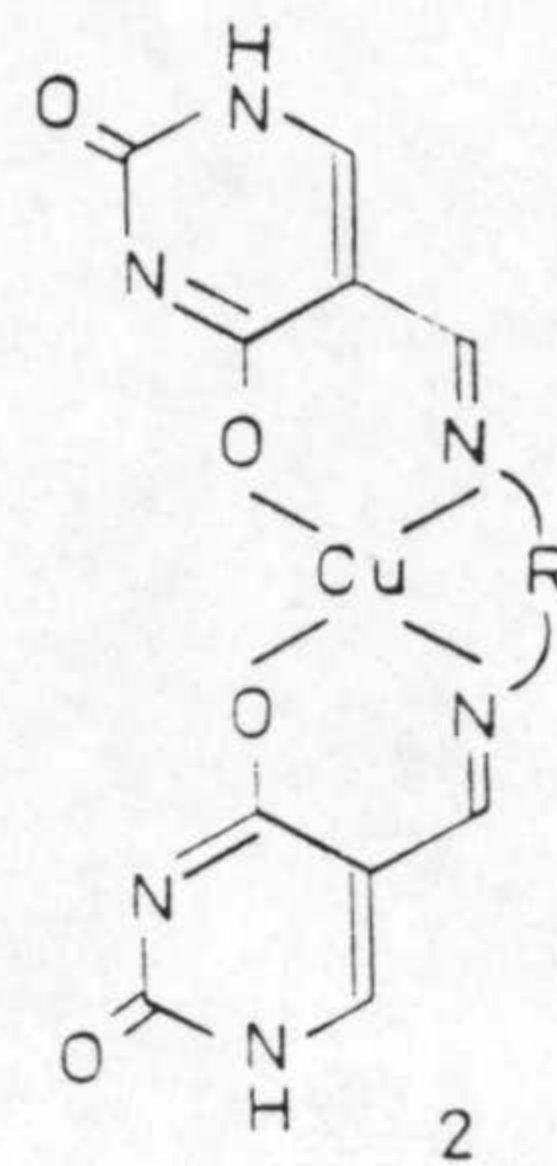
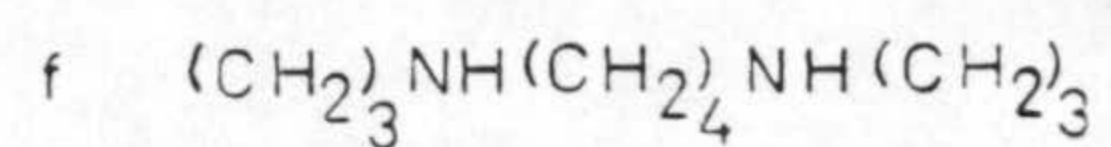
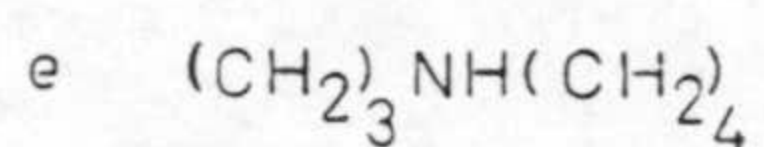
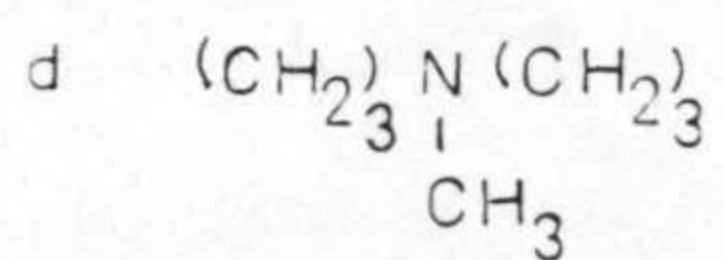
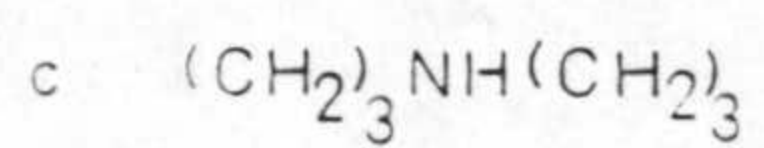
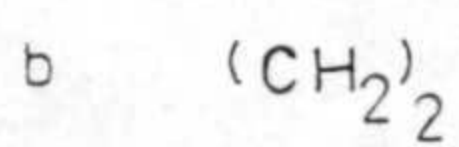
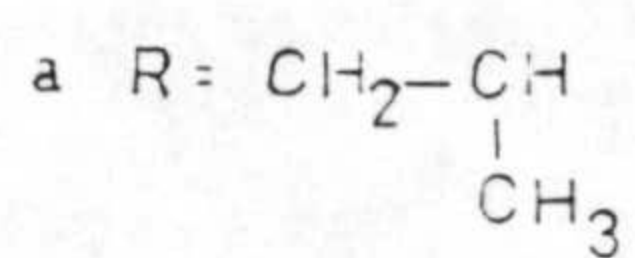
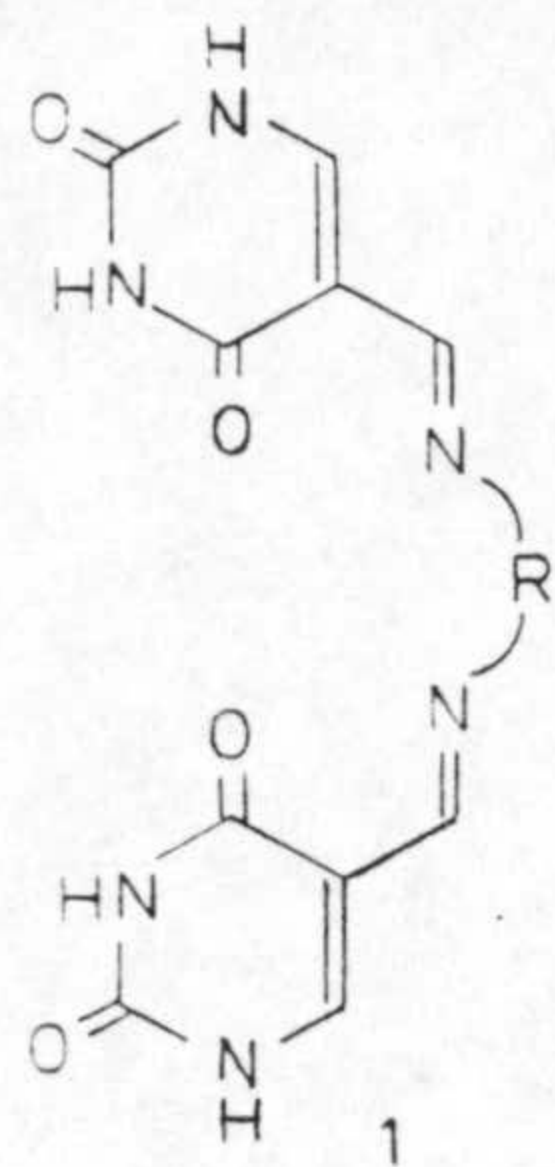
Esquema 1.II

La posterior reducción de estas bases de Schiff con borohidruro de sodio conduce a la obtención de las poliaminas correspondientes, cuyas estructuras son, asimismo, confirmadas por espectroscopia ultravioleta ($\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$) y RMN (un solo singlete correspondiente a los protones H_6 sobre 7.8 ppm).

En cuanto a la capacidad complejante de este tipo de estructuras I. Sasaki y col. (8-11) recogen la síntesis y caracterización de una serie de complejos de Cu(II) que se obtienen por adición de cantidades estequiométricas de acetato de Cu(II) a una disolución etanólica caliente de ligando.

Los ligandos utilizados son los recogidos en el esquema 1.III, donde también aparecen los correspondientes derivados del salicilaldehído cuyos complejos de Cu(II) han sido tomados como referencia.

La estructura de estos complejos (número de coordinación y geometría) fue establecida a partir de los espectros electrónicos, particularmente los correspondientes a la región visible-infrarrojo cercano (15-17) ya que en dicha región, los máximos de absorción correspondientes a transiciones d-d aparecen a 560-715 nm para una estructura plano-cuadrada, a 650-780 nm y 1000-1150 nm para la pseudotetraédrica y a 680-740 nm para los complejos pentacoordinados.



UraMeen

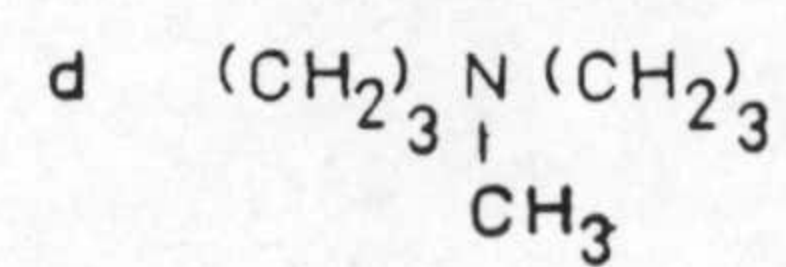
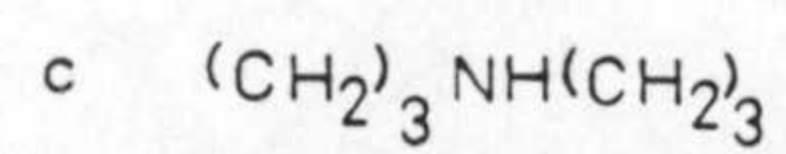
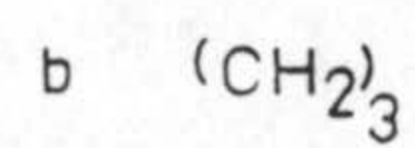
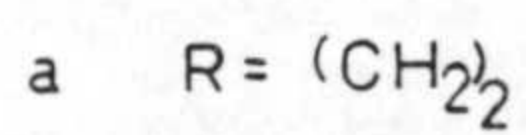
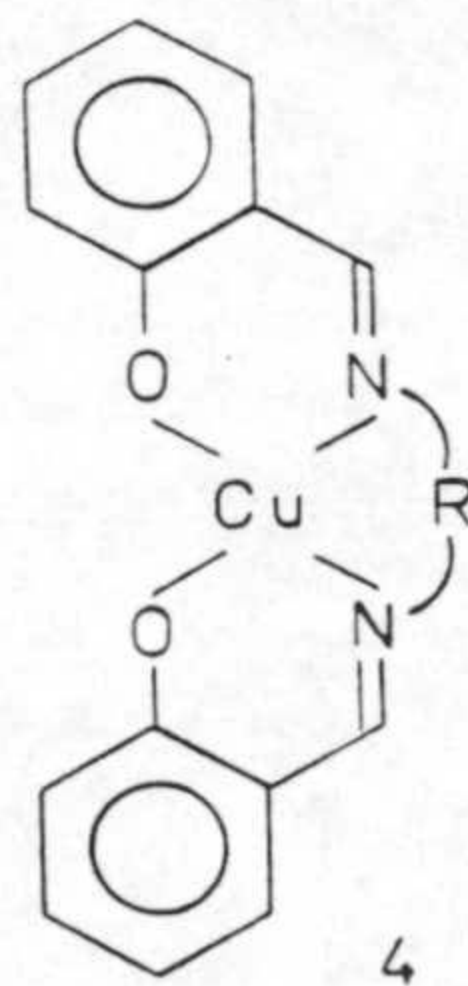
Urapen

Uradpt

UraN-Medpt

Uraspermidine

Uraspermine



Cu Salen

Cu Salpen

Cu Salpdt

Cu SalN Mepdt

Esquema 1.III

Los datos obtenidos a partir de los espectros ultravioletas quedan recogidos en la tabla 1.4.

Tabla 1.4

Complejos	λ_{\max} nm(ϵ)		
	Sólido	CHCl ₃	DMSO
Cu Salen 4a	550	565 (433); 565	576 (335)
Cu Salpen 4b	581, 518	595 (260); 600	620 (185)
Cu Saidpt 4c	1000 (sh), 820, 645	965 (200), 813 (251); 805	820 (275)
Cu SalN-Medpt 4d	950 (sh), 815	780	795 (255)
Cu UraMeen 2a			607 (230)
Cu Urapen 2b			655 (175)
Cu Urapen pyr.			660 (135)
Cu Uradpt 2c			740 (385)
Cu UraN-Medpt 2d	900 (sh), 760		770 (330)
Cu Uraspermidine 2e			770 (225)

Los valores de λ_{\max} no varían mucho, como se observa, del estado sólido al espectro obtenido en disolución, lo que los autores atribuyen a la presencia de geometrías comparables para estos complejos independientemente del estado físico.

Del conjunto de información obtenida por Sasaki y col. (8-11) se llega a la conclusión de que las bases de Schiff derivadas del salicilaldehído y del 5-formiluracilo forman complejos con el ion Cu(II) de geometrías comparables, de forma que el átomo de oxígeno unido al C₄ del derivado del uracilo tiene una capacidad coordinante muy similar a la del átomo de oxígeno del grupo fenoxi del salicilaldehído.

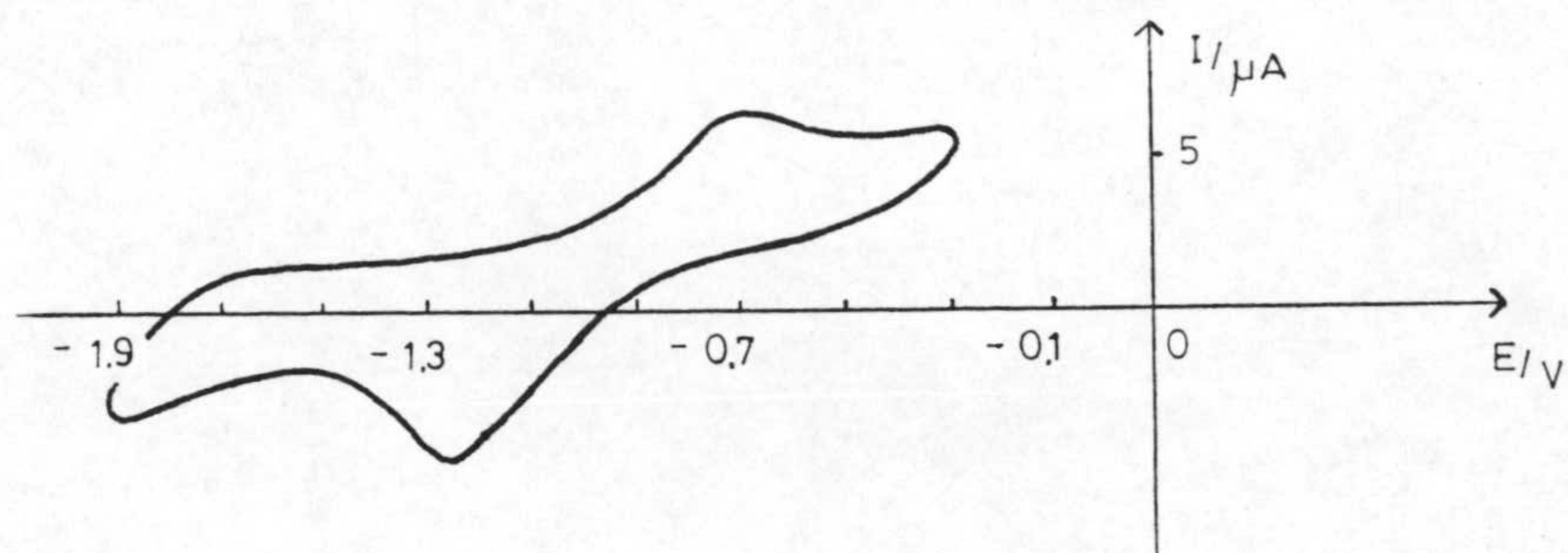
Análogamente han sido estudiadas las propiedades electroquímicas de los complejos de Cu(II) con bases de Schiff derivadas del 5-formiluracilo y se ha comparado con las de los complejos de Cu(II) con bases de Schiff derivadas del salicilaldehído, mucho mejor conocidas y estudiadas. Los datos obtenidos para los potenciales de semionda de ambos tipos de complejos quedan recogidos en la tabla 1.5

Tabla 1.5

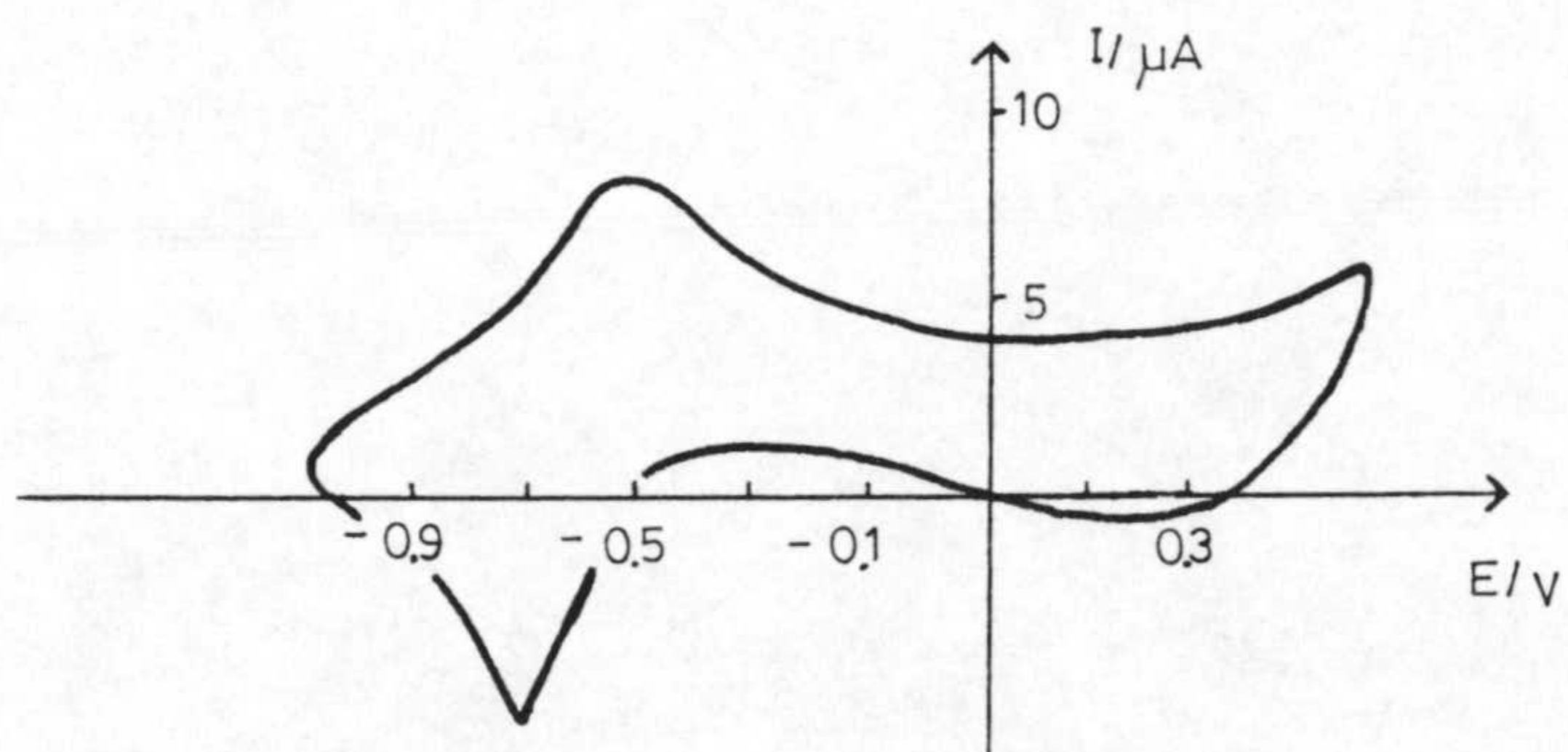
<u>Compuesto</u>	<u>E_{1/2} (V)</u>	<u>Compuesto</u>	<u>E_{1/2} (V)</u>
CuSalen 4a	-1,26	CuUraMeen 2a	-0,9
CuSalpen 4b	-1,14	CuUrapen 2b	-0,65
		CuUrapen pyr.	-0,65
CuSaldpt 4c	-1,4	CuUradpt 2c	-0,8
CuSalN-Medpt 4d	-1,3	CuUraN-Medpt 2d	-0,7
		CuUraspermidine 2e	-0,8

Como puede observarse, dentro de cada serie de complejos, los potenciales de reducción muestran relativamente pocas variaciones y no dependen del número de coordinación del ion metálico, excepto para el CuUraMeen 2a el cual es más difícil de reducir probablemente debido a la rigidez de la geometría plana, sin embargo, sí se aprecian importantes diferencias entre los dos grupos de complejos: el E_{1/2} viene a ser 600 mV más negativo para los complejos del tipo 4. Debido a la similitud entre las geometrías de ambos grupos de complejos establecida mediante estudios espectroscópicos cabe pensar que estas diferencias están

originadas por efectos de tipo electrónico y no geométrico. Por otra parte, los ligandos derivados del uracilo no son, probablemente, tan buenos donores σ como lo son los derivados del salicilaldehído. Esto está de acuerdo con otro hecho experimental: la inestabilidad de las bases de Schiff derivadas del uracilo en agua lo cual sugiere que el átomo de carbono del grupo azometínico posee un alto carácter electrofílico.



Cu(SalN-Medpt) 4d

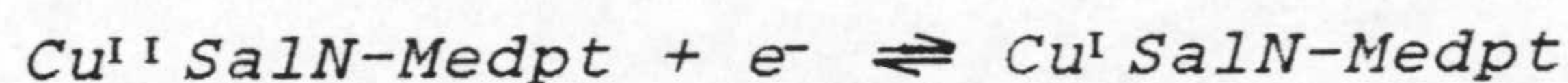


Cu(UraN Medpt) 2d

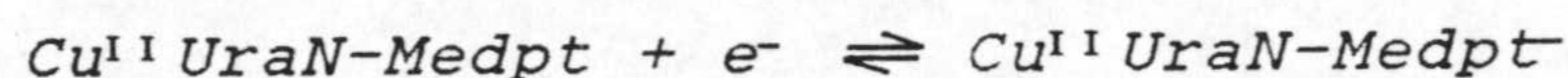
Figura 1.1: Curva de voltametría cíclica para los complejos 4d y 2d.

En la figura 1.1 se representan las curvas de voltametría cíclica para los complejos de Cu(II) 4d y 2d en el mismo disolvente (DMSO), las cuales ponen de manifiesto que en ambos casos la reducción es reversible, si bien la cinética de las reacciones de reoxidación, como muestra la diferencia de potencial de los picos catódico y anódico, es muy diferente: la reoxidación es mucho más rápida en los complejos 2d ($\Delta E=500$ mV). Una posible explicación puede ser el diferente mecanismo para la reducción y oxidación de ambos complejos.

Así, la reducción del CuSalN-Medpt 4d puede afectar directamente al centro metálico:



mientras que con el CuUraN-Medpt 2d, la reducción puede tener lugar, primeramente en el ligando:



transformándose el complejo en un radical anión en el cual el e^- desapareado y la carga negativa pueden estar deslocalizados entre los átomos de oxígeno y nitrógeno del anillo pirimidínico. A continuación puede tener lugar la transferencia del e^- desde el ligando al metal:



1.2.1. Estudios por difracción de rayos X en complejos de bases de Schiff derivadas del uracilo.

La difracción de rayos X en monocristal es el método más potente del que se dispone para la determinación de la estructura molecular y cristalina de un compuesto. En la revisión bibliográfica realizada solamente se han encontrado dos trabajos referentes a la determinación de estructuras cristalinas de complejos en los que intervienen como ligandos bases de Schiff derivadas de pirimidinas. Uno de ellos presenta como núcleo pirimidínico el uracilo, y será tratado a continuación, mientras que el otro contiene como ligando a un derivado del ácido barbitúrico.

El complejo CuUraN-Medpt fue obtenido en forma de cristales verdes aptos para su determinación estructural por difracción de rayos X (9). Dicho complejo cristaliza en el grupo espacial triclínico $P\bar{1}$ con dos unidades fórmula en una celdilla de dimensiones $a=11,296(4)$, $b=11,469(4)$, $c=13,589(5)$ Å, $\alpha=71,83(6)$, $\beta=113,77(7)$ y $\gamma=113,38(7)$ °. Su fórmula molecular es $C_{17}H_{27}N_7O_4 \cdot Cu^{II} \cdot 2(BO_3H_3) \cdot 2H_2O \cdot 0,5C_2H_5OH$ ($M=639$) y su estructura se ha recogido en la figura 1.2.

Como puede observarse el átomo de Cu está pentacoordinado a los átomos de N(8), N(8'), N(12), O(4) y O(4'). La geometría en torno al átomo de Cu es la de una bipirámide trigonal distorsionada con sus ejes principales en Cu-N(8) y Cu-N(8'), encontrándose el átomo de Cu en el plano delimitado por los átomos O(4), O(4') y N(12).

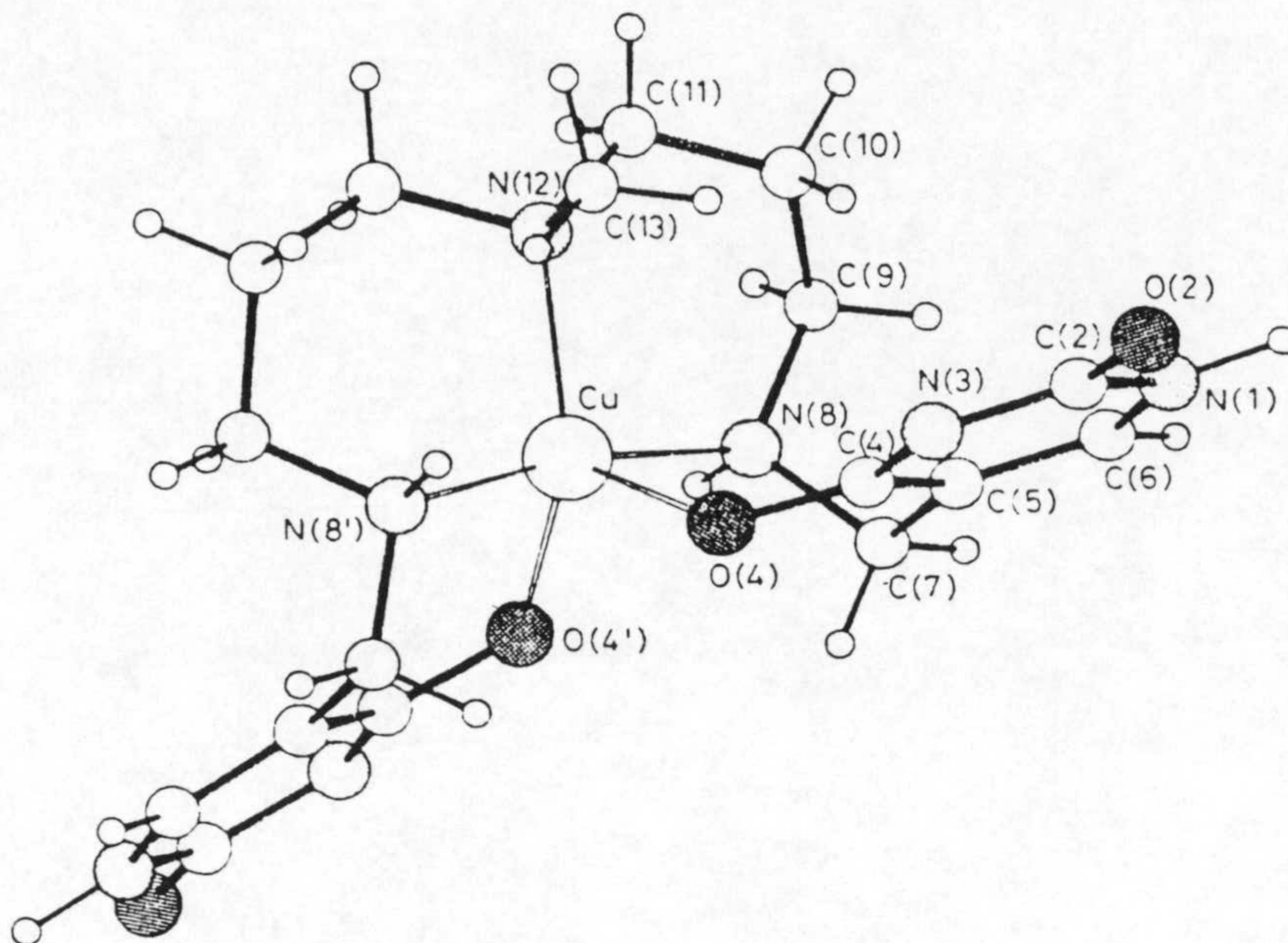


Figura 1.2: Vista en perspectiva de la estructura cristalina del CuUraN-Medpt-H.

Las moléculas de H_3BO_3 juegan un importante papel en la cristalización del complejo por formación de una apretada malla de enlaces de H, tal como queda representado en la figura 1.3.

Cada anillo de uracilo está unido a uno similar de la molécula vecina mediante dos enlaces: $N(1)-H \cdots O(2')$ (2,82 Å) y $O(2) \cdots H-N(1')$ (2,79 Å) originando cadenas infinitas en la dirección $a+c$. Cadenas paralelas similares se unen entre sí mediante una cadena constituida por moléculas de H_3BO_3 y H_2O .

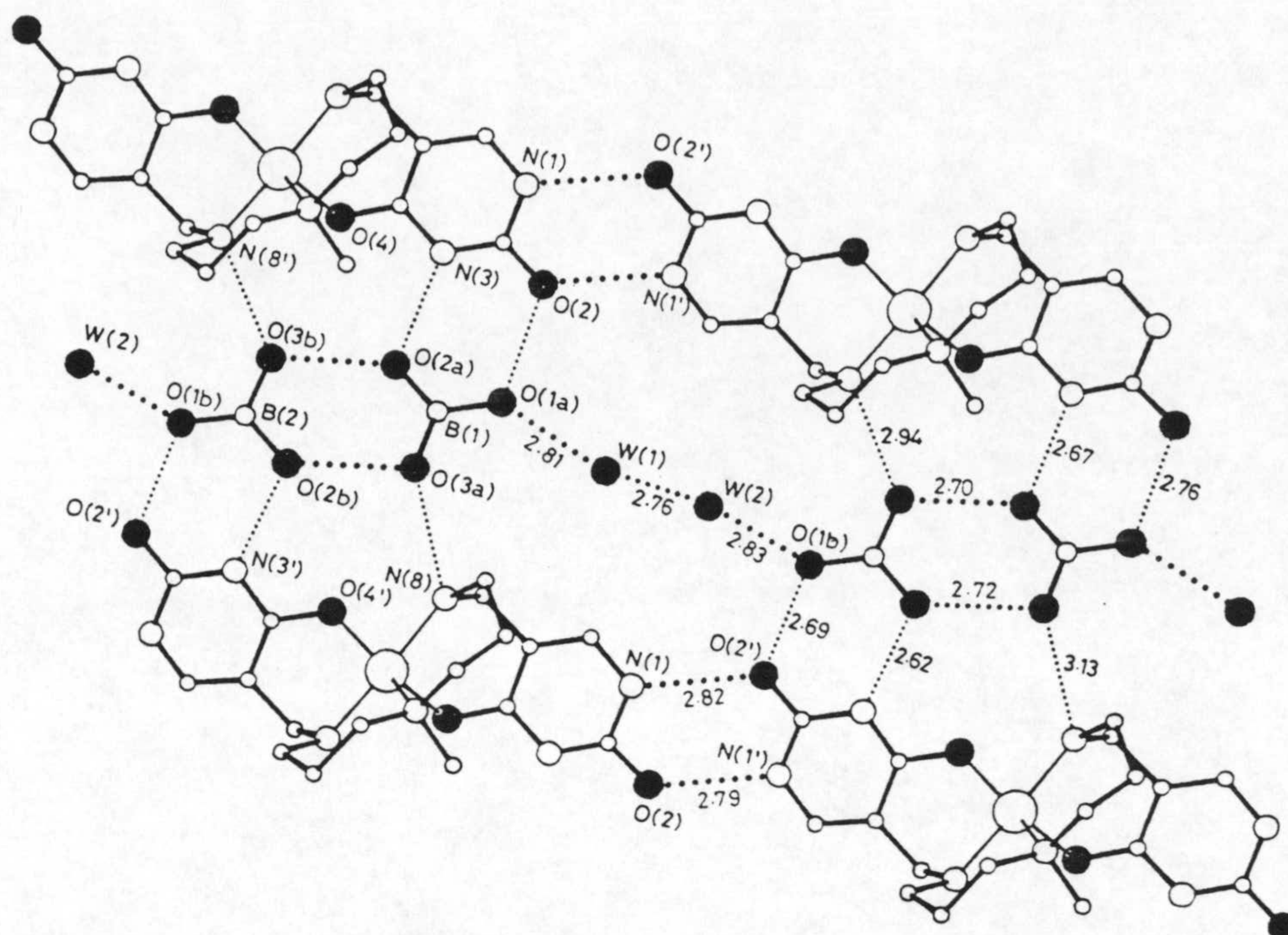


Figura 1.3: Red de enlaces de hidrógeno en el compuesto CuUraN-Medpt-H.

La molécula de etanol se encuentra en un hueco del cristal entre las dos cadenas de complejos, unida por enlace de H a las moléculas de agua.

1.3. BASES DE SCHIFF DERIVADAS DEL ACIDO BARBITURICO.

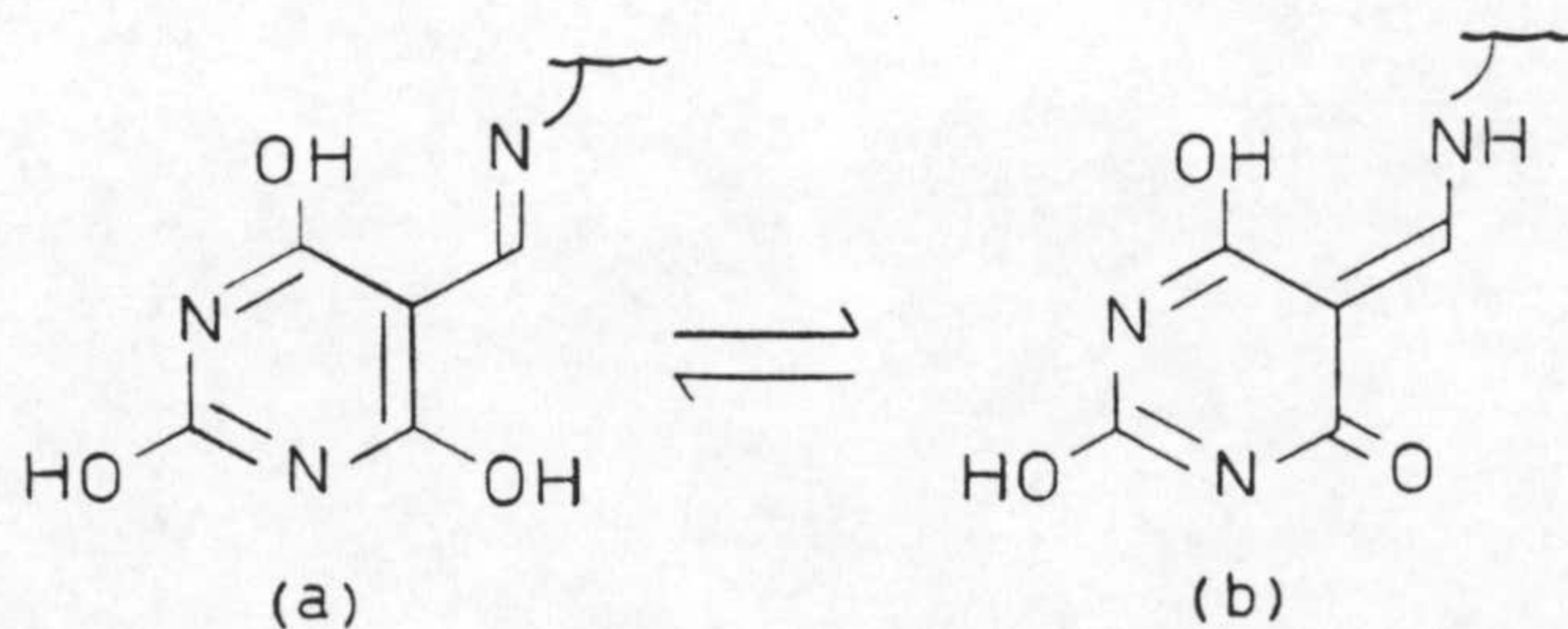
Con el fin de aumentar la resistencia a la hidrólisis en medio acuoso y la capacidad electrón donante de los ligandos derivados del uracilo expuestos anteriormente, Sasaki y col. han llevado a cabo la síntesis de bases de Schiff en las cuales el uracilo fue sustituido por los ácidos barbitúrico y 1,3-dimetilbarbitúrico (10) los cua-

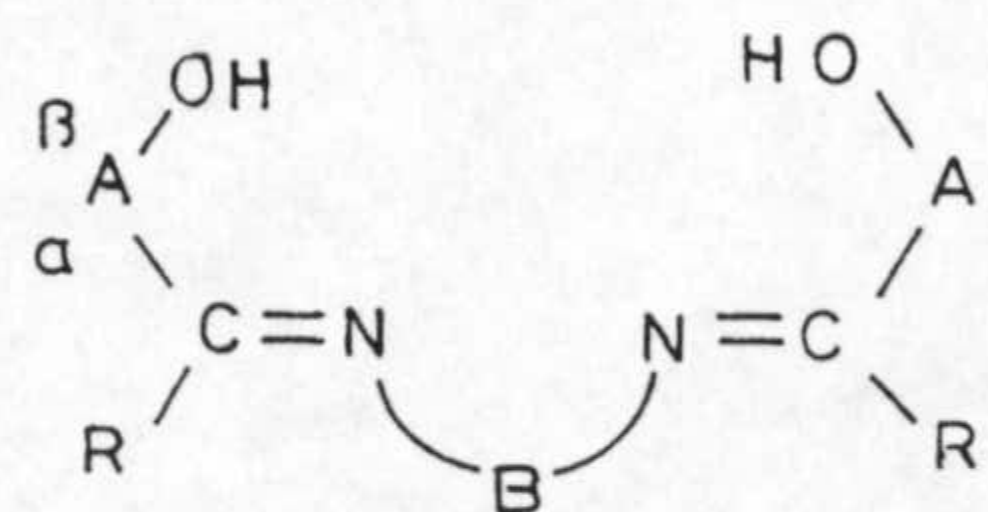
les contienen un grupo hidroxilo extra unido al átomo de carbono C₆, el cual induce una disminución del potencial de reducción del sistema Cu(II)/Cu(I). Por otra parte, es bien conocida la capacidad de los barbitúricos para formar complejos con el Cu(II) (18-20).

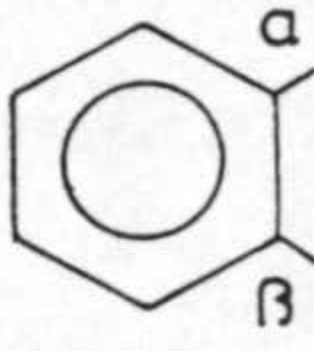
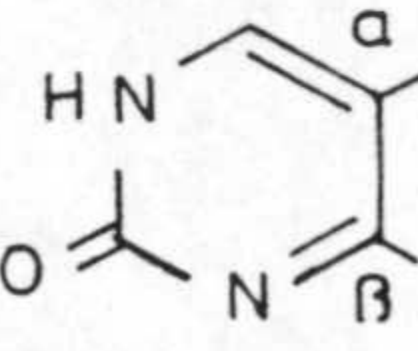
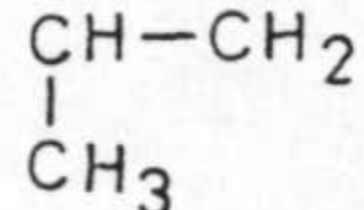
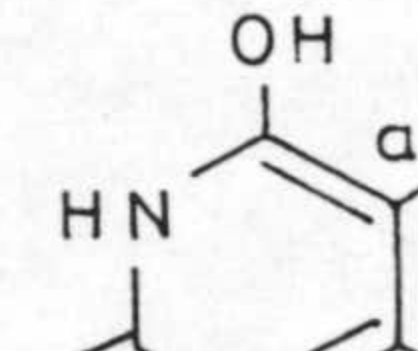
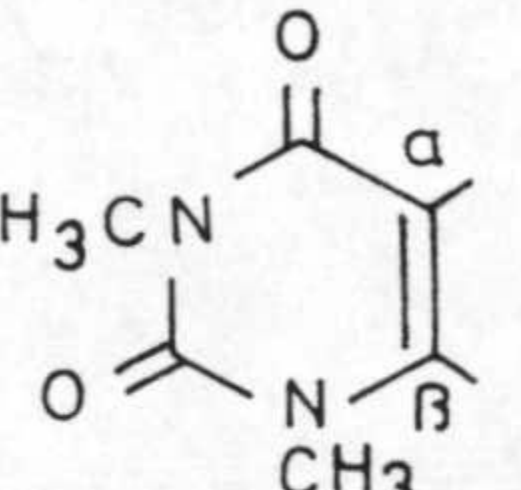
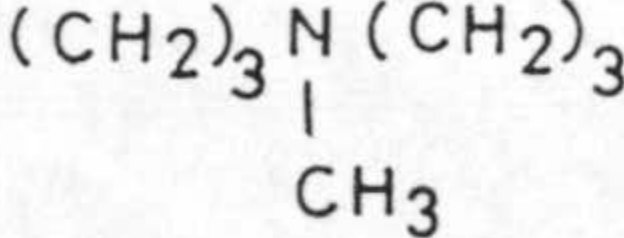
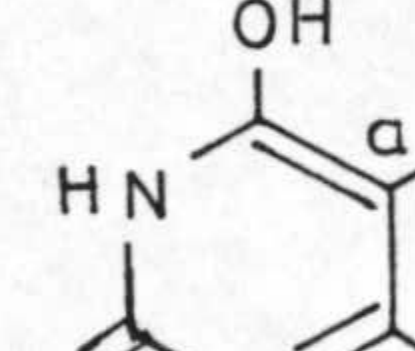
Las correspondientes bases de Schiff obtenidas por condensación de los ácidos 5-formilbarbitúrico, 5-formil-1,3-dimetilbarbitúrico (21) y 5-acetilbarbitúrico (22) con diversas di- y triaminas se recogen en el esquema 1.IV.

Las estructuras de estas bases de Schiff fueron establecidas por análisis elemental y métodos espectroscópicos (IR, UV y RMN). Al igual que ocurría para las bases de Schiff derivadas del uracilo, los espectros infrarrojos de estas nuevas bases de Schiff proporcionan poca información debido a la superposición de las bandas correspondientes a las funciones amida e imina en la región comprendida entre 1720 y 1600 cm⁻¹.

El espectro ultravioleta del ligando pentadentado muestra un máximo de absorción a 302 nm, pero el tetradentado presenta dos máximos a 315 y 295 nm lo cual sugiere que estas bases de Schiff pueden estar en solución como una mezcla de dos isómeros (23): el imino-enol (a) y la enamina-cetona (b). En el ácido barbitúrico solamente está presente la forma ceto.





A	B	R
I  Sal	a (CH ₂) ₂ en	H
II  Ura	b  Meen	H
III  Bar	c (CH ₂) ₃ pen	H
IV  DiMeBar	d (CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₃ dpt	H
	e  N-Medpt	
V  Bar	f (CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₄ spermidine	CH ₃

Esquema 1.IV

Estas bases de Schiff sí son estables en agua ya que la presencia del grupo hidroxilo en el carbono C6 aumenta la densidad electrónica sobre el átomo de carbono de la función imina, lo cual impide la hidrólisis del grupo azometínico.

La adición de cantidades estequiométricas de acetato de cobre(II) a suspensiones etanólicas en caliente de estas bases de Schiff ha permitido el aislamiento de diferentes complejos cuyos espectros ultravioletas presentan máximos de absorción que difieren poco de los correspondientes ligandos, aunque se observa, en general, una disminución del coeficiente de extinción molar. En los complejos tetracoordinados se aprecia un hombro a 310 nm y un máximo de absorción a 295 nm que sugieren, probablemente, la existencia de las dos formas tautoméricas postuladas para estos ligandos.

Del conjunto de datos espectroscópicos (UV-VIS) obtenidos, Sasaki u col. afirman que las bases de Schiff derivadas del ácido barbitúrico forman complejos con el ion Cu(II) cuyas geometrías son similares a las propuestas para las bases de Schiff derivadas del uracilo.

En cuanto a los espectros de absorción registrados en la región infrarroja cabe destacar el desplazamiento, hacia menores frecuencias, de las bandas correspondientes a las vibraciones C=N y O=C-N desde 1700 cm^{-1} hacia 1640 cm^{-1} antes y después de la complejación respectivamente. Así como la aparición de una nueva banda sobre 580 cm^{-1} y

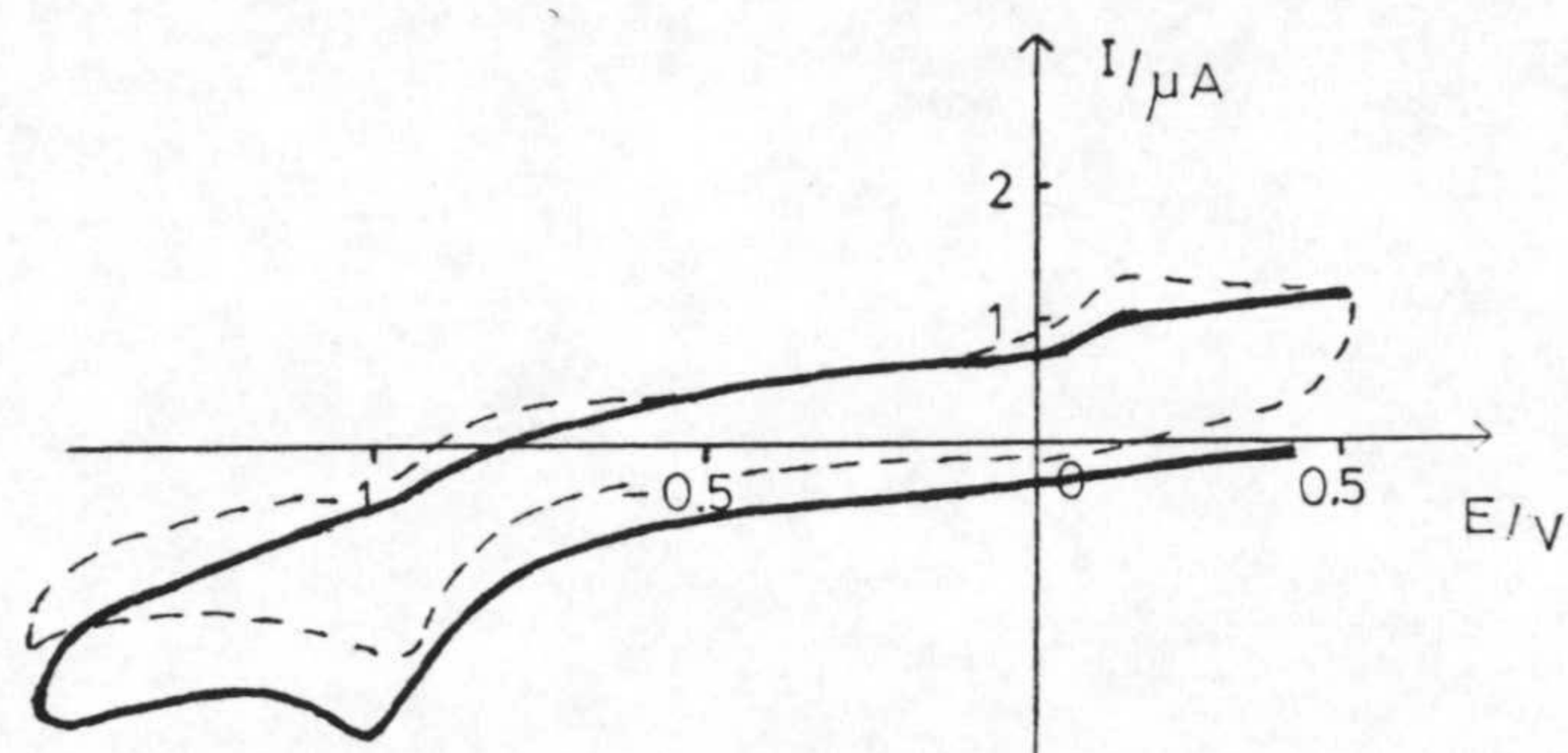
530 cm^{-1} para los ligandos Barpen y DiMeBarpen respectivamente, atribuida a la vibración de Cu-O (24).

Las medidas de los potenciales de semionda de estos complejos (tabla 1.6) ponen de manifiesto que los potenciales de reducción del sistema Cu(II)/Cu(I) son más negativos para estos complejos que para los derivados del uracilo, lo cual lleva a la conclusión de que la introducción del grupo hidroxilo en el carbono C6 produce un incremento de la densidad electrónica sobre el centro metálico. Por otra parte, la reducción del Cu(II) es más difícil en los complejos con geometría plano-cuadrada (-1,1 V) debido a su rigidez, que en los pentacoordinados (-0,9 V) cuya geometría es más flexible debido a la presencia de un átomo extra electrón donante (25).

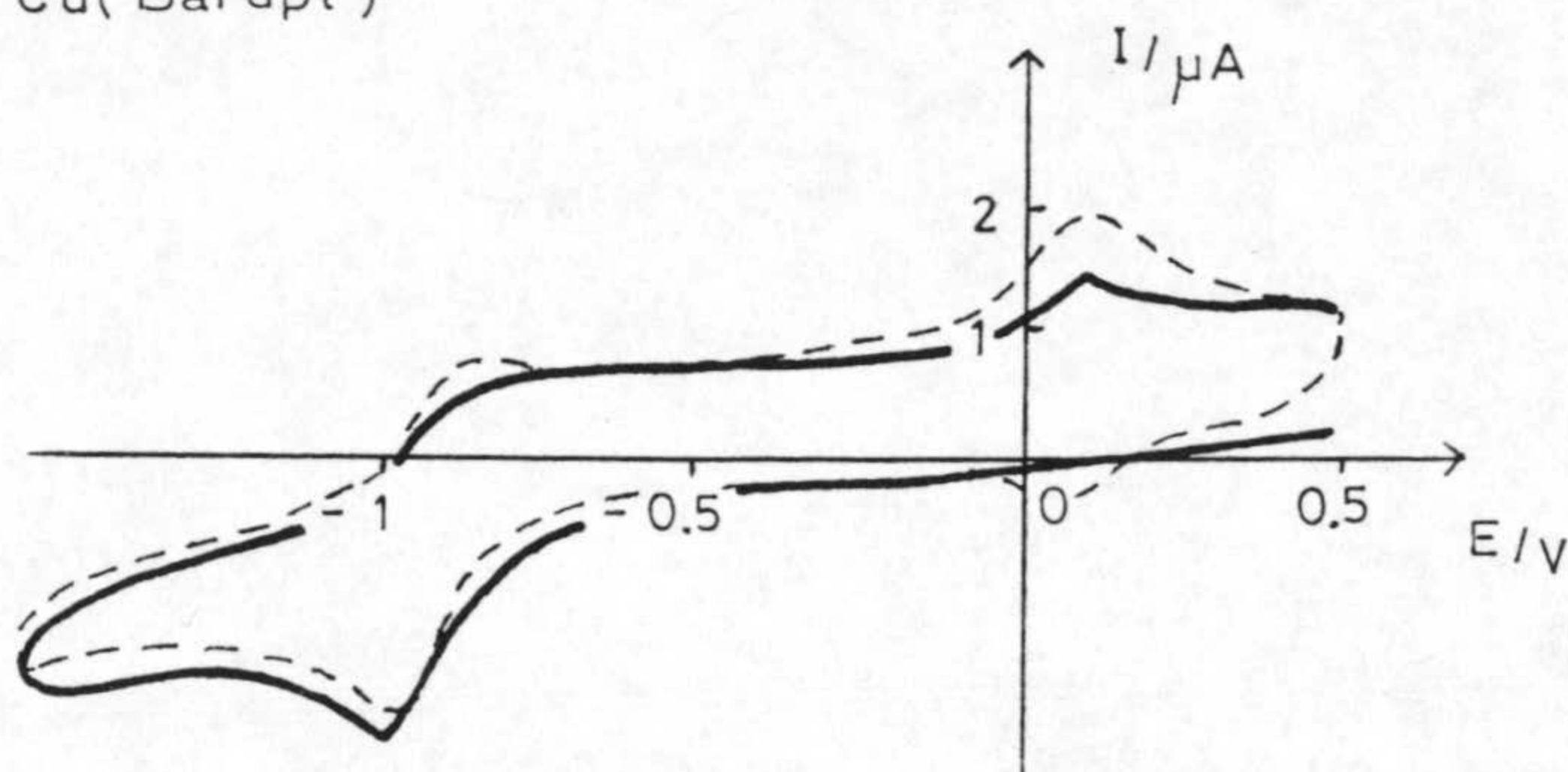
Tabla 1.6

<u>Complejo</u>	<u>E_{1/2}</u>
CuSalen	-1,25
CuUrapen	-0,66
CuUradpt	-0,80
CuBarMeen	-1,05
CuBarpen	-0,82
CuBardpt	-0,95
CuBarN-Medpt	-0,85
CuBarspermidine	-0,95
CuDiMeBaren	-1,13
CuDiMeBarpen	-0,85
CuDiMeBardpt	-0,90
CuDiMeBarN-Medpt	-0,80
CuDiMeBarspermidine	-0,99

Las curvas obtenidas por voltametría cíclica (figura 1.4) revelan que en los ligandos Barpen y DiMeBarpen la reducción es reversible, si bien transcurre mediante un mecanismo diferente al seguido por la reoxidación tal como ocurría en los complejos derivados del uracilo.



Cu(Bardpt)



Cu(DiMeBardpt)

Figura 1.4: Curvas de voltametría cíclica de los complejos CuBardpt y CuDiMeBardpt.

1.3.1. Estudios por difracción de rayos X en complejos de bases de Schiff derivadas del ácido barbitúrico.

Como ya quedó expuesto anteriormente se encuentra descrita en bibliografía la estructura molecular por difracción de rayos X del complejo CuDiMeBarpen (figura 1.5).

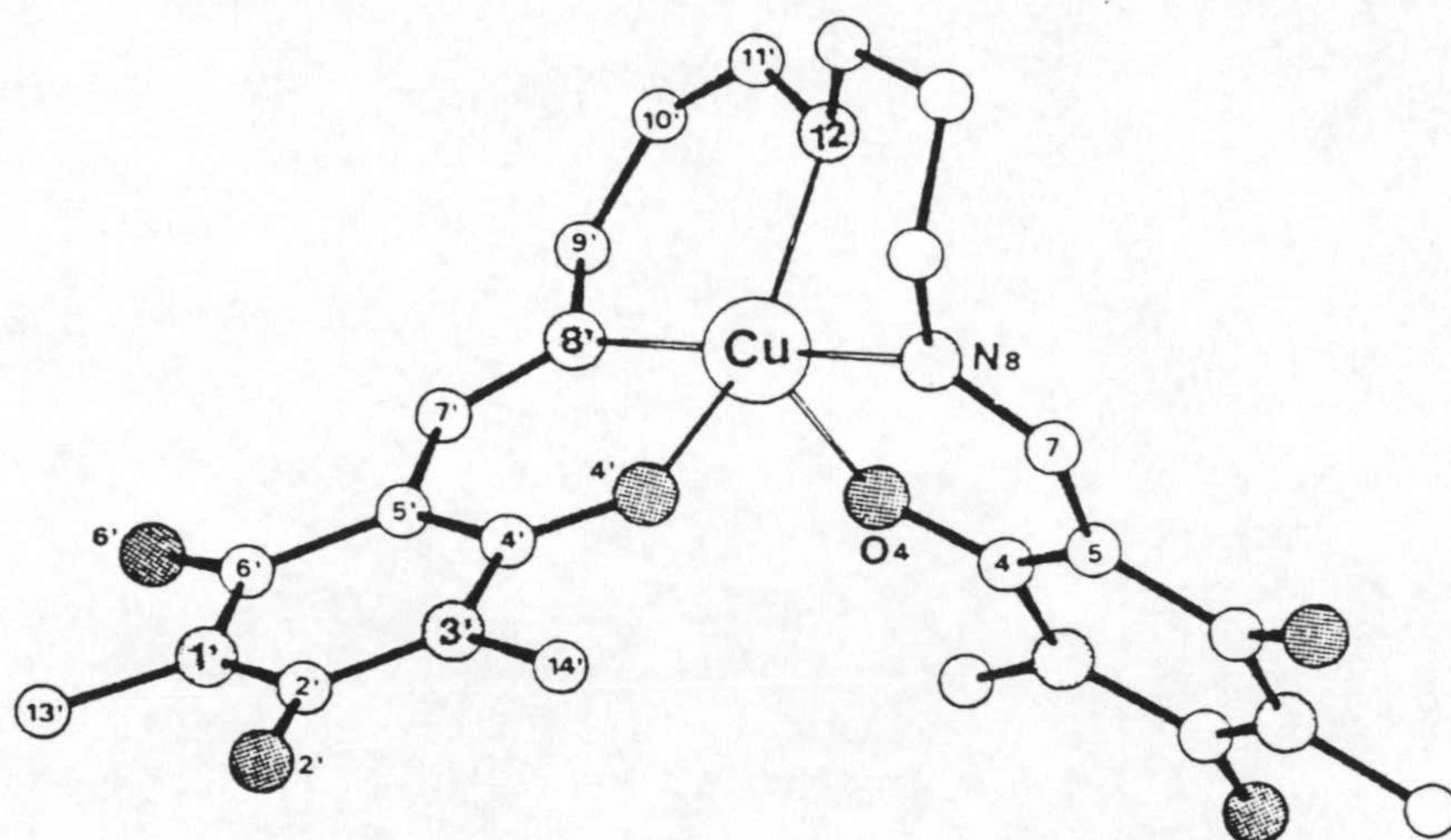


Figura 1.5: Vista en perspectiva de la estructura cristalina del complejo CuDiMeBadpt.

La geometría en torno al ion Cu(II) es la de una bipirámide trigonal ligeramente distorsionada como pone de manifiesto el ángulo N(8)-Cu-N(8') que toma el valor de $176,7^\circ$ mientras que para la bipirámide trigonal perfecta es de 180° . Los ángulos O(4)-Cu-O(4'), O(4)-Cu-N(12) y O(4')-Cu-N(12) son respectivamente $103,3$, $109,0$ y $146,6^\circ$. Los átomos de Cu, O(4), O(4') y N(12) se encuentran en el mismo plano, y los de N(8) y N(8') están en dirección perpendicular a dicho plano.

La similitud que presenta esta estructura con la del CuUraN-Medpt es bastante grande. La principal diferencia entre ambas concierne a la distancia de enlace Cu-O(4) la cual es de 2,119(4)Å para el CuUraN-Mepdt y 2,023(4)Å para el CuDiMeBarpen.

1.4. BASES DE SCHIFF COMO POTENCIALES AGENTES ANTICANCERIGENOS.

Durante las pasadas dos décadas, los estudios realizados en el campo de la relación estructura-actividad han llevado al diseño y síntesis de compuestos con potencial actividad anticancerígena. En este sentido han sido sintetizados una serie de compuestos azo (26) con la esperanza de que puedan llegar a ser activos por reducción "in vivo" del enlace azo mediante la activación de diversas enzimas; de hecho, numerosos de estos compuestos han mostrado actividad frente al carcinoma 256 en ratas.

De igual forma, un gran número de bases de Schiff, consideradas como isósteros de los compuestos azo, se han preparado (27-29), mostrando, algunas de ellas, una significativa actividad frente a la leucemia Dunning en ratas. En esta línea y, siguiendo con el estudio de la actividad anticancerígena mostrada por algunas bases de Schiff, Modi, Sabnis y Deliwala (30) han llevado a cabo la síntesis y caracterización de diversas bases de Schiff, las cuales que han mostrado actividad frente a sistemas tumorales experimentales, lo que les ha conducido a sugerir que el enlace azometínico pudiera ser un requerimiento estructural para dicha actividad.

Estas observaciones, junto con el papel esencial del enlace azometínico en ciertas reacciones biológicas (31) hace que la síntesis de bases de Schiff que contengan algún componente de los ácidos nucleicos presente un gran interés ya que dichos compuestos, en condiciones ácidas, pueden ser hidrolizadas liberando el componente aldehídico, que puede actuar como agente alquilante y la pirimidina que puede actuar como antimetabolito. Esta hidrólisis se puede llevar a cabo de forma selectiva en células tumorales, las cuales presentan un pH mas bajo que las células tisulares normales (32).

Por otra parte, recientemente, se ha demostrado que diversos antibióticos de origen natural (bleomicina, estreptonigrina) (33-35) deben su actividad antitumoral a un doble comportamiento; por un lado, forman fuertes asociaciones con los ácidos nucleicos, la mayoría de las veces por intercalación, y por otro, actúan como ligandos frente a iones metálicos de transición, tales como Fe(III) o Cu(II) formando complejos que, en presencia de un sistema reductor, son capaces de convertir el O₂ molecular en especies reactivas (O₂⁻, OH⁻) que inducen roturas irreversibles en las cadenas de los ácidos nucleicos, causando, en última instancia, la muerte celular (36-39). Aunque este mecanismo no ha sido provocado "in vivo" es mantenido por los resultados obtenidos en numerosos ensayos "in vitro".

Tomando como modelo la molécula de la bleomicina, se ha llevado a cabo la síntesis de moléculas bifuncionales que puedan unirse eficientemente al ADN por medio de enla-

ces de hidrógeno o interacciones electrostáticas y a iones metálicos de la primera serie de transición. A este tipo de moléculas bifuncionales pertenecen diversas bases de Schiff sintetizadas a partir del 5-formiluracilo (8) y del 5-aminouracilo (7) por condensación con diferentes aminas y aldehídos aromáticos respectivamente.

1.5. 5-FENILAZOS DERIVADOS DE PIRIMIDINAS.

Hibino (40) demostró que un 5-fenilazo derivado de pirimidina, el 2,4,6-triamino-5-fenilazopirimidina ácido sulfónico (figura 1.6) presentaba actividad antitumoral "in vivo" frente a diversos tipos de leucemias cuando se mezclaba con la mitomicina C y la prednisona. Esta actividad fue atribuida a la presencia, en posición cinco, del grupo fenilazo, ausente en la 2,4,6-triaminopirimidina ya que esta no la presentaba.

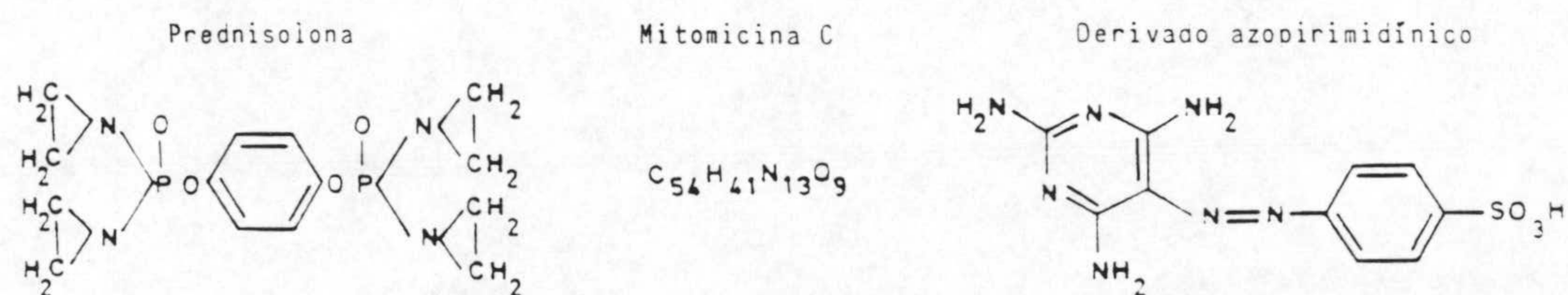


Figura 1.6.

En este mismo sentido, Bernier y col. (41) demostraron que el 1,3-dimetil-6-aminouracilo con un grupo cina-moilo como sustituyente en posición cinco (figura 1.7) presentaba actividad antitumoral "in vivo" frente a la leucemia L1210. Esta molécula, debido a su planaridad (fi-gura 1.8), puede dar lugar a un solapamiento completo de los pares de bases de las cadenas de ADN por medio de in-tercalación, al igual que lo hacen otros fármacos antitu-morales policíclicos (actinomicina, daunorubicina).

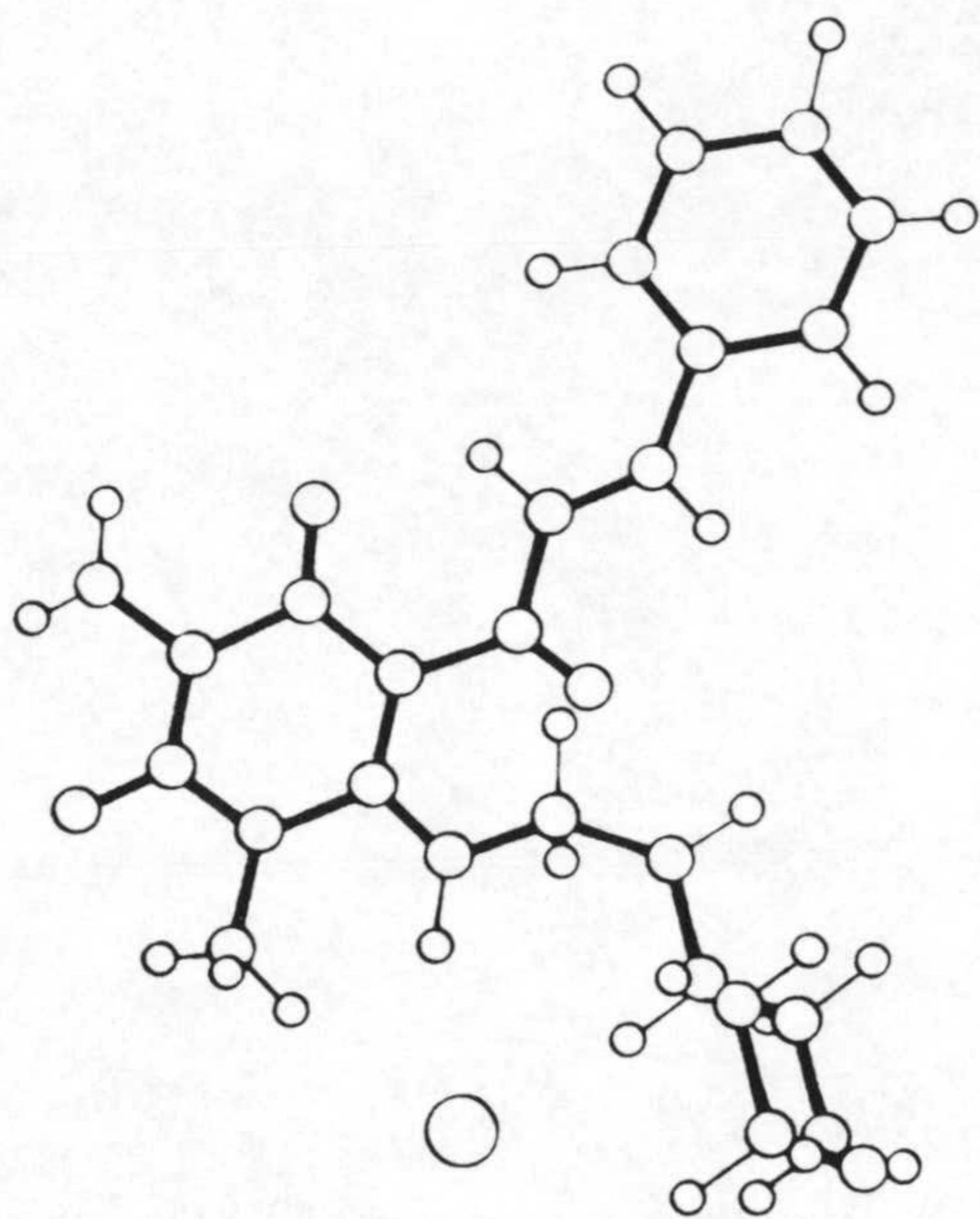


Figura 1.7.

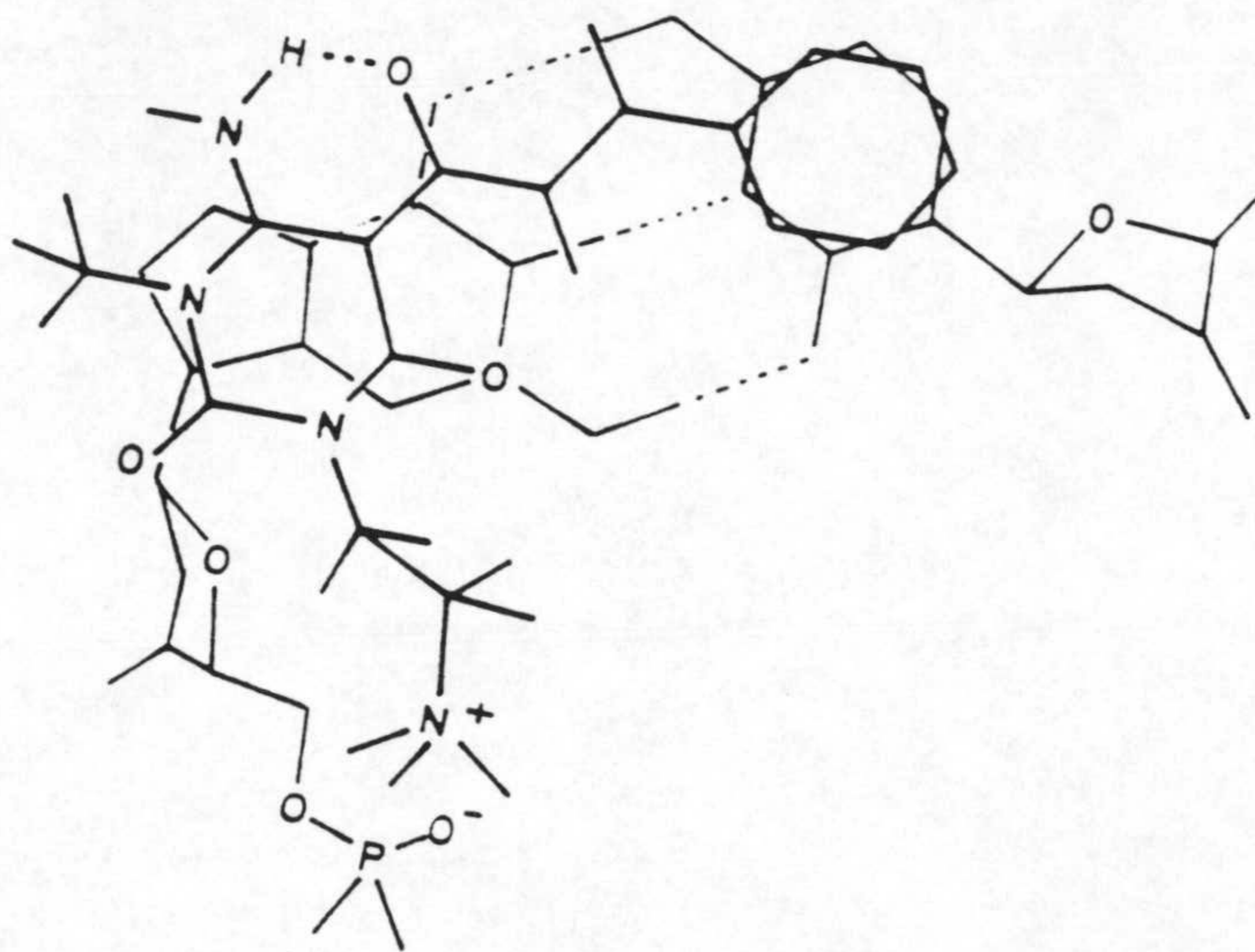


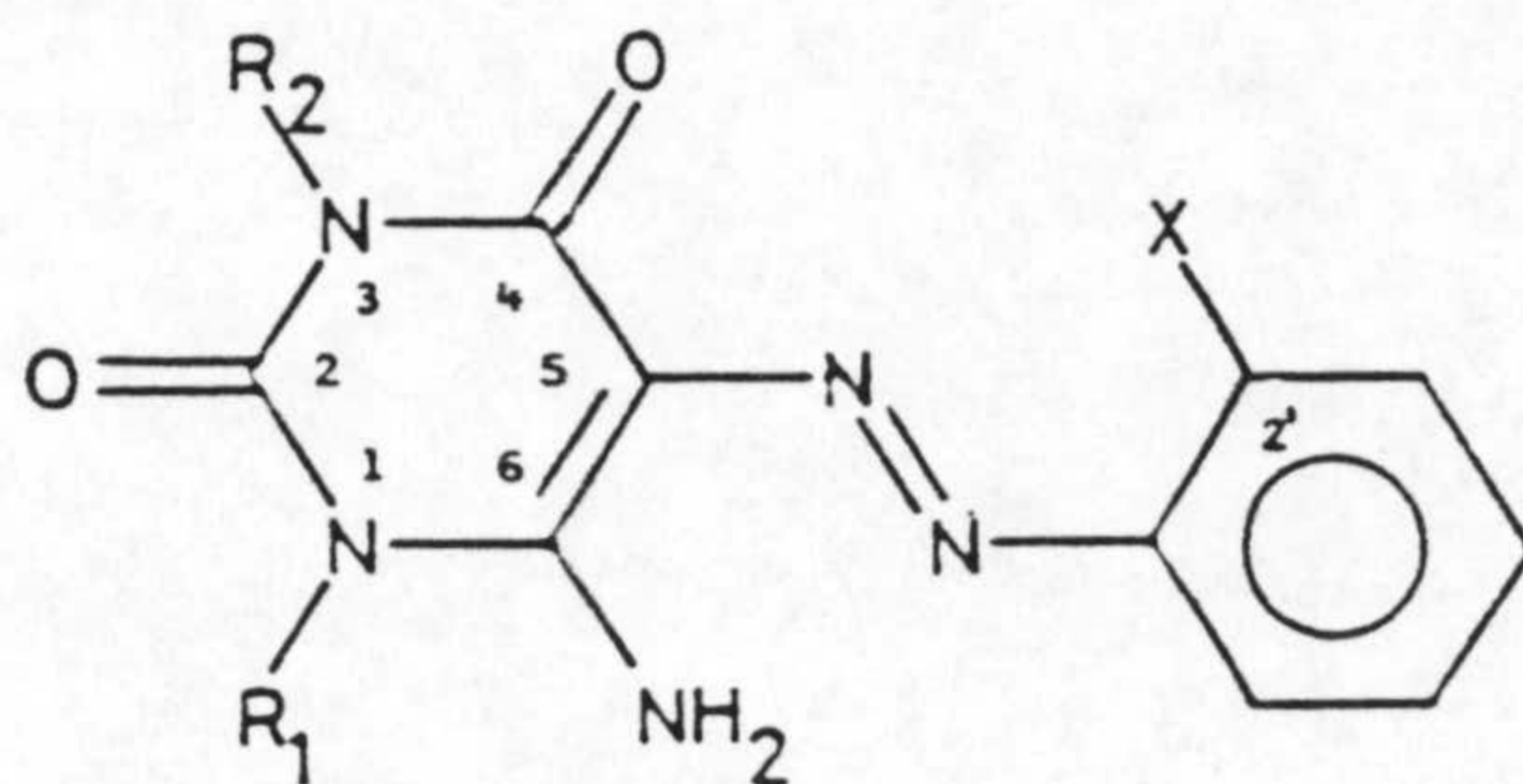
Figura 1.8.

En base a lo anteriormente expuesto, los 5-fenilazos derivados de uracilo pueden presentar actividad antitumoral por dos razones: debido a la influencia del grupo fenilazo en posición cinco, y a la planaridad de la molécula lo cual permite su intercalación entre las cadenas de ADN.

Otro aspecto interesante relacionado con este tipo de ligandos es la actividad que estos presentan frente a diversos tipos de bacterias; así D.Sen y col. (42) han sintetizado diferentes 2,4-diamino-6-amino(substituidos)-5-arylazopirimidinas y ensayado su comportamiento sobre el crecimiento del *Streptococcus faecalis*, poniendo de manifiesto que estas 5-arylazopirimidinas inhiben el crecimiento del *S. faecalis* y actúan como antagonistas del ácido fólico. Los autores comparan los resultados obtenidos con los producidos por pirimidinas no substituidas en posición cinco y diferentes antibióticos.

En cuanto a la capacidad complejante de estos compuestos, son numerosos los trabajos que aparecen descritos en la bibliografía (43); sin embargo, los trabajos referentes a complejos con 5-azoderivados de pirimidina son muy escasos y generalmente se trata de estudios en disolución (44).

En esta línea de investigación, J.Ruiz (43) ha realizado un exhaustivo trabajo sobre el estudio, en fase sólida, de los complejos de Cu(II), Pd(II), Pt(II), Au(I) y Au(III) con 5-fenilazoderivados del uracilo cuyas estructuras se recogen en el esquema 1.V.



- $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $X = \text{H}$; 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazouracilo = DZH
 $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $X = \text{C}_2\text{H}_5$; 6-amino-1,3-dimetil-5(2'etil)fenilazouracilo = DZEH
 $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $X = \text{COOH}$; 6-amino-1,3-dimetil-5(2'carboxi)fenilazouracilo = DZBH₂
 $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $X = \text{Cl}$; 6-amino-1,3-dimetil-5(2'cloro)fenilazouracilo = DZCH
 $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$; $X = \text{Cl}$; 6-amino-1-metil-5(2'cloro)fenilazouracilo = 1ZCH
 $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$; $X = \text{Cl}$; 6-amino-3-metil-5(2'cloro)fenilazouracilo = 3ZCH

Esquema 1.V

Como resultado de estos estudios se han podido determinar por difracción de rayos X las estructuras moleculares de los siguientes complejos de Cu(II): $\text{Cu}(\text{DZ})_2 \cdot \text{DMSO}$ (figura 1.9); $[\text{Cu}_4(\text{DZB})_3(\text{DZBH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 1.10) y $[\text{Cu}(\text{DZB})\text{Py}]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (figura 1.11).

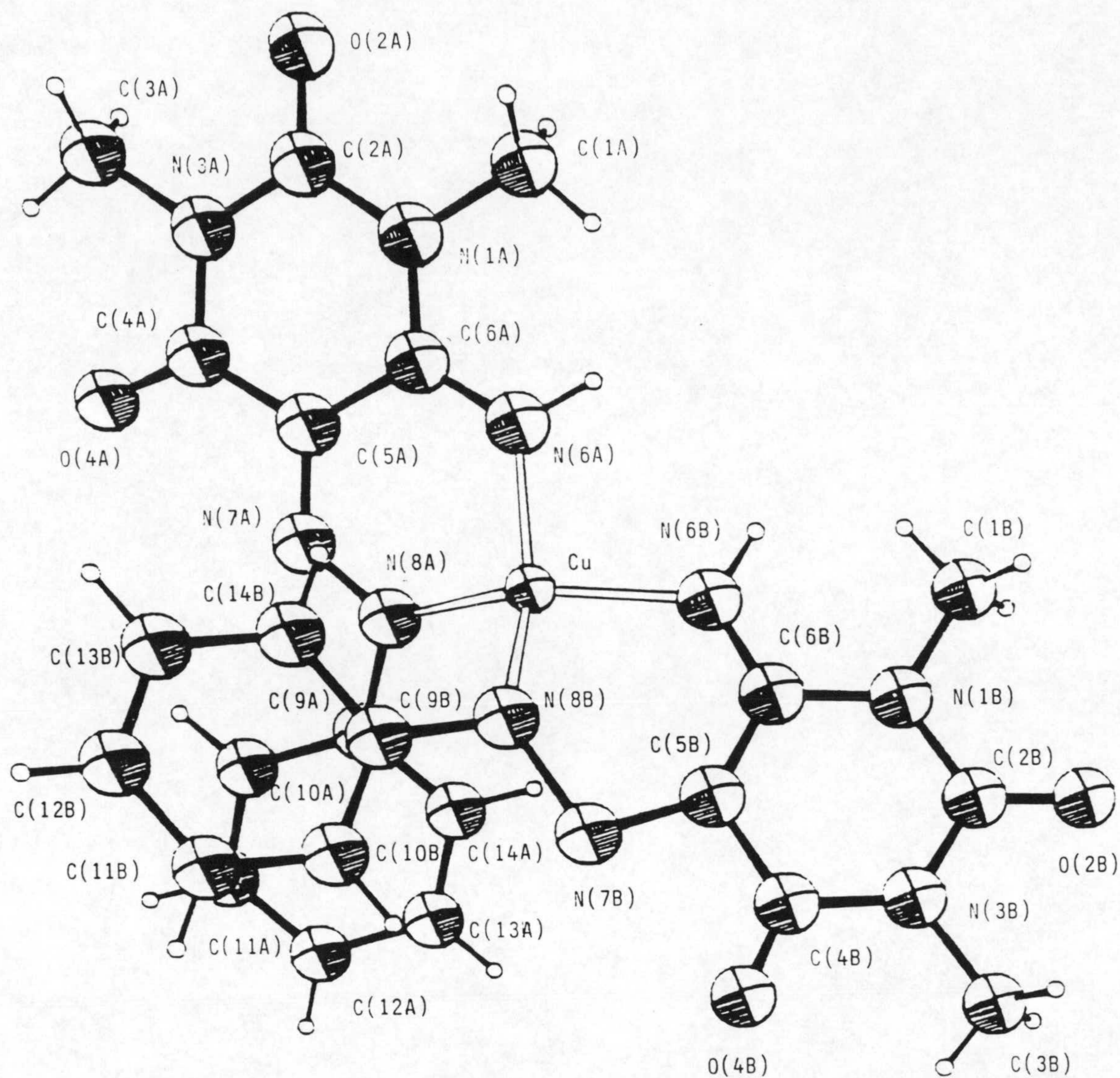


Figura 1.9: Vista en perspectiva de la estructura cristalina de $\text{Cu}(\text{DZ})_2 \cdot \text{DMSO}$

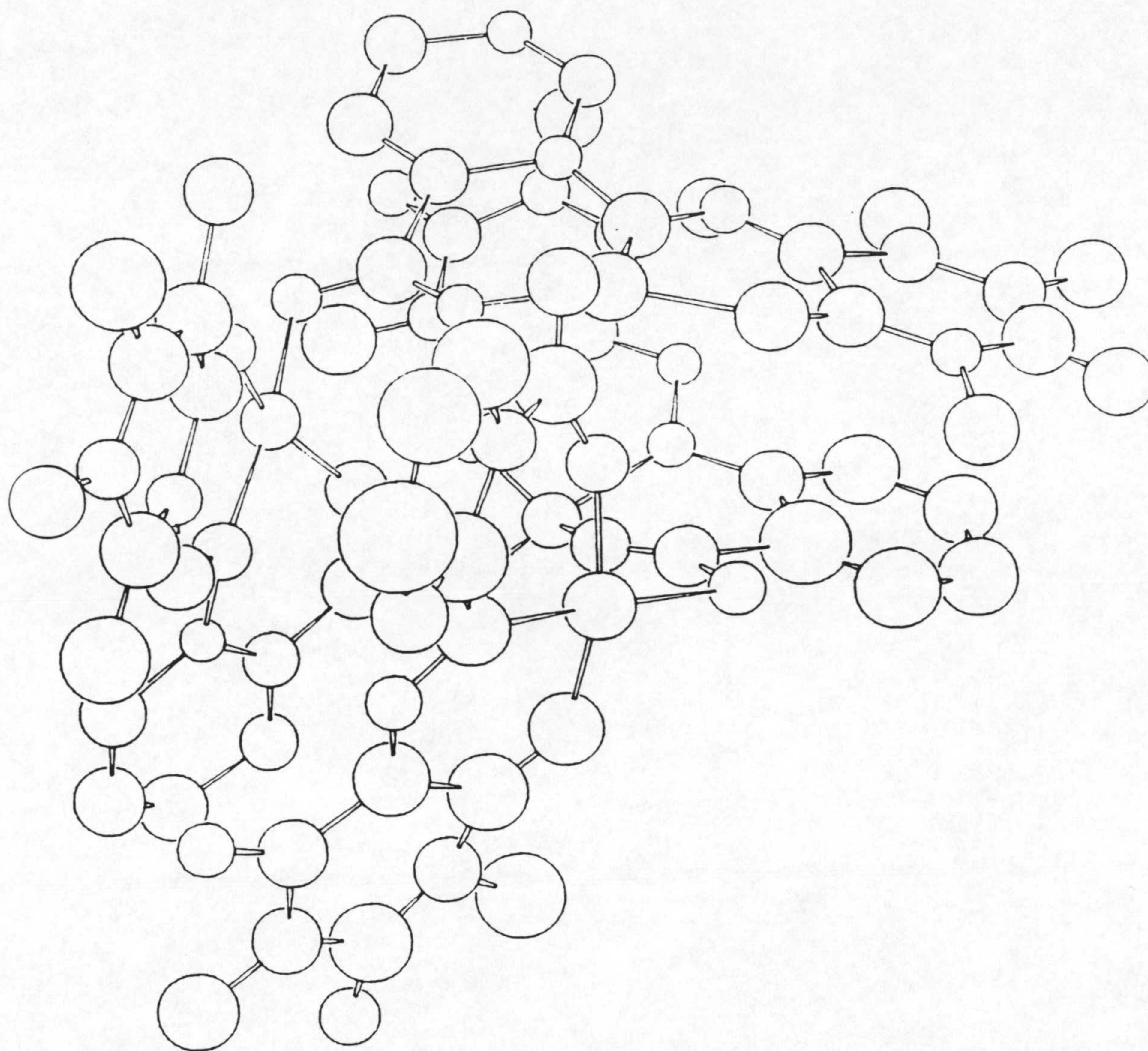


Figura 1.10: Vista en perspectiva de la unidad tetramérica del complejo $[Cu_4 (DZB)_3 (DZBH) (NO_3)(H_2O)] \cdot 2H_2O$.

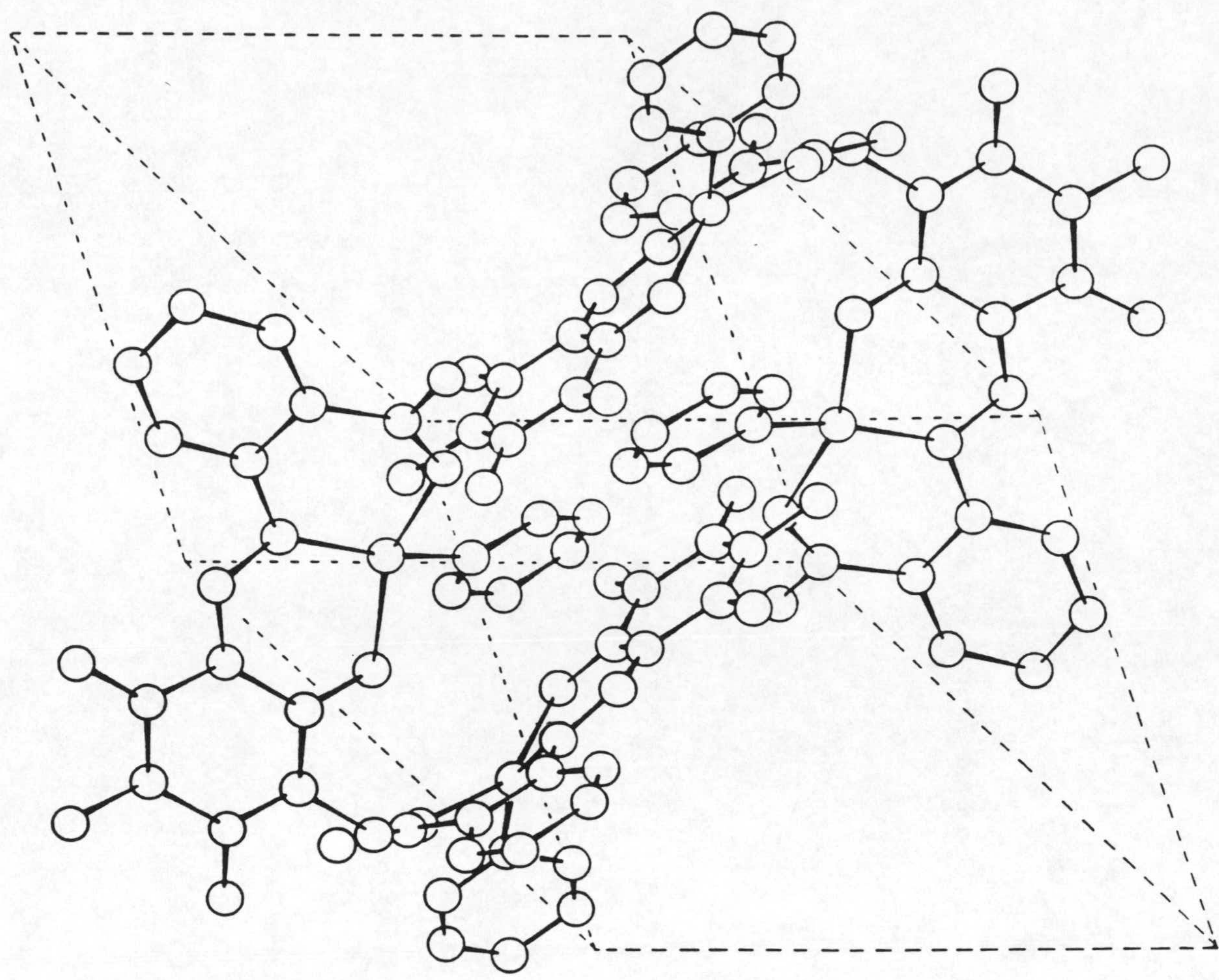


Figura 1.11: Representación de la celdilla unidad del complejo $[Cu(DZB)Py]_2 \cdot 0,5 H_2O$.

En el complejo $\text{Cu}(\text{DZ})_2\text{DMSO}$, el $\text{Cu}(\text{II})$ presenta una geometría tetraédrica achatada pero común en complejos que contienen el cromóforo CuN_4 .

Para el complejo $[\text{Cu}_4(\text{DZB})_3(\text{DZBH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ los átomos de $\text{Cu}(\text{II})$ dentro de la unidad tetranuclear adoptan una disposición tetraédrica prácticamente perfecta. Las unidades tetraméricas se unen entre sí dando lugar a cadenas paralelas al eje a. Este complejo presenta unas características tan especiales que lo hacen único en bibliografía.

Finalmente el complejo $[\text{Cu}(\text{DZB})\text{Py}]_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ presenta una geometría plano-cuadrada distorsionada tetraédricamente en torno al ion $\text{Cu}(\text{II})$. Cada molécula de complejo se une a una vecina, relacionada por un centro de simetría, a través de dos enlaces de hidrógeno entre el grupo amino y el átomo de oxígeno del grupo carboxilato, de la molécula vecina, que no se encuentra unido al $\text{Cu}(\text{II})$, dando lugar a una unidad dímera.

Por otra parte se ha podido determinar la estructura cristalina por difracción de rayos X del complejo $\text{Pd}(\text{DZ})_2$, el cual presenta una geometría plano cuadrada de tipo trans en torno al ion $\text{Pd}(\text{II})$. La coordinación del ligando es análoga a la que se da en el complejo $\text{Cu}(\text{DZ})_2\text{X}$ (figura 1.12).

Asimismo, recientemente han aparecido publicados dos trabajos (45,46) en los que se recogen los resultados ob-

tenidos en los estudios de complejos de Au(I) y Au(III) con diferentes 5-fenilazos derivados de uracilo.

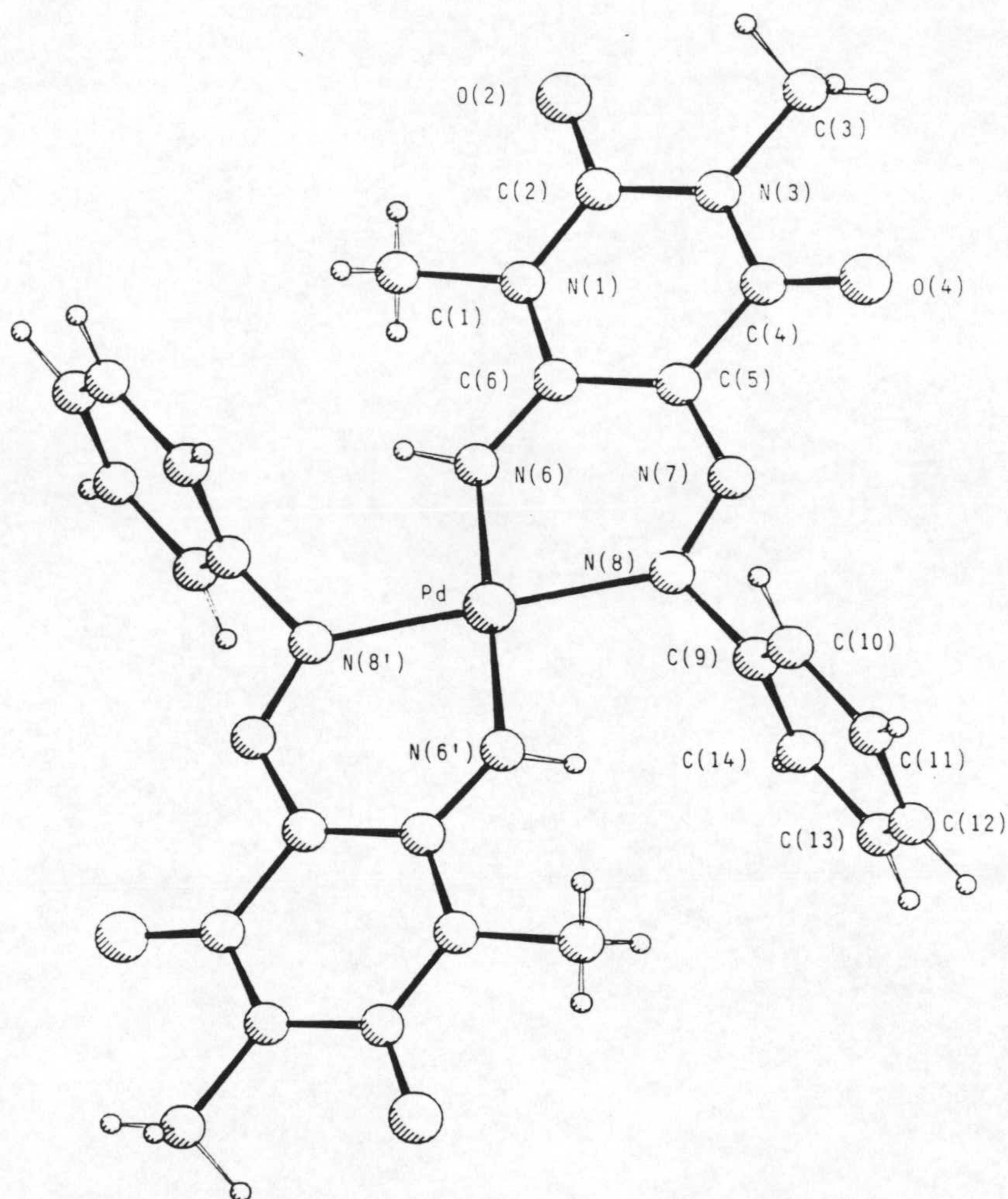


Figura 1.12: Vista en perspectiva del complejo Pd(DZ)₂.

En lo que respecta a los 5-fenilazos derivados del ácido barbitúrico, la bibliografía existente es bastante escasa, centrándose fundamentalmente en estudios en disolución. Así, El.Dessouky y col. (47) han evaluado por métodos potenciométricos y espectrofotométricos las constantes de disociación de diferentes ácidos 5-fenilazobarbitúrico y 5-fenilazotiobarbitúrico disustituídos. Sus resultados ponen de manifiesto que los sustituyentes en el anillo de fenilo no tienen una influencia importante en la acidez de estos ligandos. Asimismo, estos autores han determinado, por vía potenciométrica, las constantes de estabilidad de algunos complejos de cobalto, níquel y cobre utilizando para ello un medio agua/dioxano al 50% en volumen y KCl como electrolito soporte.

Por otra parte M.S.Masoud y col. (48) han determinado potenciométricamente, y en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 40 °C, las constantes de disociación de diferentes ácidos 5-(p-sustituídos)fenilazobarbitúricos y calculado los parámetros termodinámicos ΔH , ΔG y ΔS , habiendo realizado, asimismo, intentos por correlacionar los valores obtenidos para los diferentes pK_a con la posición de la banda correspondiente a $\nu(N=N)$, llegándose a la conclusión de que la naturaleza de los sustituyentes no ejerce una influencia apreciable sobre la posición de la citada banda, debido a la débil basicidad del grupo azo (49).

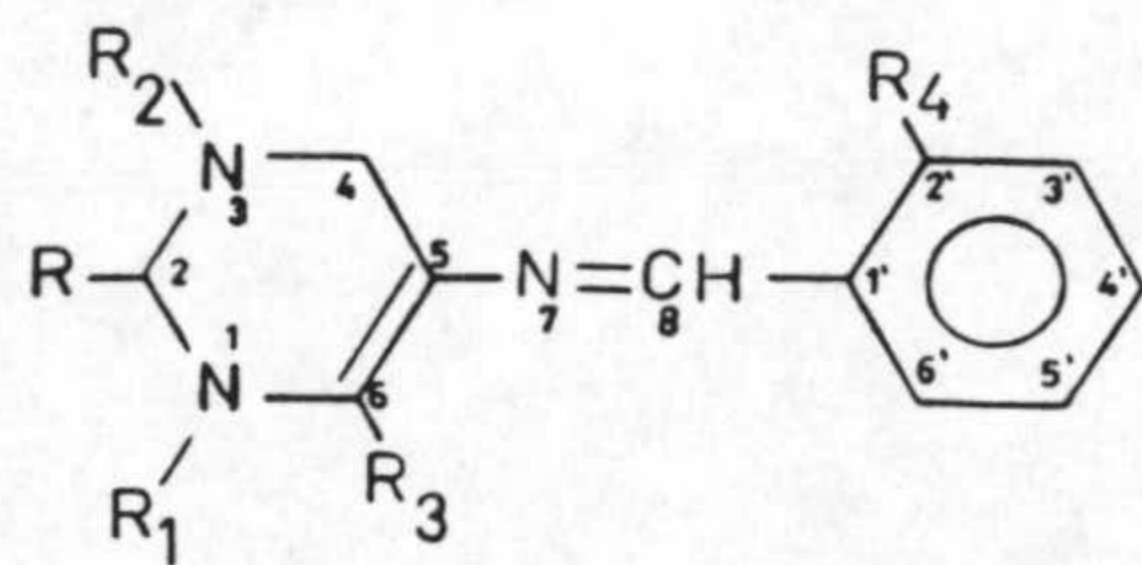
1.6. OBJETO DEL TRABAJO.

A la vista de todo cuanto acaba de exponerse en los anteriores apartados, es clara la importancia que tiene el estudio tanto de las bases de Schiff derivadas de pirimidinas como el de los derivados azopirimidínicos ya sea desde el punto de vista de su caracterización como desde su posible actuación como ligandos frente a iones metálicos.

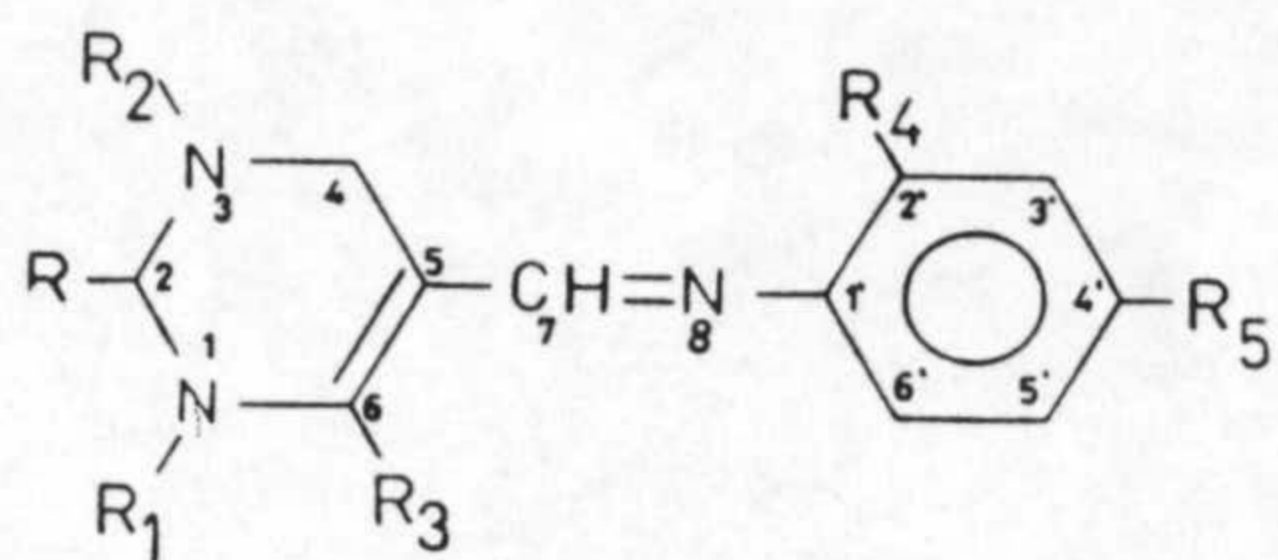
En el trabajo que se describe en la presente Memoria, se ha llevado a cabo un amplio estudio sobre la síntesis, caracterización y actividad biológica de veintidós derivados de uracilo, tiouracilo, ácidos barbitúrico y tiobarbitúrico con grupos arilazometínicos y arilazo como sustituyentes en posición cinco del núcleo de pirimidina y de los complejos que dichos derivados forman con los iones Cu(II) y Pd(II).

2.- SINTESIS Y CARACTERIZACION
DE LOS LIGANDOS

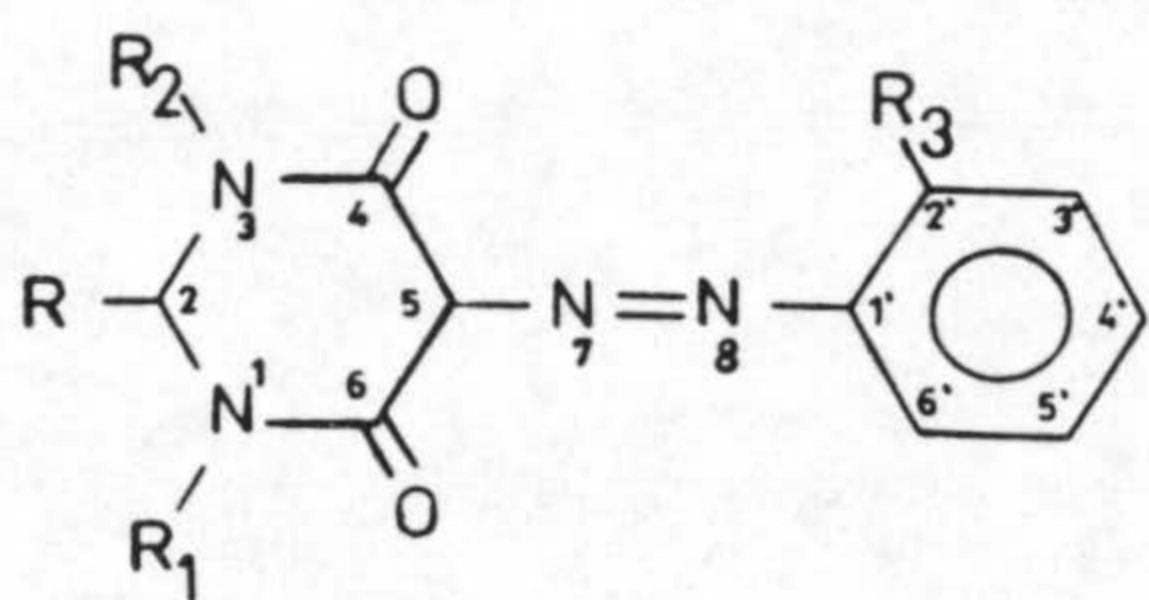
Los ligandos sintetizados para llevar a cabo el estudio de sus interacciones con los iones metálicos Cu(II) y Pd(II) son los que se indican a continuación:



R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
O	H	H	H	H	AUA _n
O	H	H	H	OH	AUA
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	OH	ADUA
O	H	H	OH	OH	ABA
O	CH ₃	H	NH ₂	OH	AMUS
S	H	CH ₃	NH ₂	OH	AMTUS
CH ₃ S	CH ₃	H	NH ₂	OH	AMMTUS



R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	H	H	FDUAn
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	H	C ₂ H ₅	FDUE
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	Cl	H	FDUC
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	OH	H	FUA
O	H	CH ₃	NH ₂	OH	H	FMUA
S	H	H	NH ₂	OH	H	FTUA
O	H	H	OH	OH	H	FBA
S	H	H	OH	OH	H	FTBA



R	R ₁	R ₂	R ₃	
O	H	H	OH	BN ₂ A
O	H	H	COOH	BN ₂ C
S	H	H	OH	TBN ₂ A
S	H	H	COOH	TBN ₂ C
S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OH	DTBN ₂ A
S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOH	DTBN ₂ C

La nomenclatura de estos ligandos de acuerdo con las normas de la IUPAC, se ha recogido en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1

AUA _n	5-(fenilidenamino)uracilo
AUA	5(2'hidroxi)fenilidenamino-uracilo
ADUA	6-amino-1,3-dimetil-5(2'hidroxi)fenilidenamino-uracilo
ABA	5(2'hidroxi)fenilidenamino-barbitúrico
AMUS	6-amino-1-metil-5(2'hidroxi)fenilidenamino-uracilo
AMTUS	6-amino-1-metil-5(2'hidroxi)fenilidenamino-2-tiouracilo
AMMTUS	6-amino-1-metil-5(2'hidroxi)fenilidenamino-2-metiltiouracilo
FDUA _n	6-amino-1,3-dimetil-5(fenilmetiliden)uracilo
FDUE	6-amino-1,3-dimetil-5(4'etil)fenilmetiliden-uracilo
FDUC	6-amino-1,3-dimetil-5(2'cloro)fenilmetiliden-uracilo
FDUA	6-amino-1,3-dimetil-5(2'hidroxi)fenilmetiliden-uracilo
FMUA	6-amino-1-metil-5(2'hidroxi)fenilmetiliden-uracilo
FTUA	6-amino-5(2'hidroxi)fenilmetiliden-2-tiouracilo
FBA	5(2'hidroxi)fenilmetiliden-barbitúrico
FTBA	5(2'hidroxi)fenilmetiliden-2-tiobarbitúrico
BN ₂ A	5(2'hidroxi)fenilazo-barbitúrico
TBN ₂ A	5(2'hidroxi)fenilazo-2-tiobarbitúrico
BN ₂ C	5(2'carboxi)fenilazo-barbitúrico
TBN ₂ C	5(2'hidroxi)fenilazo-2-tiobarbitúrico
DTBN ₂ A	1,3-dietil-5(2'hidroxi)fenilazo-2-tiobarbitúrico
DTBN ₂ C	1,3-dietil-5(2'carboxi)fenilazo-2-tiobarbitúrico

Como puede verse en los anteriores esquemas y en lo que se refiere a las bases de Schiff, por una parte, se ha invertido el sentido del enlace azometínico para estudiar, de esta manera, la influencia que éste pueda tener en la coordinación a los iones metálicos y, por otra, se han modificado los sustituyentes tanto en el anillo pirimidínico, como en el anillo de fenilo, para observar cómo éstos pueden afectar a la interacción del ligando con los iones metálicos.

En cuanto a los 5-fenilazos, se han modificado los sustituyentes en ambos anillos para poder efectuar un estudio de la influencia que éstos puedan ejercer en la coordinación a los iones metálicos, tal y como se ha proyectado en el caso anterior.

2.1. SINTESIS DE LOS LIGANDOS.

Los ligandos empleados en la presente Memoria han sido sintetizados siguiendo diferentes métodos descritos en bibliografía, que serán expuestos a continuación.

Para la obtención de algunos de ellos ha sido necesario sintetizar el anillo pirimidínico, como en los casos de los derivados metilados del 6-amino-uracilo y 6-amino-2-tiouracilo, así como en el ácido barbitúrico.

2.1.1. Síntesis de los derivados metilados del 6-amino-uracilo.

La síntesis de estos compuestos ha sido llevada a cabo siguiendo métodos bibliográficos perfectamente descritos.

2.1.1.1. Síntesis del 6-amino-1-metil-uracilo.

Se ha seguido el método propuesto por Traube (50). Dicho método consta de los siguientes pasos:

a.- Síntesis de la N-metil-N'-cianacetilurea.

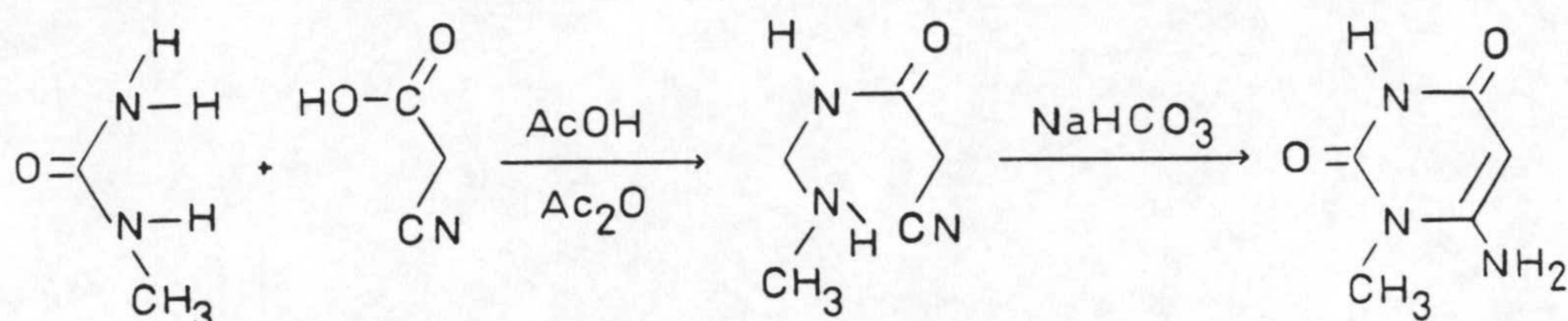
Se adicionan 250 ml de ácido acético glacial a 85 g de ácido cianacético. La disolución obtenida es pasada a un matraz que contenga 74 g de N-metilurea, y, a continuación, se le añaden 200 ml de anhídrido acético. Se calienta en baño de agua hasta alcanzar la temperatura de 60°C, manteniéndose así durante 6 horas, transcurridas las mismas aparece un precipitado de color blanco que es separado por filtración. (Rend. 89%).

b.- Ciclación de la N-metil-N'-cianacetilurea a 6-amino-1-metiluracilo.

Se disuelven 0,1 mol de N-metil-N'-cianacetilurea en 300 ml de agua a ebullición y se van agregando, poco a poco, 0,1 mol de NaHCO₃. La disolución resultante se mantiene en ebullición durante 10 minutos, transcurridos los

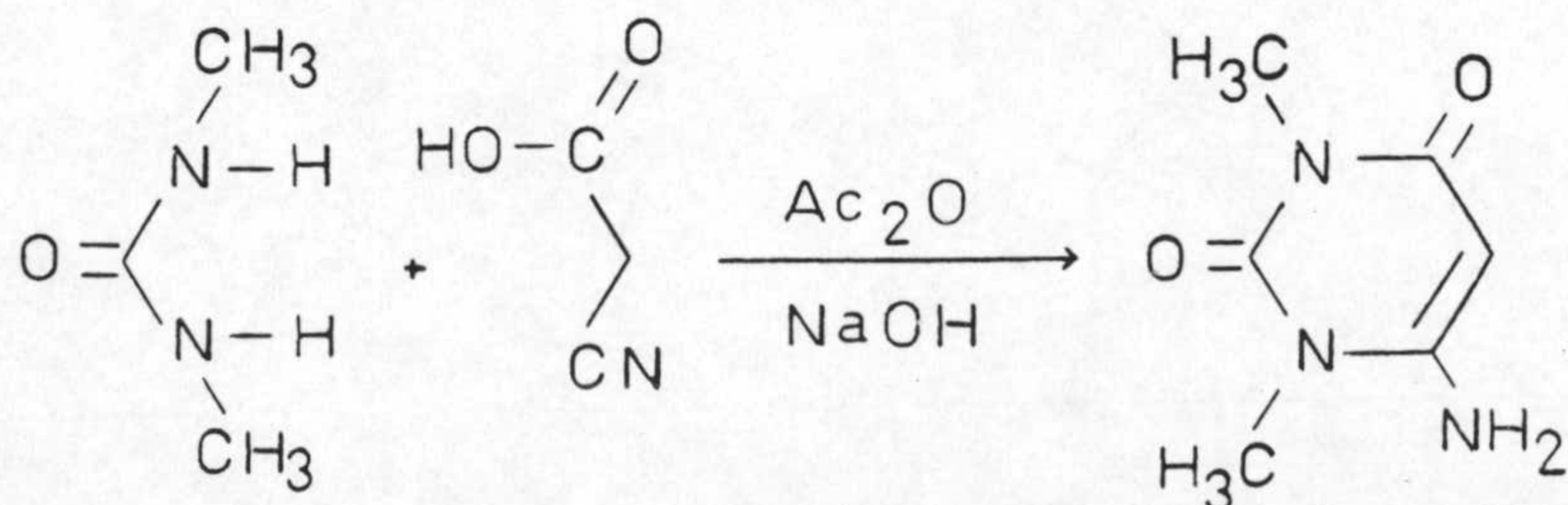
mismos se corta la calefacción y se deja reposar durante toda la noche. Al día siguiente, se filtra el precipitado blanco caído (P.F.=324°C) y se neutralizan las aguas madres por defecto con ácido clorhídrico concentrado obteniéndose, así, un mayor rendimiento. (Rend. 98%). El precipitado filtrado se lava con agua helada.

Esquemáticamente la síntesis descrita podría representarse como sigue:



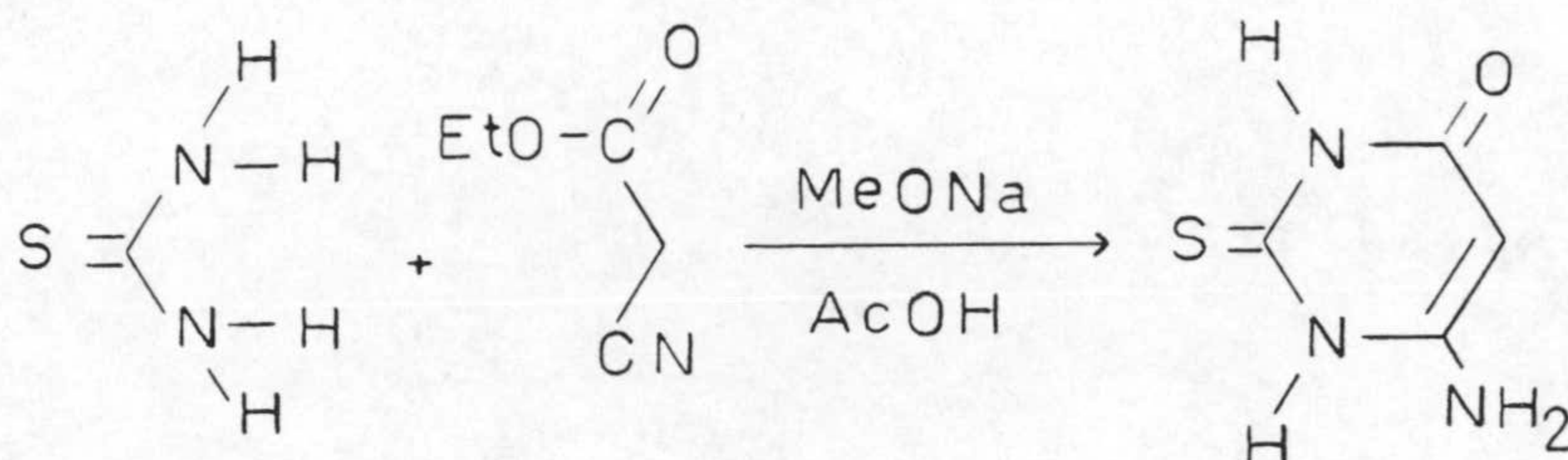
2.1.1.2. Síntesis del 6-amino-1,3-dimetiluracilo. (51-52).

Se calientan a 60°C, durante tres horas, 88 g de N,N'-dimetilurea, 85 g de ácido cianacético y 125 ml de anhídrido acético. La disolución obtenida se concentra a vacío y el residuo se trata con 500 ml de NaOH al 5% con agitación. En frío, aparece un precipitado blanco (P.F.=30°C) que se recoge por filtración. (Rend. 90%).



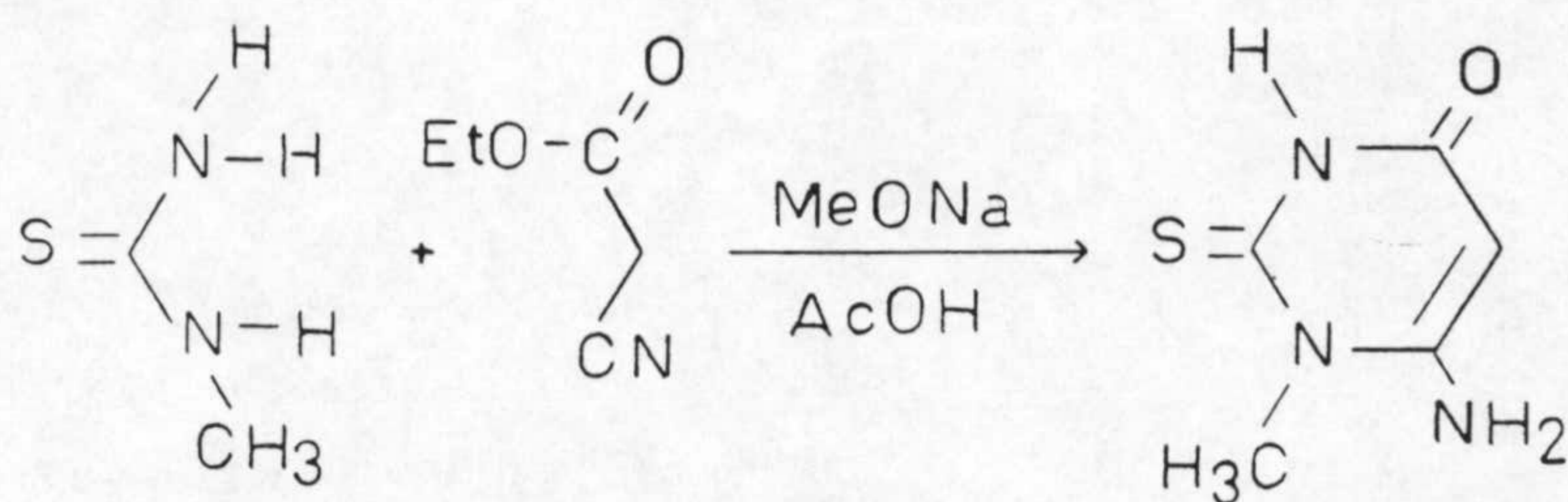
2.1.2. Síntesis del 6-amino-2-tiouracilo y sus derivados metilados.

El 6-amino-2-tiouracilo ha sido sintetizado siguiendo el método propuesto por Traube (50) a partir de 0,5 moles de tiourea y 0,6 moles de cianacetato de etilo en 500 ml de metóxido sódico a la temperatura de 40°C y con agitación continua durante 4 horas. Con la adición de 33 ml de ácido acético glacial se consigue un precipitado blanco. (P.F.=265°C). (Rend. 80%).



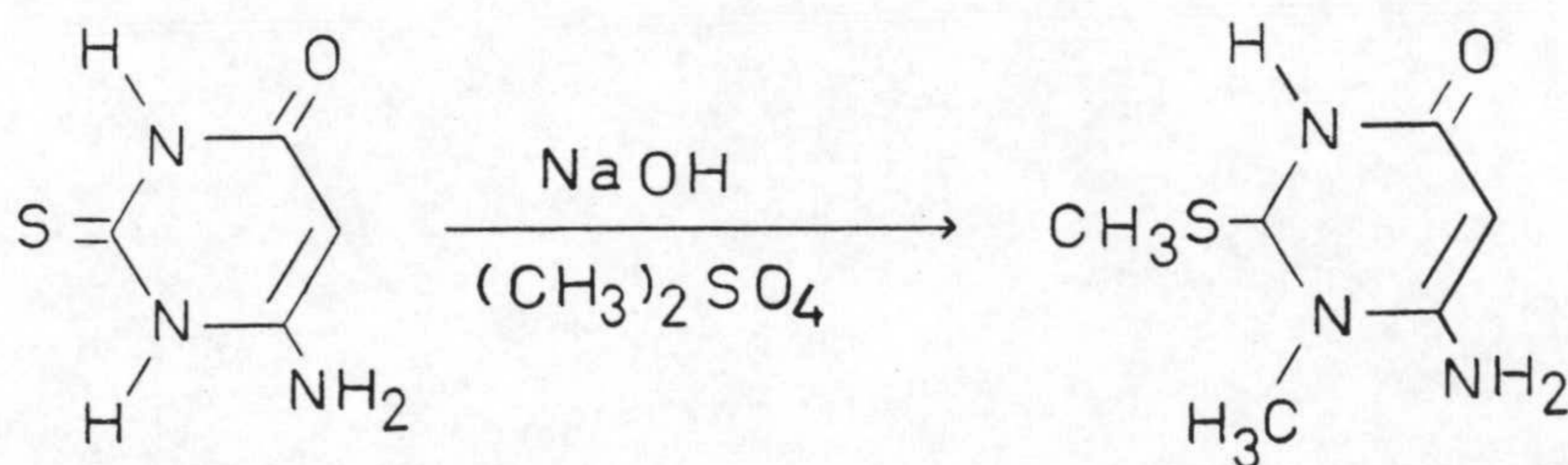
2.1.2.1. Síntesis del 6-amino-1-metil-2-tiouracilo.

Según el método propuesto por Baker y col. (53), dicho derivado se obtiene por tratamiento de 0,5 moles de cianacetato de etilo y 0,5 moles de metil-tiourea con 300 ml de metóxido sódico, manteniéndose la mezcla a reflujo con agitación durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se adicionan 29 ml de ácido acético, gota a gota, de tal manera que la disolución refluya suavemente. Pasados 10 minutos de reflujo y agitación, se enfría en un baño de hielo consiguiéndose así la precipitación. (P.F.=262°C). (Rend.82%).



2.1.2.2. Síntesis del 6-amino-1-metil-2-metiltiouracilo.

Tal y como describe Johns y col. (54), se suspenden en un matraz de un litro 35,2 g de 6-amino-2-tiouracilo en 150 ml de agua; a esta suspensión se añaden 305 ml de una disolución acuosa de NaOH 2N dando lugar a una disolución incolora. A continuación, se añaden, gota a gota, 52,1 ml de sulfato de dimetilo controlando la temperatura del sistema para que no sobrepase los 30°C. Se mantiene a esta temperatura durante 2 horas, pasado este tiempo se deja reposar 1 hora, aproximadamente, separándose así el sólido buscado. (P.F.=255°C). (Rend. 80%).

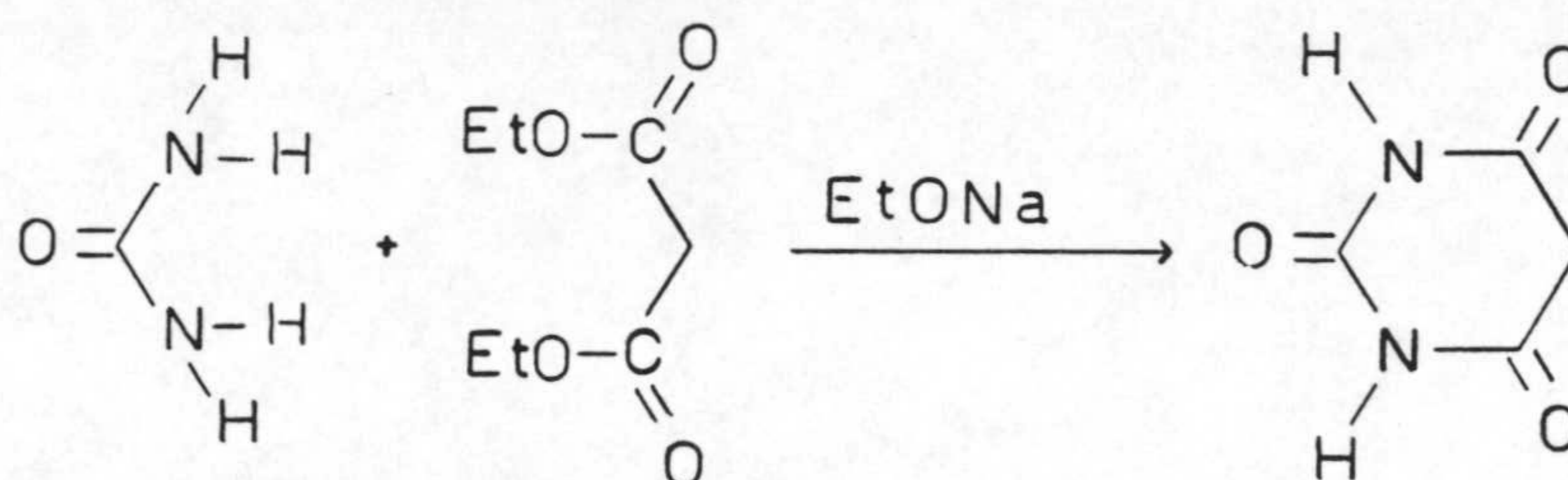


2.1.3. Síntesis del ácido barbitúrico.

El ácido barbitúrico ha sido sintetizado siguiendo el método descrito por H.Biltz y col. (55).

En un matraz redondo conteniendo 40 g de malonato de etilo se añade una solución de etanolato sódico (5,8 g de Na en 125 ml de etanol absoluto) y 15 g de urea disueltos en 75 ml de alcohol hirviendo. Se hierve todo junto a reflujo durante 7 horas calentando en baño de agua. Pasado este tiempo, se obtiene una masa pastosa que se trata con 200 ml de agua y 19 ml de ácido clorhídrico concentrado. Cuando se enfría la disolución resultante, se separa el ácido barbitúrico en forma de finos cristales.

(P.F.=245°C). (Rend.63%).



2.1.4. Formilación en posición cinco del anillo pirimidínico.

La formilación de todos los derivados pirimidínicos se ha llevado a cabo siguiendo el mismo procedimiento (56).

Se calienta 0,1 mol de derivado pirimidínico durante dos horas en 100 ml de anhídrido acético y ácido fórmico (80/20) al baño maria. La disolución obtenida, se concentra a vacío hasta conseguir un precipitado que se disuelve, a continuación, en 200 ml de etanol. Por enfriamiento en mezcla frigorífica se separa el correspondiente derivado formilado. (Rend.85%).

2.1.5. Introducción del grupo amino en posición cinco del derivado pirimidínico.

Tal y como describe Fblick (57), para introducir el grupo amino, primeramente se procede a nitrosar el correspondiente derivado pirimidínico de la siguiente forma:

Se tratan 0,1 mol de derivado pirimidínico disuelto en 200 ml de agua con 0,1 mol de NaNO_2 , manteniendo la agitación durante unos minutos, al cabo de los cuales, aunque no se haya disuelto, se adicionan 0,1 mol de ácido acético poco a poco. Se mantiene la agitación durante un par de horas y a continuación se filtra.

Seguidamente, se reduce el grupo nitroso con sulfuro amónico (150 ml de sulfuro amónico por cada 10 g de nitroso). Se calienta y agita hasta su total disolución, manteniéndose la calefacción y agitación hasta que la dicha disolución se vuelva clara y precipite azufre, que se separa por filtración. La disolución resultante se deja reposar hasta la aparición del correspondiente 5-aminoderivado. (Rend. 65%).

2.1.6. Preparación de las bases de Schiff.

Todas las bases de Schiff, independientemente de que el derivado pirimidínico sea portador de un grupo amino o formilo en posición cinco, han sido obtenidas siguiendo el método propuesto por Chakravorti y col. (58).

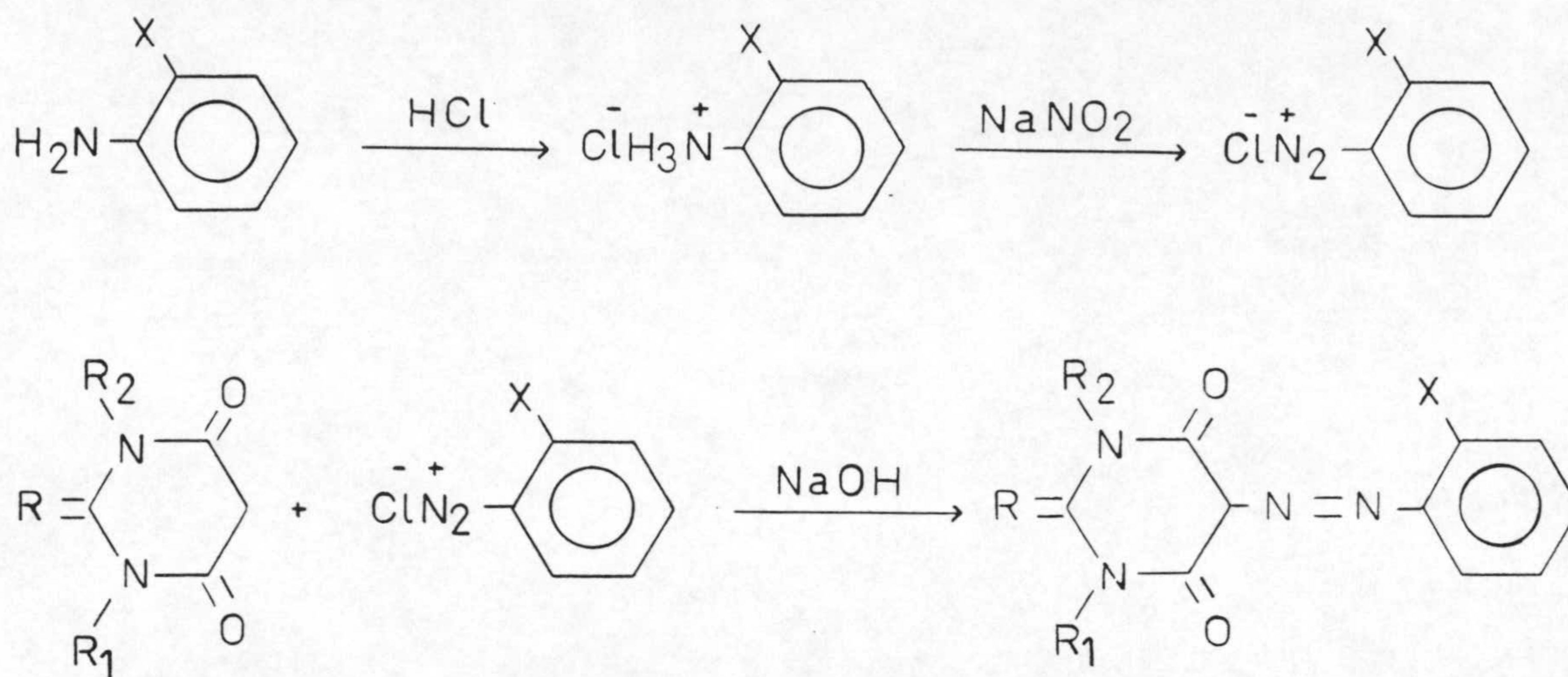
Se disuelven 6 mmoles del correspondiente derivado pirimidínico en 60 ml de agua destilada caliente. A esta disolución se añaden, cuidadosamente, 6 mmoles del aldehído o amina aromática correspondiente, disueltos en 20 ml de etanol. La mezcla se calienta bajo reflujo durante 4 horas a 120-125°C en un baño de arena. Transcurrido este tiempo, se deja reposar la disolución obtenida a temperatura ambiente durante toda la noche. Al día siguiente, el sólido precipitado se filtra y lava con alcohol absoluto. (Rend. 60%).

2.1.7. Síntesis de los 5-fenilazos derivados.

Los correspondientes azoderivados se han sintetizado siguiendo el método descrito por Vogel (59).

Se disuelven 0,1 mol de amina en 12 ml de ácido clorhídrico concentrado y 34 ml de agua destilada. El hidrocloreuro de la amina se diazota por debajo de 5°C con una disolución de NaNO₂ (7 g en 20 ml de agua destilada). Seguidamente el cloruro de diazonio es copulado con una solución alcalina del correspondiente derivado barbitúrico (0,1 mol en 10% NaOH). El compuesto formado se recoge por

filtración, a partir de una disolución al 50% en ácido acético. Finalmente se recristaliza en 75% (V/V) dioxano/agua. (Rend. 70%).



2.2. METODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN LA CARACTERIZACION DE LOS LIGANDOS.

El contenido en C, H y N de los diferentes ligandos (bases de Schiff y azoderivados) se determinó a partir de muestras sólidas, en el Servicio de Microanálisis de los Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Granada. El equipo utilizado fue un Perkin-Elmer mod. 240C.

Los espectros infrarrojos se han registrado en un equipo Perkin-Elmer mod. 983G en nuestro Departamento. Como agentes dispersantes se han utilizado KBr (4000-180 cm⁻¹) y polietileno (600-180 cm⁻¹).

Los espectros ultravioletas-visibles se han registrado a partir de disoluciones metanólicas de concentraciones comprendidas entre $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ y 10^{-4}M . El equipo utilizado fue un Hitachi U-2000 existente en nuestro Departamento y la zona investigada fue, en todos los casos, la comprendida entre 600 y 200 nm.

Los espectros de RMN (^1H -RMN y ^{13}C -RMN) se han registrado en un equipo Bruker AM-300 existente en los Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Granada. Como disolvente se utilizó, en todos los casos, DMSO- d_6 (99,5%D). La posición de la señal de resonancia que sirvió de referencia fue ajustada mediante frecuencia y se refirió a la señal del disolvente.

Los espectros de masas se registraron en un equipo Hewlett-Packard mod. 5988A (S.S.T.T.) utilizando un voltaje de ionización de 70 eV.

El estudio del comportamiento térmico de los diferentes ligandos se ha realizado en un equipo Mettler TA-3000 provisto de una termobalanza Mettler TG-50 y un calorímetro diferencial Mettler DSC-20. Los termogramas se obtuvieron en una atmosfera dinámica de aire puro ($100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) y a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Los diagramas de DSC se obtuvieron en una atmosfera estática de aire y a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

En la tabla 2.1 se han recogido los datos analíticos, fórmula molecular, peso molecular, color, puntos de fusión y rendimiento de los veintiún ligandos aislados. Como puede observarse, los datos analíticos experimentales están en muy buen acuerdo con los calculados teóricamente (valores indicados entre paréntesis en la tabla) a partir de las diferentes fórmulas propuestas para cada uno de los ligandos.

Los espectros infrarrojos de los diferentes ligandos se han recogido en la figura 2.1. Para una mayor claridad a la hora de visualizar las correspondientes asignaciones de bandas se han considerado dos grupos de ligandos; por un lado, las bases de Schiff, independientemente de la orientación de su enlace azometínico y, por otro, los azoderivados pirimidínicos. Estas asignaciones se han recogido en las tablas 2.2 y 2.3, respectivamente. Dada la excesiva complejidad de los espectros infrarrojos de estas moléculas, la asignación de todas las bandas no ha sido posible y solamente se han recogido en estas tablas las bandas más importantes, que pudieran posteriormente modificar su posición al coordinarse a diferentes iones metálicos.

Tabla 2.1: Datos de análisis elemental

Compuesto	Fórmula	P.M.	Color	PF(°C)	Rend.(%)	% C	% H	% N
AUA _n	C ₁₁ H ₉ N ₂ O ₂	215	Beige	345	60	61,11 (61,39)	4,12 (4,18)	19,67 (19,53)
AUA	C ₁₁ H ₉ N ₂ O ₃	231	Amarillo	375	60	56,60 (57,14)	4,10 (3,90)	18,00 (18,18)
ADUA	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂	274	Amarillo	261	60	55,44 (56,23)	5,09 (5,11)	20,20 (20,44)
ABA·H ₂ O	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃	264	Amarillo	314	65	49,81 (50,00)	4,15 (3,79)	15,84 (15,91)
AMUS	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₃	260	Amarillo	316	60	54,74 (55,38)	4,44 (4,61)	21,41 (21,54)
AMTUS	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	276	Amarillo	267	60	51,98 (52,17)	4,21 (4,35)	19,74 (20,29)
AMMTUS	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	290	Amarillo	---	65	53,93 (53,79)	4,96 (4,82)	19,01 (19,31)
FDUA _n	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂	258	Blanco	244	60	59,09 (60,46)	5,13 (5,42)	21,75 (21,70)
FDUE·H ₂ O	C ₁₃ H ₂₀ N ₄ O ₃	304	Amarillo	187	60	60,06 (59,21)	6,90 (6,57)	19,06 (18,42)
FDUC	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₂ Cl	292.5	Amarillo	---	60	52,95 (53,32)	4,70 (4,44)	19,26 (19,14)
FDUA	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₃	274	Amarillo	253	60	57,04 (56,93)	5,13 (5,10)	20,01 (20,43)
FMUA	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂	260	Beige	---	60	56,08 (55,38)	4,89 (4,61)	20,93 (21,53)
FTUA	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	262	Amarillo	245	63	49,69 (50,38)	4,28 (3,82)	21,00 (21,37)
FBA·H ₂ O	C ₁₁ H ₁₁ N ₂ O ₃	265	Amarillo	353	65	50,00 (49,81)	3,78 (4,13)	15,90 (15,85)
FTBA	C ₁₁ H ₉ N ₂ O ₃ S	263	Amarillo	337	65	49,98 (50,19)	3,37 (3,42)	16,13 (15,97)
BN ₂ A·3H ₂ O	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₇	302	Naranja	---	70	39,05 (39,73)	4,40 (4,63)	19,06 (18,54)
TBN ₂ A	C ₁₀ H ₈ N ₄ O ₃ S	264	Naranja	---	70	45,90 (45,45)	3,29 (3,03)	20,50 (21,21)
BN ₂ C·2H ₂ O	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₇	312	Amarillo	332	70	42,97 (42,31)	3,63 (3,85)	18,48 (17,95)
TBN ₂ C·4H ₂ O	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₈ S	364	Naranja	368	70	35,75 (36,26)	4,47 (4,39)	15,80 (15,38)
DTBN ₂ A	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂ S	320	Marrón	252	65	53,71 (52,50)	4,87 (5,00)	17,67 (17,50)
DTBN ₂ C·5,5H ₂ O	C ₁₈ H ₂₇ N ₄ O _{9,5} S	447	Amarillo	---	70	40,90 (40,26)	6,48 (6,04)	13,03 (12,52)

Tabla 2.2: Asignaciones de bandas presentes en los
espectros infrarrojos de las bases de Schiff.

<u>Compuesto</u>	<u>$\nu(\text{O-H})$</u>	<u>$\nu(\text{N-H})$</u>	<u>$\nu(\text{C=O})$</u>	<u>$\nu(\text{C=N})$</u>	<u>$\nu(\text{C=C})$</u>	<u>$\nu(\text{C-N})$</u>	<u>$\nu(\text{C=S})$</u>
AUA _n	---	3219, 3140	1720, 1674	1628	1572, 1482, 1442	1329	---
AUA	3475	3209	1695, 1674	1610	1565, 1491, 1439	1335	---
ADUA	3429, 3375	3233	1694	1612	1578, 1504, 1460	1354	---
ABA·H ₂ O	3510, 3440	3142	1691, 1642, 1600	1610	1472, 1444, 1412	1376	---
AMUS	3467	3292, 3181	1692, 1640	1611	1499, 1456	1352, 1302	---
AMTUS	3488	3296, 3158	1630	1613	1548, 1457	1359	1151
AMMTUS	3435	3316	1620	1605	1531, 1449	1353	1182
FDUA _n	---	3310	1703, 1650	1613	1539, 1480, 1448	1352	---
FDUE·H ₂ O	*	3297	1708, 1645	1615	1542, 1502, 1449	1351	---
FDUC	---	3321, 3173	1712, 1660	1616	1536, 1451	1364	---
FDUA	3488	3345	1692, 1641	1615	1538, 1486, 1452	1355	---
FMUA	3533	3359, 3303 3235, 3176	1719, 1668	1614	1529, 1487, 1441	1360	---
FTUA	*	3148	1646	1610	1493, 1425	1338	1170
FBA·H ₂ O	*	3250, 3171	1750, 1718, 1674	1620	1583, 1472	1320	---
FTBA	3400	---	1668	1614	1534, 1461	1338	1183

(*) Oscurecida por la banda ancha de $\nu(\text{N-H})$.

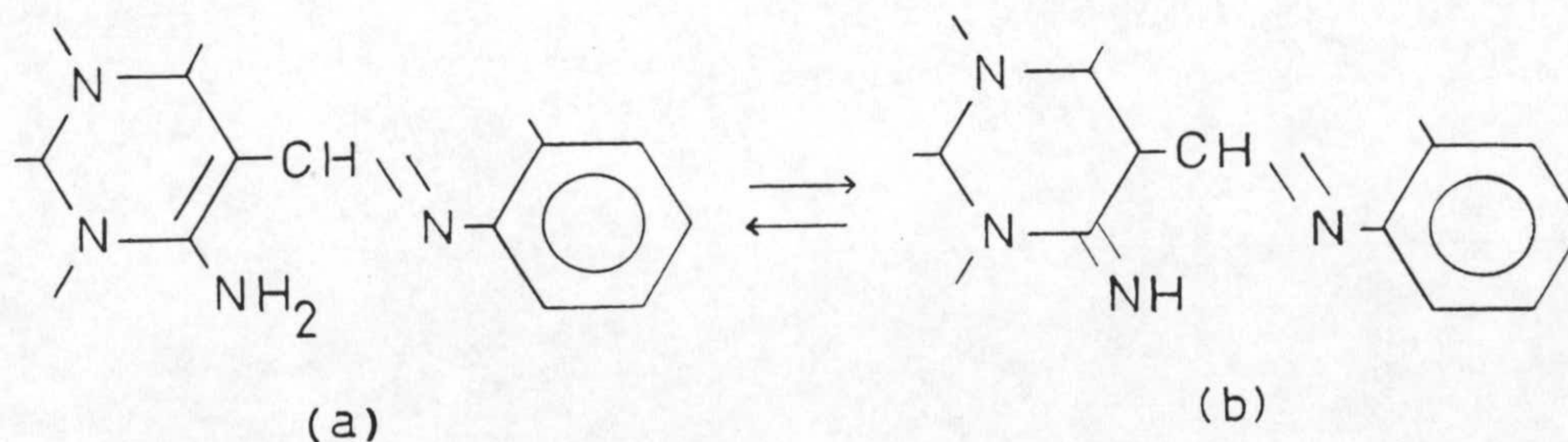
Tabla 2.3: Asignaciones de bandas presentes en los

espectros infrarrojos de los azoderivados.

<u>Compuesto</u>	<u>$\nu(\text{O-H})$</u>	<u>$\nu(\text{C=O})$</u>	<u>$\nu(\text{N=N})$</u>	<u>$\nu(\text{C=C})$</u>	<u>$\nu(\text{C-N})$</u>	<u>$\nu(\text{C=S})$</u>
BN ₂ A·3H ₂ O	3582, 3447	1721, 1684, 1658	1524	1431	1351	---
TBN ₂ A	3434	1681, 1659	1512	---	1328	1144
BN ₂ C·2H ₂ O	3567, 3461	1718, 1665, 1625	1493	1424	1337	---
TBN ₂ C·4H ₂ O	3464	1689, 1639, 1600	1489	1459, 1421	1328	1154
DTBN ₂ A	3423	1691, 1637	1514	1406	1320	1153
DTBN ₂ C·5, 5H ₂ O	3557	1690, 1675, 1637	1492	1421	1378	1103

En primer lugar hay que indicar que todos los ligandos que poseen un grupo hidroxilo en el anillo de fenilo, presentan una señal aguda y de intensidad media en el intervalo comprendido entre $3520-3400\text{ cm}^{-1}$; dicha señal pierde definición cuando el ligando correspondiente presenta agua en su composición, ya que en estos casos se origina una banda de absorción ancha donde quedan normalmente englobadas las bandas debidas a $\nu(\text{O-H})$ y $\nu(\text{N-H})$ de los grupos hidroxilo y amino de los anillos de fenilo y pirimidina, respectivamente.

Por otra parte, los espectros infrarrojos de algunas de las bases de Schiff estudiadas presentan una banda bien definida y de intensidad media que debe englobar a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo amino en posición seis del anillo de pirimidina. La forma y posición de esta banda está de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de los espectros infrarrojos del 6-amino-1,3-dimetiluracilo (59) y de algunos de sus 5-fenilazos derivados (43). En otros casos, las bandas correspondientes a $\nu_{as}(\text{N-H})$ y $\nu_s(\text{N-H})$ parecen diferenciarse, pero hay que tener en cuenta que en este tipo de compuestos pueden presentarse equilibrios tautoméricos amino-imino del tipo:



lo cual daría lugar, dependiendo de la proporción relativa de cada uno de los tautómeros, a la aparición de varias señales en la zona comprendida entre 3400-3100 cm^{-1} y a la de una nueva señal debida a $\nu(\text{C}=\text{N})$ de un grupo imino. Esto parece ser lo que sucede en el caso de los ligandos ADUA, AMTUS, FDUC y FMUA.

La variación en las posiciones de las bandas correspondientes a un mismo modo de vibración en ligandos análogos, probablemente se debe a la distinta extensión en que se manifiesten los enlaces de hidrógeno muy importantes en este tipo de moléculas y en los que pueden participar, fundamentalmente, el grupo 6-amino, los hidrógenos unidos a nitrógenos endocíclicos, los oxígenos exocíclicos y los grupos exocíclicos del anillo de fenilo.

En la zona comprendida entre 1720-1500 cm^{-1} los espectros infrarrojos presentan las bandas debidas a las vibraciones de tensión de los grupos $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ (60), sin que haya sido posible, en algunos casos, diferenciar las bandas correspondientes a cada uno de estos modos de vibración, debido, en unos casos, al ensanchamiento que se produce en las bandas de dicha zona por la presencia de agua en la muestra y, en otros, a la baja resolución alcanzada en el registro de los espectros a pesar de haberlos registrado varias veces en diferentes condiciones.

Por otra parte, en el intervalo de números de onda antes reseñado aparece también, en el caso de los azo derivados estudiados, la banda correspondiente a la vibra-

ción de tensión $\nu(\text{N}=\text{N})$ del citado grupo. La bibliografía consultada indica que dicha banda normalmente aparece en la zona 1630-1575 cm^{-1} (61); en nuestro caso se cumple para los ligandos TBN_2A , BN_2C , TBN_2C y DTBN_2C ; en el caso de los ligandos BN_2A y DTBN_2A la banda correspondiente a $\nu(\text{N}=\text{N})$ aparece a 1524 y 1560 cm^{-1} , respectivamente, lo que puede interpretarse en el sentido de la existencia de una mayor conjugación del enlace $\text{N}=\text{N}$ con los anillos de pirimidina y fenilo, produciéndose, por tanto, una mayor deslocalización de dicho enlace y una disminución en su carácter de doble enlace. Este hecho también ha sido observado en otros azoderivados pirimidínicos (43) y en compuestos tales como el azobenceno, 2-fenilazopiridina y azopiridina, en donde la citada banda, debido a este proceso de conjugación, aparece a 1420 cm^{-1} (62,63).

En la figura 2.2 aparecen recogidos los espectros ultravioleta-visible de los ligandos objeto de estudio en el presente capítulo. A partir de dichos espectros se han obtenido las posiciones de los máximos de absorción y los valores de los correspondientes coeficientes de extinción molar (ϵ), los cuales se encuentran recopilados en las tablas 2.4 y 2.5.

A la vista de los valores recogidos en la tabla 2.4, se observa que la banda de absorción característica de los derivados pirimidínicos, que aparece alrededor de 250-280 nm (64), y que se debe a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ (véanse los elevados valores de ϵ asociados con dicha banda) experimentalmente, en todos los casos, un desplazamiento hacia mayores valores de longitud de onda, lo cual puede explicarse

por el aumento en la extensión de la conjugación que se produce entre el grupo azometínico y los anillos de pirimidina y fenilo. Este hecho ha sido también observado por Chakravorti y col. (7) así como por Sasaki y col. (8).

Tabla 2.4: Máximos de absorción en la región ultravioleta-visible para las bases de Schiff.

<u>Compuesto</u>	<u>Max. λ(nm.)</u>	<u>(ϵ)</u>	<u>Compuesto</u>	<u>Max. λ(nm.)</u>	<u>(ϵ)</u>
AUA _n	245,5	(22600)	FDUAn	221,5	(27080)
	294,5	(27000)		226,5	(34582)
				327	(38320)
AUA	283	(45000)	FDUE·H ₂ O	229	(59000)
	294,5	(56000)		288	(9500)
	307	(56600)		338	(28000)
	343	(60100)			
ADUA	289	(62500)	FDUC	284,5	(32400)
	319,5	(45800)		337,5	(10400)
	355,5	(87500)			
ABA·H ₂ O	240	(38000)	FDUA	268,5	(23320)
	398	(60600)		339	(35320)
	416,5	(62600)	FMUA	239	(35320)
AMUS	282	(25300)		285	(32000)
	318,5	(13000)		333	(4660)
	356,5	(30000)		434	(1320)
AMTUS	281,5	(15320)	FTUA	282,5	(15000)
	372	(36000)		403,5	(46000)
	390	(30000)	FBA·H ₂ O	224	(28600)
AMMTUS	282,5	(8320)		358,5	(24600)
	368	(17820)	FTBA	227	(20000)
	386	(15600)		287	(6000)
				307,5	(6000)
				382	(32000)

Tabla 2.5: Máximos de absorción en la región ultravioleta-visible para los azoderivados.

<u>Compuesto</u>	<u>Máx. λ(nm.) (ϵ)</u>		<u>Compuesto</u>	<u>Máx. λ(nm.) (ϵ)</u>	
BN ₂ A·3H ₂ O	234	(2430)	TBN ₂ C·4H ₂ O	228,5	(9570)
	331	(530)		265	(6550)
	418	(4210)		324,5	(3780)
		424,5		(2500)	
TBN ₂ A	319	(1790)	DTBN ₂ A	245	(9590)
	442	(9060)		273	(12140)
BN ₂ C·2H ₂ O	229,5	(9670)	DTBN ₂ C·5,5H ₂ O	227,5	(3630)
	260,5	(5410)		263	(2300)
	395,5	(15720)		305,5	(1090)
		410,5		(6010)	

El resto de las bandas de absorción que presentan los espectros ultravioleta-visible de las distintas bases de Schiff, pueden asignarse a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos de pirimidina o de fenilo (bandas con elevados coeficientes de extinción molar) o a transiciones de tipo $n \rightarrow \pi^*$ en las que podrían intervenir cualquiera de los grupos exocíclicos que presentan pares de electrones no enlazantes, como por ejemplo, los grupos amino u oxo presentes en el anillo de pirimidina.

En lo que respecta a los espectros ultravioleta-visible de los seis azoderivados aislados, se observa la presencia de tres a cuatro bandas. La banda ancha de absorción entre 395,5 y 424,5 nm (ausente en el DTBN₂A), responsable del color que presentan las disoluciones metanólicas de estos ligandos, se ha asignado a una transición

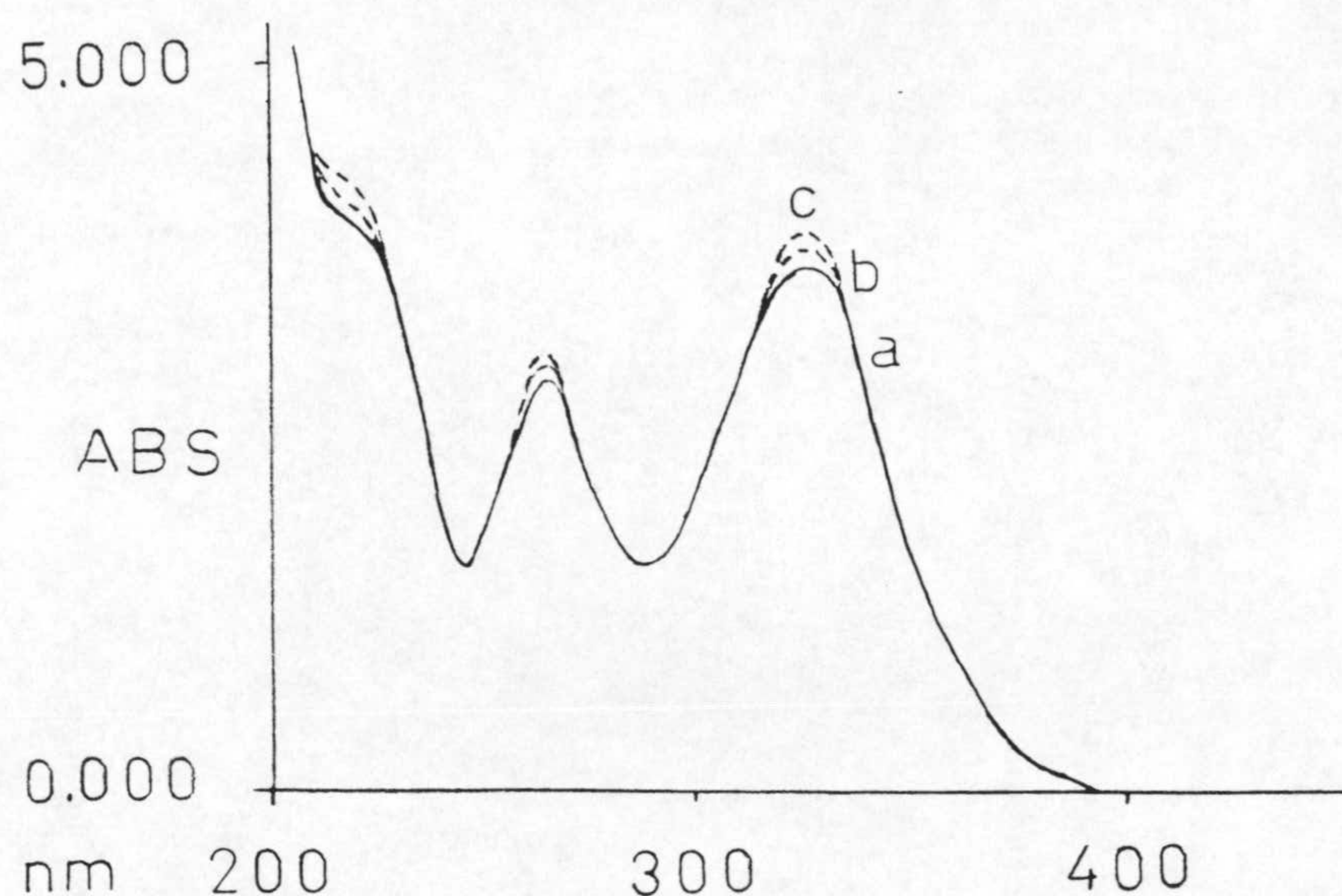
$n \rightarrow \pi^*$, localizada principalmente sobre el grupo azo (43). La banda que aparece alrededor de 300 nm, de una intensidad notablemente inferior a la banda anterior, podría asignarse, por el valor de su coeficiente de extinción, también a una transición $n \rightarrow \pi^*$.

La tercera banda, menos intensa que la primera, pero mucho más intensa que la segunda, se puede asignar a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$, centrada predominantemente en el anillo de fenilo. Esta banda la presentan el benceno (255 nm) y la anilina (280 nm) (65). Sin embargo, dado el valor de ϵ que presenta dicha banda (comprendido entre 2300 y 12140) no podría descartarse la posibilidad de que correspondiese a una transición $n \rightarrow \pi^*$.

Finalmente y para valores inferiores a 240 nm, los espectros de absorción ultravioleta de los azoderivados preparados presentan una fuerte absorción que puede asignarse a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en el anillo de pirimidina (59,66).

Paralelamente al cálculo de las posiciones de los máximos de absorción y de los coeficientes de extinción de los espectros ultravioleta-visible de estos ligandos, se procedió a un estudio de la estabilidad de las disoluciones metanólicas de los mismos, siguiendo para ello la evolución de los correspondientes espectros de absorción en función del tiempo de preparación de las mismas. La comparación de las curvas espectrales registradas a los tiempos $t=0, t=6$ y $t=24$ horas, mostró claramente la inexistencia de hidrólisis en los respectivos ligandos y por tanto la

posibilidad de trabajar con estas disoluciones en un amplio intervalo de tiempo. A título de ejemplo se ha recogido el espectro ultravioleta-visible del FDUA_n para $t=0$ (a), $t=6$ (b) y $t=24$ horas (c).



Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón y carbono-13 han venido a completar la caracterización espectroscópica de los veintiún nuevos ligandos aislados y han sido recogidos en la figura 2.3 junto con algunos de sus DEPT.

A partir de estos espectros se han efectuado las asignaciones de señales que se indican en las tablas 2.6 y 2.7, las cuales se han realizado utilizando : datos de compuestos análogos (67-70), aplicación de las reglas de aditividad de protones y carbonos aromáticos (71) y análi-

sis de los espectros realizados con la secuencia de pulsos de DEPT, especialmente útil en la asignación del carbono azometínico.

Tabla 2.6: Asignaciones de $^1\text{H-RMN}$ (ppm.)

Compuesto	N(1)-H,N(3)-H	Azometínico	Aromáticos	Metilos	OH	NH ₂	Otras señales
AUA _n	11,36 11,17	9,36	7,42(3',4',5') 7,80 (2',6')	---	---	---	7,56 (C(6)-H)
AUA	12,84	9,40	7,48(6') 7,33(4') 6,90(3',5')	---	11,37	---	7,83 (C(6)-H)
ADUA	---	9,75	7,67(6') 7,20(4') 6,84(3',5')	3,15 3,37	11,37	7,08	---
ABA·H ₂ O	10,37	9,47	7,58(6') 7,41(4') 6,99(3',5')	---	---	---	---
AMUS	10,79	9,74	7,70(6') 7,21(4') 6,87 (3',5')	3,33	11,33	7,15	---
AMTUS	---	9,81	7,62(6') 7,25(4') 6,92(3',5')	3,35	12,09	6,75	---
AMMTUS	---	9,79	7,71(6') 7,26(4') 6,88(3',5')	3,51 3,32	12,06	6,61	11,36 (C(2)-H)
FDUA _n	---	8,69	7,34(2',6') 7,12(3',4',5')	3,24 3,33	---	8,29 11,08	---
FDUE·H ₂ O	---	8,68	7,16 7,02	3,19 3,31	---	8,24 11,12	1,16 (CH ₃ -) 2,57 (-CH ₂ -)
FDUA	---	8,71	6,95(3',6') 6,85 y 6,78 (4',5')	3,17 3,35	9,10	8,18 11,36	---
FBA·H ₂ O	10,96 10,83	8,60	7,58(6') 7,03(4') 6,94(3') 6,87(5')	---	10,57	---	12,11 (N(8)-H)
FTBA	12,11 11,99	8,67	7,64(6') 7,09(4') 6,96(3') 6,88(5')	---	10,61	---	12,30 (N(8)-H)
BN ₂ A·3H ₂ O	11,43 11,22	---	7,55(6') 7,08(4') 6,95(3') 6,90(5')	---	10,60	---	14,43 (N(8)-H)
TBN ₂ A	12,54 12,37	---	7,59(6') 7,12(4') 6,97(3') 6,92(5')	---	10,74	---	14,58 (N(8)-H)
BN ₂ C·2H ₂ O	11,47 11,31	---	7,99 y 7,95 (3',6') 7,70 y 7,26 (4',5')	---	---	---	15,27 (N(8)-H)
TBN ₂ C·4H ₂ O	11,90 12,40	---	7,25 (4',5') 7,35 7,56 (4',5') 7,61 7,86 (3',6') 7,80 8,01 (3',6') 8,07	---	---	---	15,74 (N(8)-H) 16,31 id.
DTBN ₂ C·5,5H ₂ O	---	---	7,25 (4',5') 7,29 7,61 (4',5') 7,61 7,92 (3',6') 7,93 8,05 (3',6') 8,03	---	---	---	15,85 (N(8)-H) 16,27 id. 1,20 1,13 (CH ₃ -) 3,85 4,41 (-CH ₂ -)

Tabla 2.7: Asignaciones de ^{13}C -RMN (ppm.)

Compuesto	C(2)	C(4)	C(5)	C(6)	C azom.	C(1')	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	C(6')	Otros
AUA	161,30	150,03	122,06	130,69	158,19	138,08	128,63 ^a	128,63 ^a	130,69	127,74 ^a	127,74 ^a	—
AUA	159,67	150,02	120,11	131,74	161,07	119,54	136,78	116,45	136,78	118,93	132,33	—
ADUA	157,02	149,53	122,42	152,08 ^a	157,77	99,01	152,79 ^a	115,84	130,50	118,88	128,95	30,16 (C(1)) 27,15 (C(3))
AMUS	153,45	149,45	122,48	152,53	157,68	99,17	152,53	115,85	130,44	118,90	128,89	29,20 (C(1))
AMTUS	158,55 ^a	158,25 ^a	121,46	158,25 ^a	156,83	104,31	157,31 ^a	116,05	131,11	118,96	130,11	12,64 (C(1))
AMTUS	172,23	149,46 ^a	121,91	154,60 ^a	156,27	101,61	158,06	115,99	131,18	118,96	129,44	32,76 (C(1)) (**)
FDUA	161,36	155,04	151,13	150,10	156,76	85,81	120,58	129,09	124,57	129,09	120,58	29,02 (C(1)) 27,28 (C(3))
FDUE·H ₂ O	161,34	156,05	154,95	150,10	156,11	85,74	120,42	128,37	140,15	128,37	120,42	29,03 (C(1)) 27,29 (C(3)) 15,53 (CH ₂ -) 27,50 (-CH ₂ -)
FDUA	161,42	155,70	154,82	150,17	155,75	86,11	138,62	115,92	125,41	118,84	119,56	29,03 (C(1)) 27,30 (C(3))
FBA·H ₂ O	149,55	163,51	126,03	166,25	150,66	92,25	147,04	115,74	126,34	115,74	119,97	—
FTBA	177,54	163,98 ^a	125,63	161,39 ^a	150,25	93,71	147,20	115,75	126,87	116,24	119,94	—
BN ₂ A·3H ₂ O	149,69	162,31 ^a	128,97	159,90 ^a	—	117,64	146,50	114,98	126,66	115,81	120,17	—
TBN ₂ A	176,86	171,94 ^a	127,34	158,92 ^a	—	119,95	147,67	116,15	127,34	116,15	119,99	—
BN ₂ C·2H ₂ O	149,85	160,88 ^a	131,42	159,89 ^a	—	134,50	143,58	115,75	124,67	116,64	119,63	167,71 (-COOH)

(*) Los valores podrían estar intercambiados.

(**) La señal del -S-CH₂ está oscurecida por la del DMSO.

A continuación pasamos a exponer algunos de los hechos mas interesantes observados en los espectros de resonancia magnética nuclear de estos compuestos.

En primer lugar, hay que indicar que en la tabla 2.7 (asignación de C-13) aparece una cierta ambigüedad en la asignación de algunas señales próximas que no han podido ser identificadas con la ayuda del espectro DEPT, y que por tanto no ha sido posible su perfecta identificación.

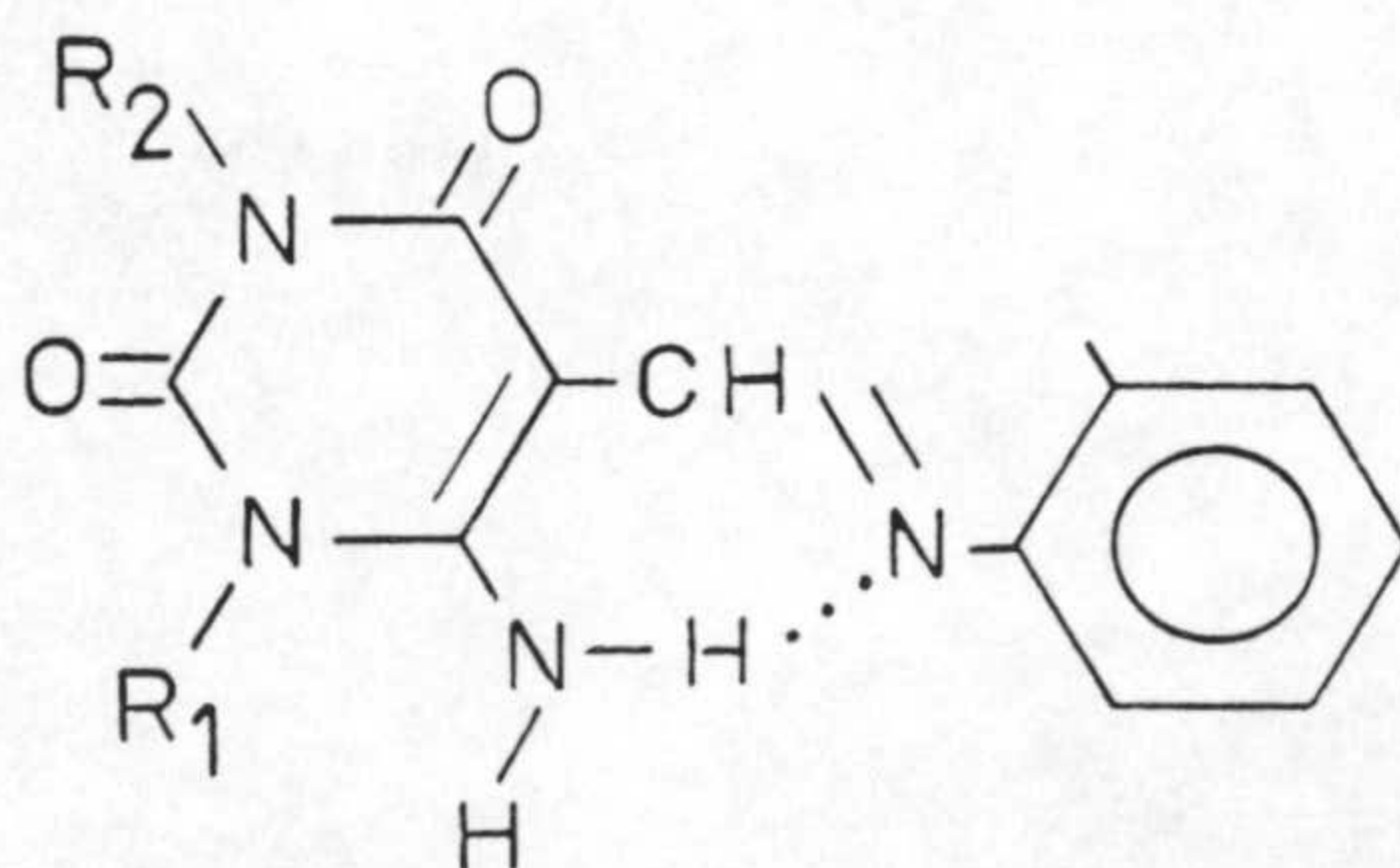
En lo que respecta a las señales de los diferentes espectros de ^1H -RMN, en todos los casos se observa que el protón correspondiente al hidroxilo fenólico aparece muy desapantallado lo cual está de acuerdo con los datos bibliográficos existentes (71), debido a la utilización de DMSO como disolvente.

Otro hecho general interesante es el referido a las constantes de acoplamiento entre los protones aromáticos, las cuales oscilan entre 7,5-8 Hz para el acoplamiento orto y, entre 1-1,5 Hz para los situados en meta, sin que pueda observarse el acoplamiento para.

En los espectros de los derivados fenilidenamino, el protón azometínico aparece como un singlete agudo en el rango comprendido entre 9,3-9,8 ppm. Para estos derivados la señal de grupo $-\text{NH}_2$ en posición seis del anillo pirimidínico aparece como un único singlete ancho entre 6,6-7,2 ppm. Asimismo, en el espectro del AMMTUS se aprecia la existencia de una señal muy desapantallada (11,36 ppm) que

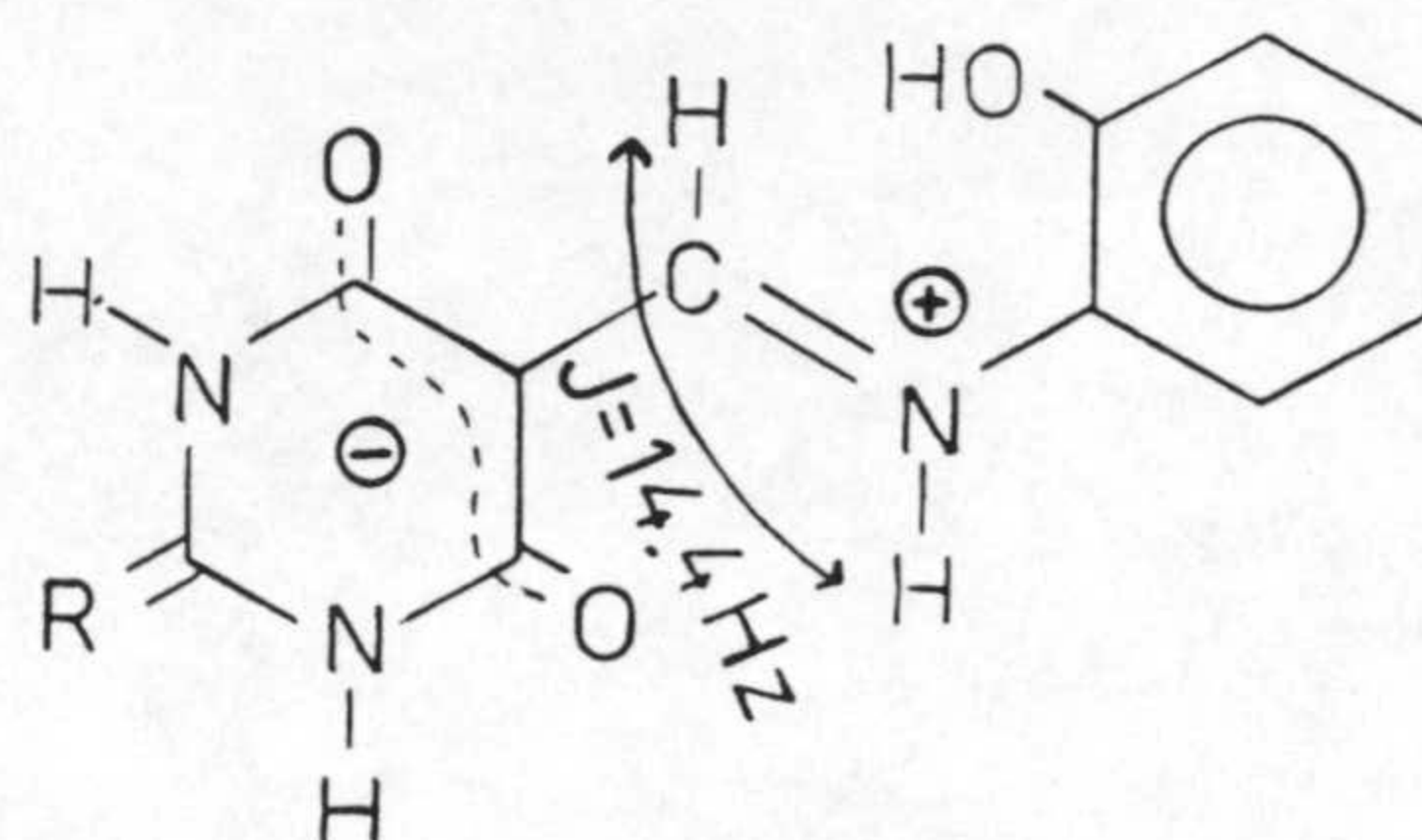
ha sido asignada al protón unido al C(2) del anillo pirimidínico por ser este el único compuesto que presenta este protón. Este desapantallamiento probablemente es debido a la presencia de tres átomos electronegativos (S,N,N) unidos a este carbono.

En el caso de los derivados fenilmetiliden el protón azometínico aparece algo más apantallado (8,6-9,0 ppm). En cuanto al grupo $-NH_2$ se observa como sus protones aparecen diferenciados (uno sobre 8 ppm y el otro sobre 11,3 ppm), lo cual puede interpretarse si se considera la existencia de una interacción por enlace de hidrógeno entre uno de los protones de dicho grupo (el más desapantallado) y el átomo de nitrógeno del grupo azometínico unido al anillo de fenilo. Este hecho ha sido observado en otros compuestos similares con grupos $-N=N-$, $-CHO$ y $-NO$ en posición cinco del 6-amino-1,3-dimetiluracilo (43,59,68). Esto sugiere que en las condiciones experimentales en que se han llevado a cabo los espectros de 1H -RMN de estos compuestos, estos deben encontrarse en su forma tautómera aminocetónica, tal y como se indica en el siguiente esquema:



Al cambiar la disposición espacial del grupo azometínico (ligandos ADUA, AMUS, AMTUS y AMMTUS) desaparece la diferenciación entre los protones del grupo amino ya que dicha interacción no puede tener lugar.

Por otra parte, es interesante destacar que en los espectros del FBA y del FTBA el protón azometínico aparece como un doblete acoplado (con una constante de acoplamiento de 14,4 Hz) con otro protón que aparece a más de 12 ppm. Esto podría interpretarse en el sentido de que un protón ácido del resto barbitúrico se encuentra enlazado al nitrógeno imínico formándose un zwitterión como el indicado en el siguiente esquema:



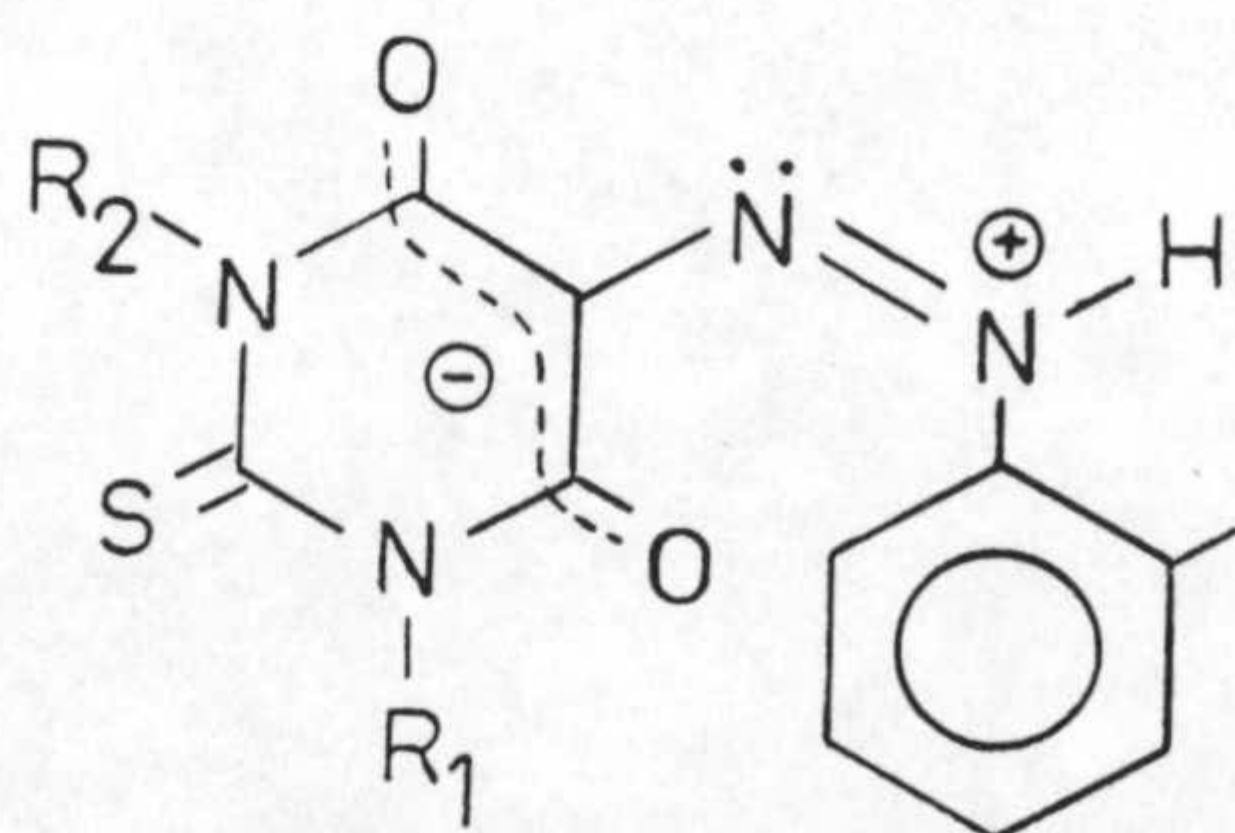
La ausencia de la señal debida al C(5) en el espectro DEPT de ambos ligandos confirma que el protón ácido no está unido a él, apoyando la hipótesis anterior. Asimismo hay que indicar que, en estos dos compuestos, el carbono azometínico se encuentra algo más apantallado (≈ 5 ppm) que en los restantes de su mismo grupo.

Otras diferencias significativas entre los espectros de ^{13}C de los fenilidenamino y fenilmetiliden derivados

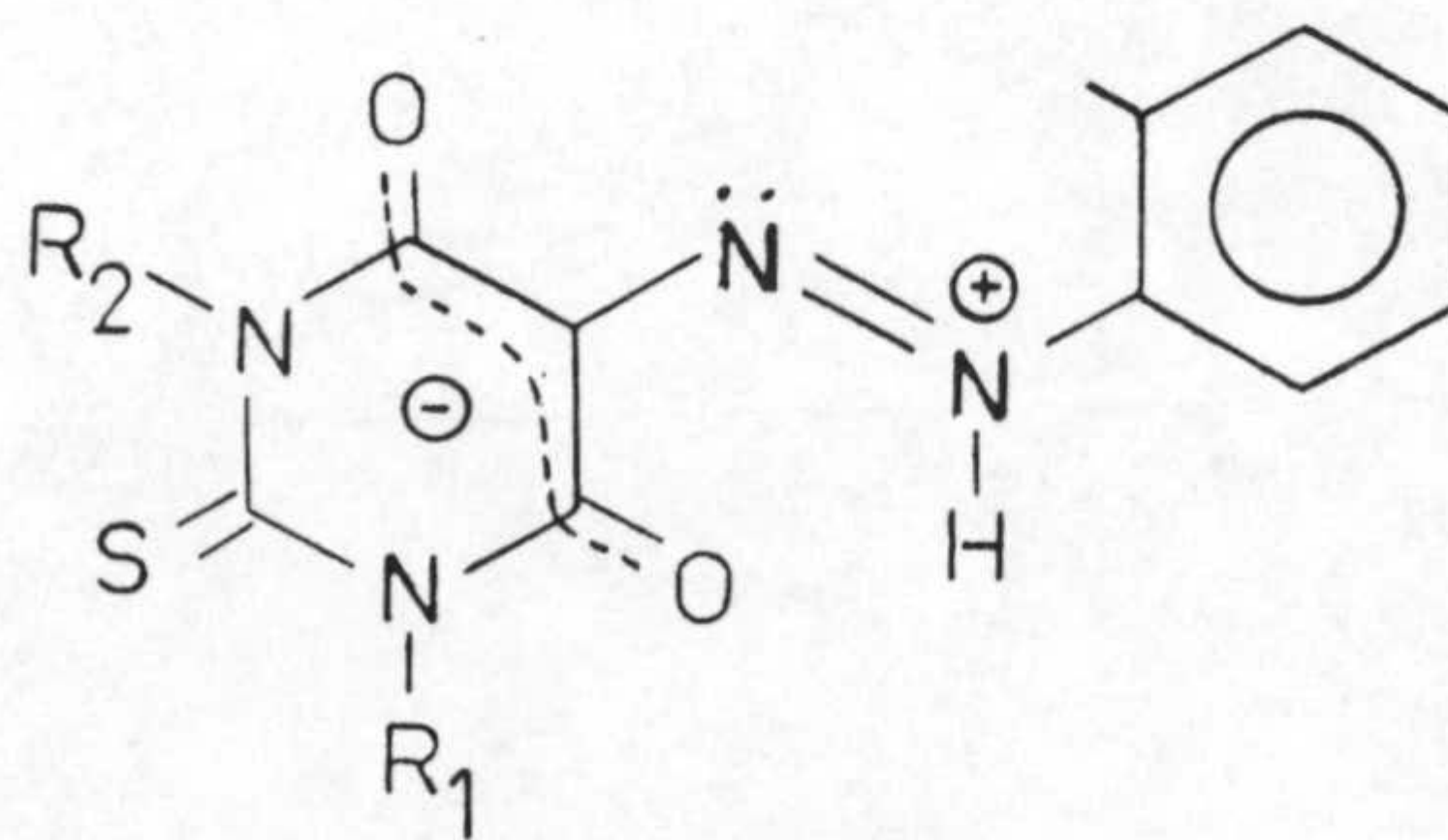
son el gran desapantallamiento que experimenta en los segundos la señal debida al C(5) (excepto en los dos compuestos zwitteriónicos en los que este desapantallamiento parece compensarse por la presencia de la carga negativa en el anillo barbitúrico) y el apantallamiento sufrido por los carbonos aromáticos próximos a la función imínica (C(1'), C(2') y C(6')).

Por lo que se refiere a los azoderivados, sus espectros de ^1H -RMN presentan una señal singlete muy desapantallada (14,5-16,5 ppm) asignada al protón unido a uno de los nitrógenos de la función azo, originándose una forma zwitteriónica análoga a la descrita para los compuestos FBA y FTBA. Por otra parte, en estos derivados se observa que el C(1') se encuentra menos apantallado que en los fenilmetiliden derivados.

En lo que se refiere a los espectros de los azoderivados TBN_2C y DTBN_2C , estos son bastante más complicados que los del resto. Sus espectros de protones indican claramente la mezcla de dos sustancias muy similares, apreciándose la duplicidad de sus señales. Estas sustancias pueden ser los isómeros E y Z:



(E)



(Z)

El espectro de ^{13}C de estas mezclas resulta ser muy complejo y sus señales no han podido ser asignadas.

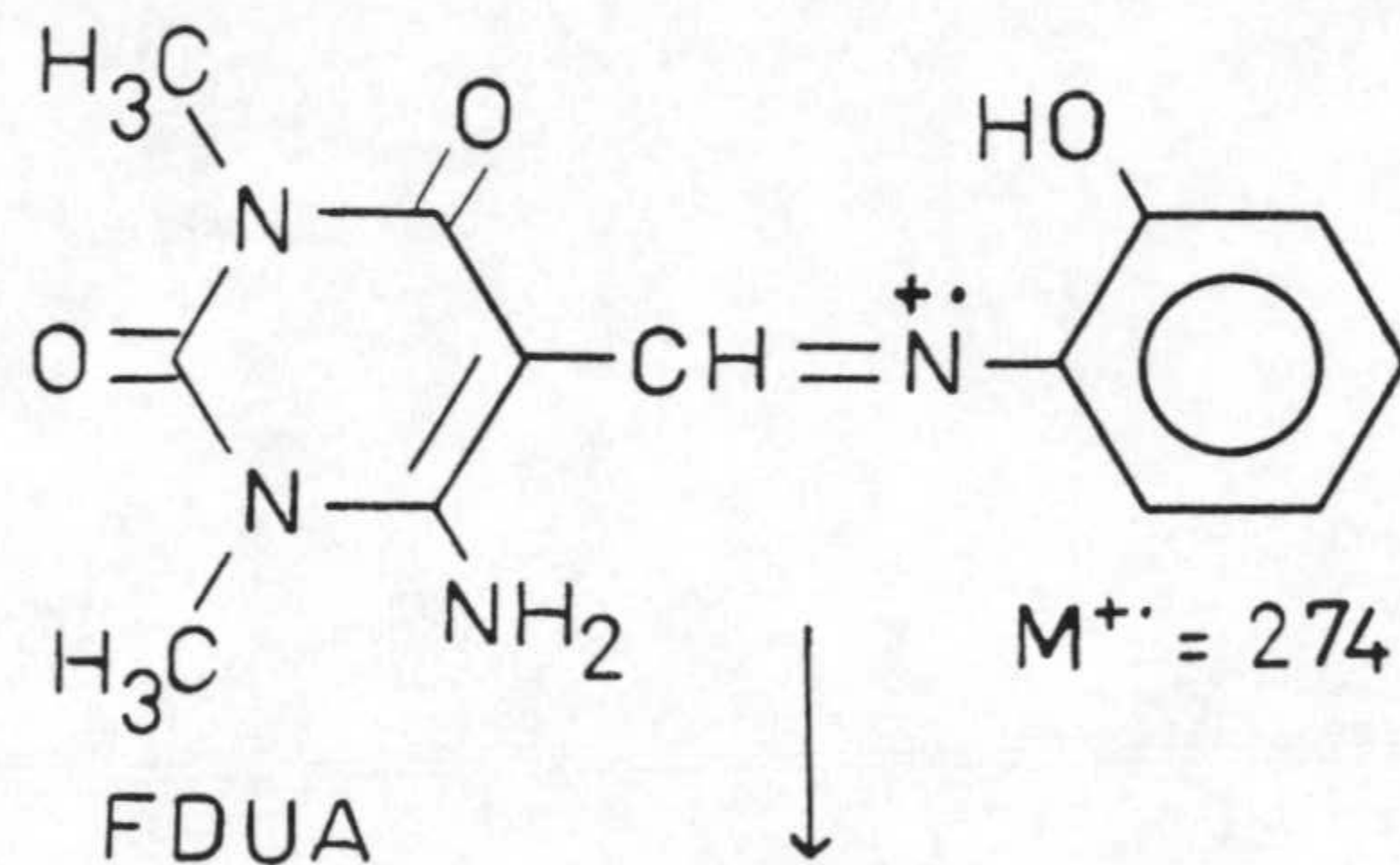
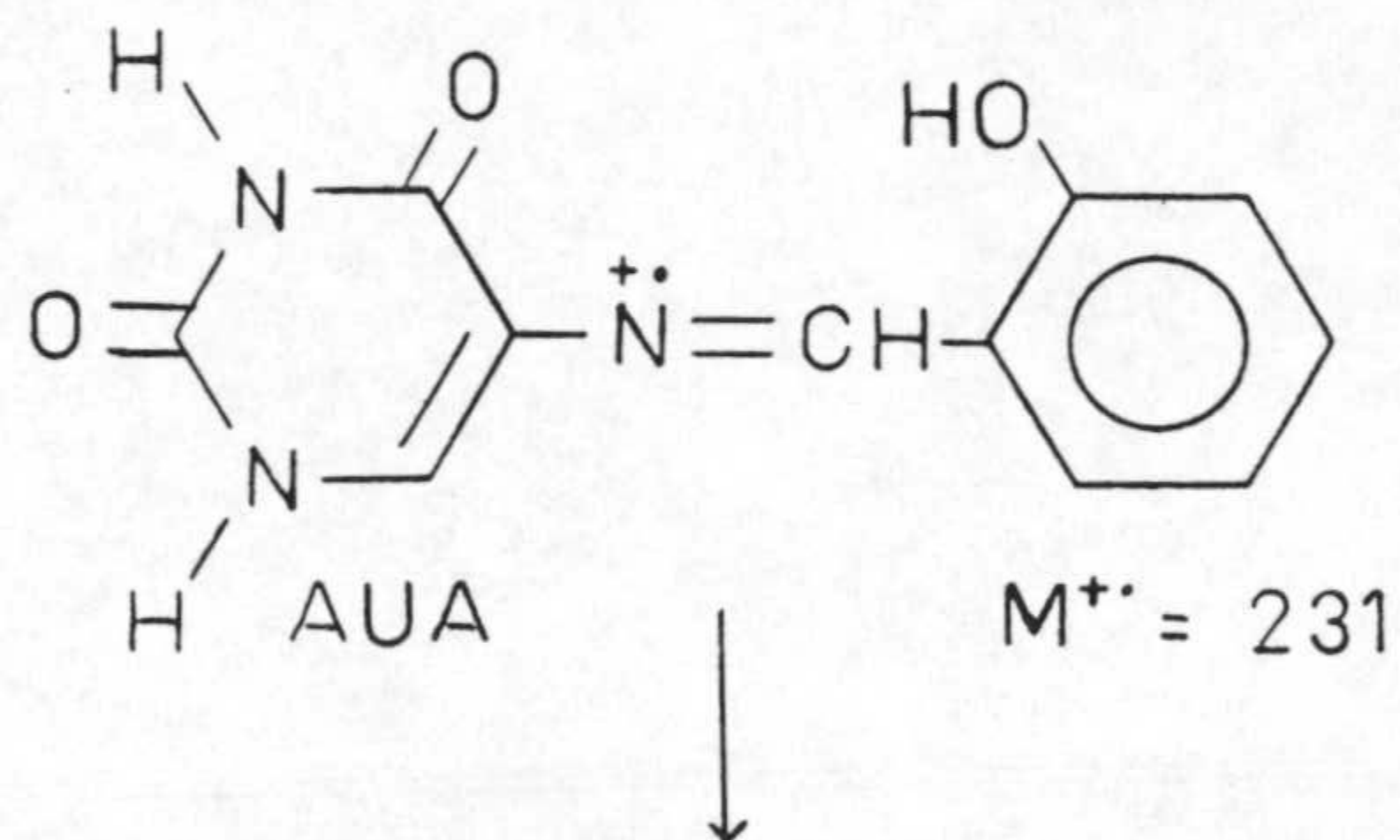
Finalmente, hay que indicar que en las tablas 2.6 y 2.7 no se han recogido los resultados correspondientes a los derivados FDUC, FMUA, FTUA y DTBN₂A. El primero de ellos es insoluble en el disolvente utilizado, mientras que los tres restantes sufren un proceso de descomposición en el mismo, observándose en el caso del FMUA, además de las señales propias de este compuesto, las correspondientes al 6-amino-1-metil-5-formiluracilo (67), que debe de ser uno de los productos de su descomposición.

En la figura 2.4 aparecen recogidos los espectros de masas de las bases de Schiff y azoderivados estudiados junto con los picos de mayor abundancia relativa y relación masa/carga a la que aparecen.

En lo que se refiere a las bases de Schiff, sus espectros de masas presentan, en todos los casos, el pico correspondiente al ion molecular M^+ siendo este generalmente el pico base o uno de los de mayor abundancia relativa. Este ion molecular se forma por pérdida de uno de los electrones del nitrógeno del grupo azometínico ante el impacto electrónico quedando, por tanto, localizada la carga en dicho átomo (72). Asimismo en todos los espectros se observa la presencia de un pico $(\text{M}-1)^+$ de intensidad variable formado por pérdida del protón azometínico excepto en las bases de Schiff FDUC, FMUA y FTUA·H₂O.

Del análisis de los espectros de masas de estos compuestos se deduce que la rotura del enlace anillo-N es más fácil que la del enlace anillo-C independientemente de que el anillo sea el pirimidínico o el de fenilo. La rotura del enlace azometínico, aunque en algunos casos parece darse, no es muy probable.

En aquellos casos en los que los compuestos presentan un grupo hidroxilo en posición orto respecto del enlace azometínico en el anillo de fenilo, se ve favorecida la formación de una estructura benzoxazol protonada por la interacción entre el grupo -OH y el grupo azometínico originándose un anillo de cinco miembros tal y como se muestra en el esquema que se recoge a continuación:



Estructuras análogas han sido puestas de manifiesto en bases de Schiff en donde ambos anillos son aromáticos y presentan un -OH en orto respecto del enlace azometínico (72).

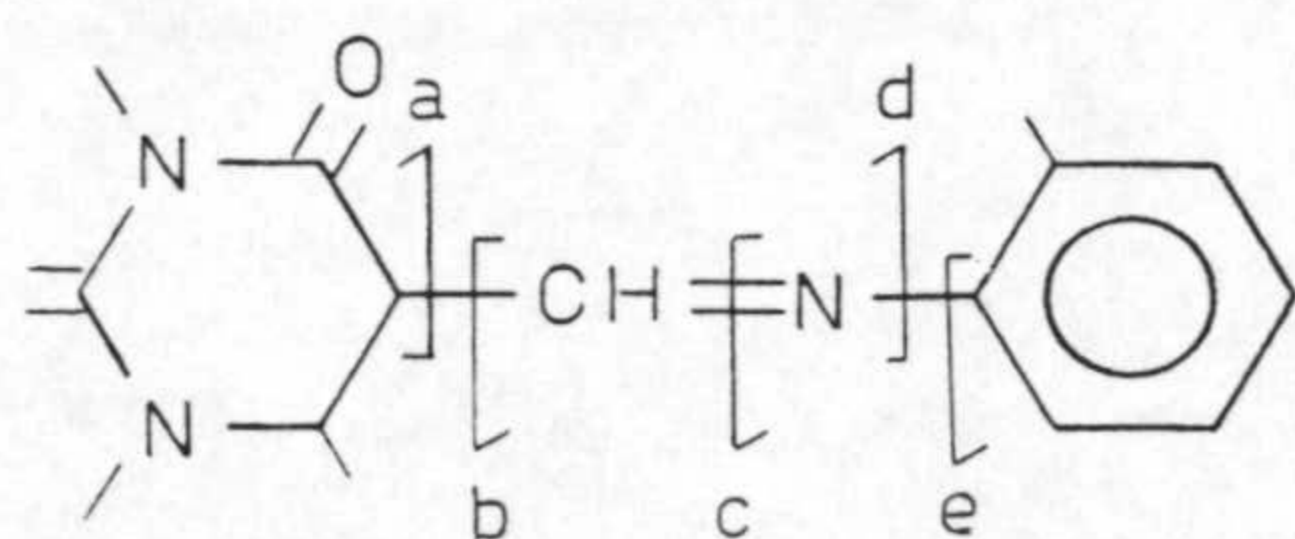
Por otra parte, en todos los casos se pone de manifiesto la poca estabilidad de las estructuras intermedias resultantes tras el impacto electrónico, hecho que se traduce en las pequeñas intensidades de los picos representados en los espectros de masas.

Los picos cuyas relaciones m/z son próximas al peso molecular probablemente son debidas a roturas en el anillo pirimidínico (73,74).

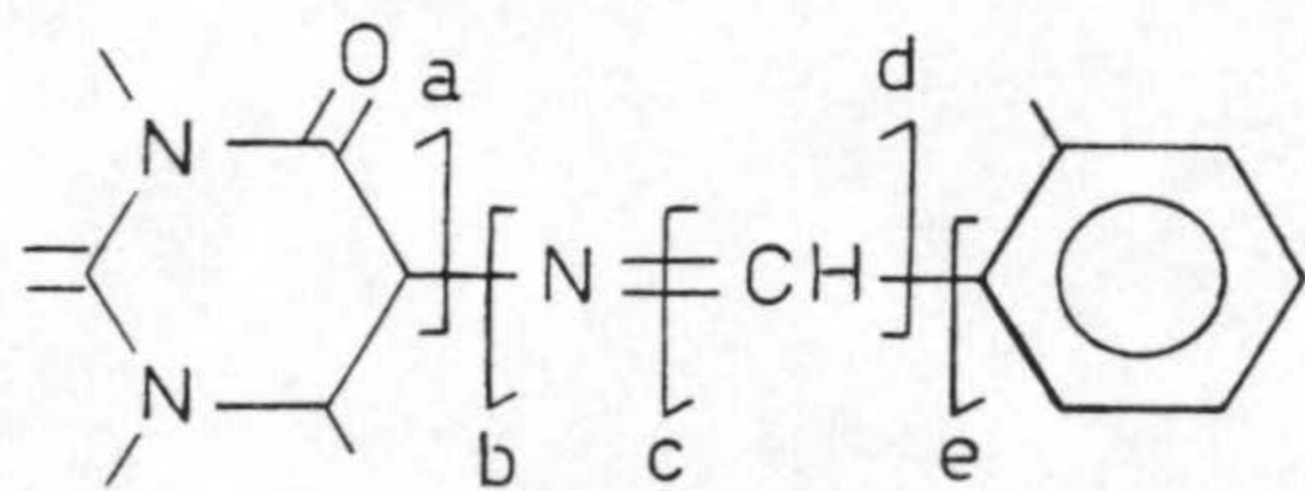
Resultados análogos se han encontrado en los espectros de masas de los azoderivados, en donde las intensidades de los picos observados son también pequeñas e, incluso, en algunos casos no llega a verse el pico correspondiente al ion molecular ($TBN_2C \cdot 4H_2O$ y $DTBN_2A$).

Al igual que ocurre con las bases de Schiff el anillo pirimidínico de los azoderivados se fragmenta tras el impacto electrónico originando picos cuyas relaciones m/z están próximas al peso molecular. Los picos de mayor abundancia corresponden a los fragmentos resultantes de las roturas de los enlaces azo, pirimidina-N y N-fenilo a partir del ion M^+ o del ion resultante de la pérdida de algún fragmento del anillo pirimidínico.

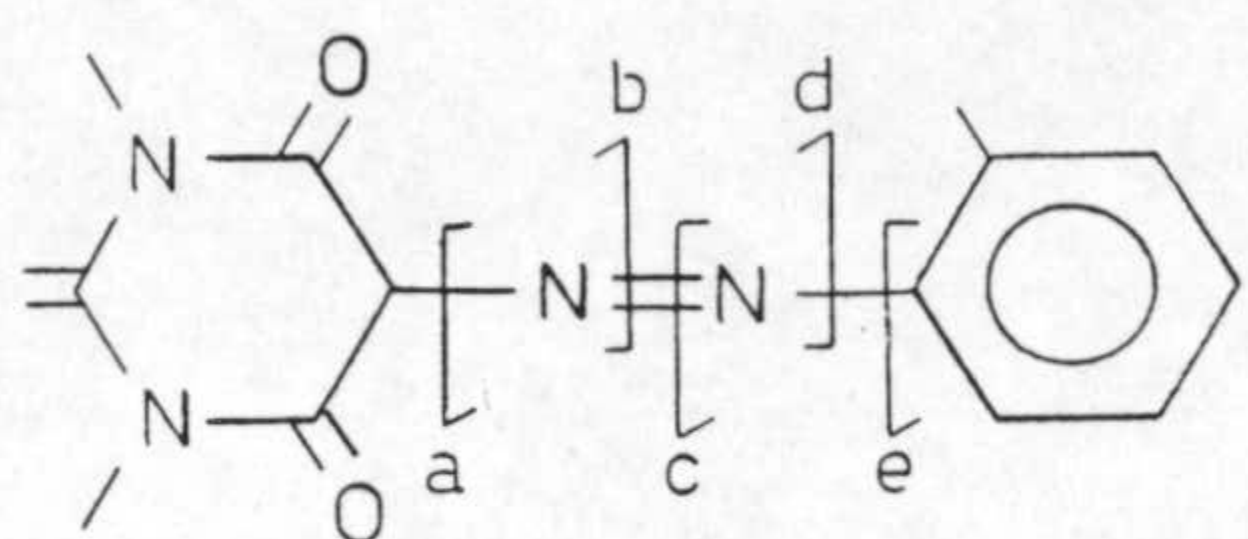
A modo de resumen se han establecido los siguientes esquemas generales de fragmentación para el conjunto de compuestos estudiados:



	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
FDUA _n	154	104	—	181	77
FDUA	155	120	—	191	98
FDUC	155	120	119	181	106
FDUE·H ₂ O	154	120	127	183	93
FMUA	141	120	112	169	93
FTUA	142	120	—	—	93
FBA·H ₂ O	—	—	109	159	93
FTBA	135	—	109	180	93



	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
AUA _n	112	—	90	—	77
AUA	112	121	107	—	93
ADUA	155	120	—	181	93
AIBA·H ₂ O	128	120	—	173	93
AMUS	141	120	—	167	93
AMTUS	157	120	110	187	93
AMMTUS	183	120	—	213	93



	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
IBN ₂ A·3H ₂ O	—	142	108	155	93
TIBN ₂ A	—	158	108	171	93
IBN ₂ C·2H ₂ O	—	146	—	187	108
TIBN ₂ C·4H ₂ O	—	168	146	186	109
DTIBN ₂ A	126	—	—	—	97
DTIBN ₂ C·5.5H ₂ O	146	212	—	286	121

El estudio del comportamiento térmico de las bases de Schiff y azoderivados de pirimidinas estudiados en esta Memoria se ha realizado a partir de sus correspondientes diagramas de TG y DSC, que se han recogido en la figura 2.5.

En la tabla 2.8 se han recogido las diferentes condiciones de registro de cada uno de los termogramas; mientras que en la tabla 2.9 se reflejan las condiciones experimentales empleadas en los registros de las curvas de DSC.

Para una clara exposición de la discusión de los resultados obtenidos en el estudio de los diferentes diagramas TG y DSC de los compuestos aislados, estos se han dividido en tres grupos: fenilmetiliden derivados, feniledenamino derivados y azoderivados.

Tabla 2.8: Condiciones de registro de los diagramas TG.

<u>Compuesto</u>	<u>Peso (mg.)</u>	<u>T_i (°C)</u>	<u>T_f (°C)</u>
AUA _n	1,801	35	600
AUA	5,930	35	666
ADUA	3,660	35	557
ABA · H ₂ O	5,178	35	618
AMUS	6,501	35	661
AMTUS	4,368	35	713
AMMTUS	5,355	35	667
FDUA _n	11,630	35	609
FDUE · H ₂ O	6,210	35	595
FDUC	10,128	35	647
FDUA	7,736	35	647
FMUA	2,623	35	673
FTUA	5,980	35	691
FBA · H ₂ O	8,910	35	604
FTBA	7,670	35	643
BN ₂ A · 3H ₂ O	9,168	35	711
TBN ₂ A	7,203	35	652
BN ₂ C · 2H ₂ O	4,902	35	768
TBN ₂ C · 4H ₂ O	6,615	35	691
DTBN ₂ A	5,040	35	731
DTBN ₂ C · 5,5H ₂ O	17,030	35	775

Tabla 2.9: Condiciones de registro de los diagramas DSC.

<u>Compuesto</u>	<u>Peso (mg.)</u>	<u>T_i (°C)</u>	<u>T_f (°C)</u>
AUA _n	0,475	35	450
AUA	2,514	14	450
ADUA	1,445	30	450
ABA · H ₂ O	1,690	15	450
AMUS	1,631	30	450
AMTUS	1,943	20	450
AMMTUS	1,021	38	450
FDUAn	2,421	30	450
FDUE · H ₂ O	4,631	35	450
FDUC	---	--	---
FDUA	2,320	30	450
FMUA	3,351	30	450
FTUA	2,058	26	450
FBA · H ₂ O	2,263	20	450
FTBA	2,530	30	450
BN ₂ A · 3H ₂ O	3,130	18	450
TBN ₂ A	1,679	16	450
BN ₂ C · 2H ₂ O	2,390	23	450
TBN ₂ C · 4H ₂ O	1,393	24	450
DTBN ₂ A	1,954	25	450
DTBN ₂ C · 5,5H ₂ O	3,634	24	450

a) Fenilmetiliden derivados.

A este grupo pertenecen los ligandos FDUA_n , FDUE , FDUC , FDUA , FMUA , FTUA , FBA y FTBA . Sus diagramas termogravimétricos presentan, en general, dos o tres efectos de pérdida de peso, uno de los cuales (el más intenso) aparece normalmente en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250-350 °C. A este efecto normalmente sigue un proceso de pérdida de peso (mucho menos intenso que el primero) que finaliza alrededor de 550-650 °C, con la total pirólisis de la muestra puesta inicialmente en el crisol.

Ademas de estas características generales, deben destacarse otros hechos significativos que se presentan en sus diagramas TG y DSC. Así, se ha podido poner de manifiesto, que de estos ocho compuestos, el único que se presenta en forma hidratada es el FBA , cuyo diagrama TG presenta un primer efecto de pérdida de peso en el que se elimina el 7,48 % de la muestra inicial, valor que está en buena concordancia con el calculado teóricamente, si se supone la existencia de una molécula de agua por mol de FBA . El proceso de deshidratación aparece reflejado en la curva DSC como un efecto endotérmico centrado a 138,3 °C a partir de cuya área se ha obtenido para la entalpía de deshidratación el valor de 13,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor excesivamente bajo y que sugiere una débil interacción $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FBA}$.

En lo que respecta a los diagramas TG y DSC del compuesto FDUE , si se comparan entre sí, aparecen resultados contradictorios ya que mientras el diagrama TG muestra

claramente un proceso de pérdida de peso entre 45 y 160 °C, que corresponde a la eliminación de una molécula de agua por mol de FDUE (pérdida de peso exp. 5,92 %, pérdida de peso teórico 5,82%), en el diagrama de DSC no aparece el consiguiente efecto endotérmico; la causa hay que atribuirle a un proceso de deshidratación espontánea de la muestra (el diagrama de DSC se registró 102 días después de registrarse el diagrama TG).

Por otra parte los diagramas de DSC de los compuestos $FDUA_n$, FDUE, FDUA, FTUA y FTBA presentan nuevos efectos endotérmicos que se pueden asignar a los respectivos procesos de fusión de estos ligandos. En la tabla 2.10 se han recogido las temperaturas a las que aparecen los mencionados efectos, Así como la energía asociada a los mismos.

Tabla 2.10

<u>Compuesto</u>	<u>P.F. (°C)</u>	<u>ΔH_f (kJ·mol⁻¹)</u>
FDUA _n	244,0	13,84
FDUE·H ₂ O	187,0	18,31
FDUA	260,2	13,50
FTUA	245,2	32,52
FTBA	337,3	81,53

En general los valores de ΔH_f sugieren la existencia de interacciones moleculares no demasiado intensas, aunque los valores reseñados en la citada tabla hay que tomarlos con ciertas reservas debido a que los procesos de descom-

posición se inician en la mayor parte de los casos, inmediatamente después de la fusión. Asimismo, hay que destacar que en el caso de los compuestos FDUA_n , FDUA y FTUA aparecen dos efectos endotérmicos muy próximos que sugieren la existencia, posiblemente de un proceso de volatilización parcial.

b) Fenilidenamino derivados.

Los diagramas TG y DSC de los ligandos de este tipo son bastantes parecidos a los de los ligandos del grupo anterior presentando dos o tres efectos nítidos de pérdida de peso, finalizando la descomposición, en todos los casos, por encima de los 550 °C.

De todos estos compuestos, el único que se presenta hidratado es el ABA, el cual presenta un primer efecto de pérdida de peso en el intervalo de temperatura comprendido entre 35 y 200 °C, en el que se elimina el 7,30 % de la muestra inicial (pérdida teórica para la eliminación de una molécula de agua 6,80 %). Este efecto de pérdida de peso aparece en el diagrama de DSC de ABA como un efecto endotérmico centrado a 168,3 °C, y a partir del área se ha podido calcular para la entalpía de deshidratación el valor de 55.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor que indica la existencia de fuertes interacciones $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ABA}$.

Los restantes efectos endotérmicos que aparecen en los diagramas de DSC, se pueden asignar fácilmente a procesos de fusión, en la tabla 2.11 se recogen las tempera-

turas de fusión y las energías asociadas con los citados efectos endotérmicos.

Tabla 2.11

<u>Compuesto</u>	<u>P.F. (°C)</u>	<u>ΔH (kJ·mol⁻¹)</u>
AUA _n	345,0	16,33
AUA	377,0	3,82
ADUA	261,8	28,33
ABA·H ₂ O	344,0	11,61
AMUS	316,3	18,40
AMTUS	268,0	27,84

c) Azoderivados.

Se puede observar que los diagramas TG de los azoderivados son muy parecidos entre sí, presentando dos efectos netos de pérdida de peso, centrados alrededor de 300 y 550 °C y separados por una zona en la que se produce una pérdida gradual de peso. Asimismo, en el caso de los azocompuestos BN₂A, BN₂C, TBN₂C y DTBN₂C, sus diagramas TG y DSC presentan efectos que pueden asignarse a procesos de deshidratación. En la tabla 2.12 se recogen los datos más relevantes correspondientes a dichos procesos.

Una vez deshidratados los azocompuestos presentan un intervalo de estabilidad térmica, siendo este máximo en el caso de los compuestos BN₂A y BN₂C, que una vez deshidratados son estables en un rango superior a 100°C.

Tabla 2.12

<u>Proceso</u>	<u>Rango T (°C)</u>	<u>perd. peso.</u>	<u>T pico(°C)</u>	<u>(kJ·mol H₂O⁻¹)</u>
BN ₂ A·3H ₂ O → BN ₂ A	43-239	20,46 (20,25)	115,5	63,0
BN ₂ C·2H ₂ O → BN ₂ C	50-150	12,06 (11,53)	104,0	51,5
TBN ₂ C·4H ₂ O → TBN ₂ C·2H ₂ O	35-125	9,10 (9,89)	45,8	4,2
TBN ₂ C·2H ₂ O → TBN ₂ C	125-200	10,01 (10,40)	147,9	55,3
DTBN ₂ C·5,5H ₂ O → DTBN ₂ C·½H ₂ O	35-100	20,13 (20,88)	40,8	12,2
DTBN ₂ C·½H ₂ O → DTBN ₂ C	100-175	2,52 (2,13)	141,3	31,1

A diferencia de los derivados anteriores, el único azocompuesto que parece fundir antes de descomponerse es el BN₂C, el cual presenta en su diagrama DSC un efecto endotérmico centrado a 330°C que podría corresponder a la fusión de la muestra. El valor de la correspondiente entalpía de fusión no se ha calculado por solapar este efecto con el exotérmico correspondiente al principio de la descomposición pirolítica.

En este capítulo también se ha estudiado la actividad de algunos de los ligandos frente a diferentes tipos de bacterias G(+) y G(-) y el hongo Candida.

Los ensayos frente a bacterias y hongos fueron realizados en el Departamento de Microbiología del Colegio

Universitario de Jaén por el profesor G. Alvarez de Cienfuegos. El método operativo seguido así como los resultados obtenidos en dichos ensayos se indican a continuación.

En todos los casos se ha determinado la concentración mínima inhibitoria (CMI), utilizando una modificación de la técnica descrita por Jones y col. (75). Este método utiliza disoluciones acuosas de las sustancias a estudiar en concentraciones inferiores a 2000 µg./ml., que se adicionan a caldos de cultivo Mueller-Hinton (MH). En algunos de los ensayos ha sido necesaria la utilización de dimetilsulfóxido al 10% en MH para la total disolución del compuesto. Para cada microorganismo se preparan tubos conteniendo 1000, 500, 100, 50, 25 y 5 µg./ml. de cada compuesto ensayado, que posteriormente fueron diluidos con MH e inoculados a 10 ml. de MH conteniendo 10^4 colonias del microorganismo ensayado. La concentración de microorganismos se determinó utilizando un método turbidimétrico. Después de 20 horas de incubación a 37°C (20°C en el caso de *Pseudomonas*), los tubos fueron examinados para determinar la CMI, la cual se define como la menor concentración de compuesto que origina una completa inhibición del crecimiento visible del microorganismo.

En la tabla 2.13 se recogen los resultados obtenidos en los ensayos antibacterianos y fungicidas. En todos los casos la CMI ha resultado ser mayor que las concentraciones máximas que se han podido ensayar, indicando que la actividad antibacteriana, si existe, es muy débil. Las dos únicas excepciones son los compuestos FDUE·H₂O frente a *Pseudomonas*, y el FDUA frente a *Staphillococcus*, *Bacillus*,

Candida y muy especialmente frente a *Micrococcus*. Los datos de la tabla anterior se representan en el siguiente diagrama de barras:

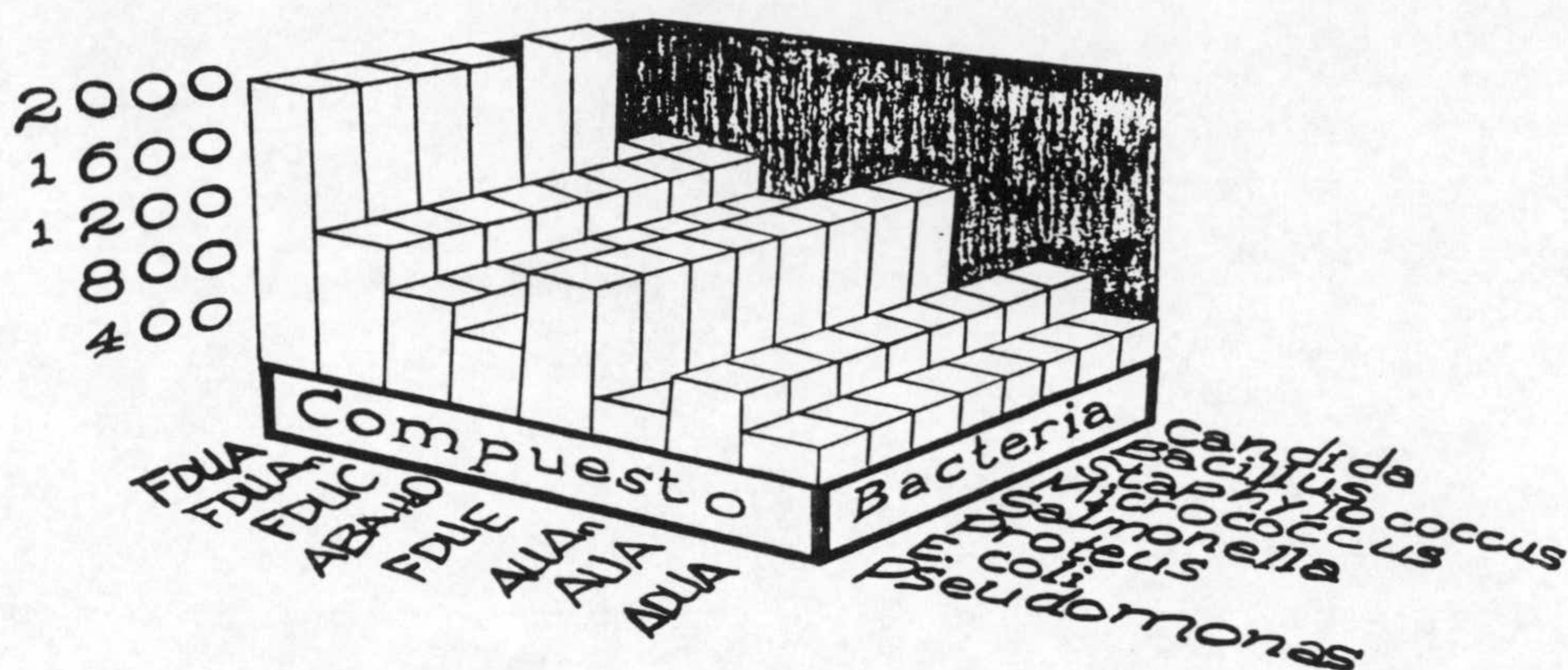


Tabla 2.13: Concentración de sustancia necesaria ($\mu\text{g/ml}$) para inhibir el crecimiento de los microorganismos.

<u>Compuesto</u>	<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>(3)</u>	<u>(4)</u>	<u>(5)</u>	<u>(6)</u>	<u>(7)</u>	<u>(8)</u>
AUA ₁	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250
AUA	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
ADUA	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250
ABA·H ₂ O	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
FDUA ₁	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
FDUE·H ₂ O	700	>700	>700	>700	>700	>700	>700	>700
FDUC	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
FDUA	2000	>2000	>2000	>2000	100	2000	1000	1000

(1) *Pseudomonas*. (2) *E. Coli*. (3) *Proteus*. (4) *Salmonella*. (5) *Micrococcus*.
 (6) *Staphylococcus*. (7) *Bacillus*. (8) *Candida*.

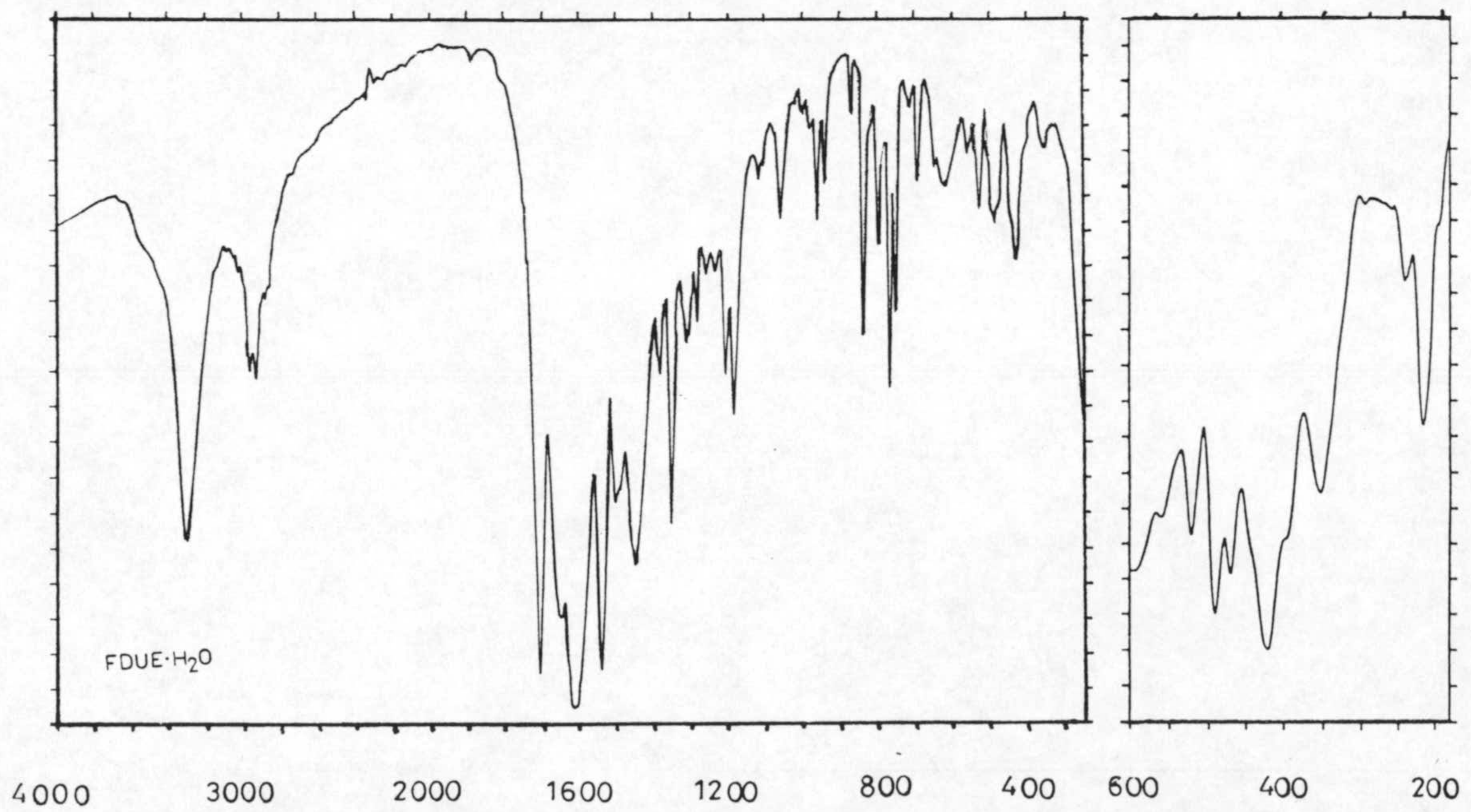
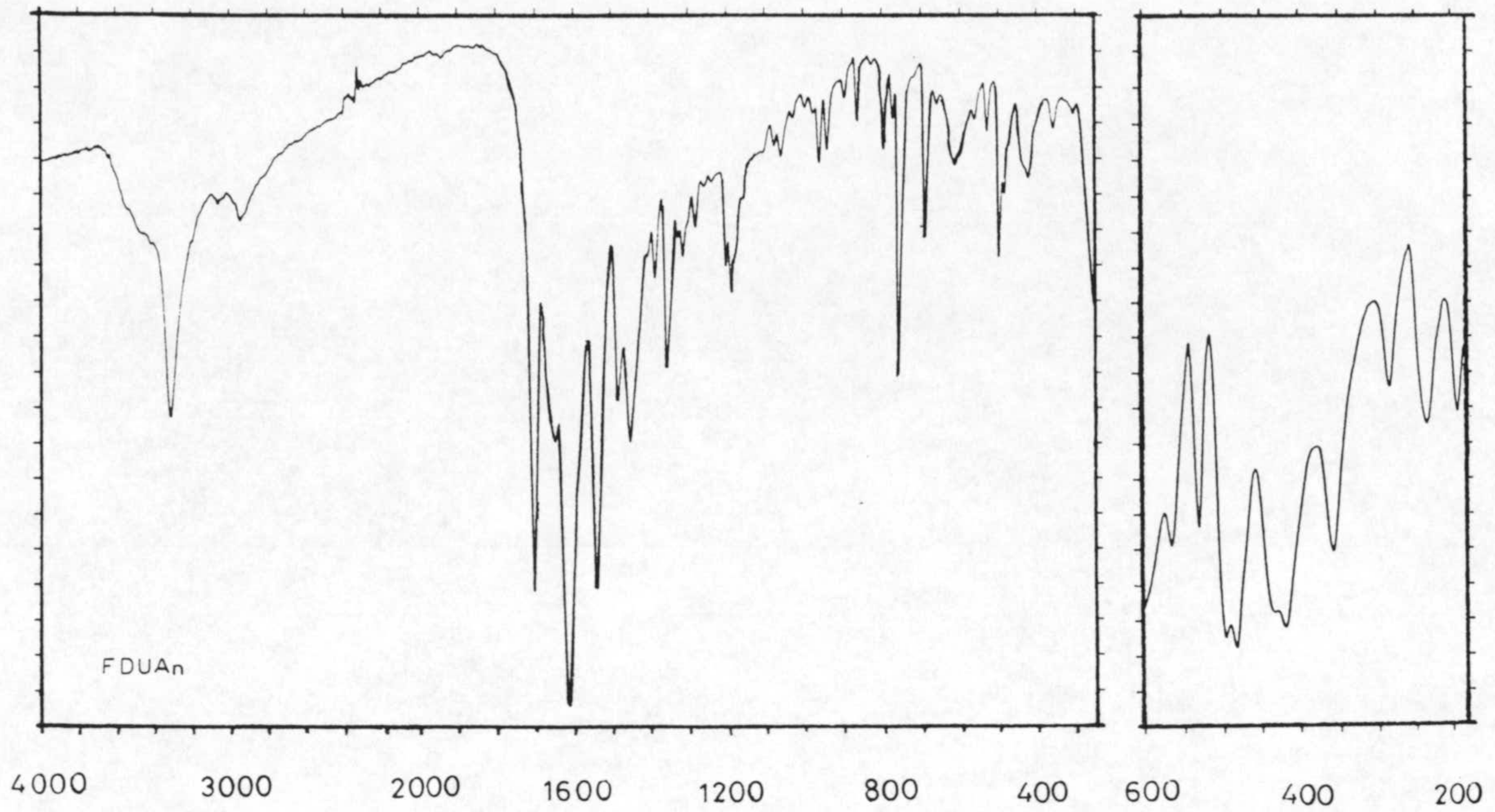


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

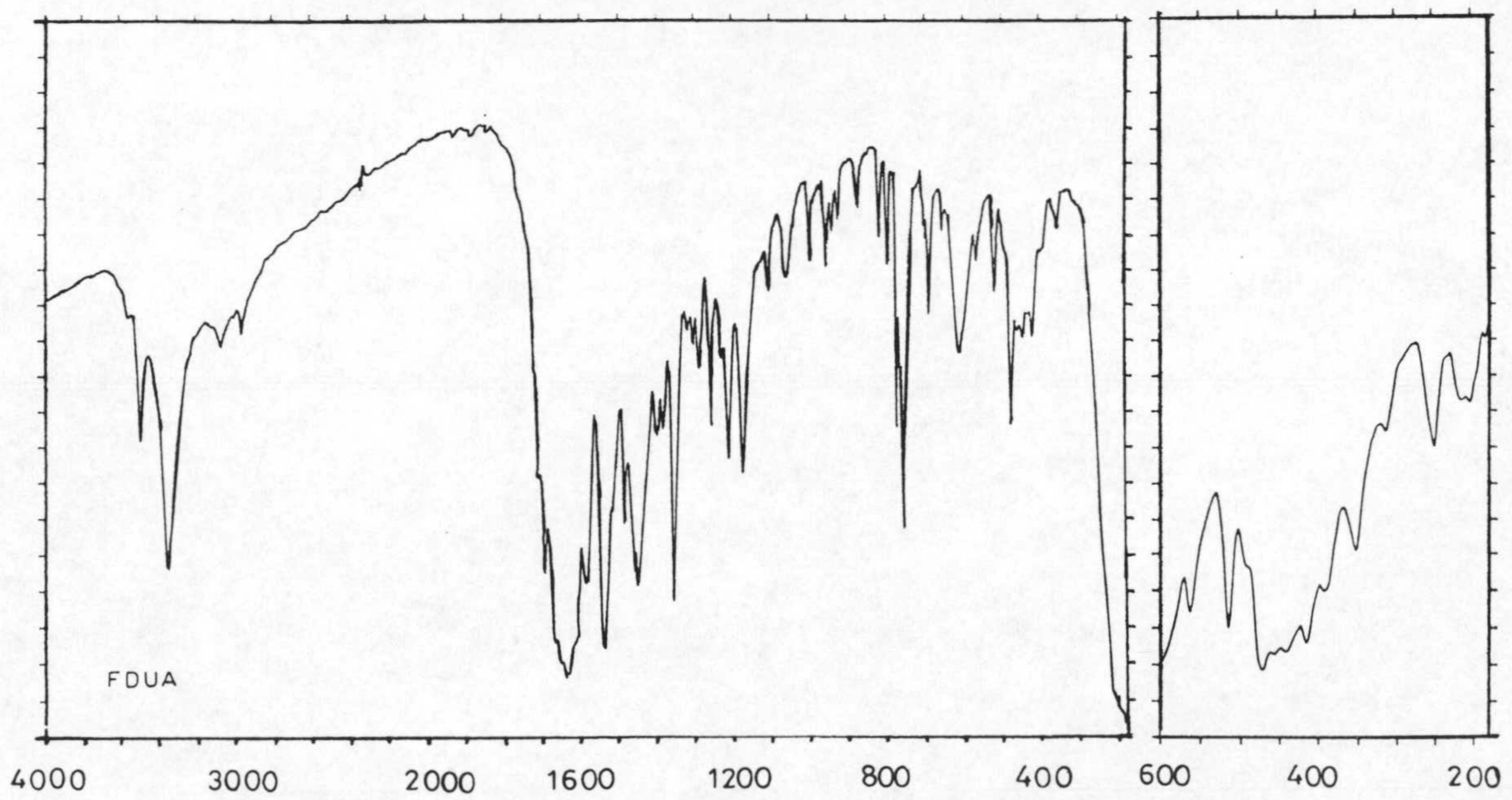
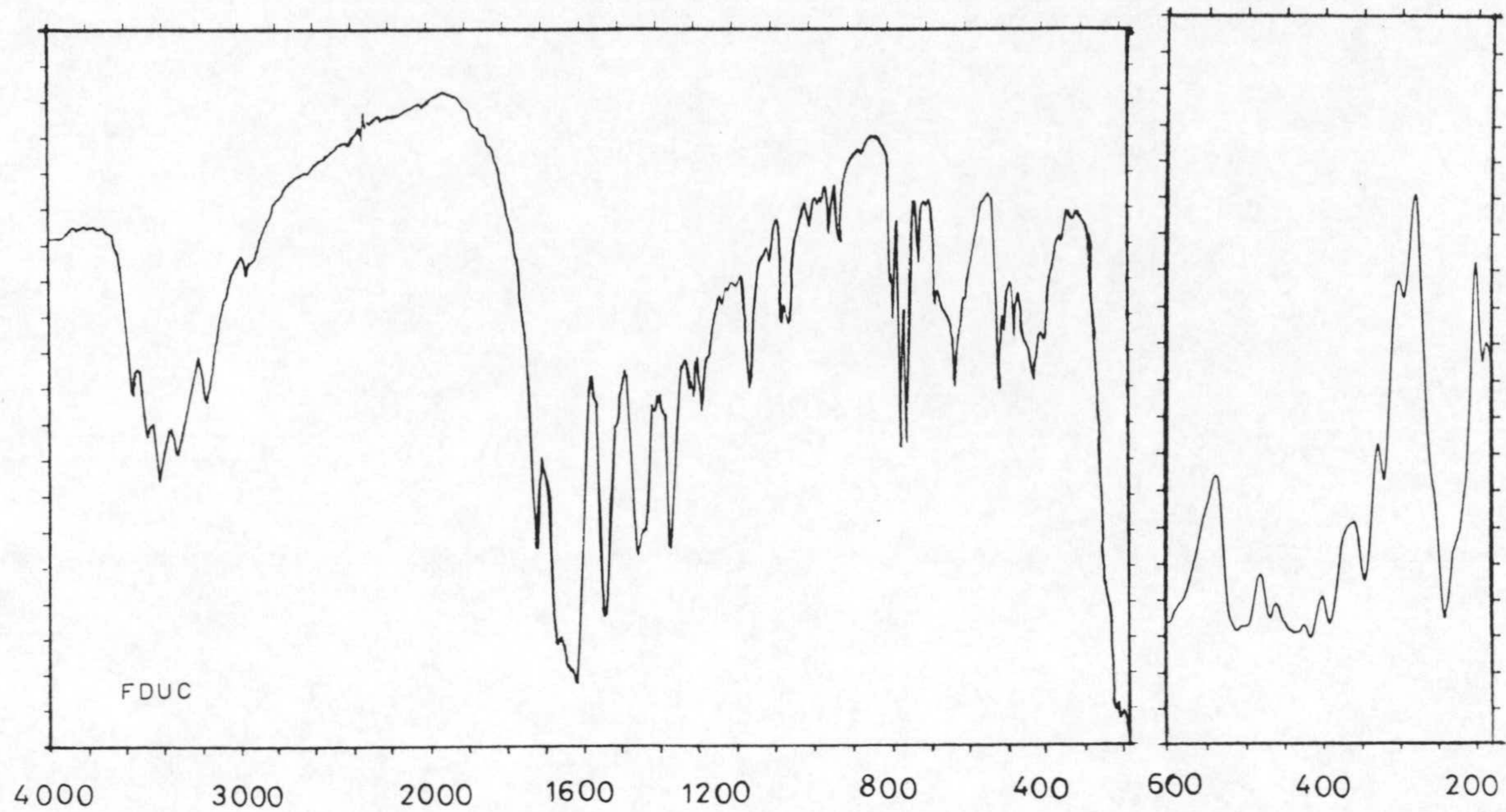


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

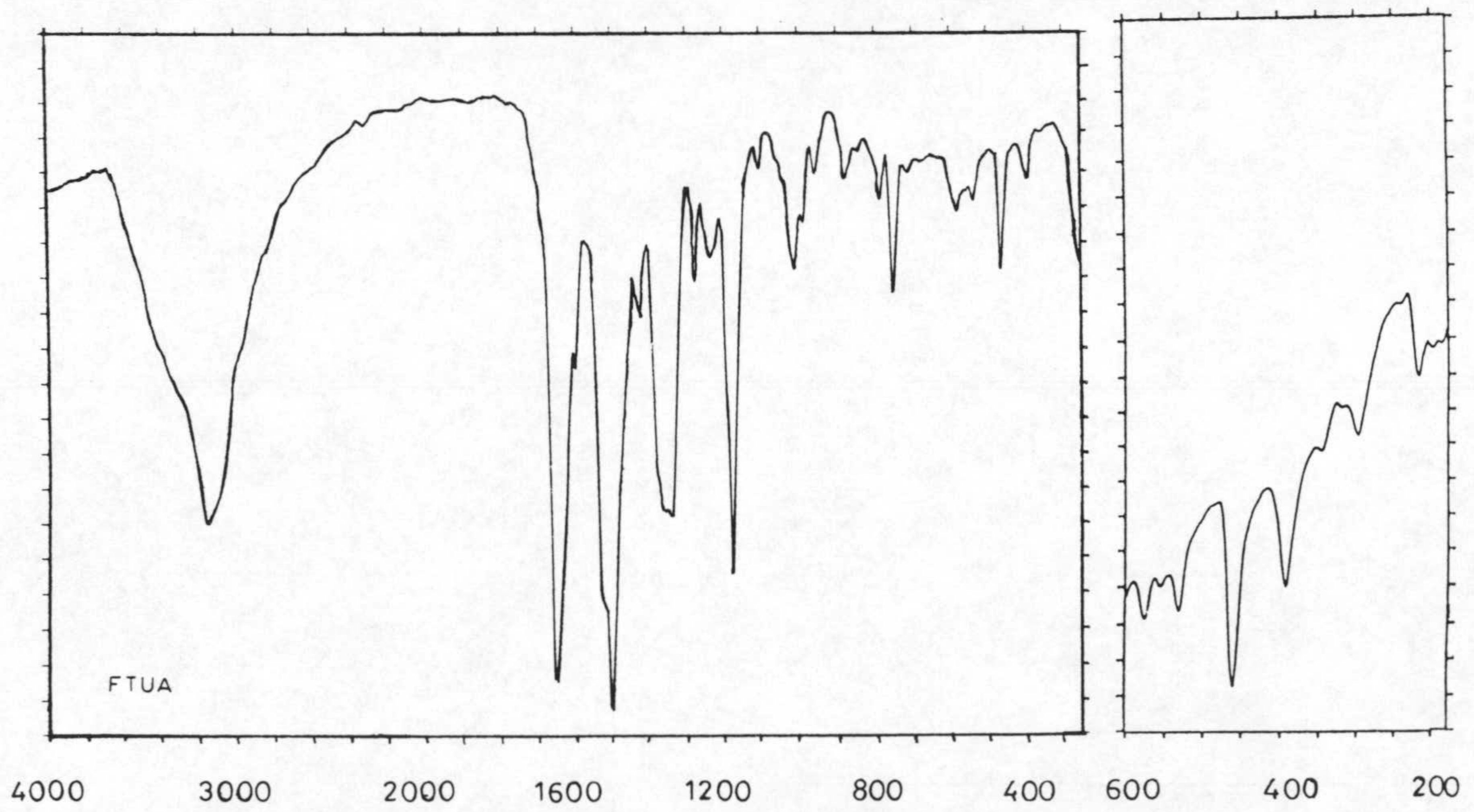
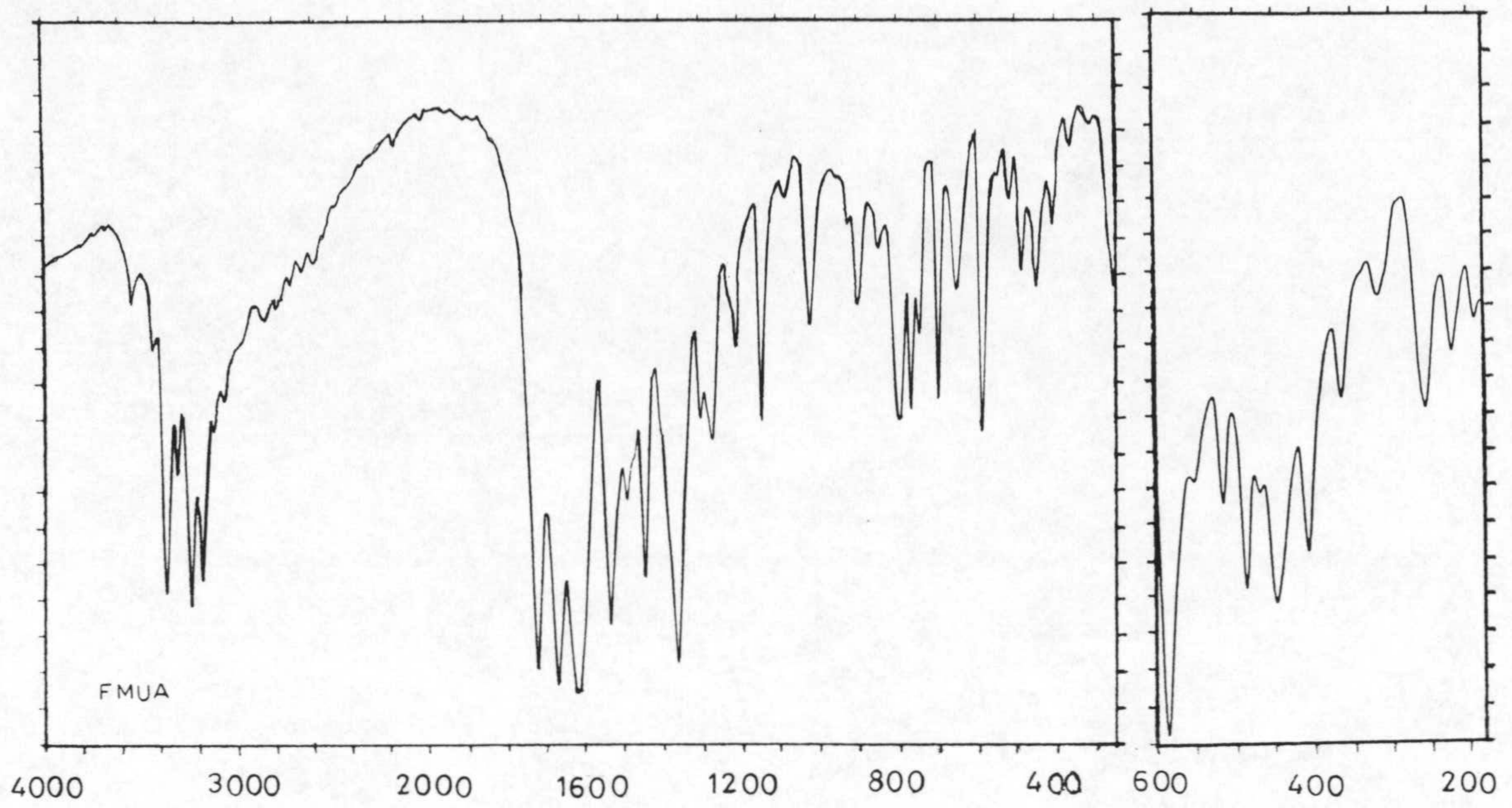


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

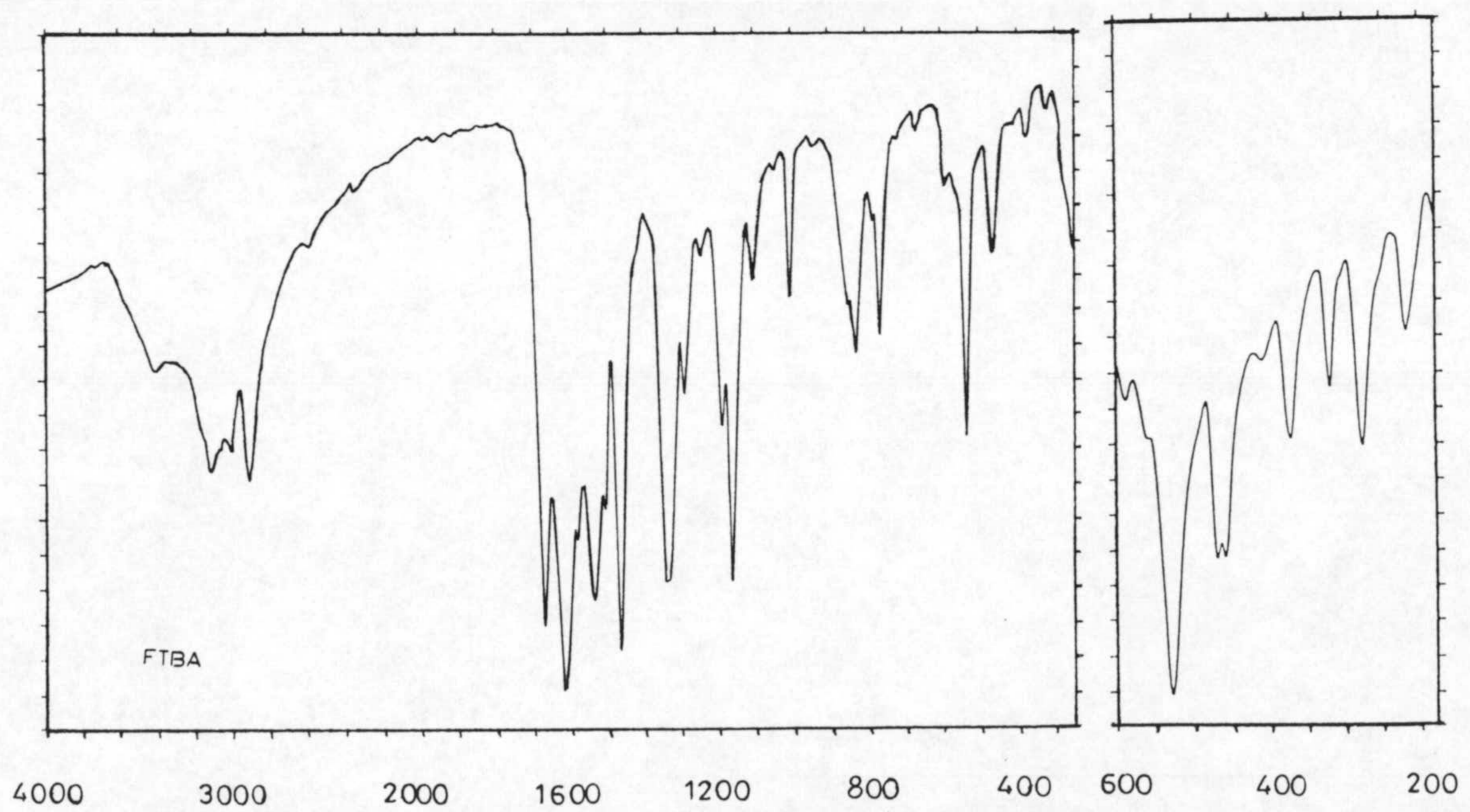
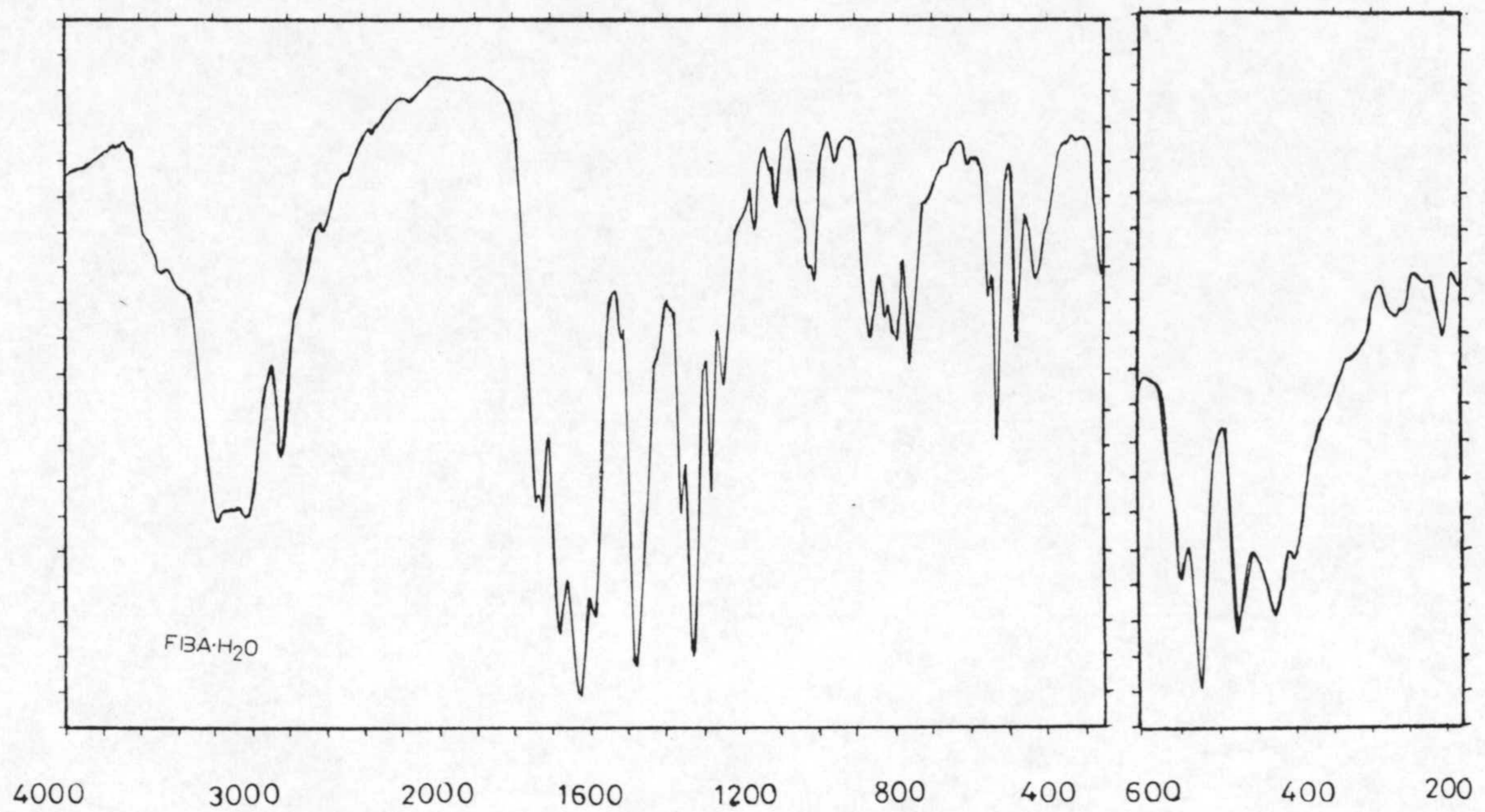


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

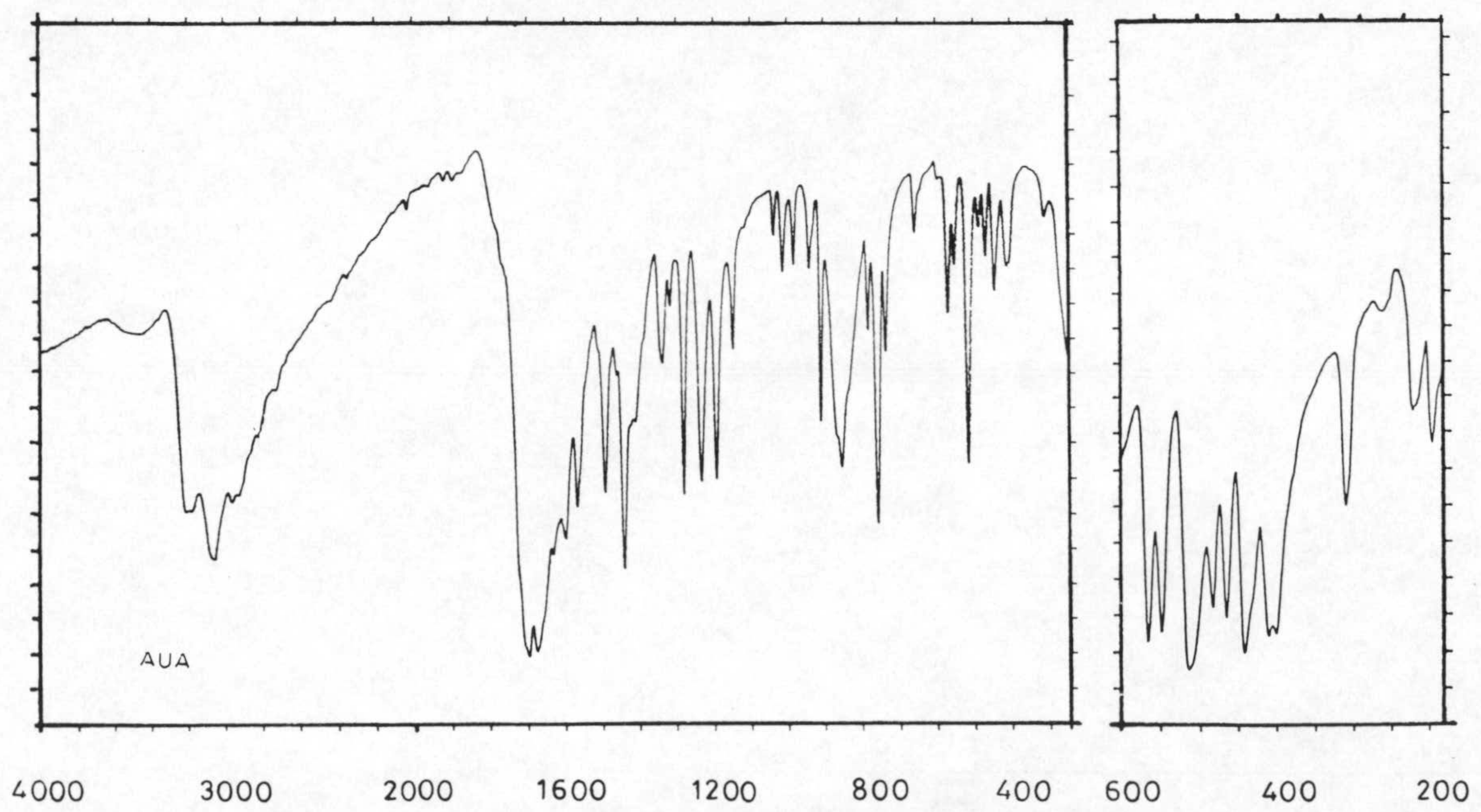
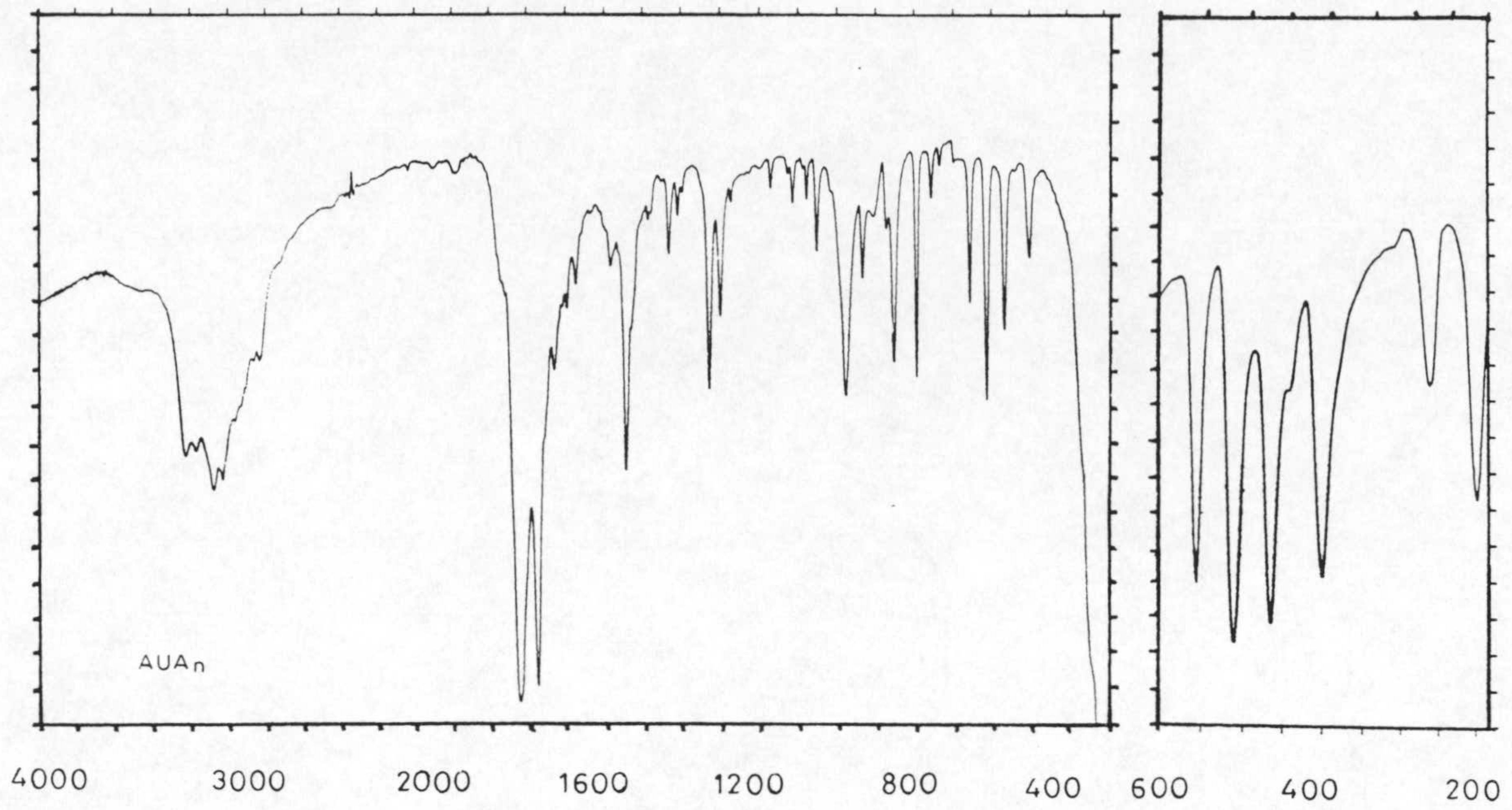


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

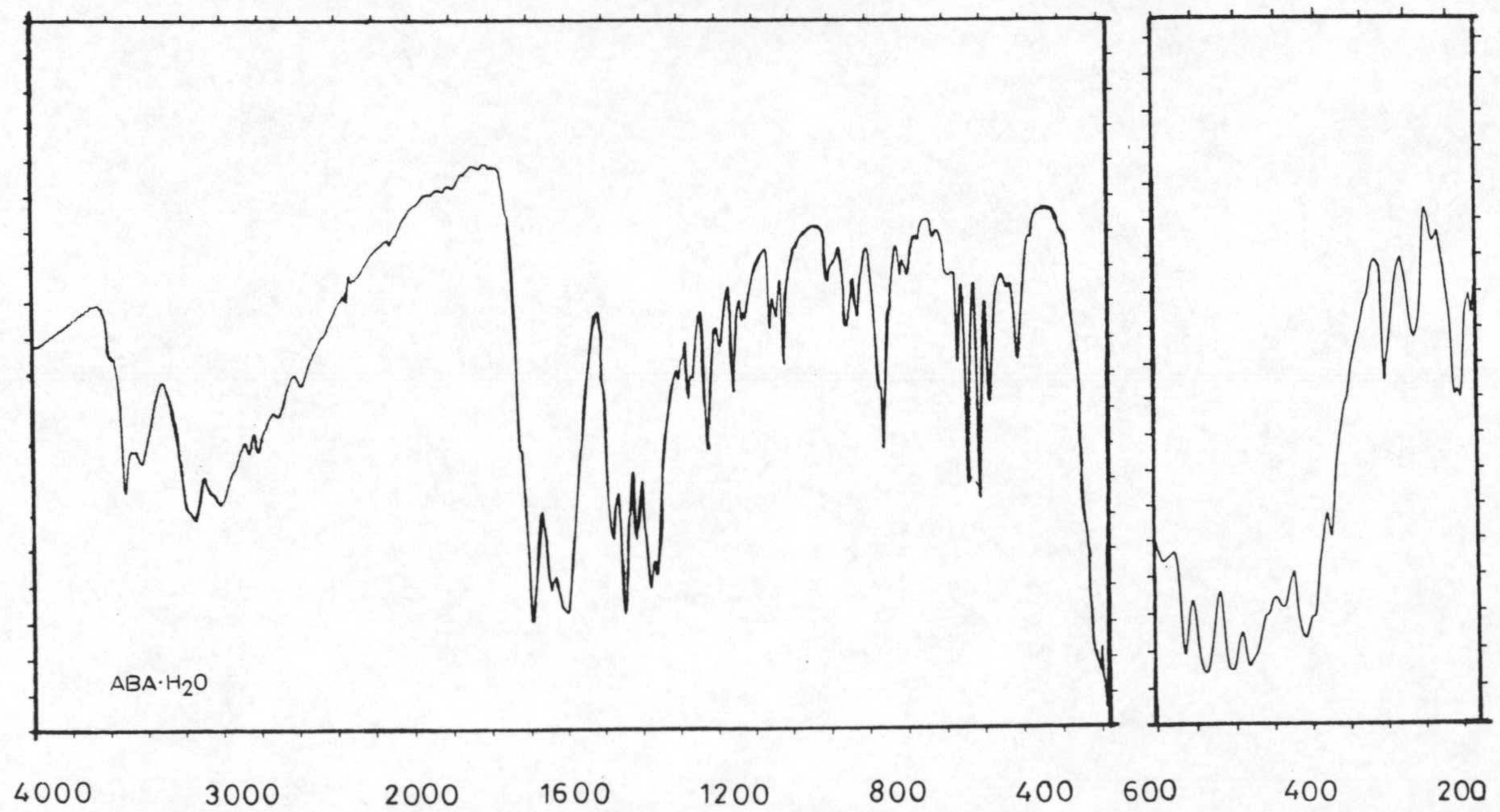
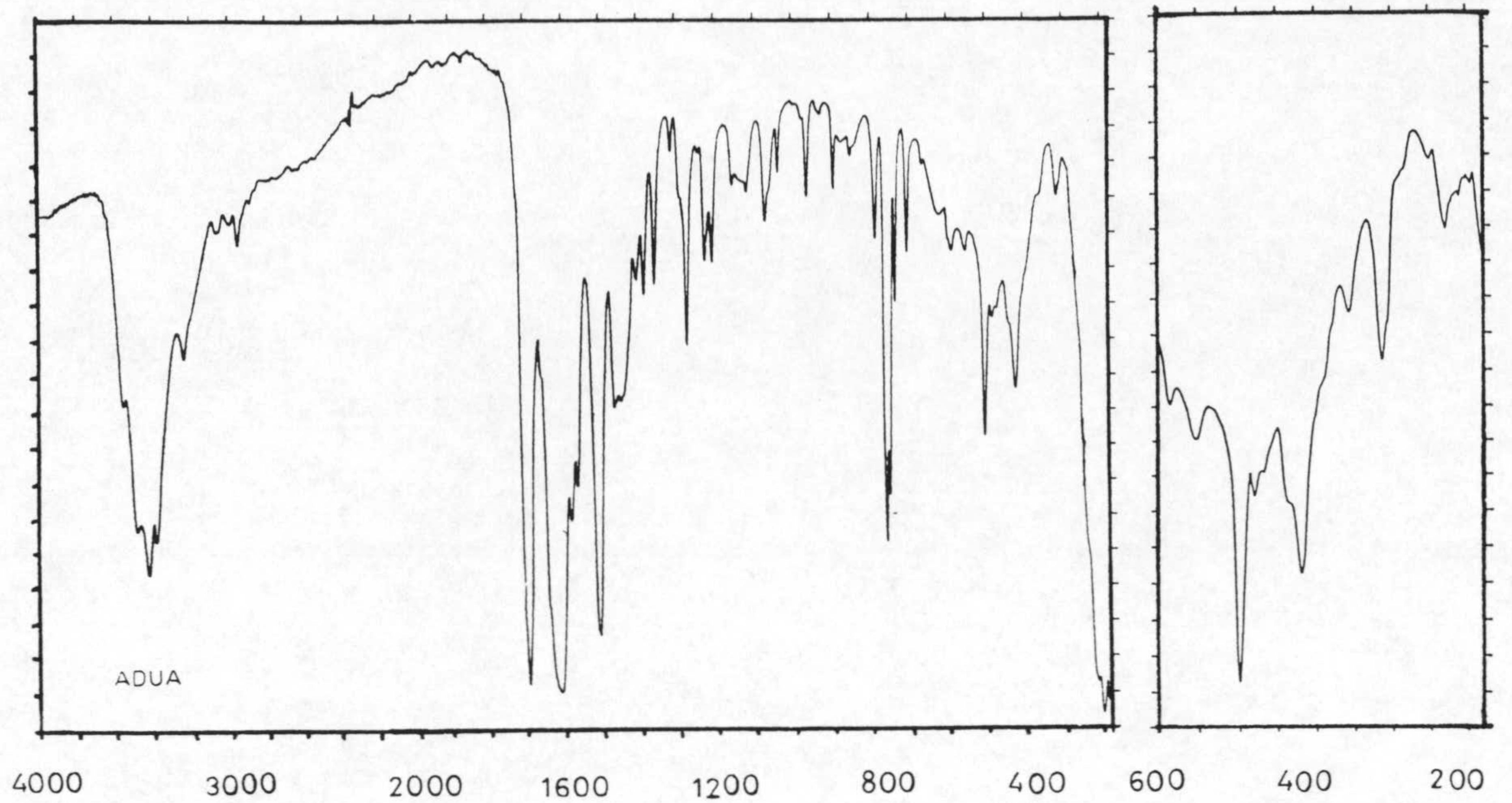


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

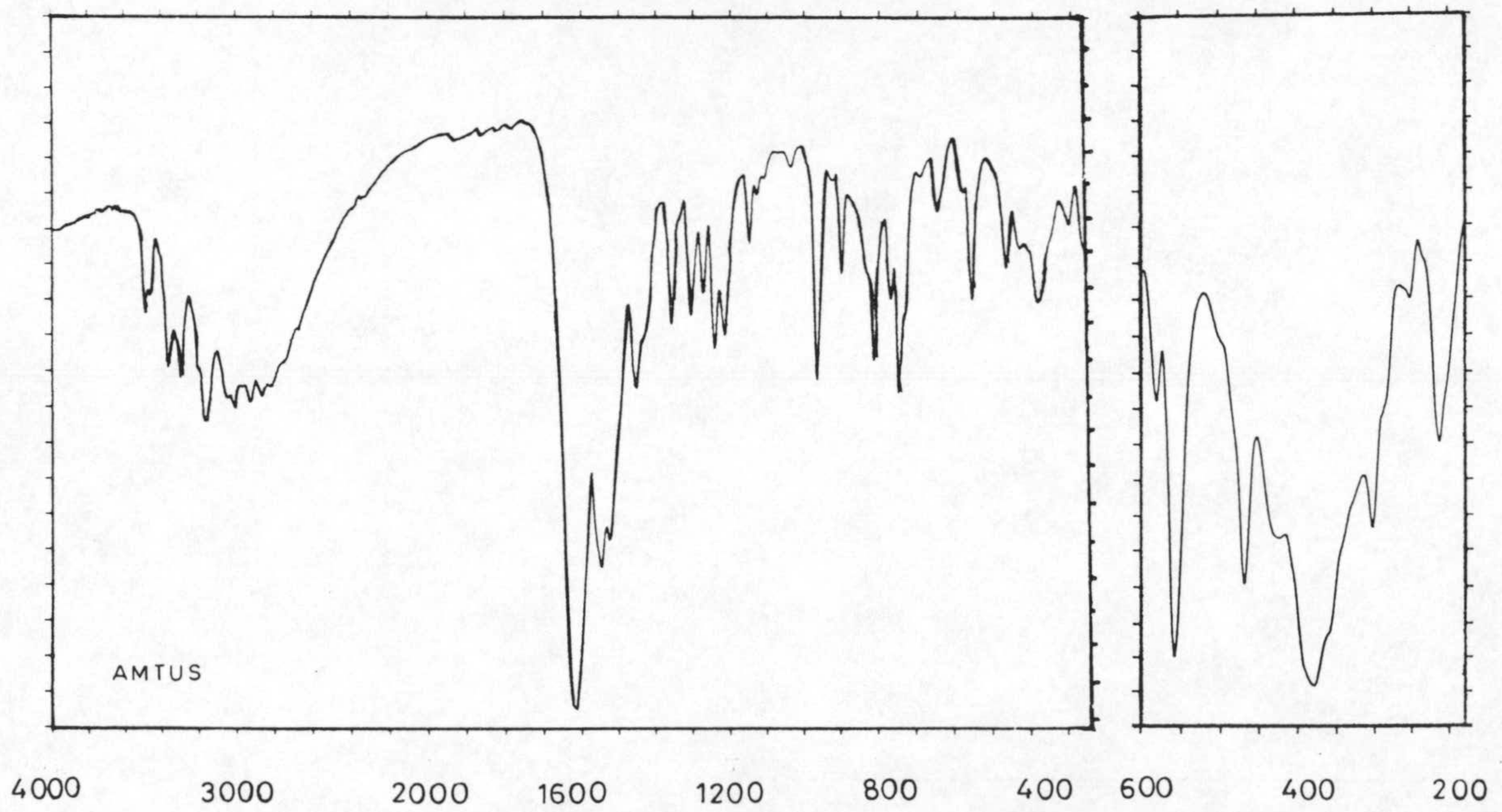
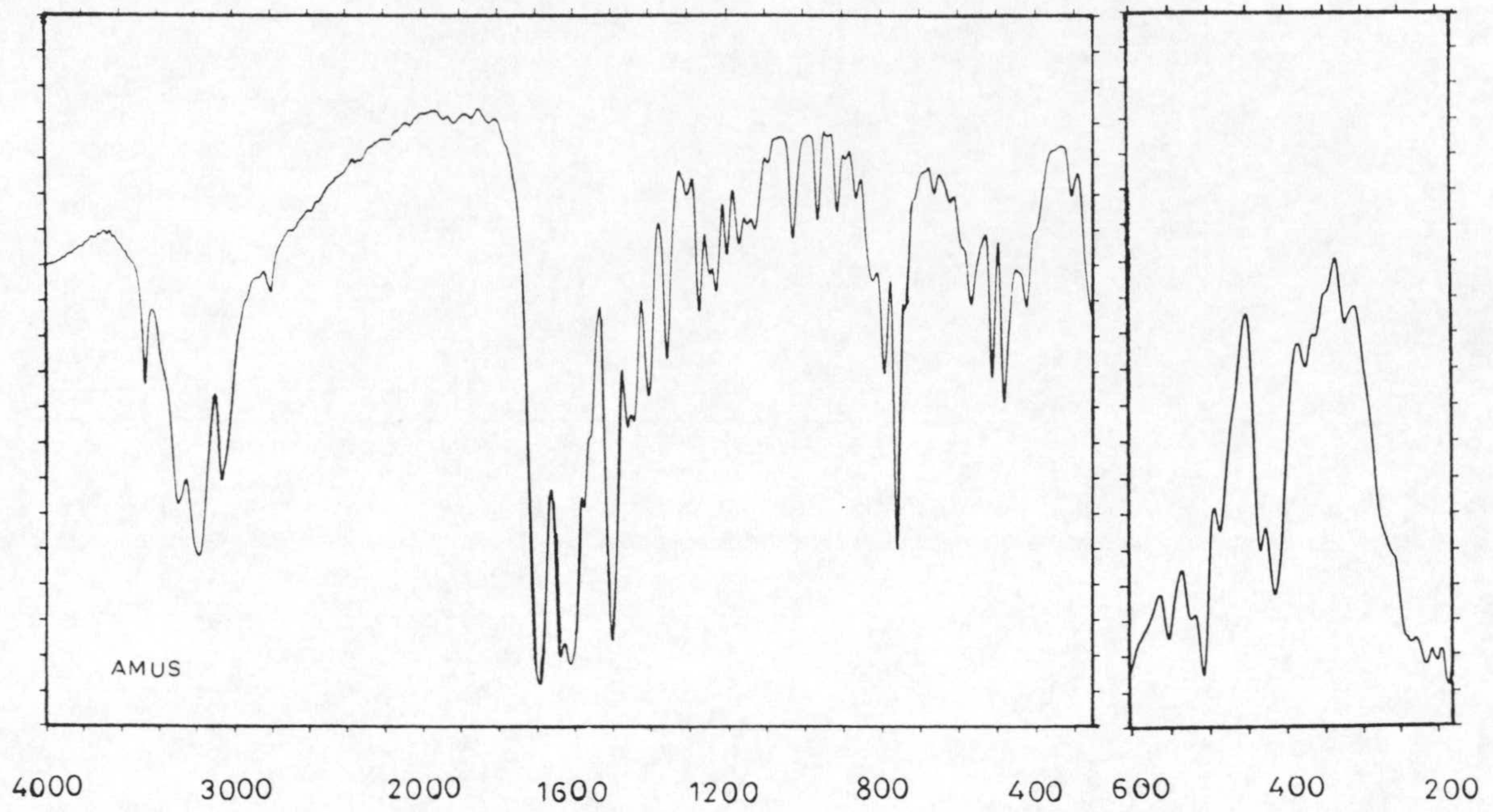


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

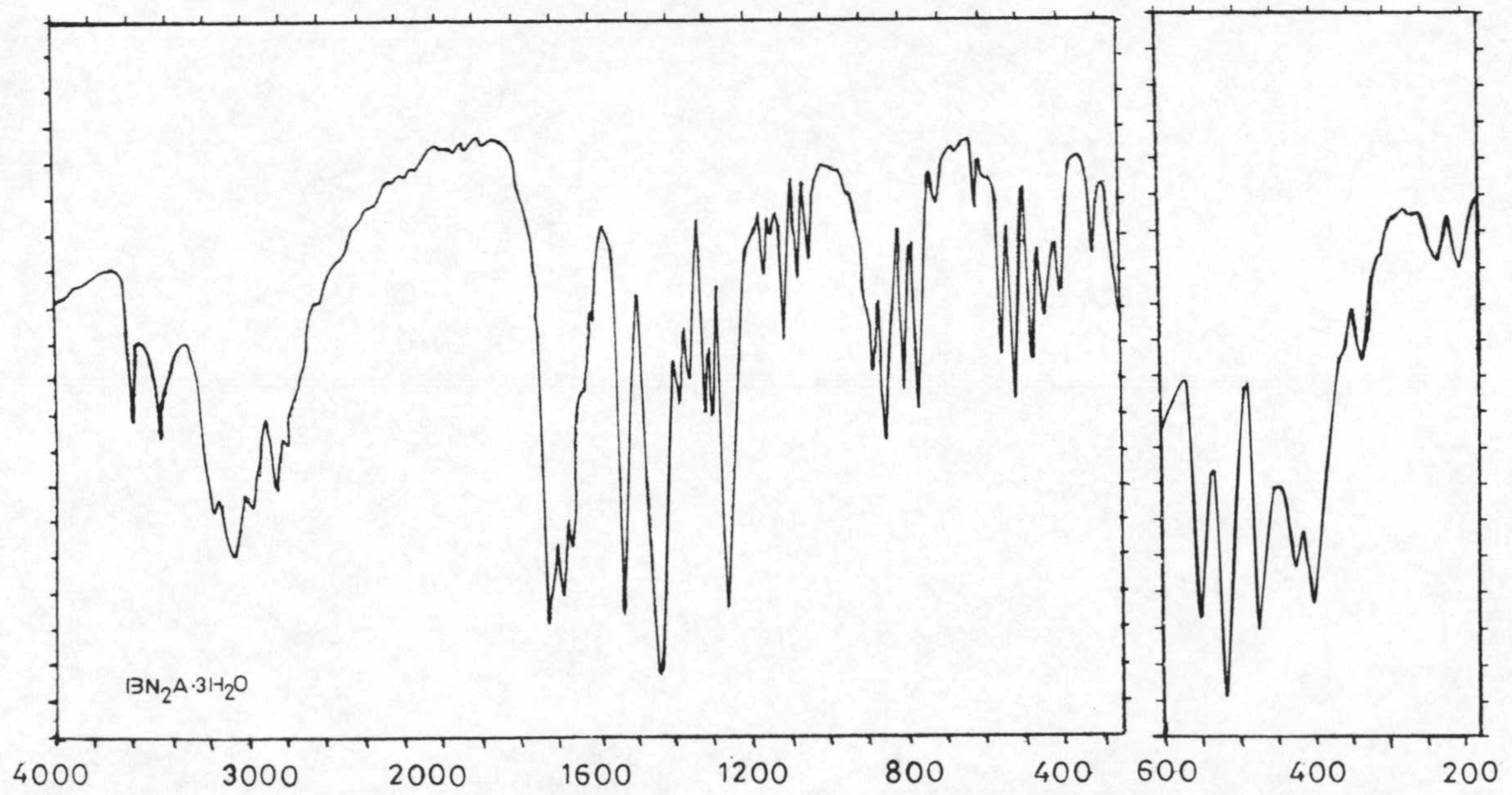
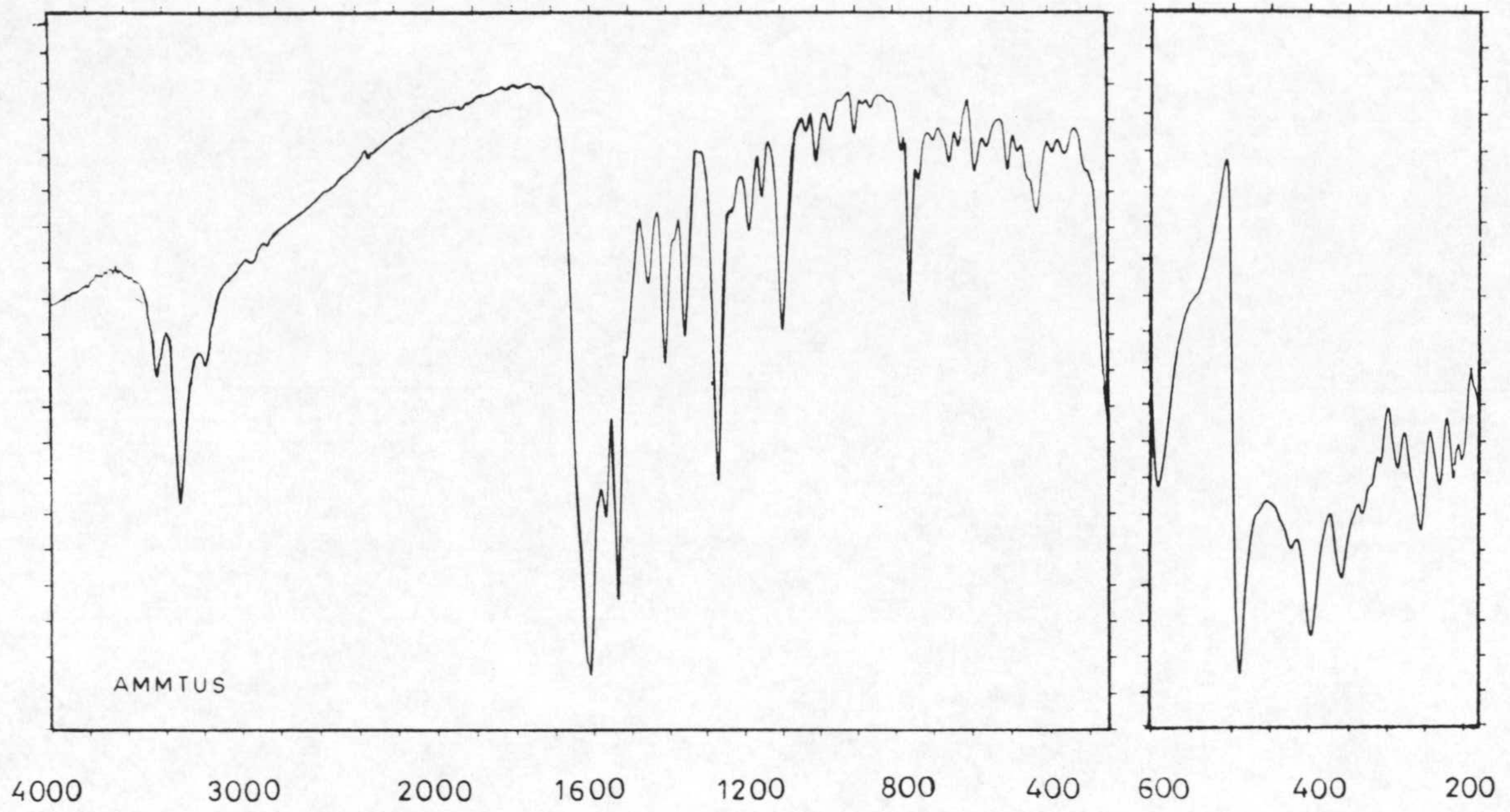


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

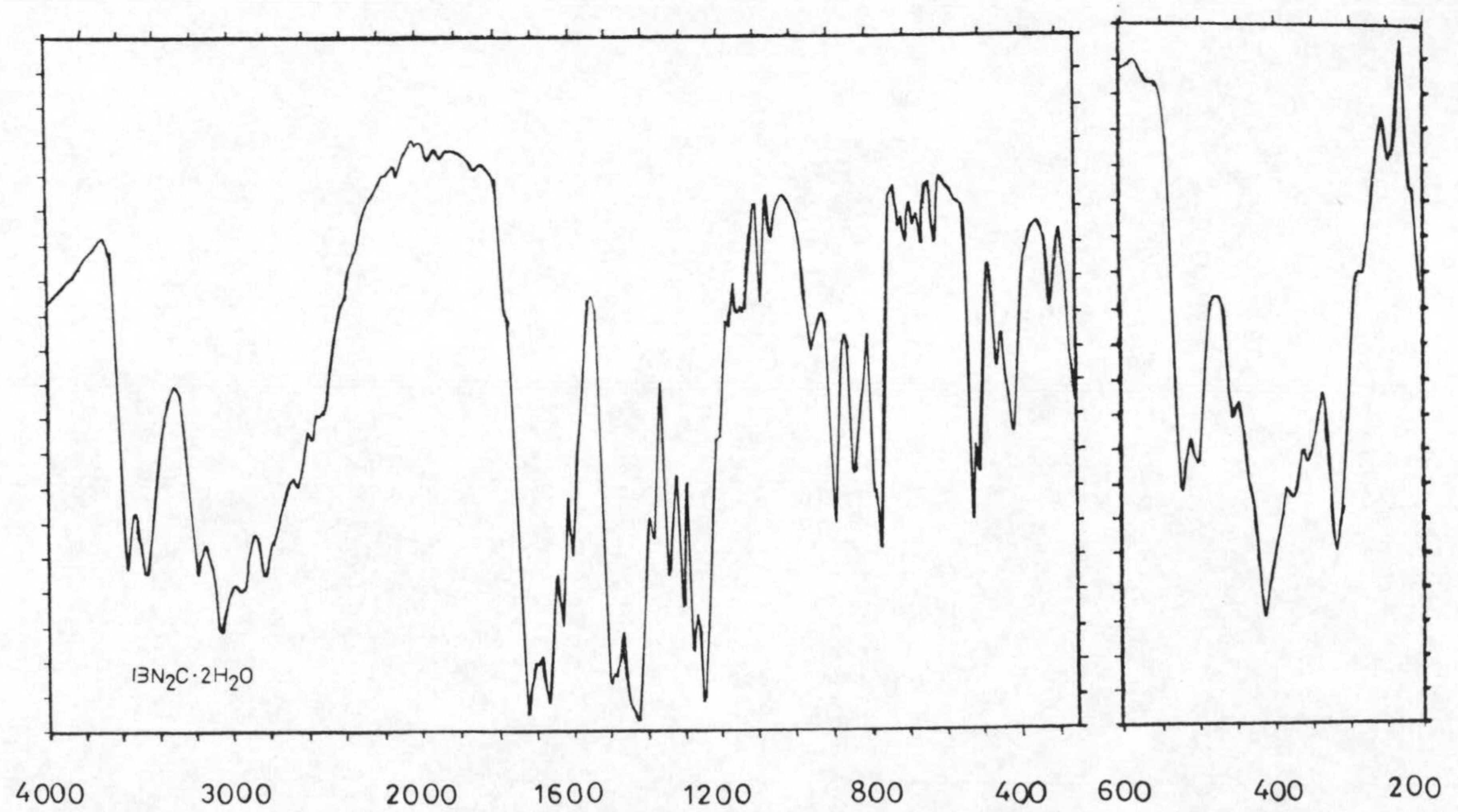
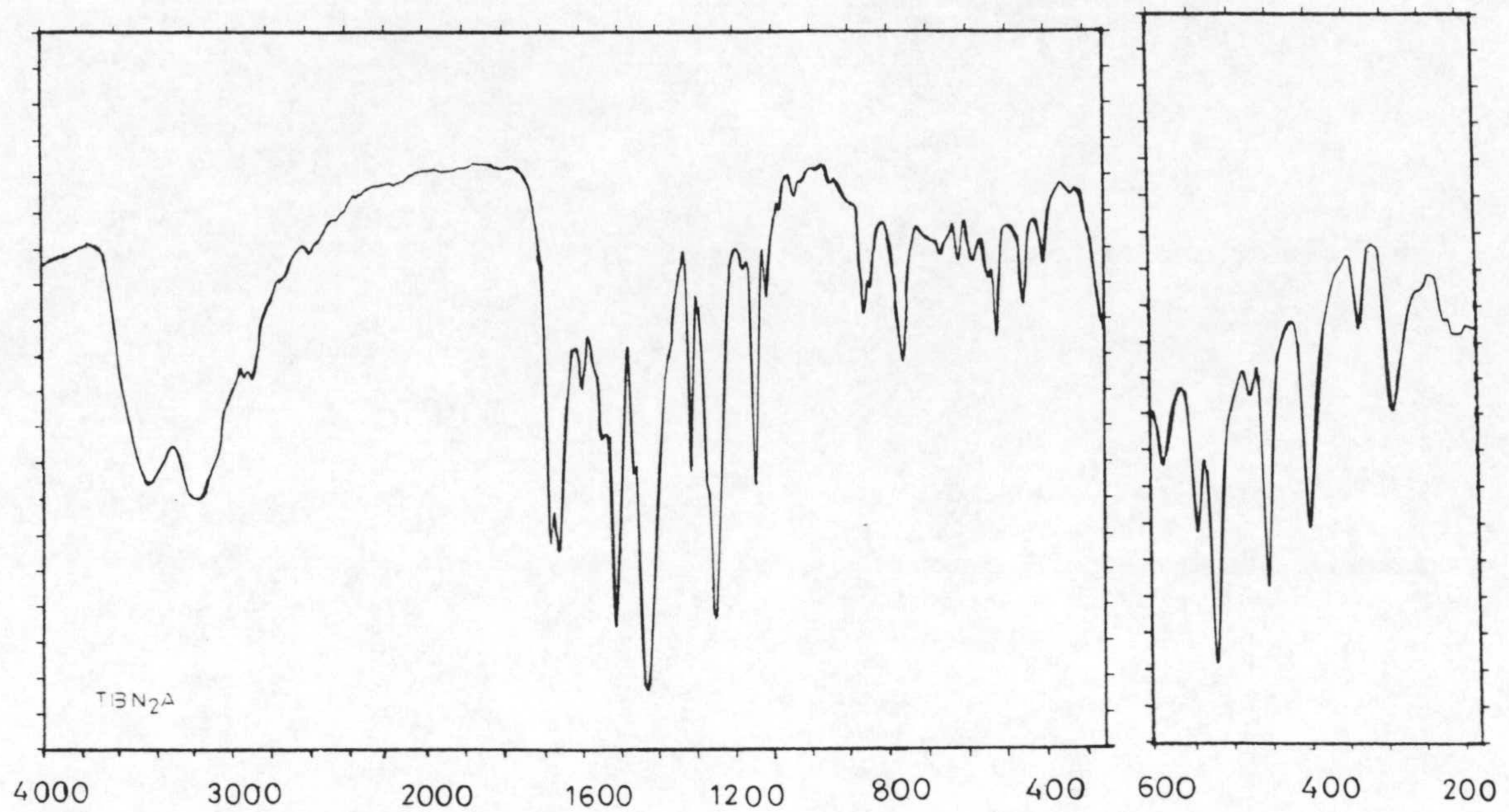


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

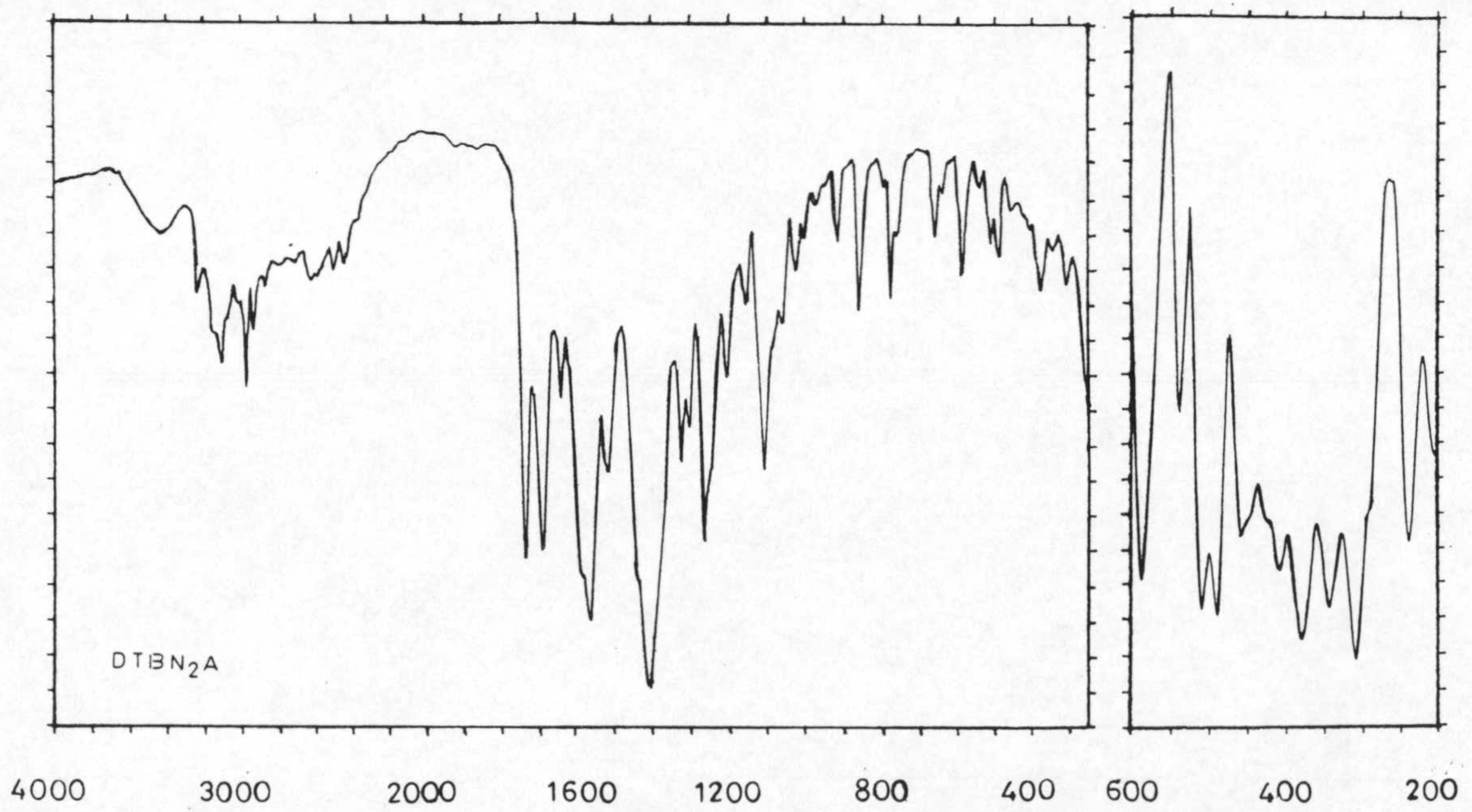
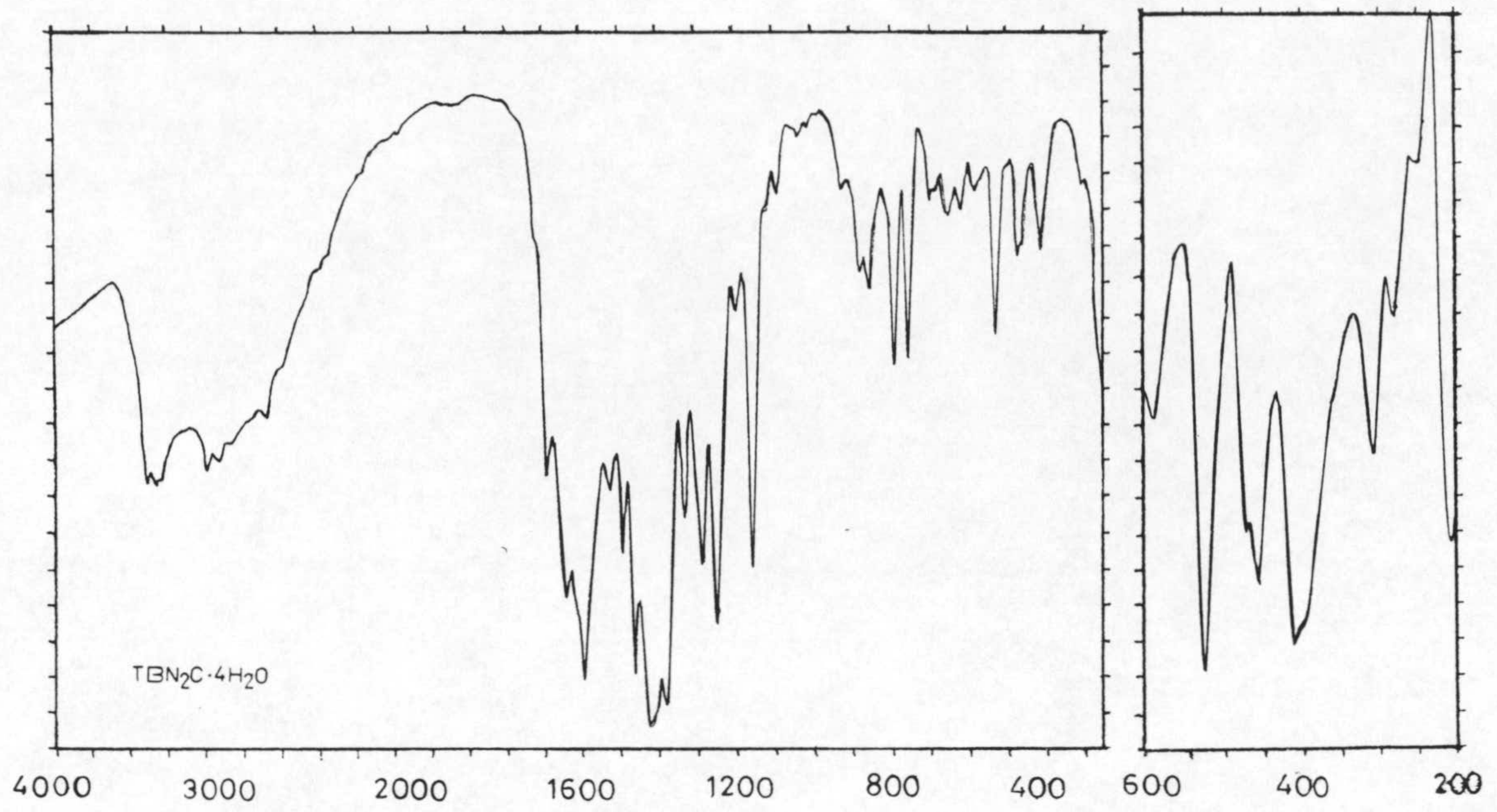


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

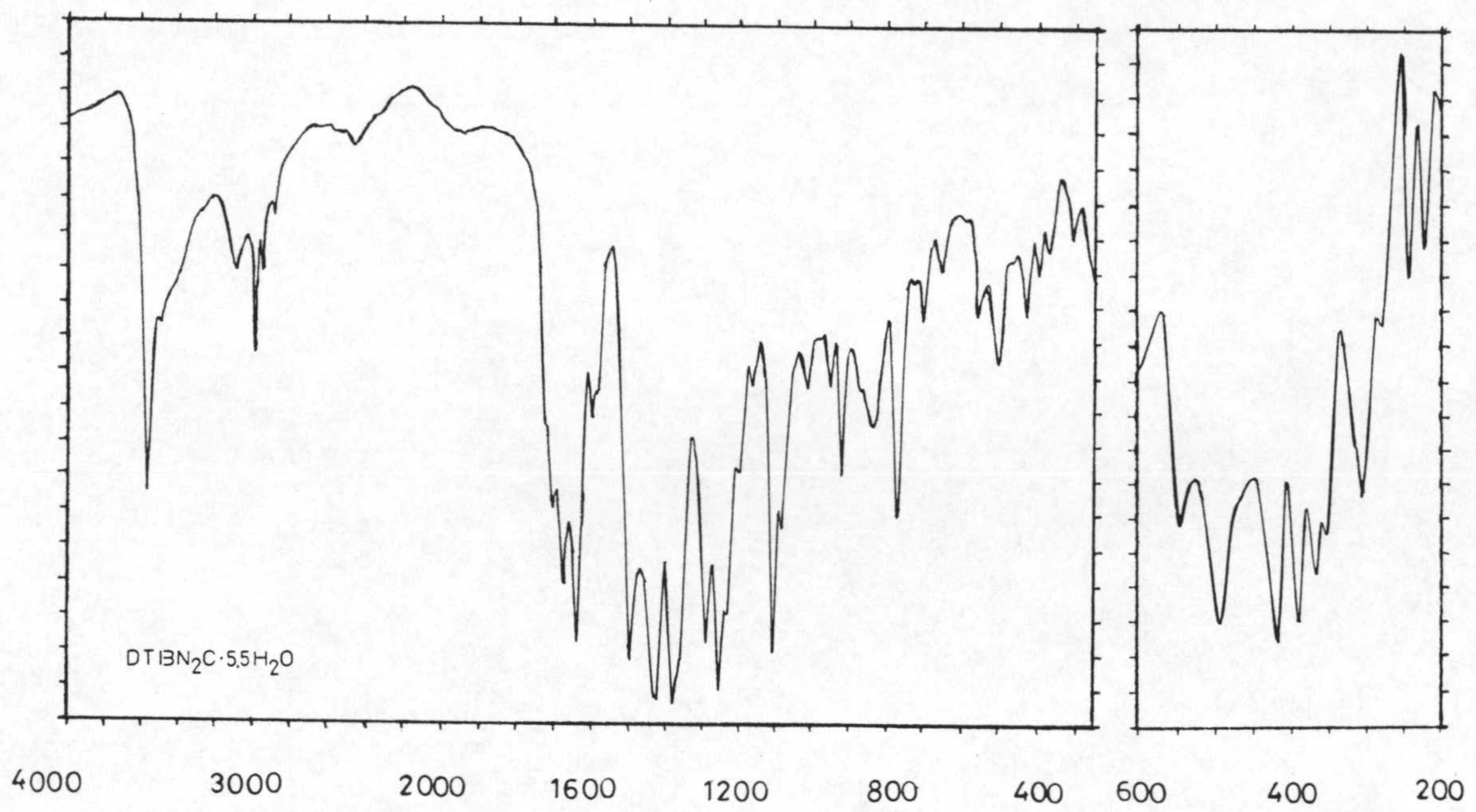


Figura 2.1: Espectros infrarrojos.

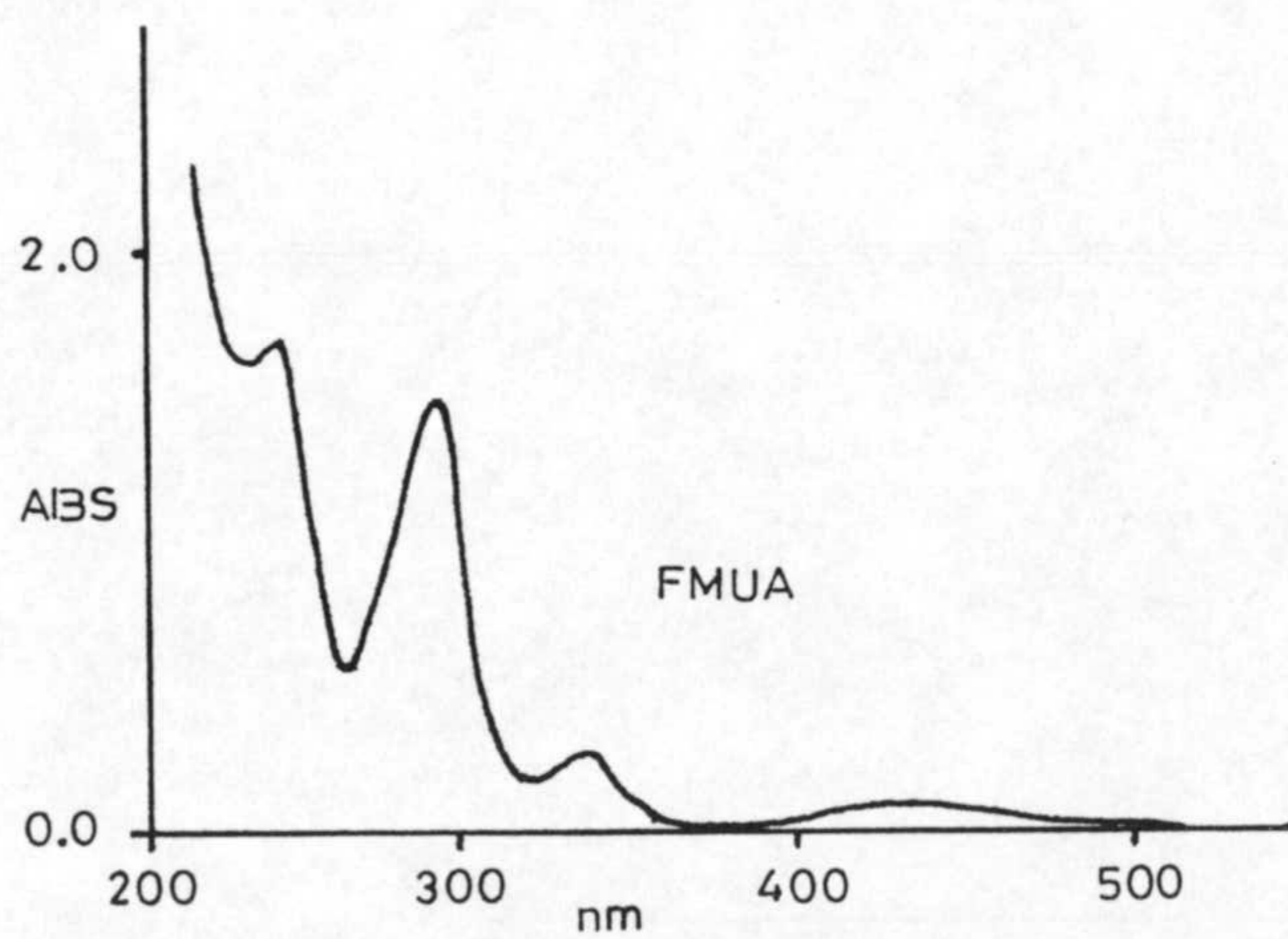
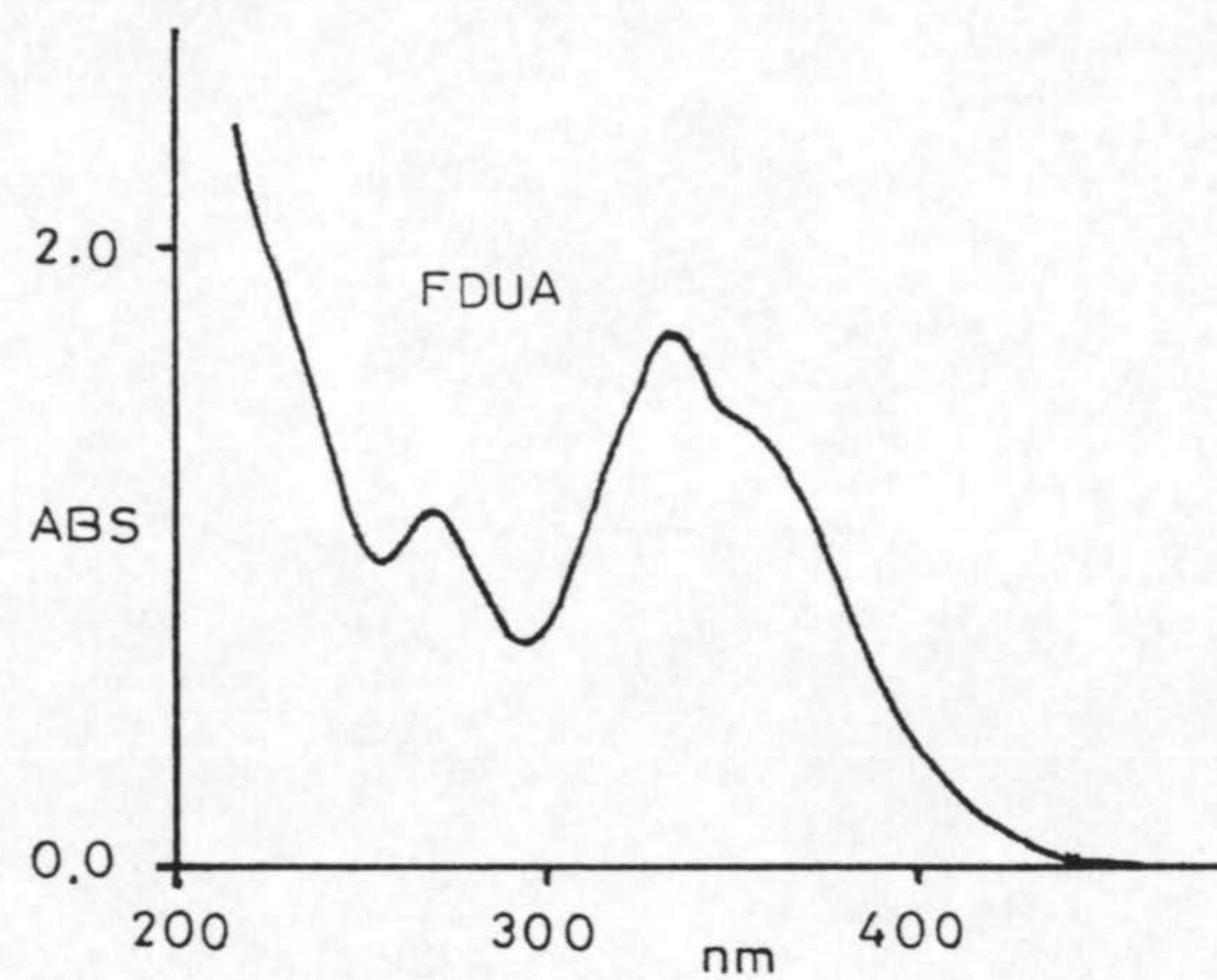
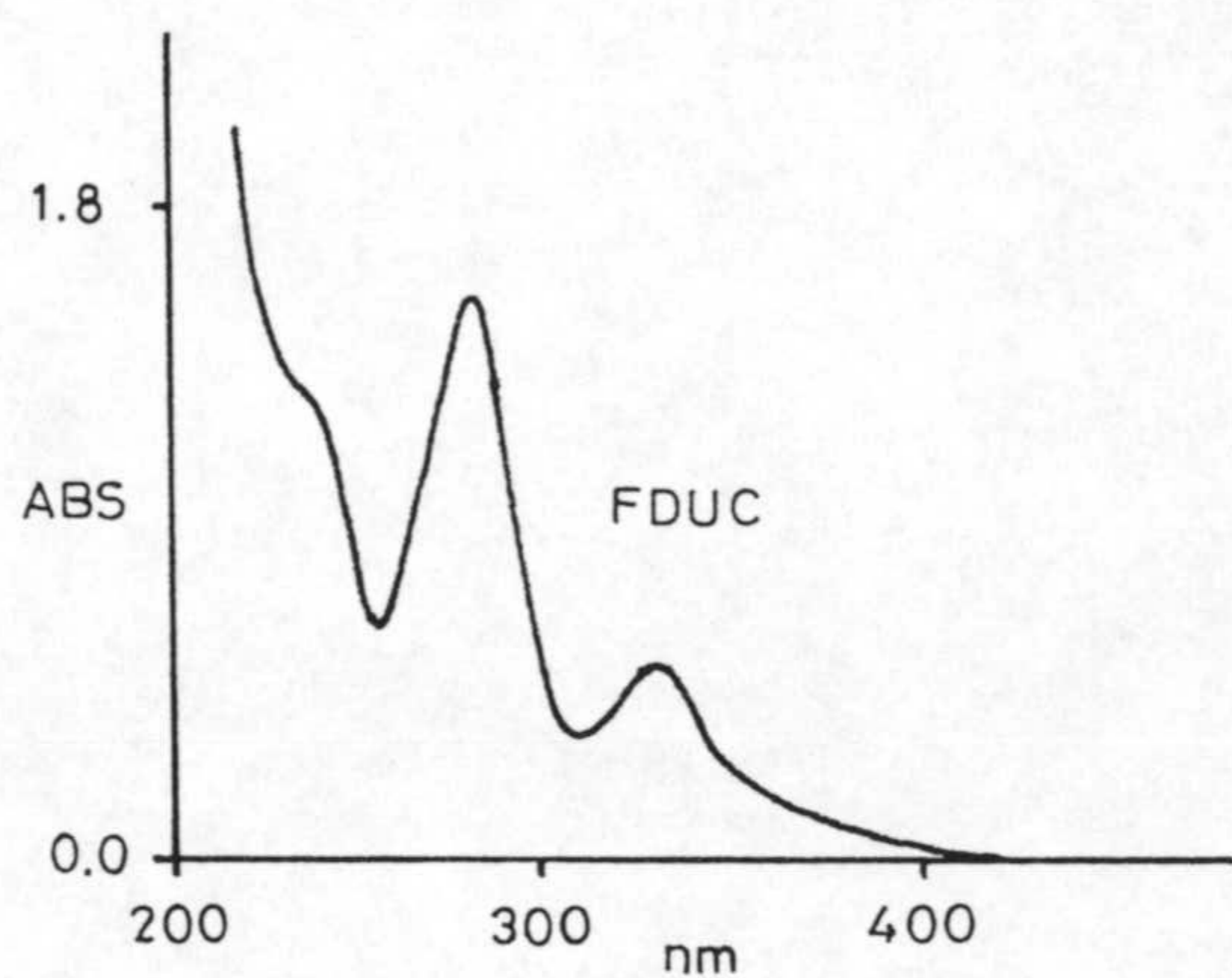
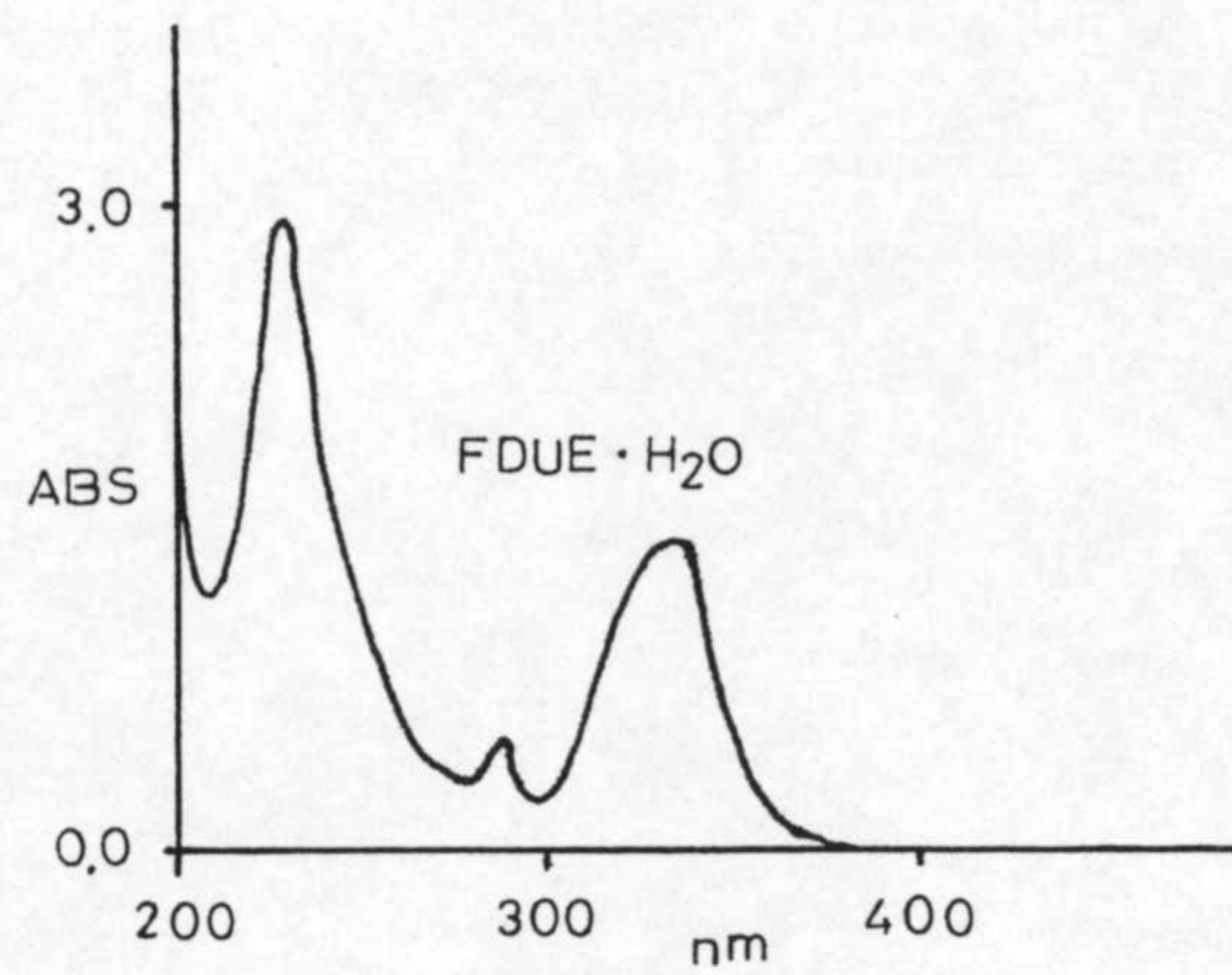
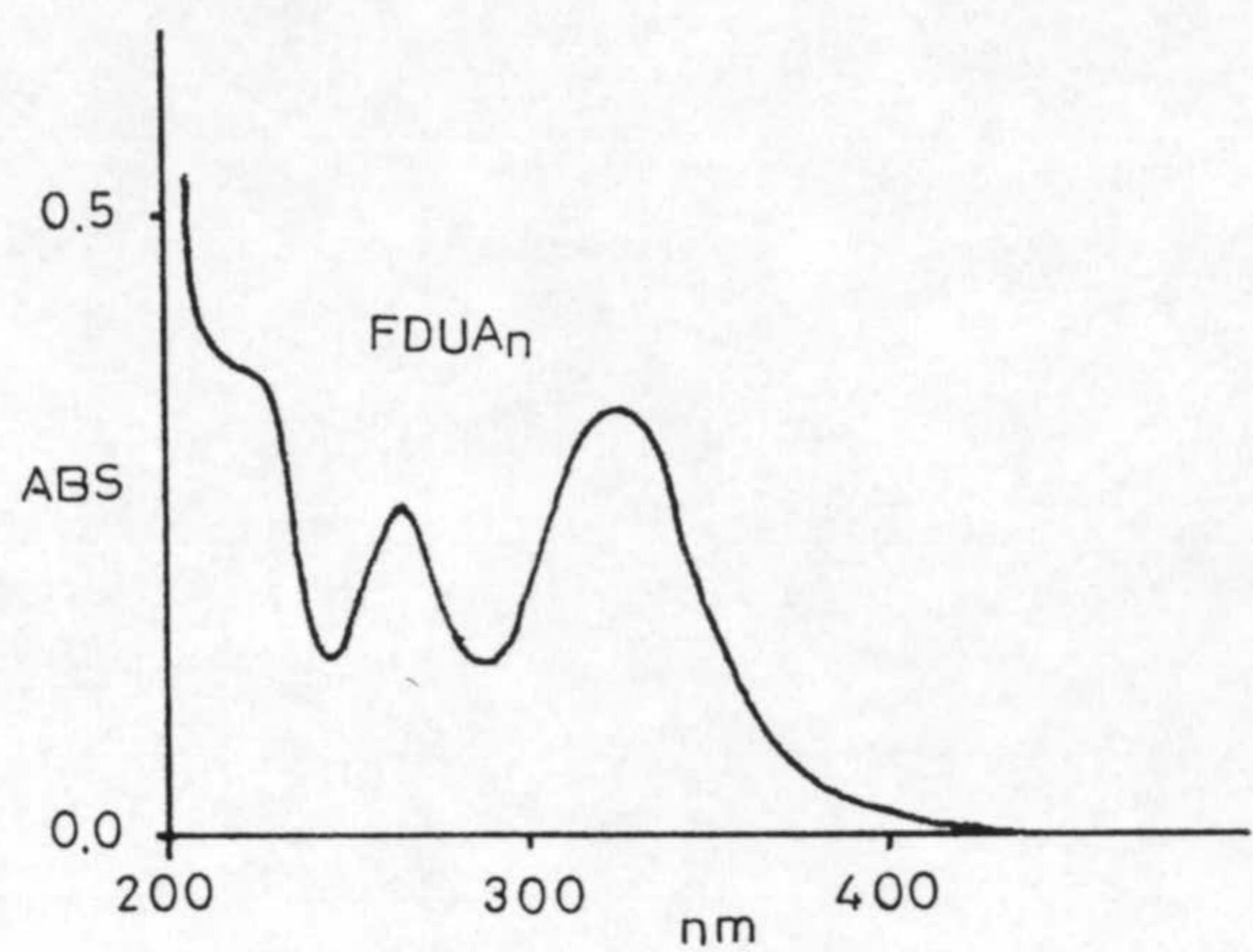


Figura 2.2: Espectros ultravioleta-visible.

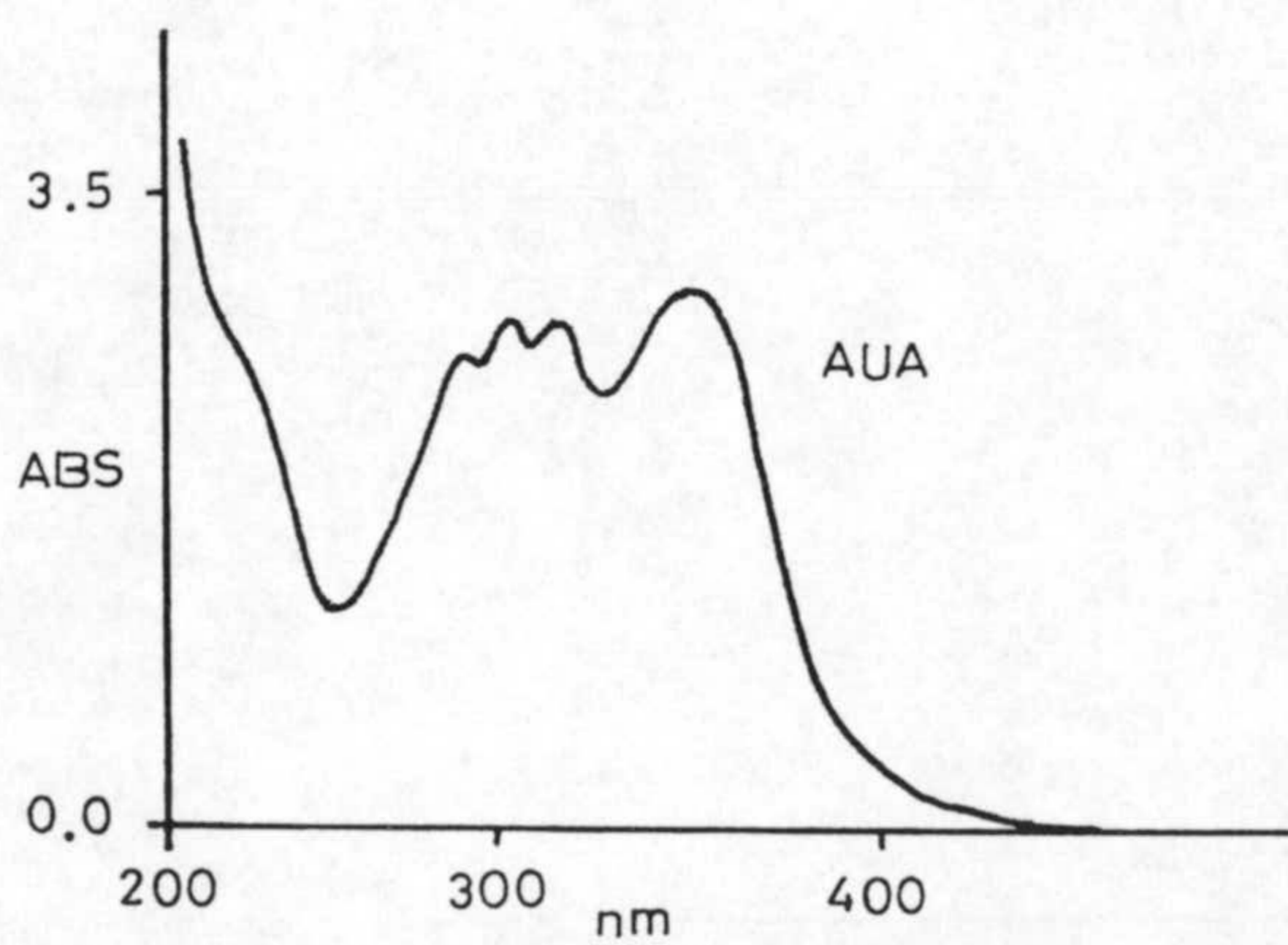
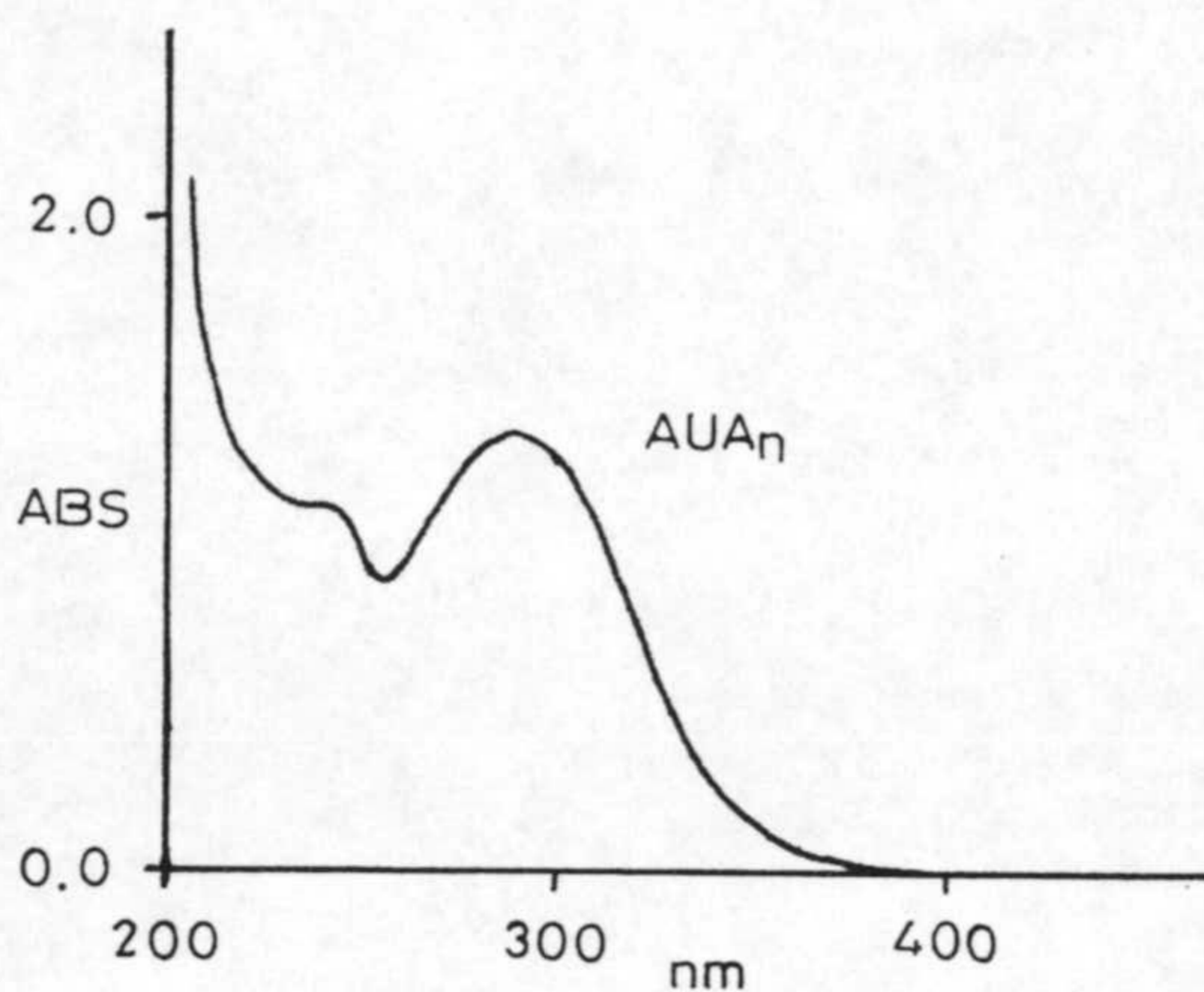
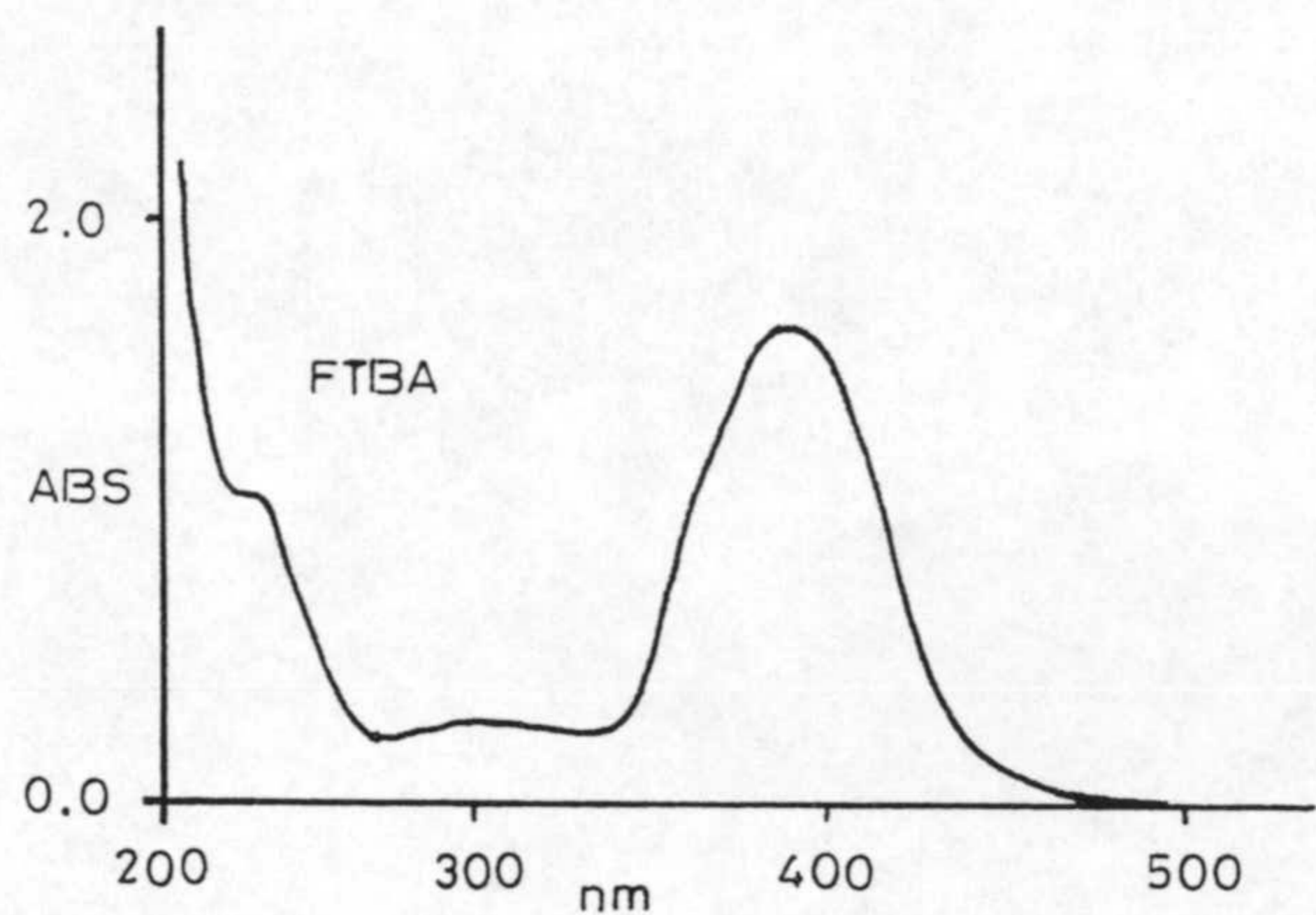
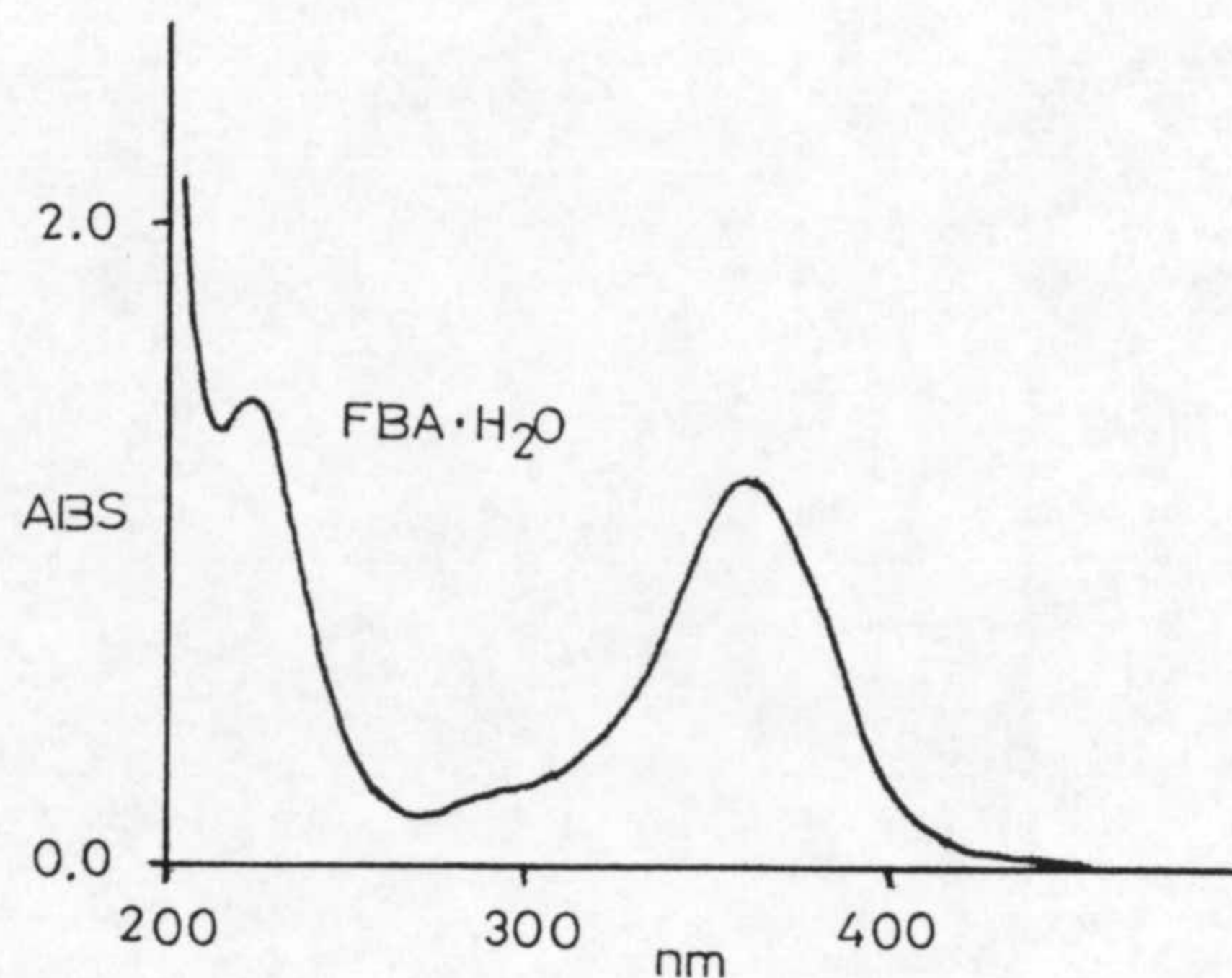
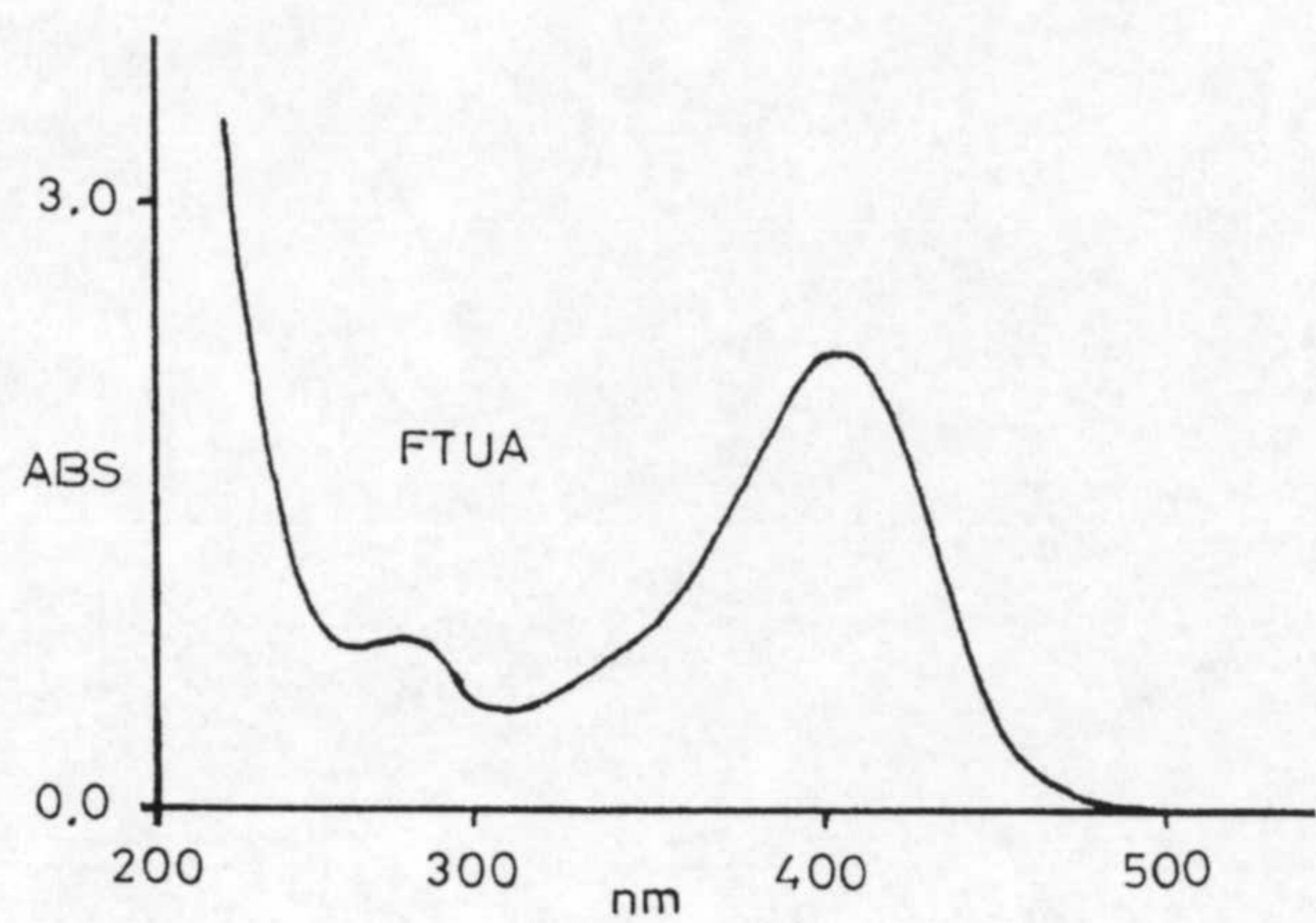


Figura 2.2: Espectros ultravioleta-visible.

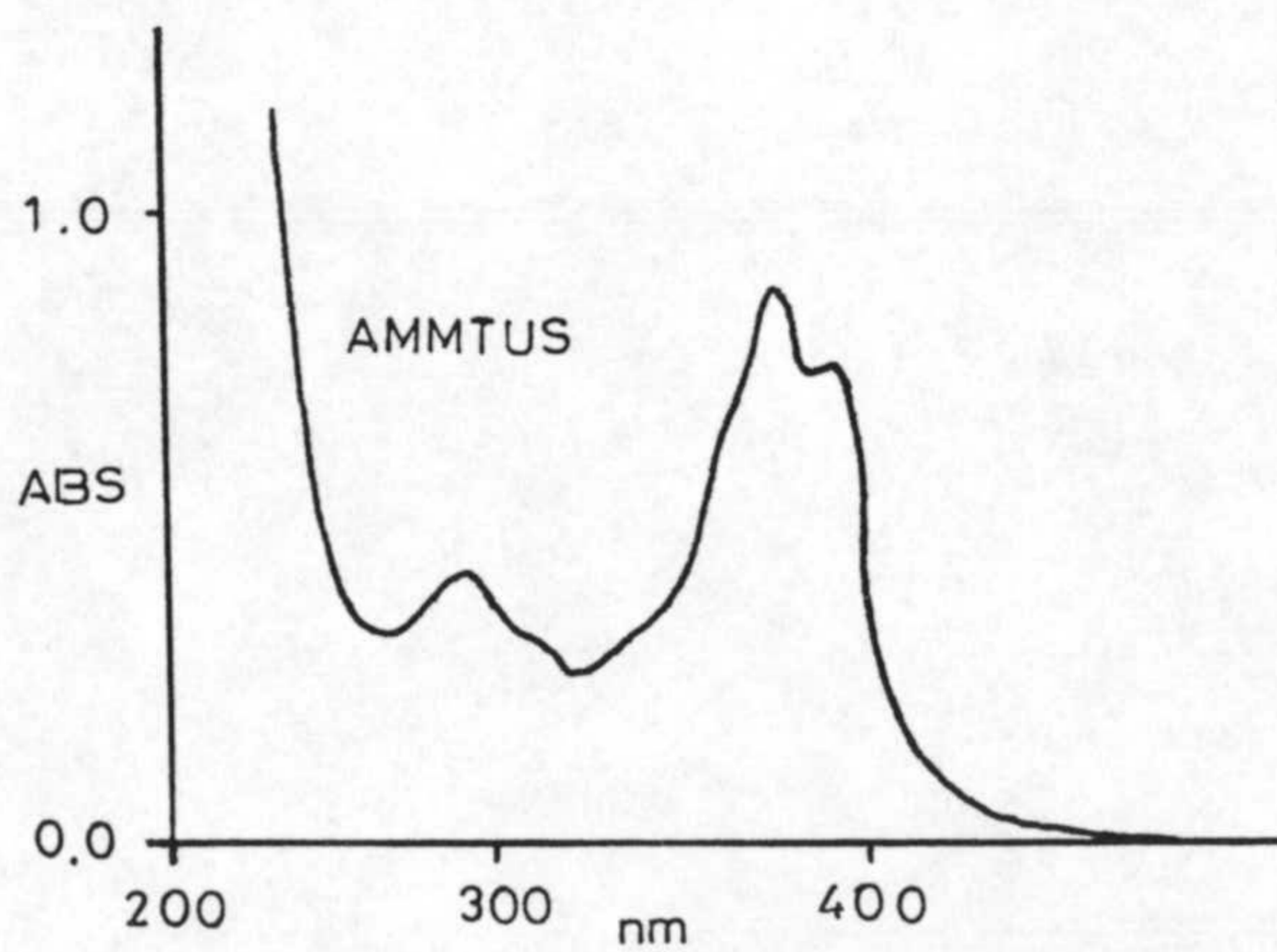
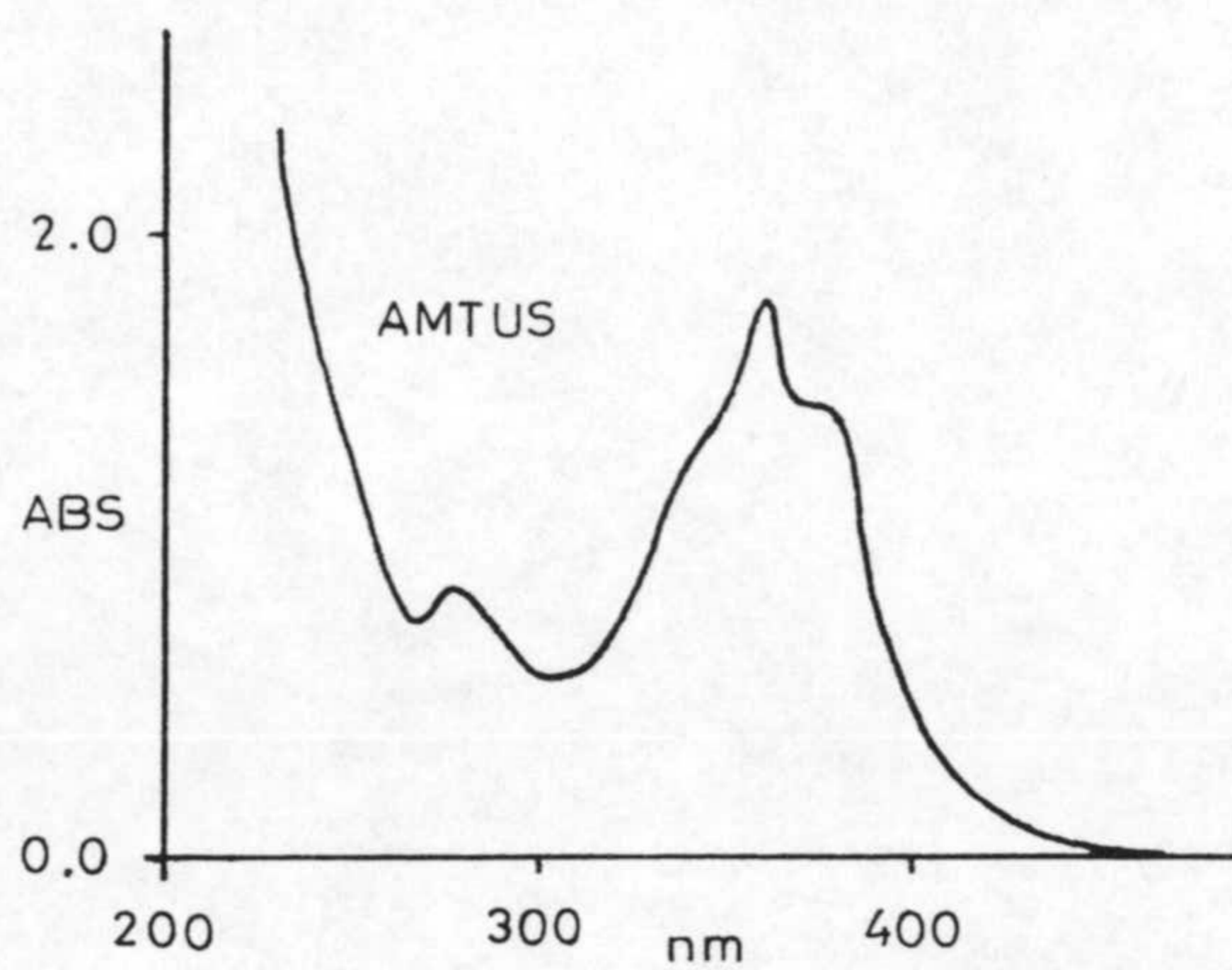
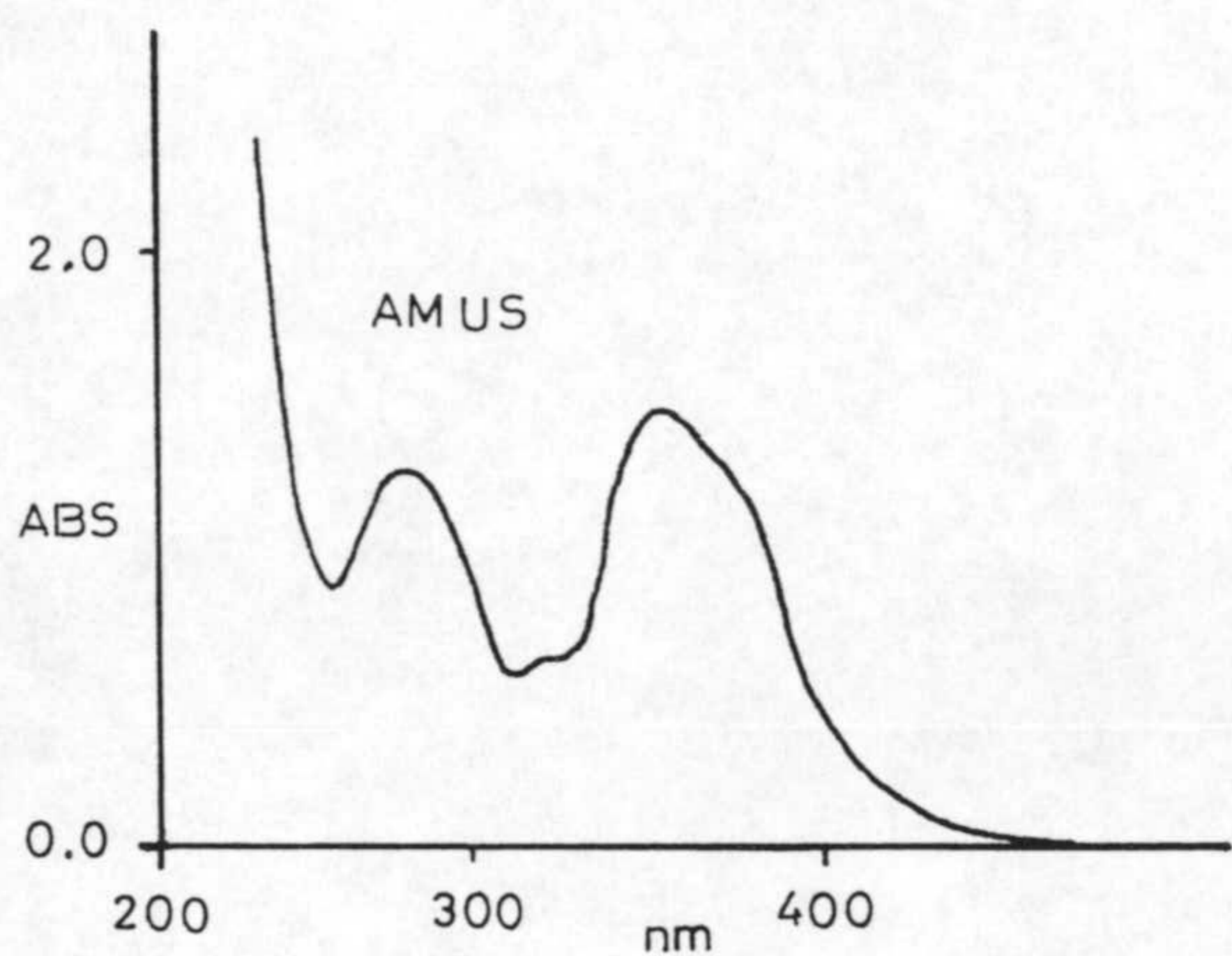
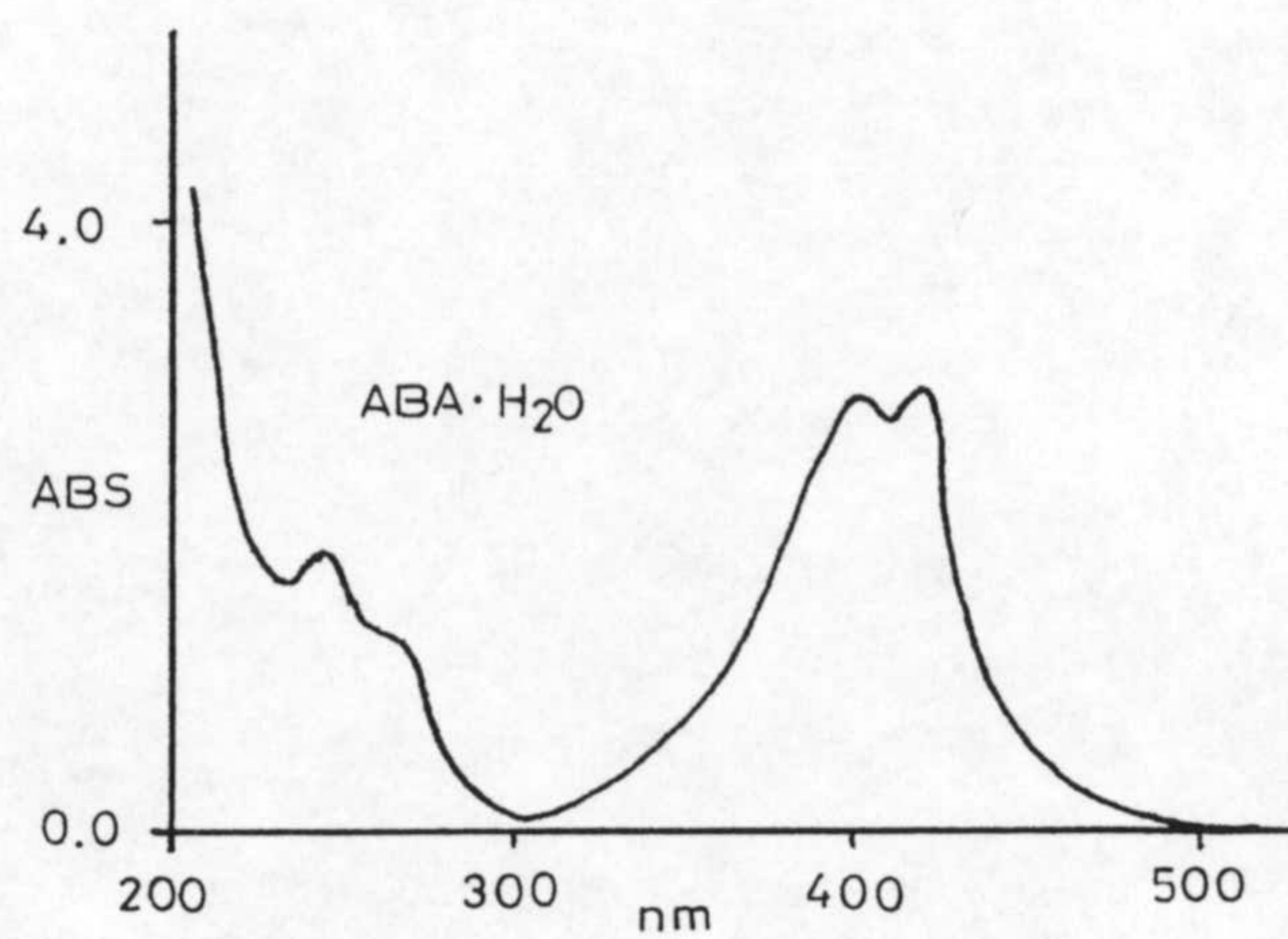
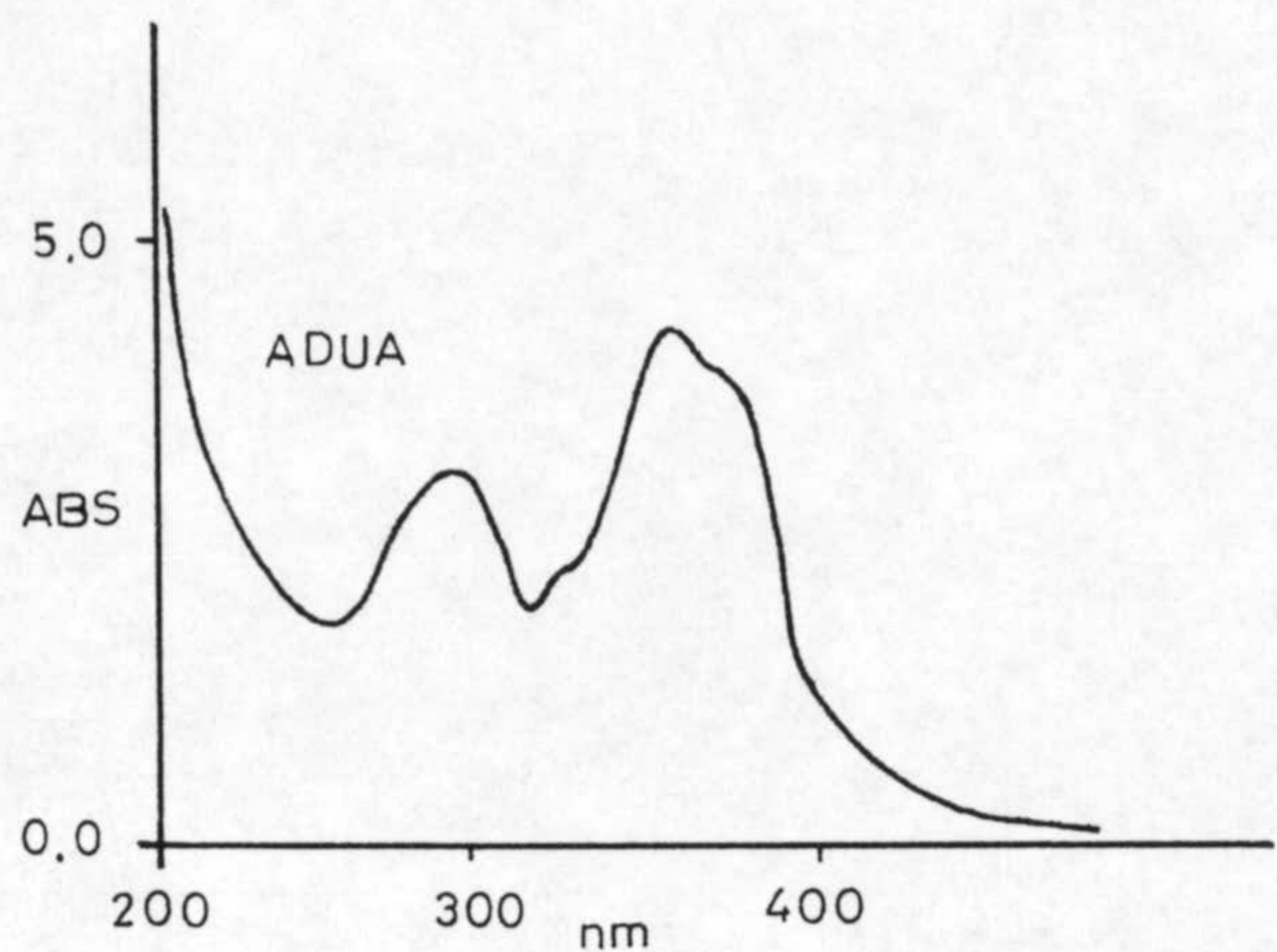


Figura 2.2: Espectros ultravioleta-visible.

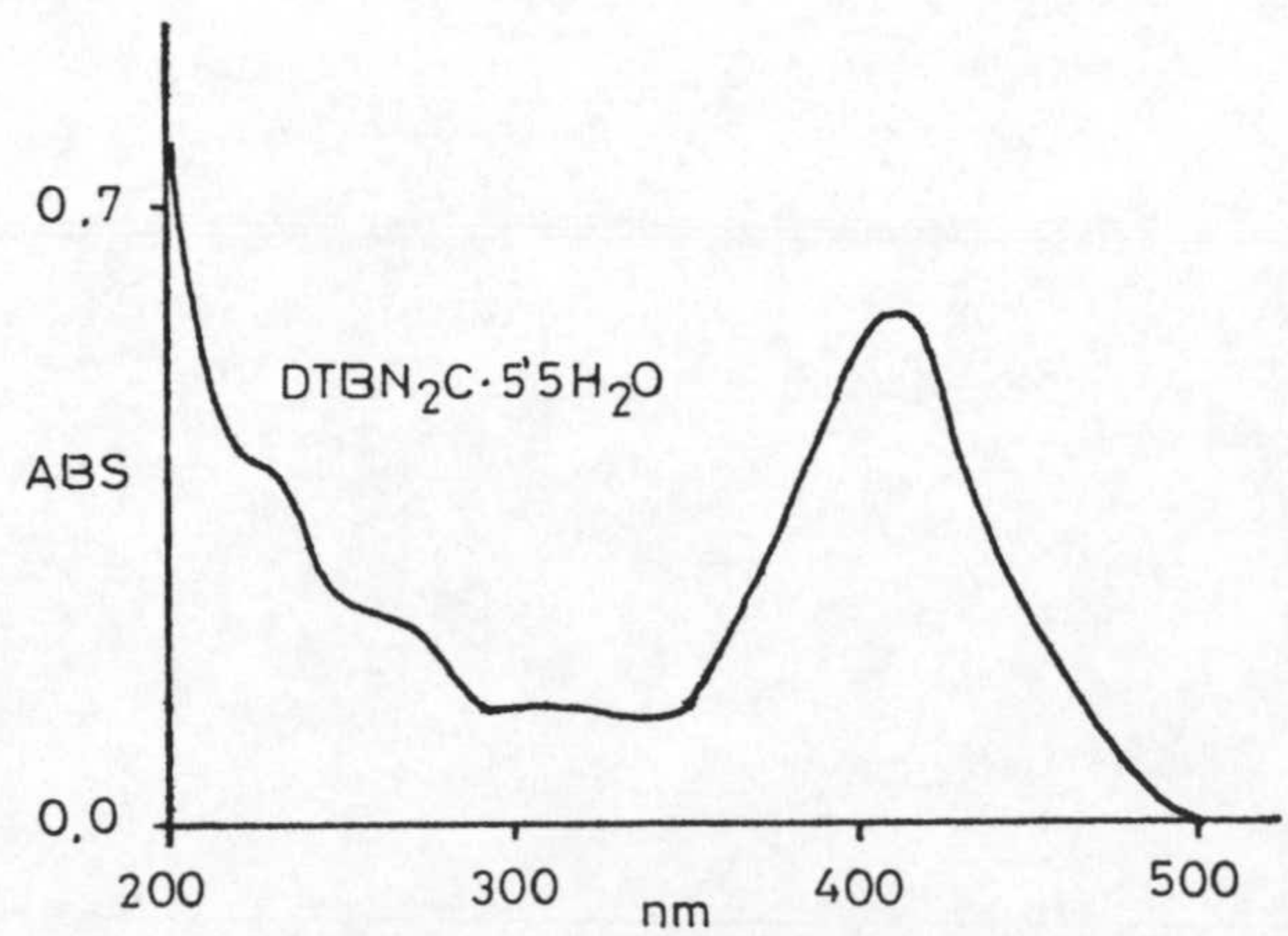
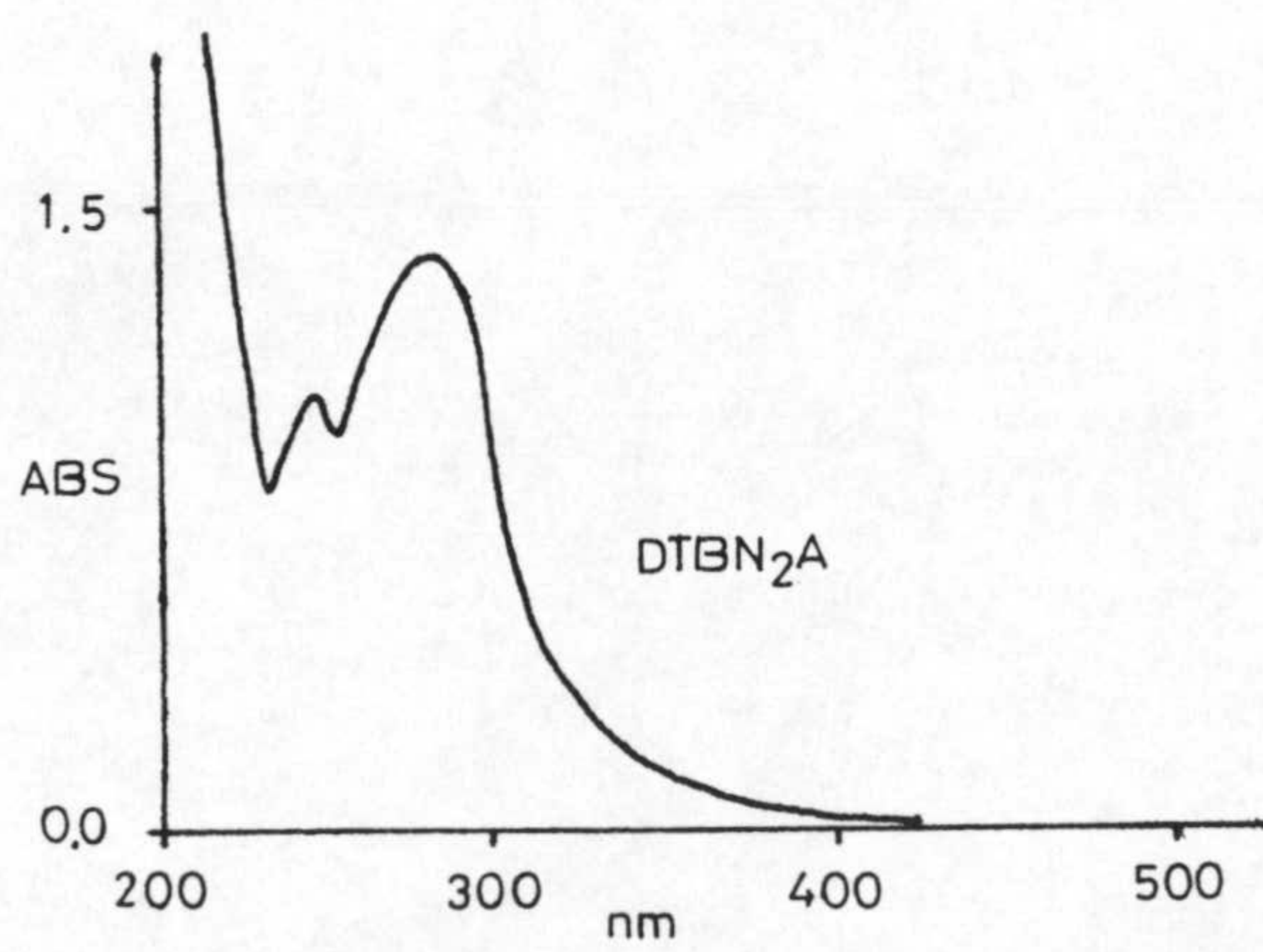
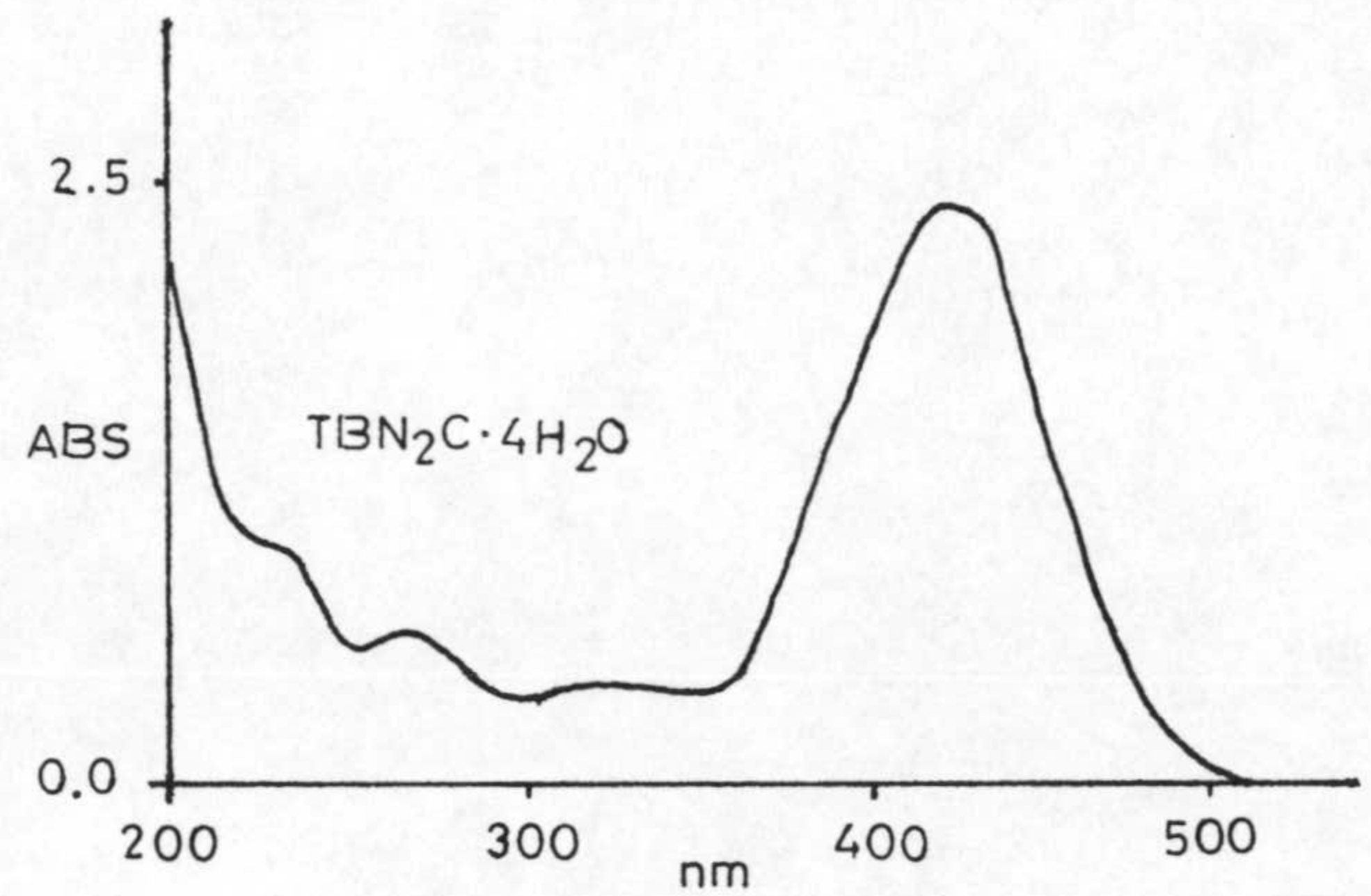
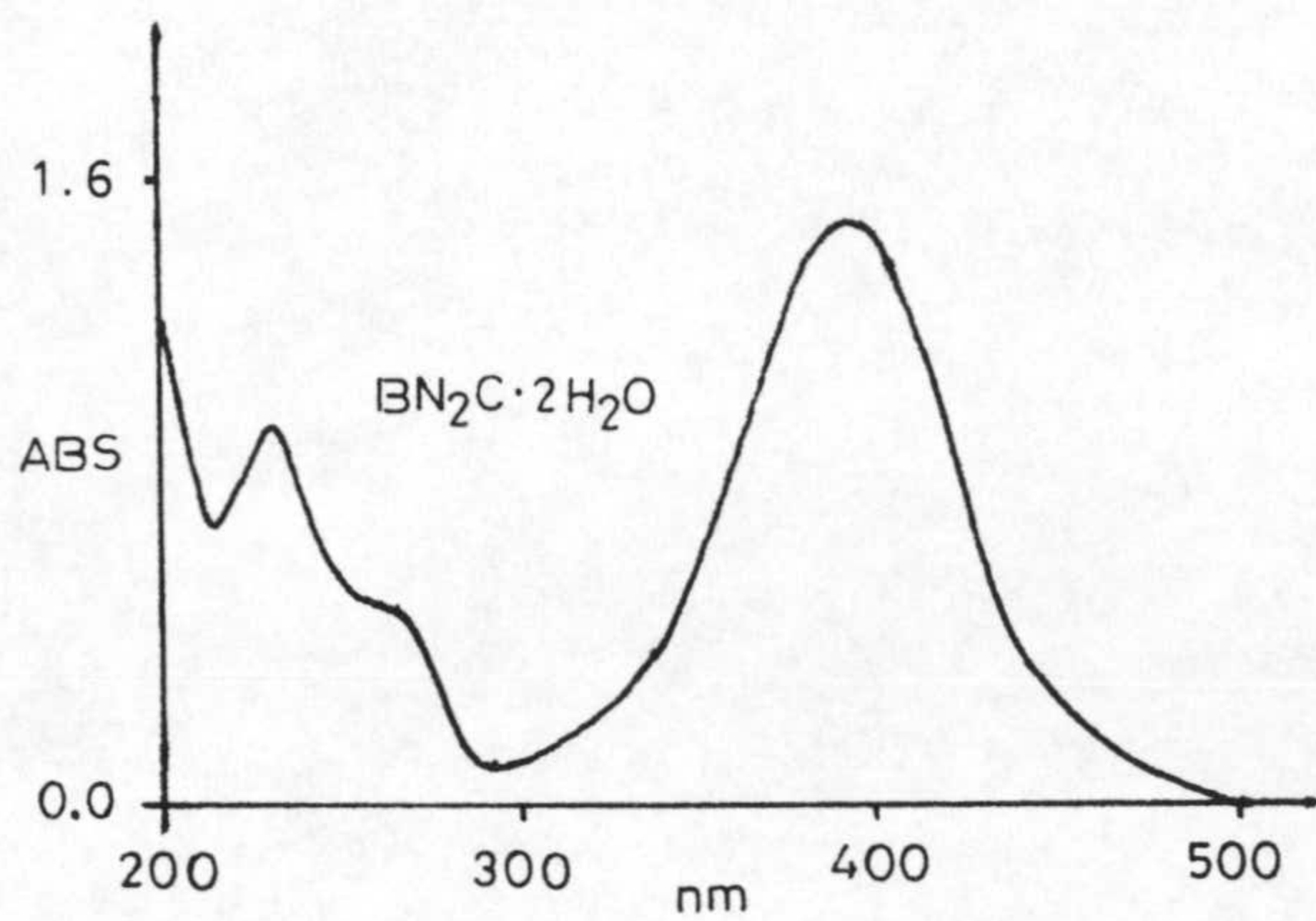
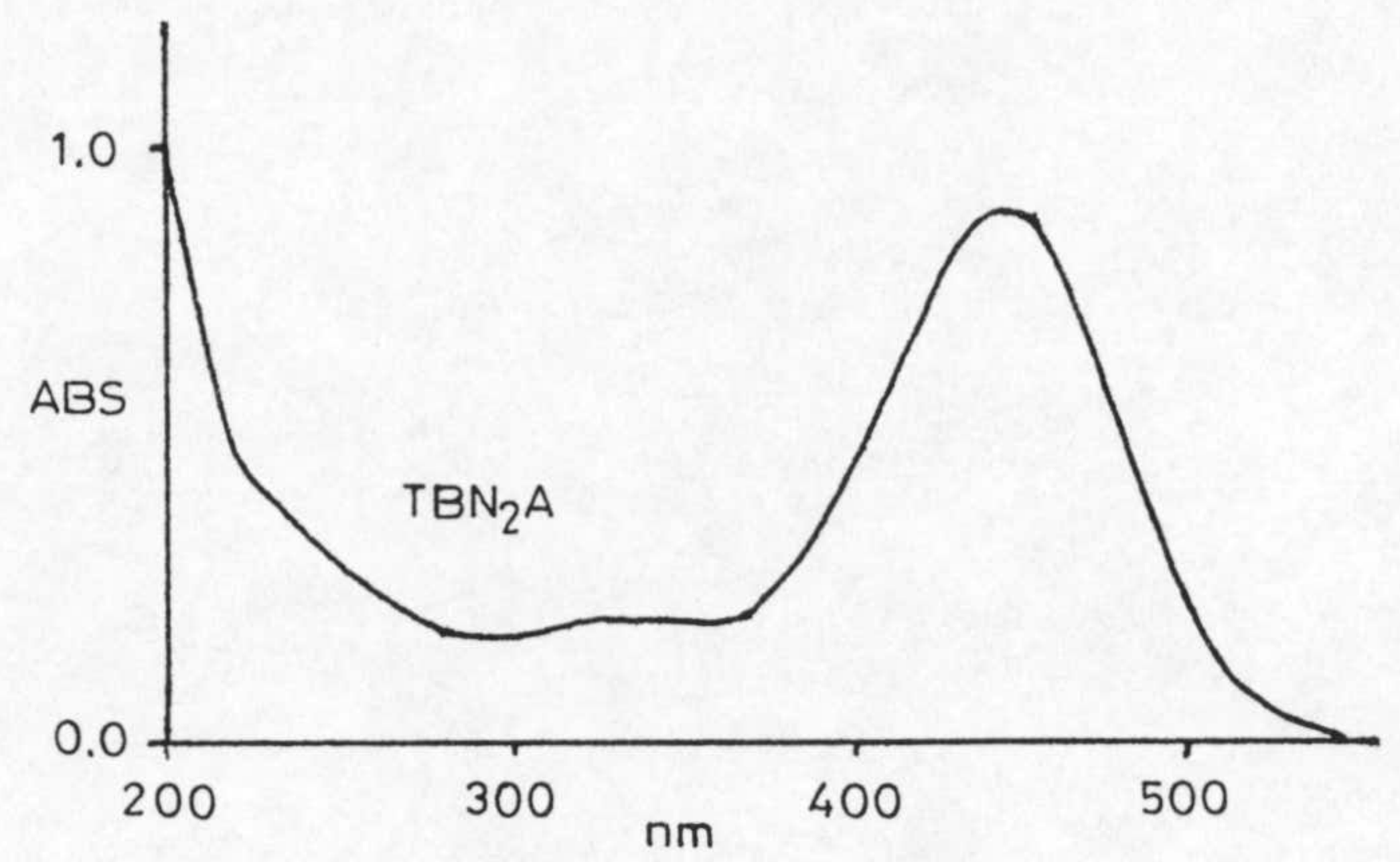
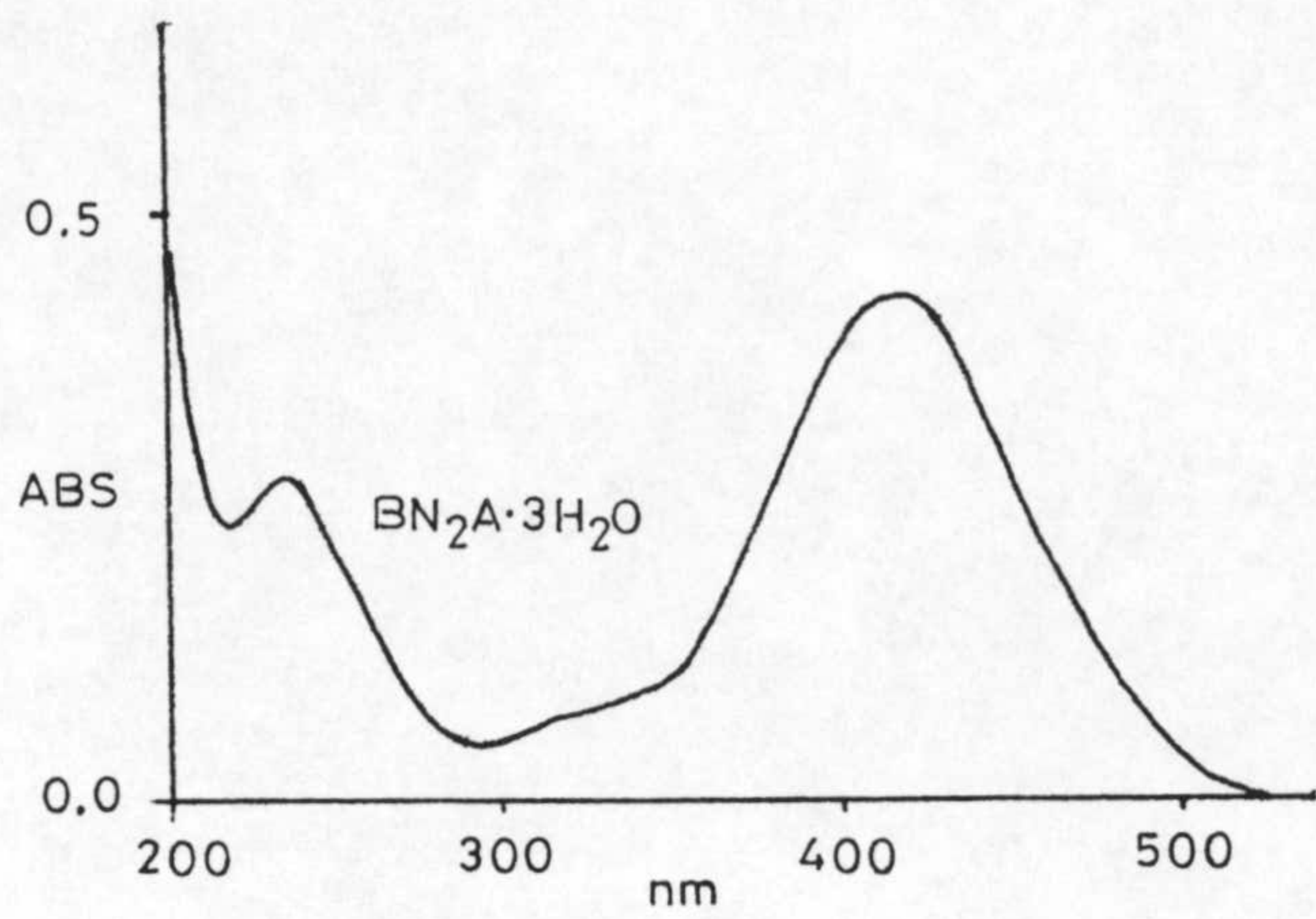


Figura 2.2: Espectros ultravioleta-visible.

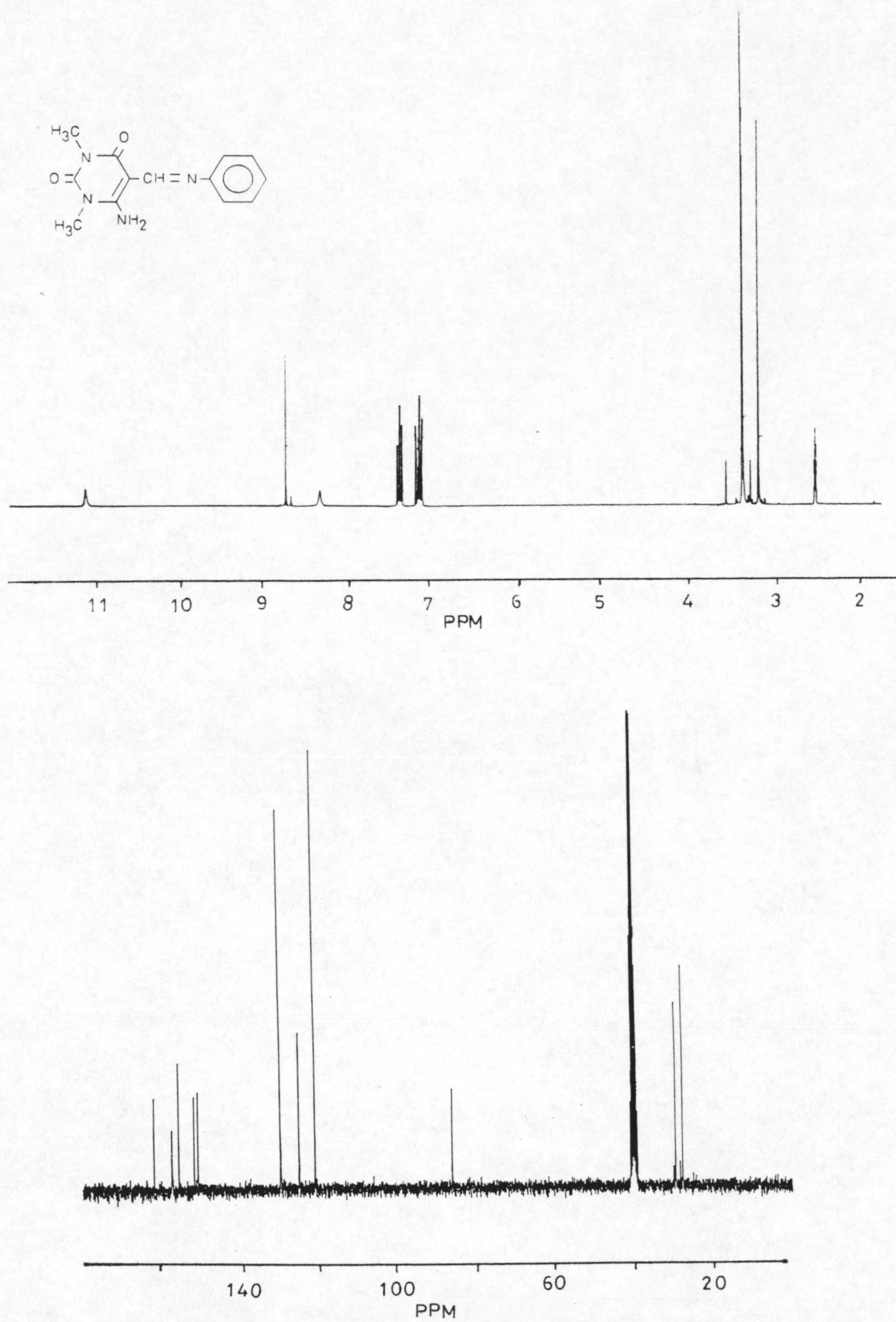


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

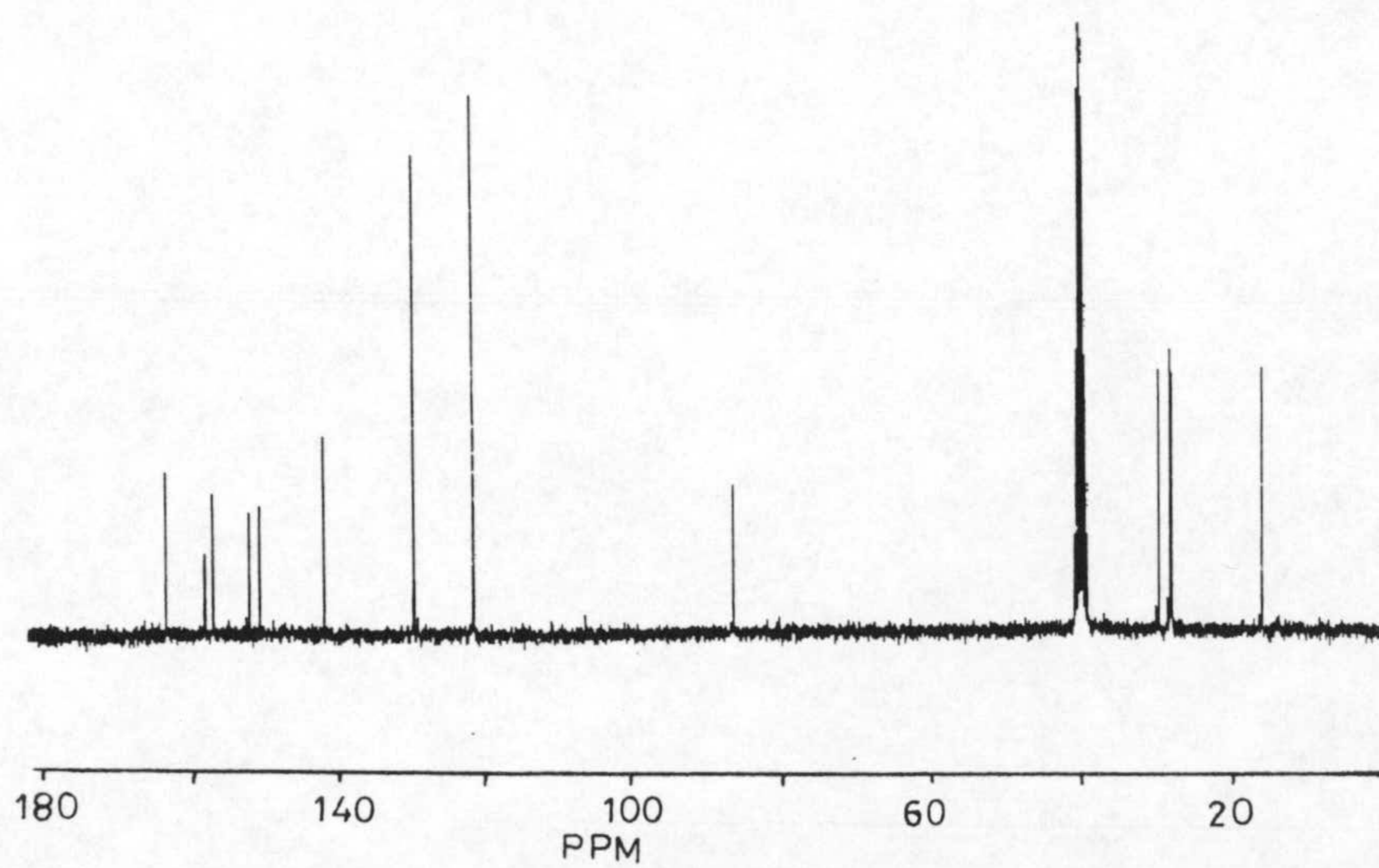
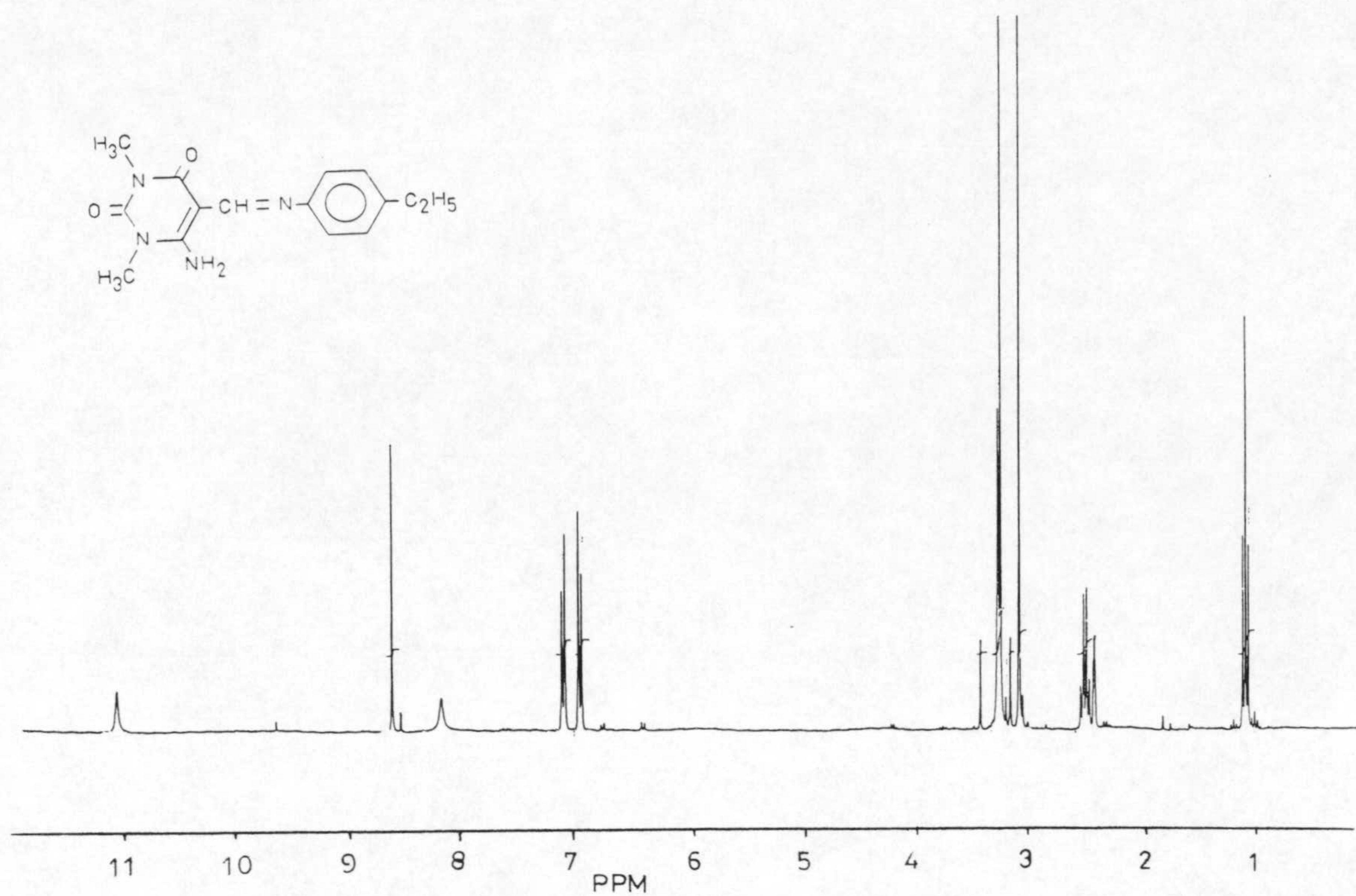


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

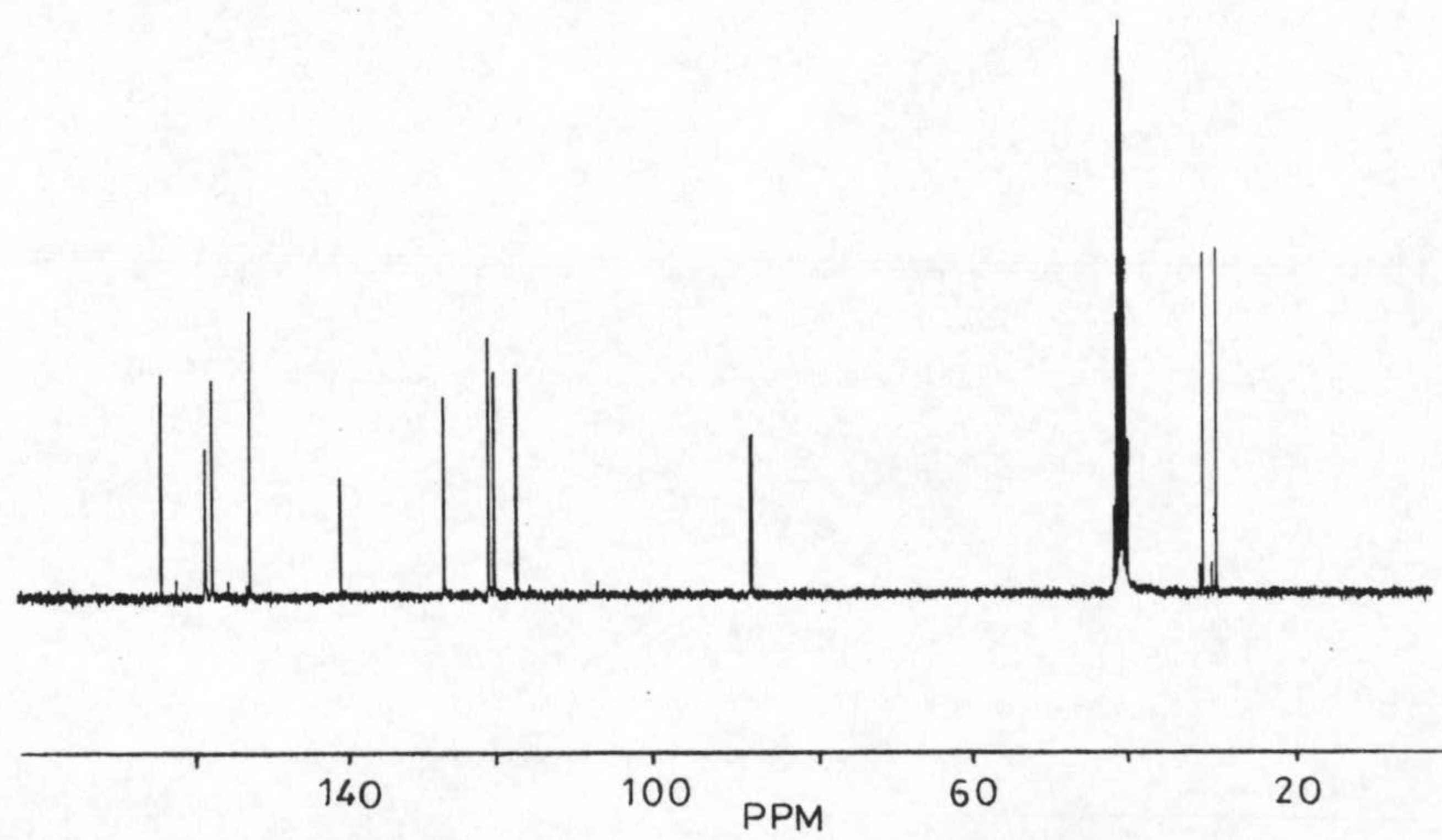
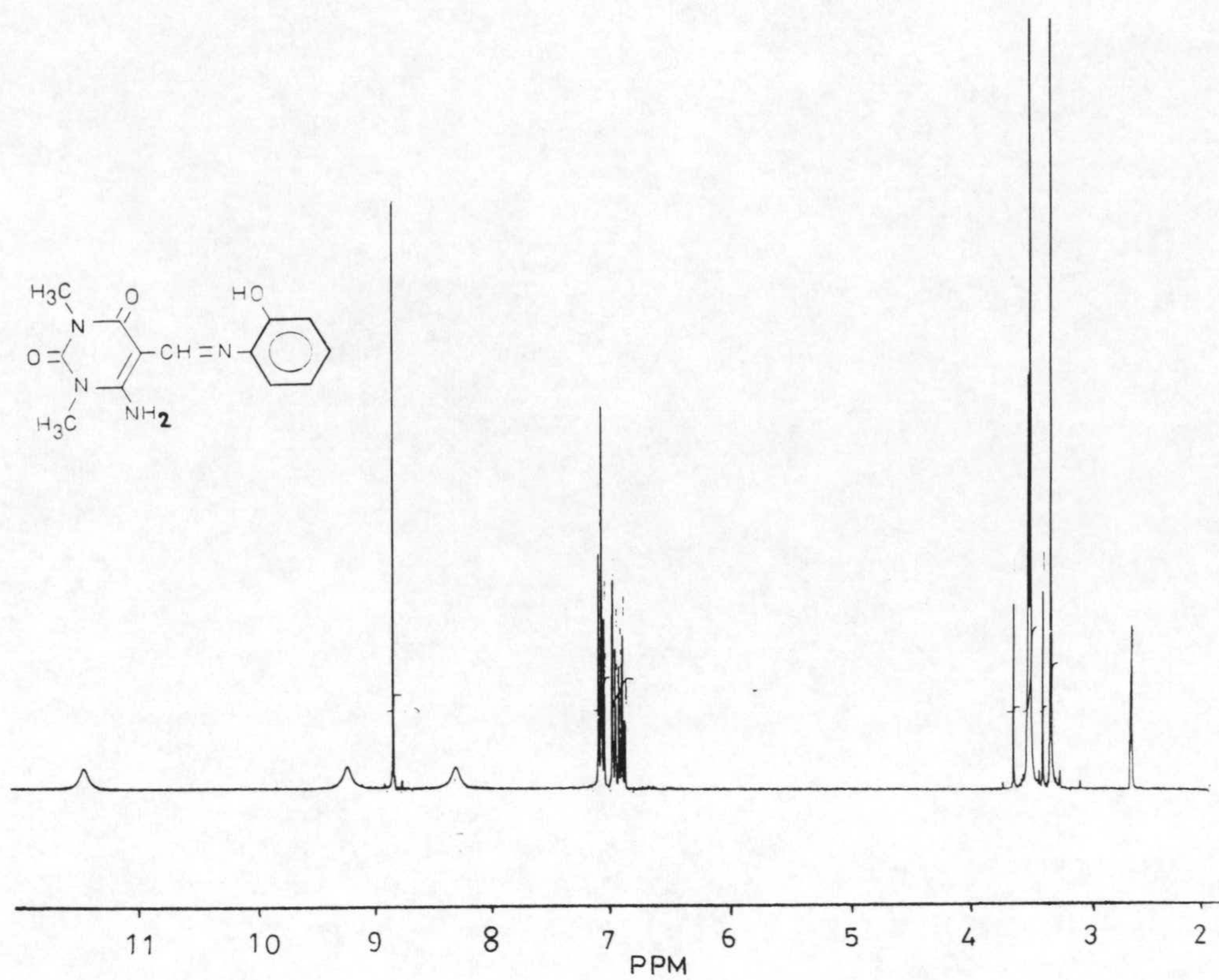


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

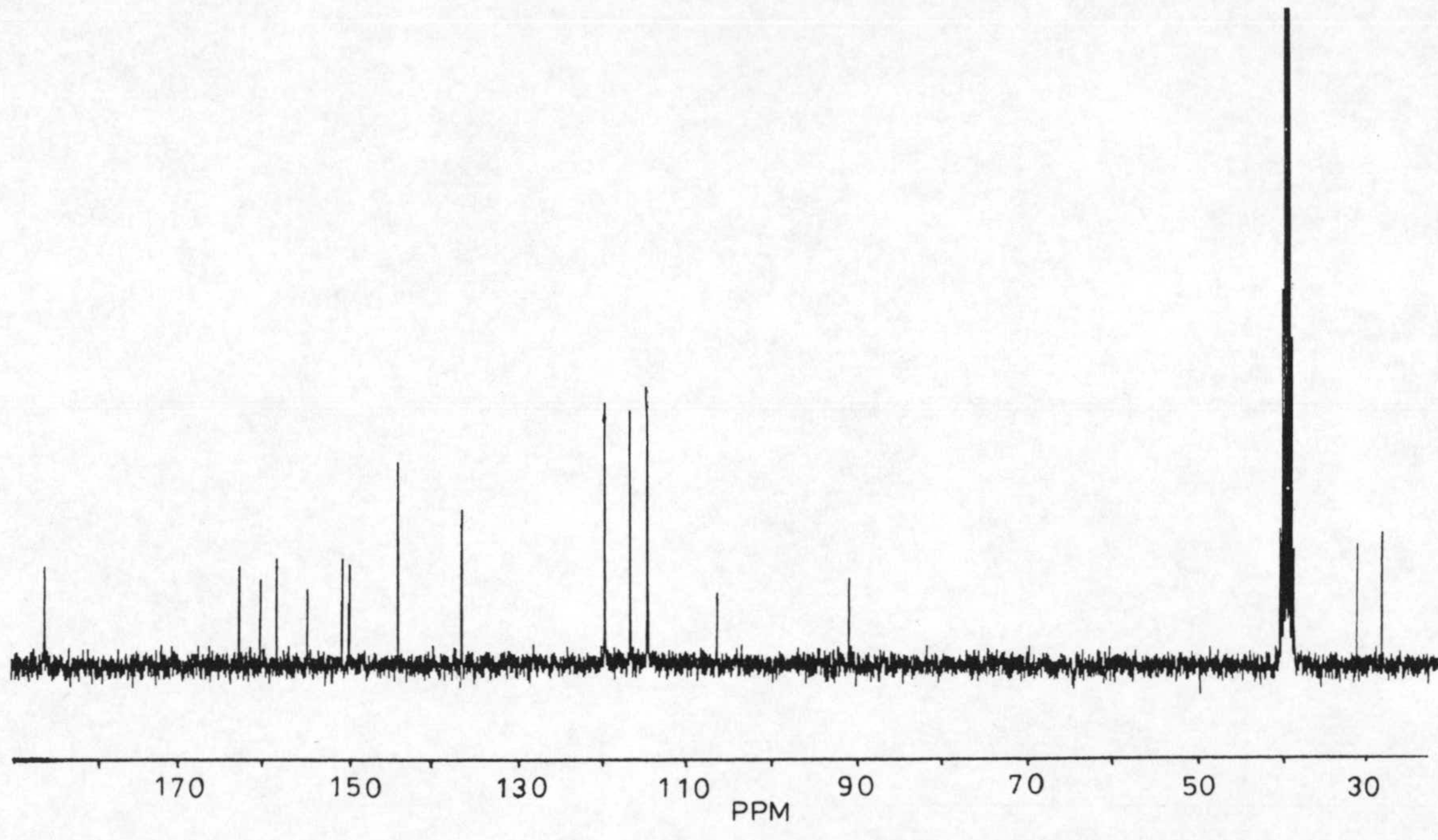
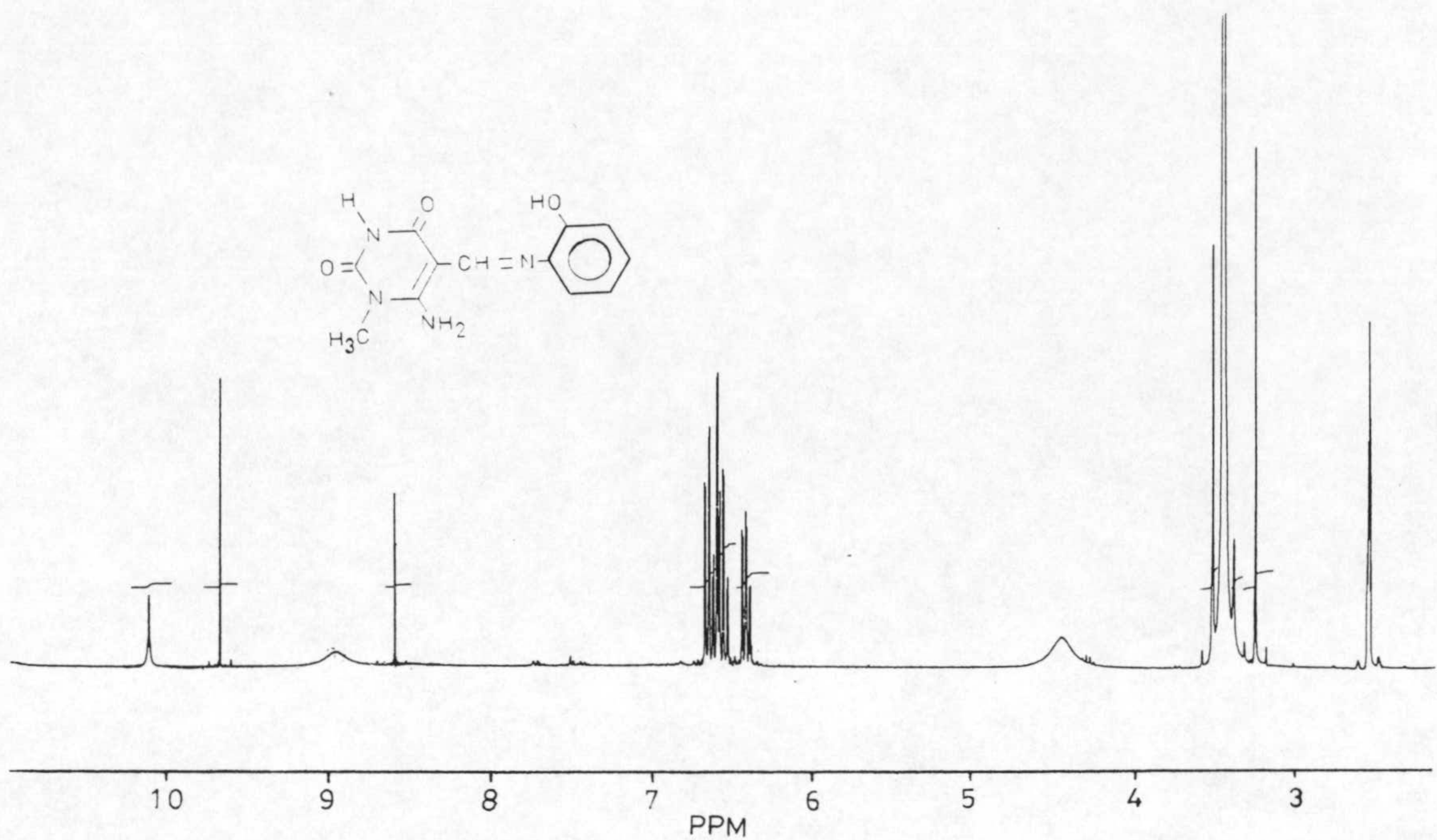


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

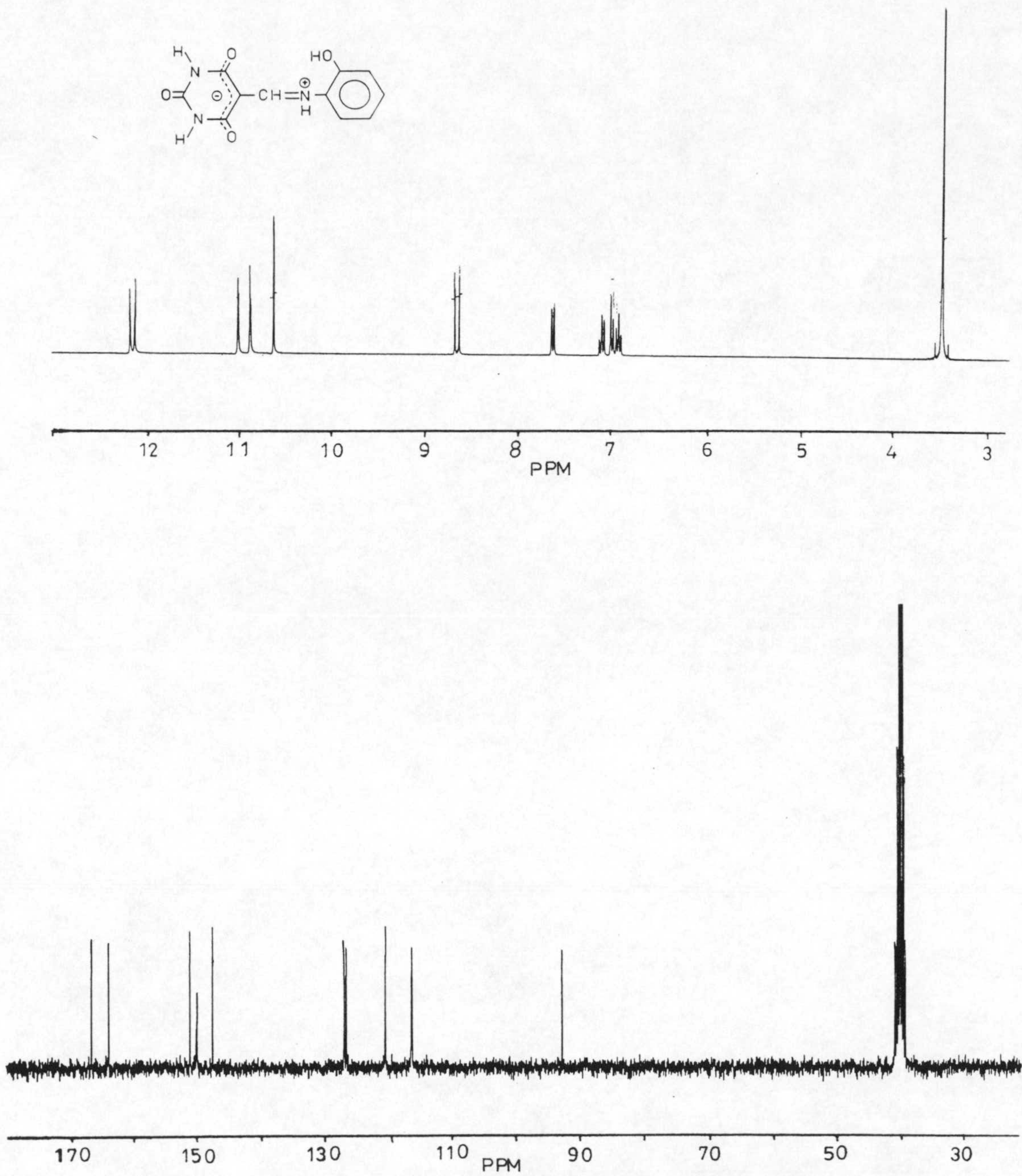


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

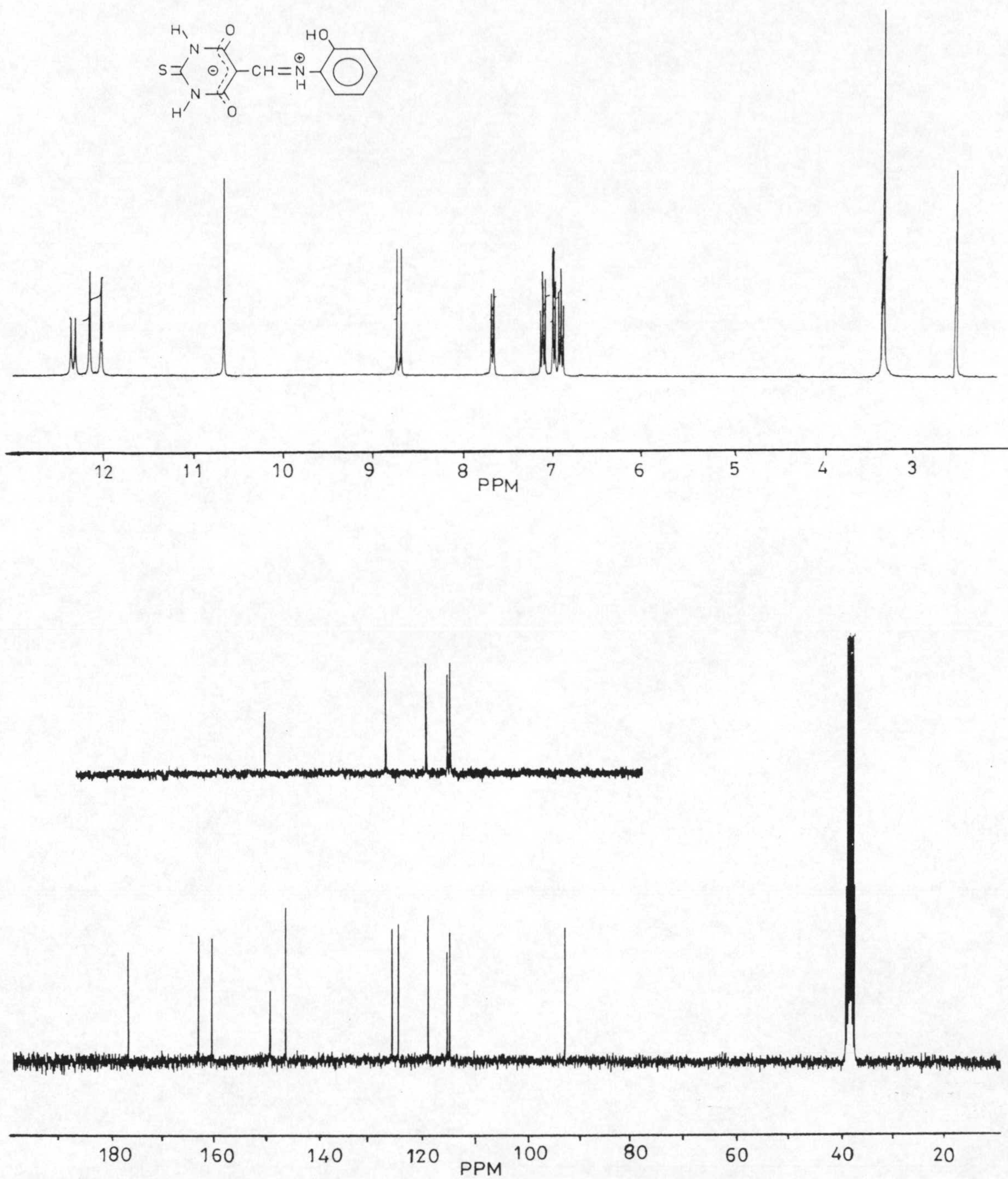


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

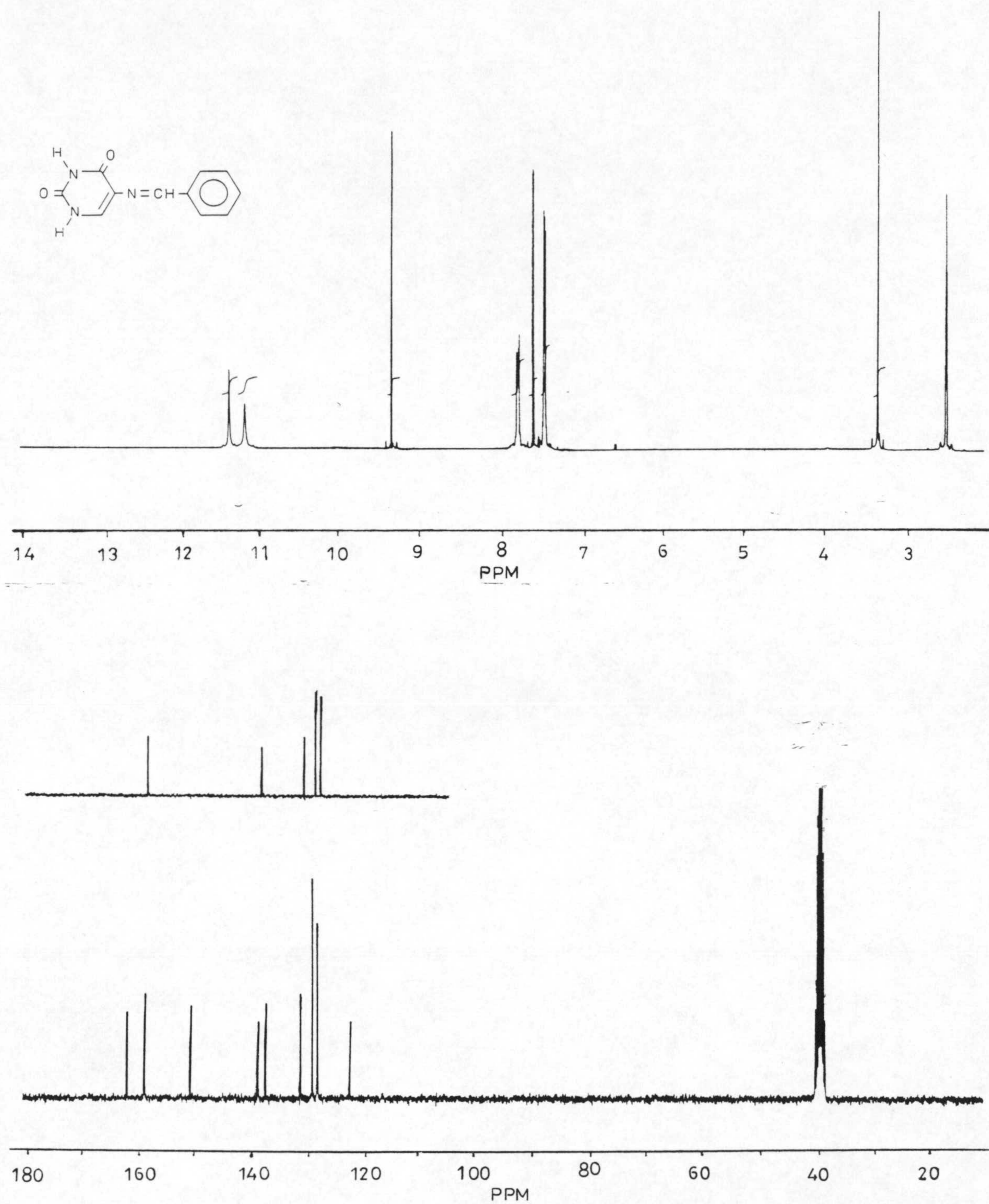


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

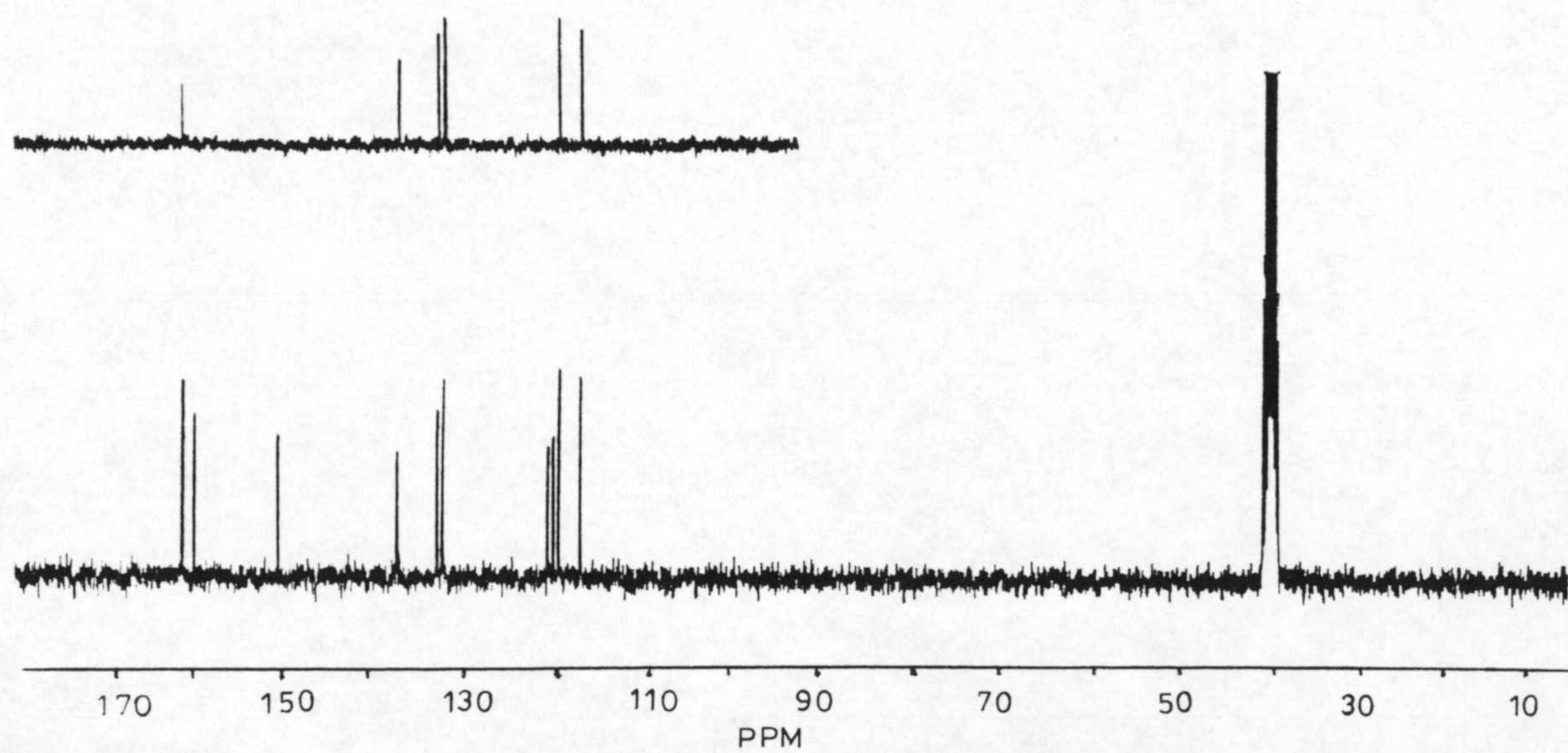
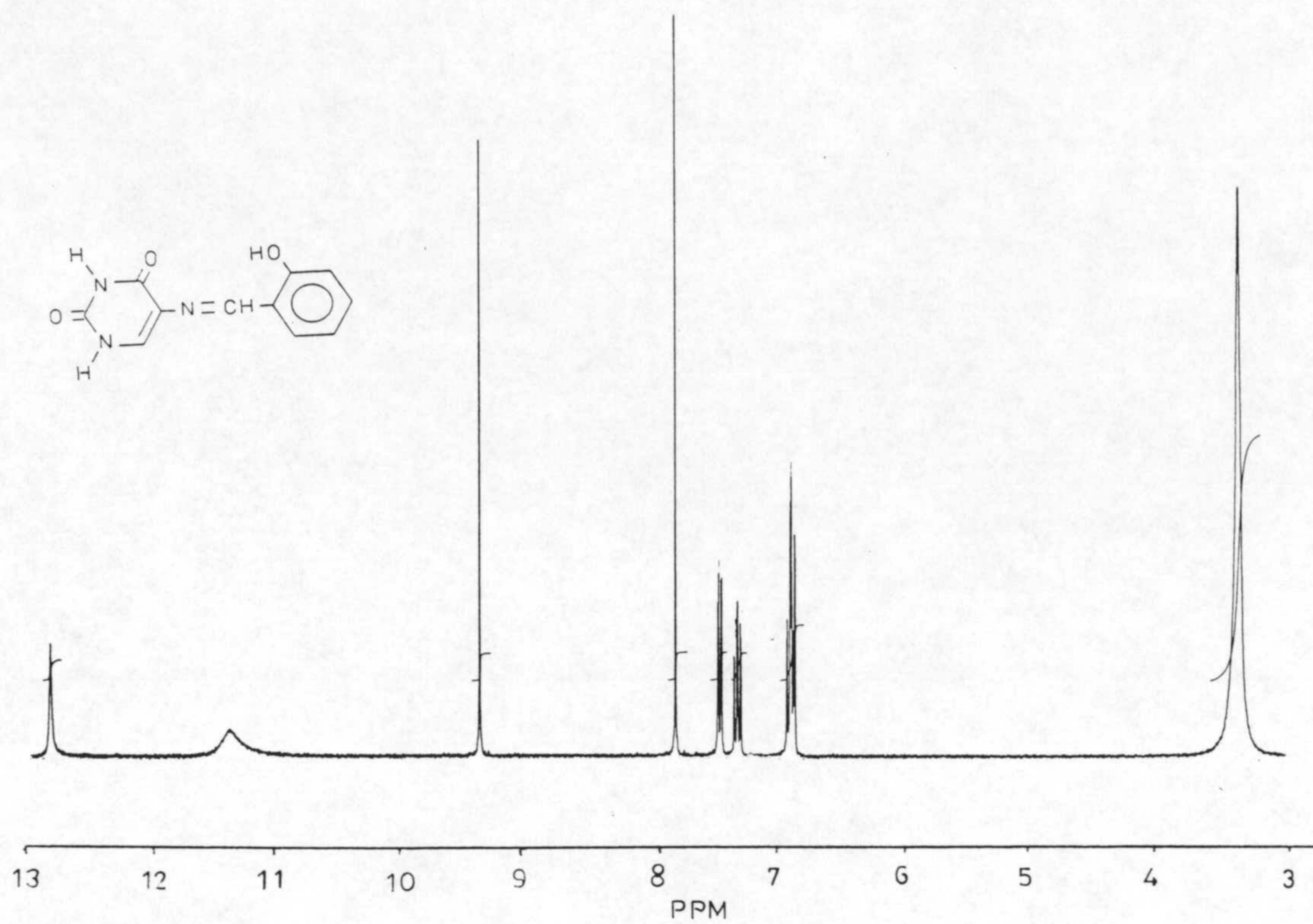


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

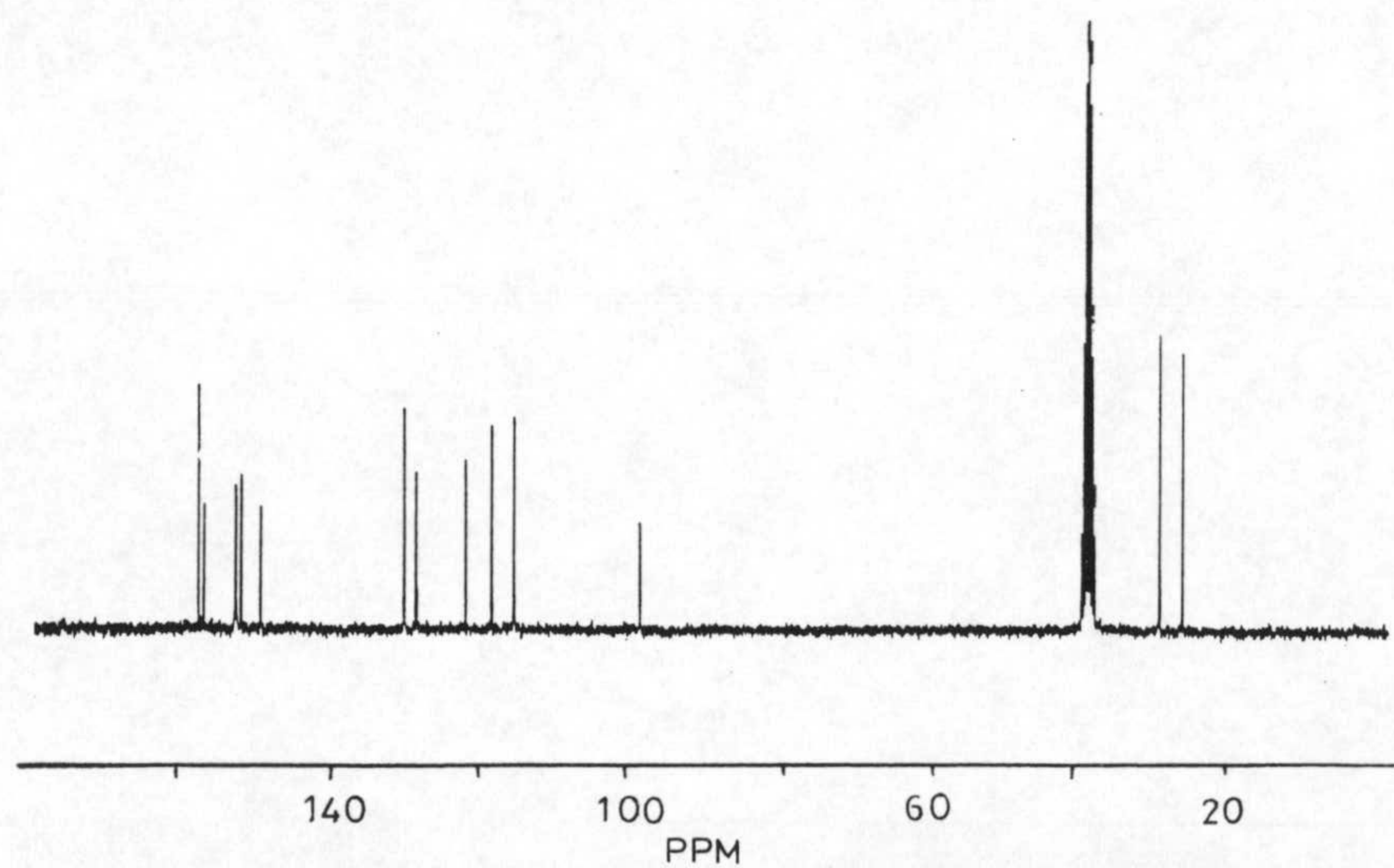
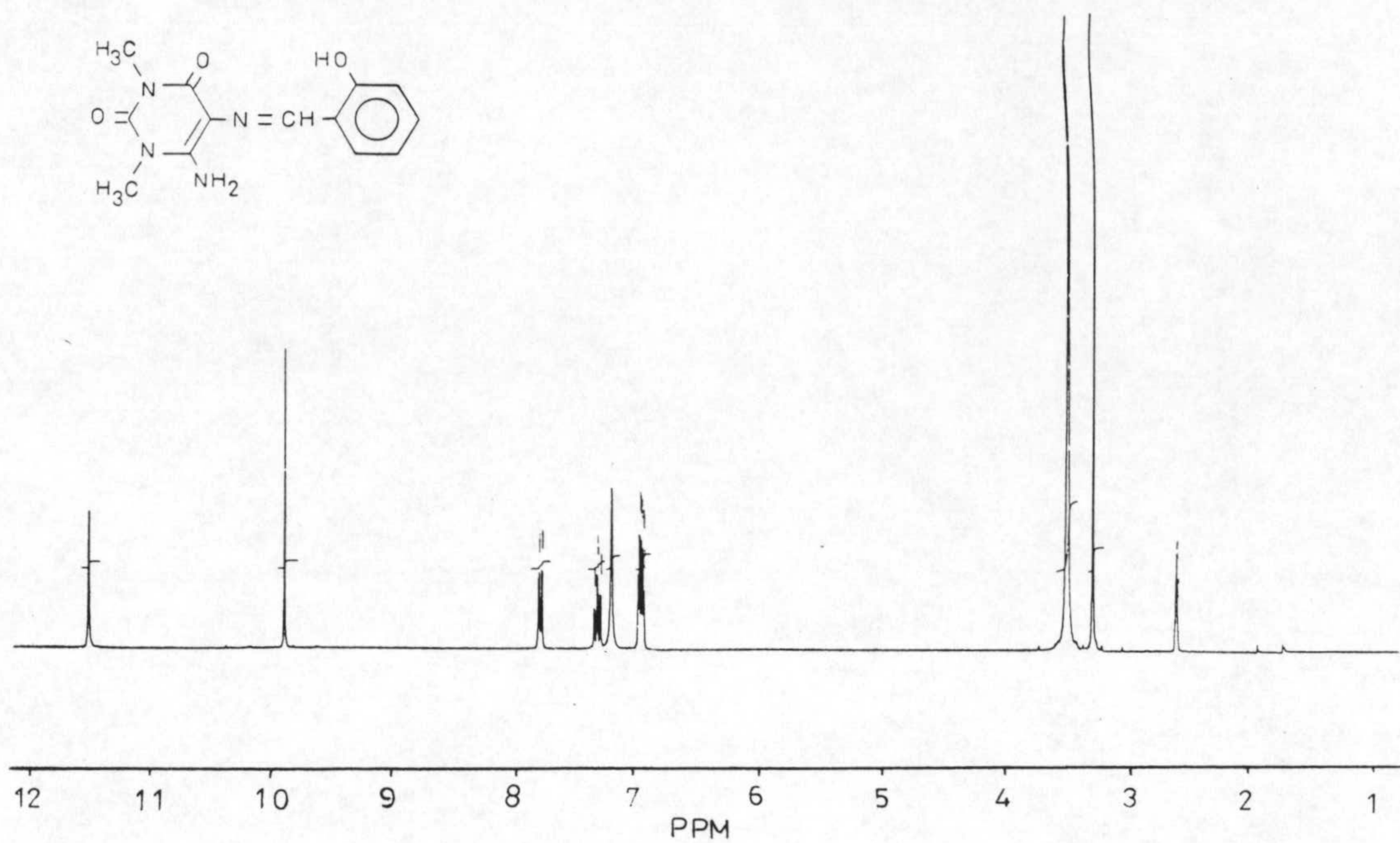


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

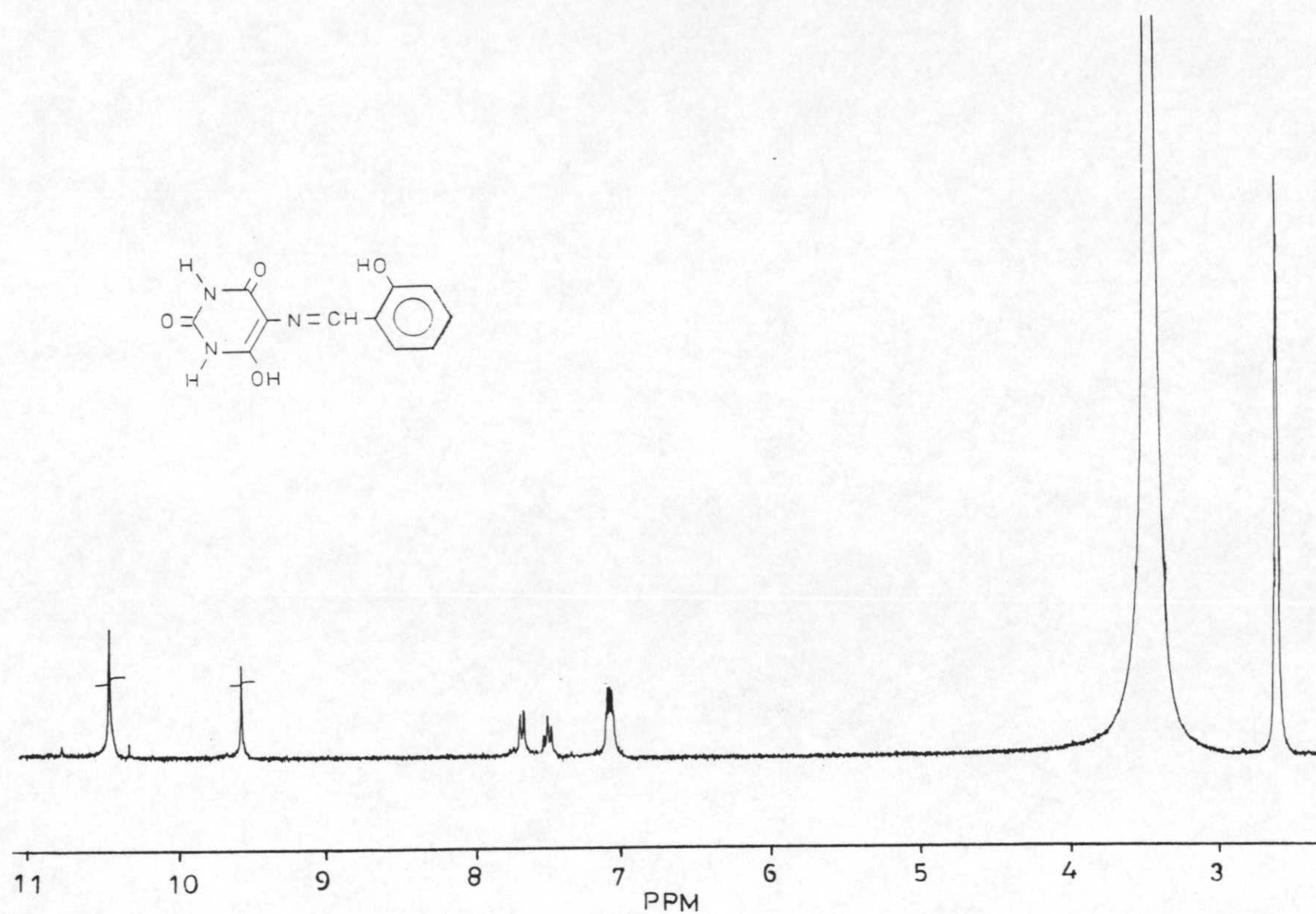


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

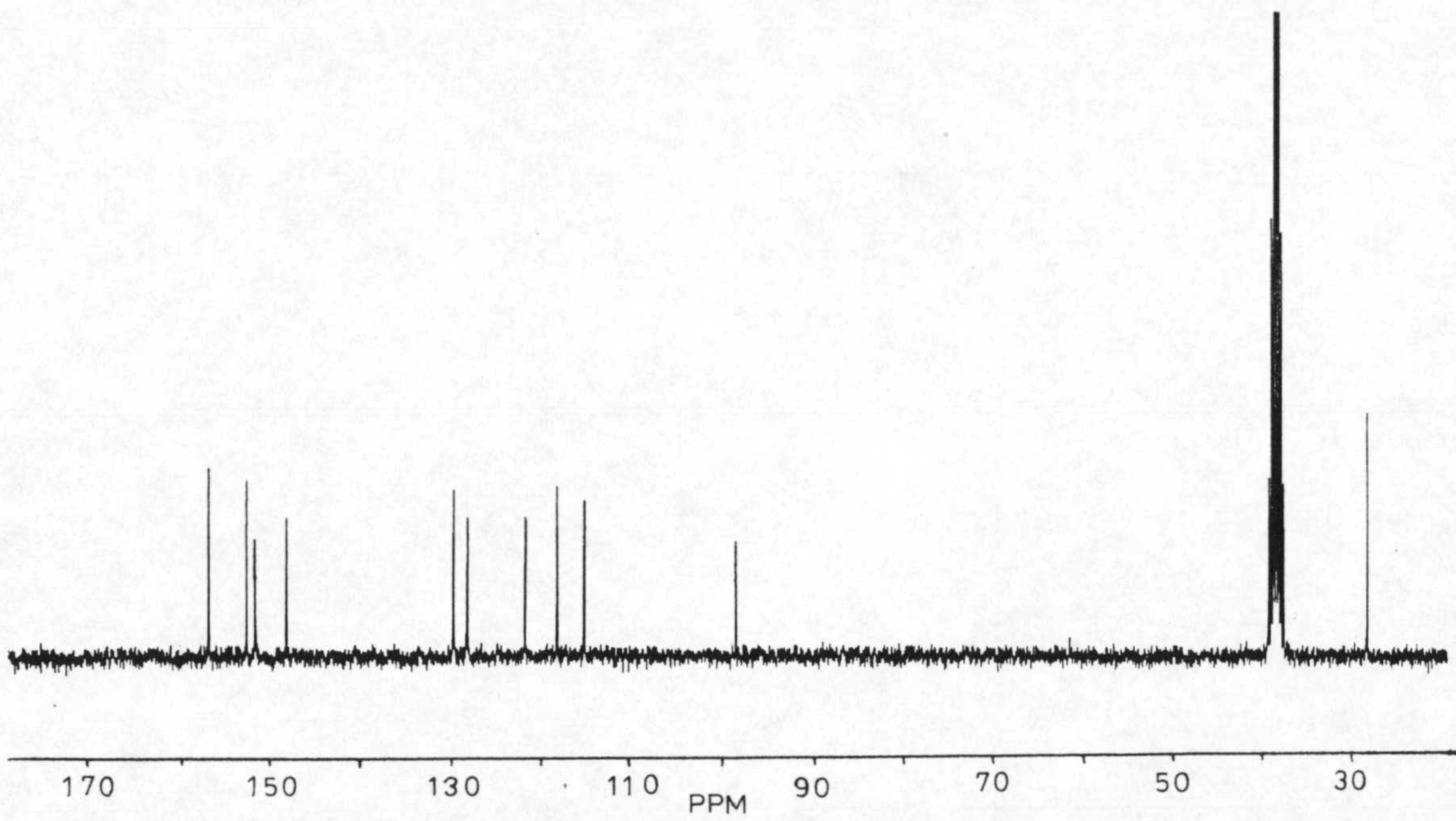
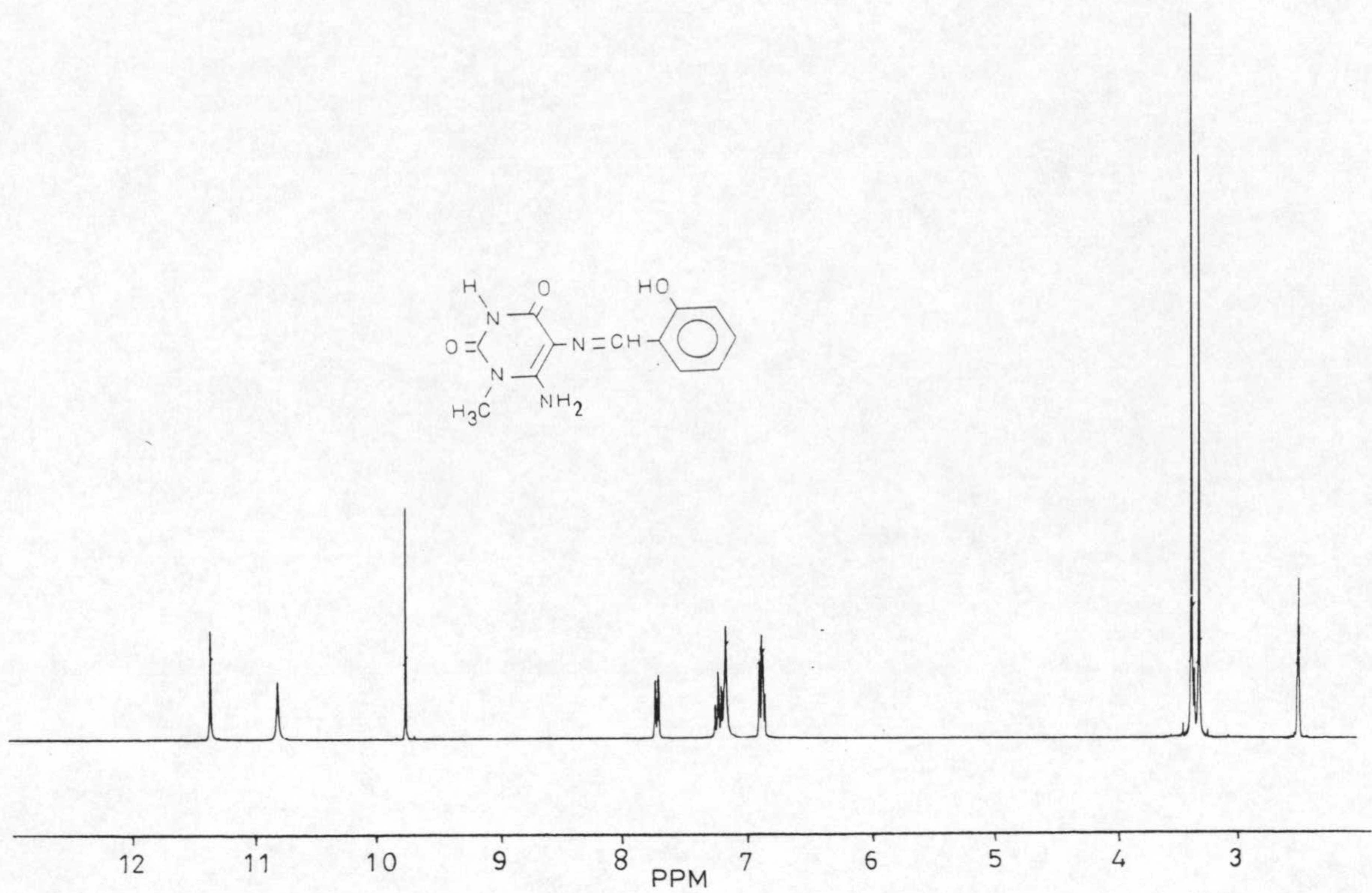


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

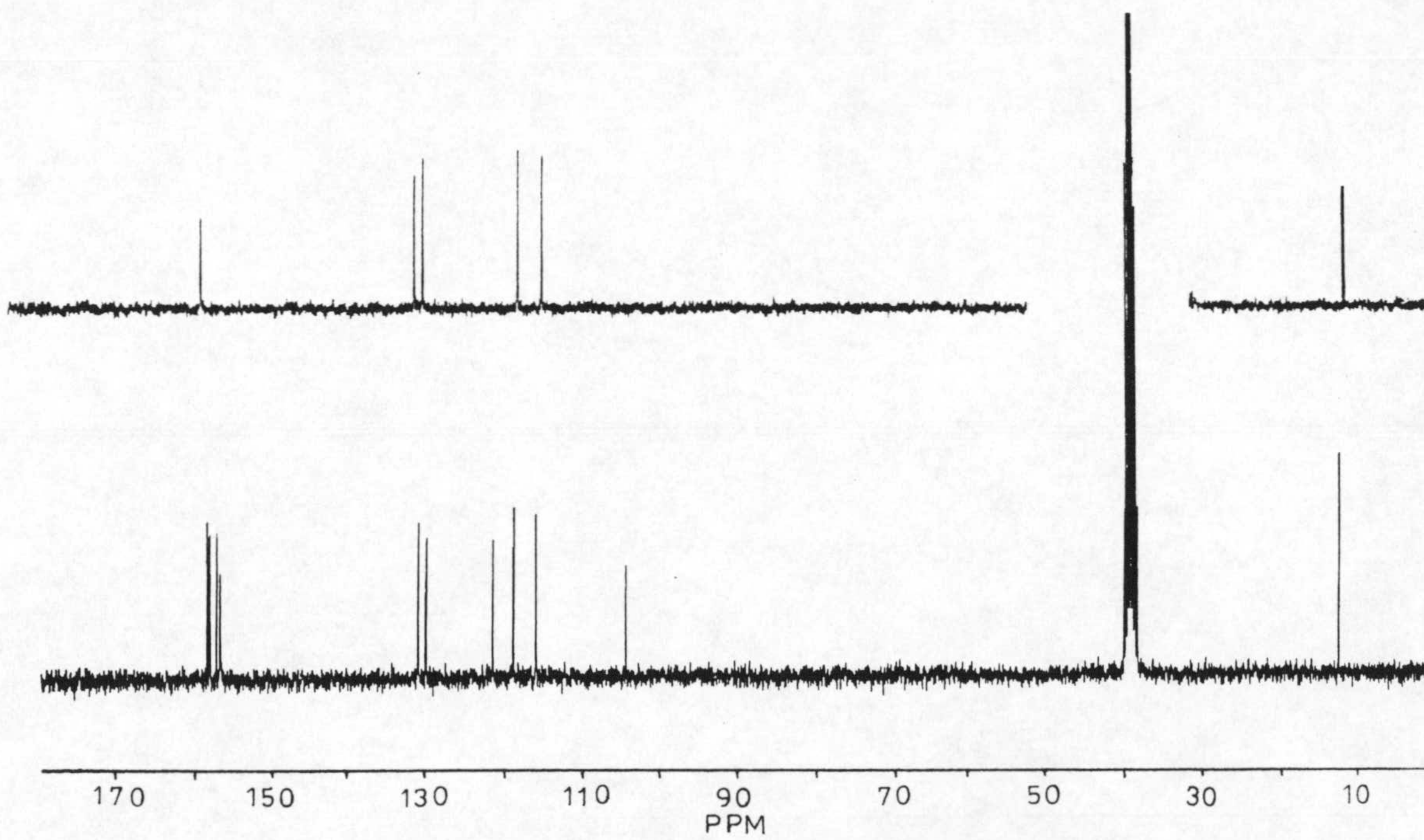
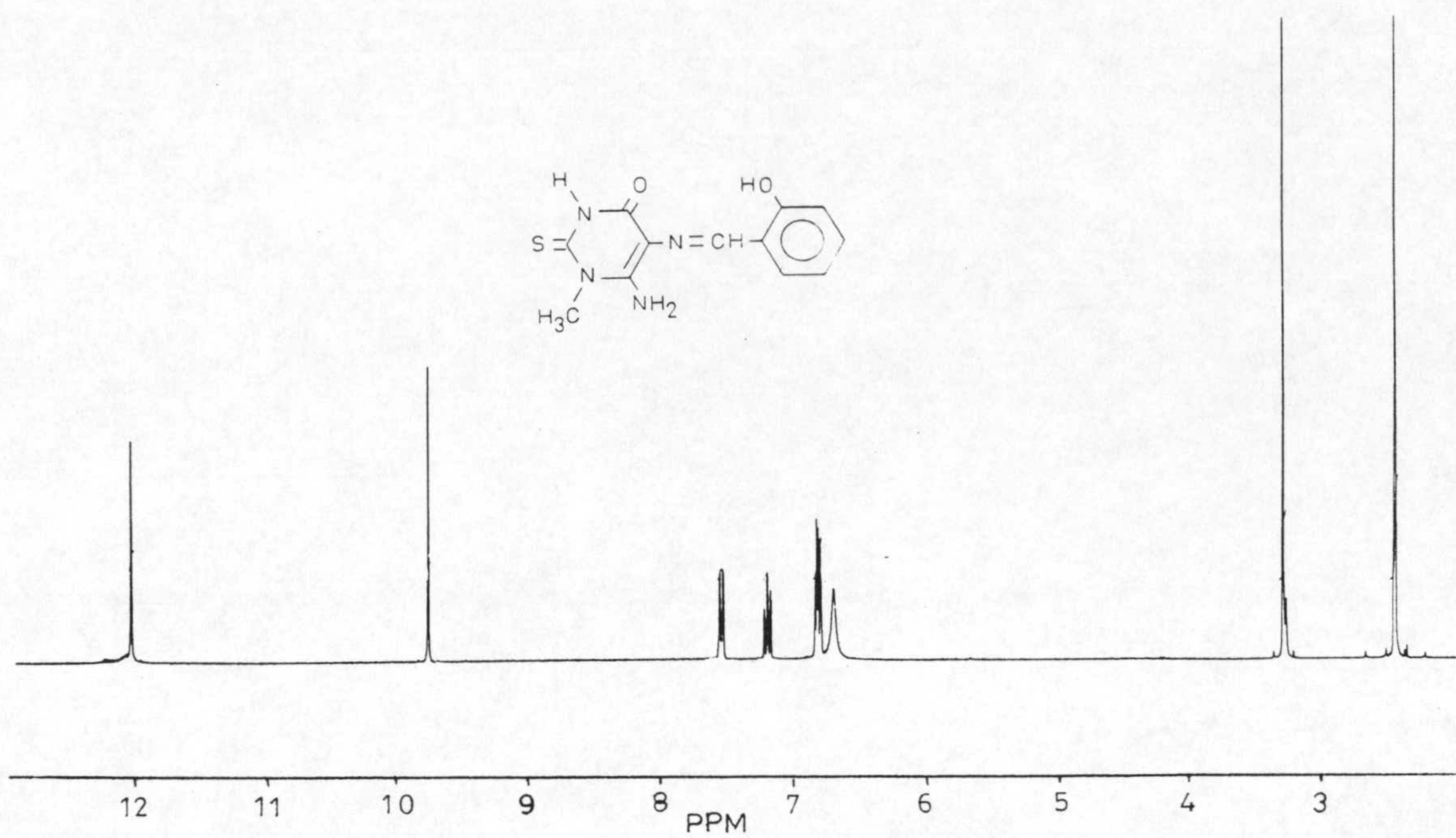


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

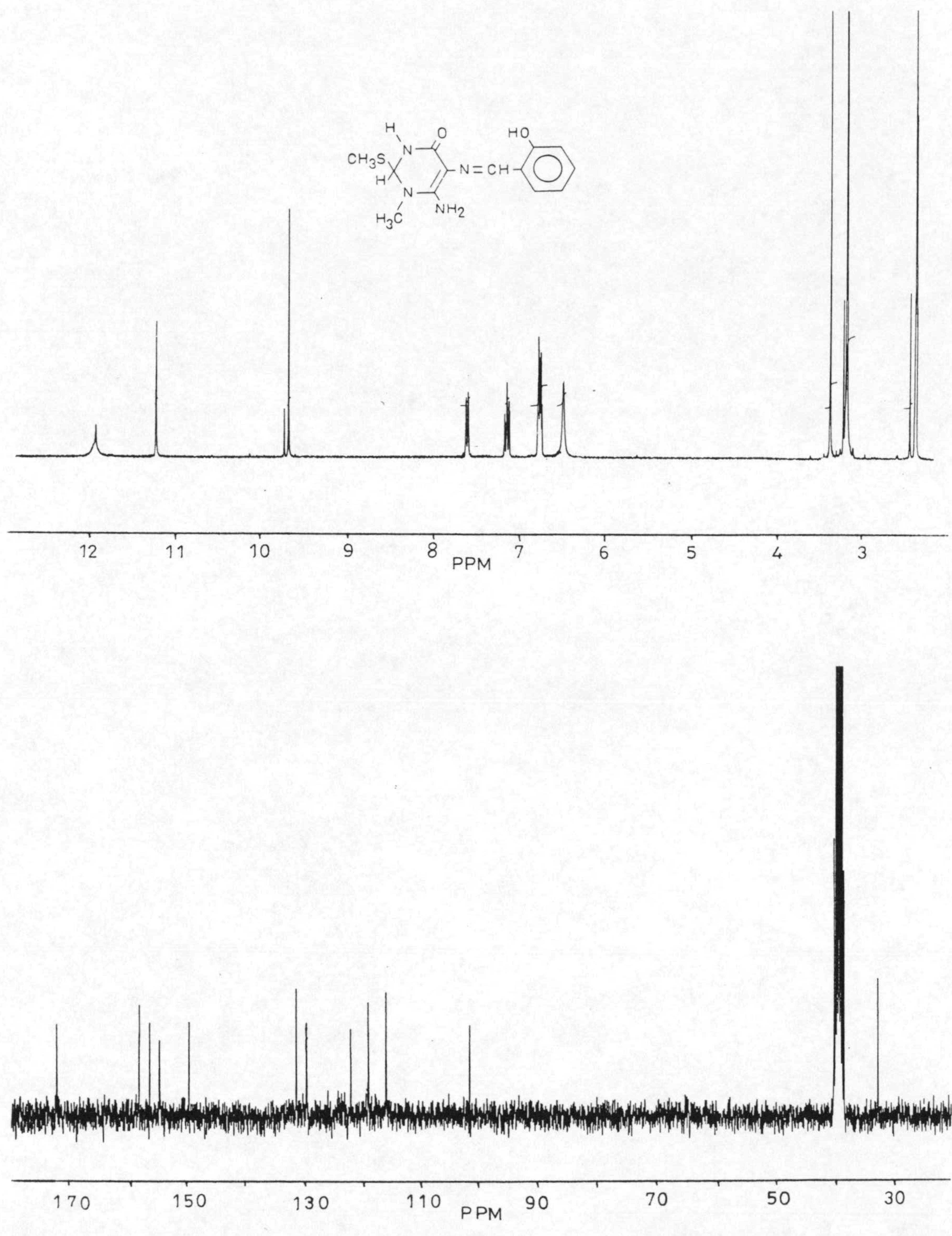


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

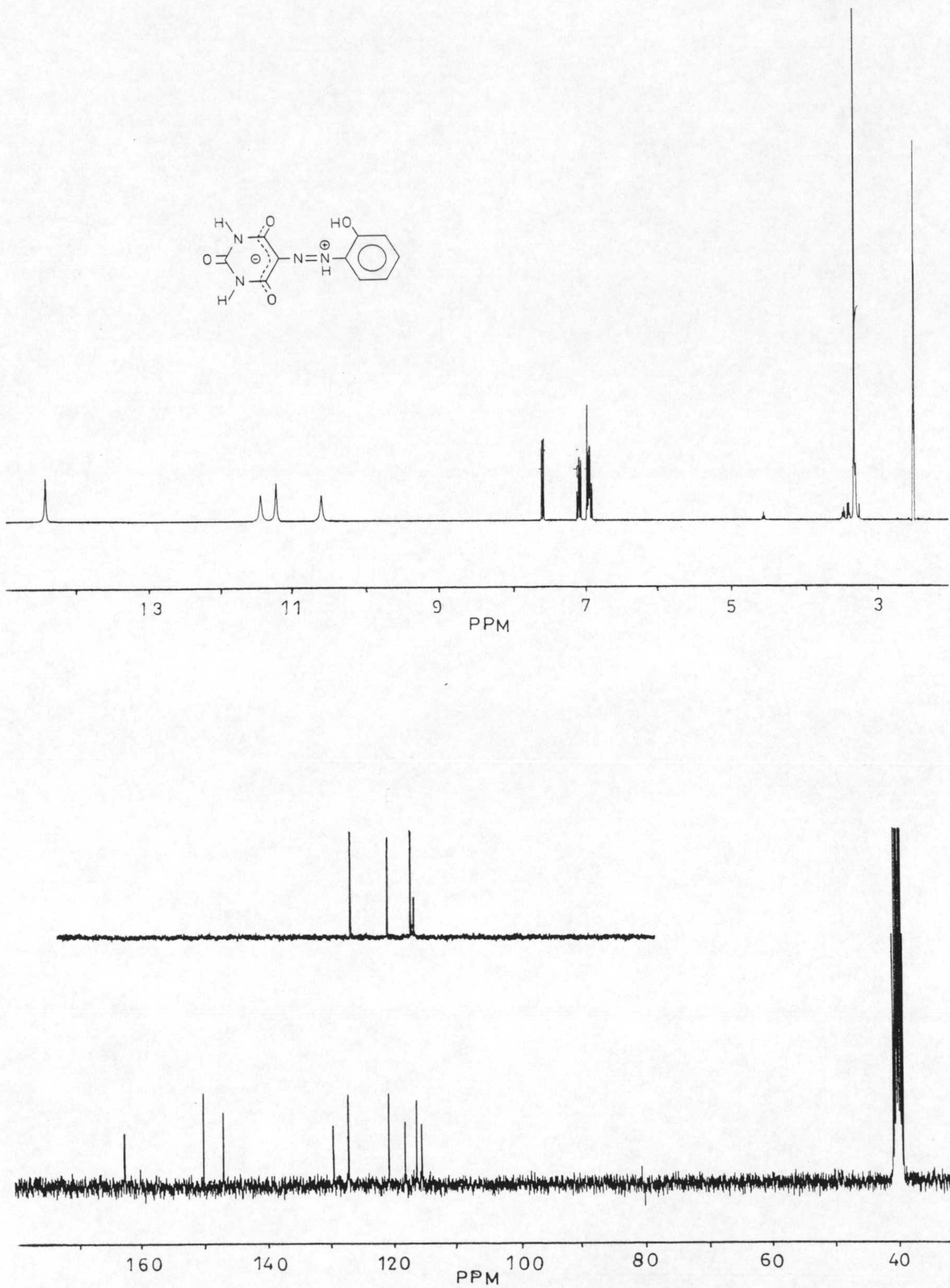


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

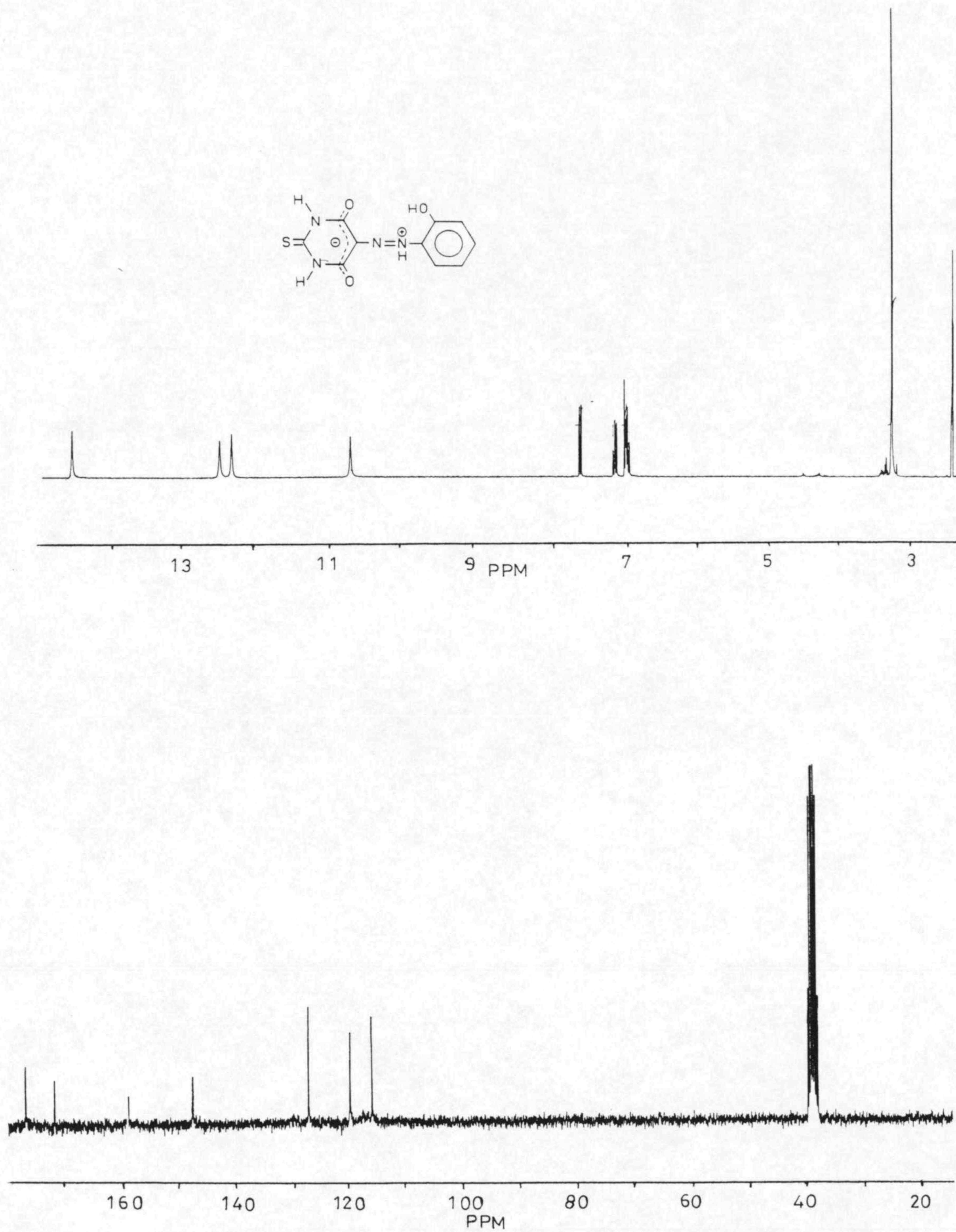


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

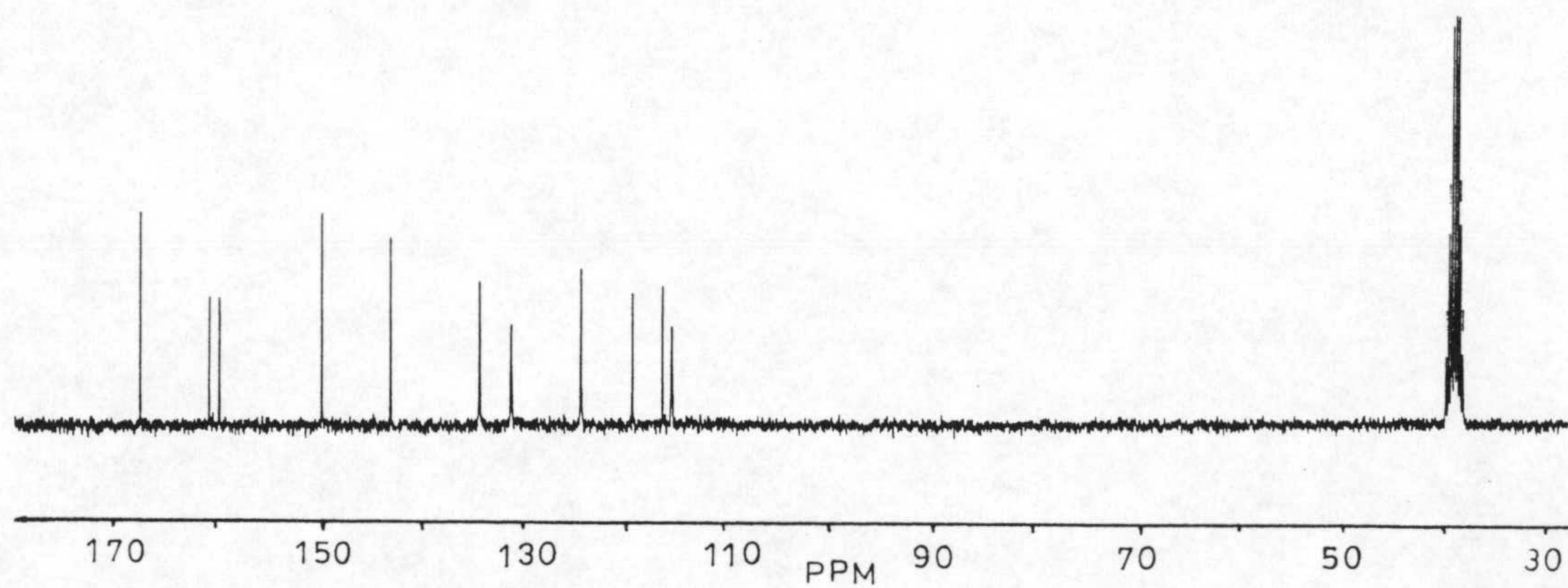
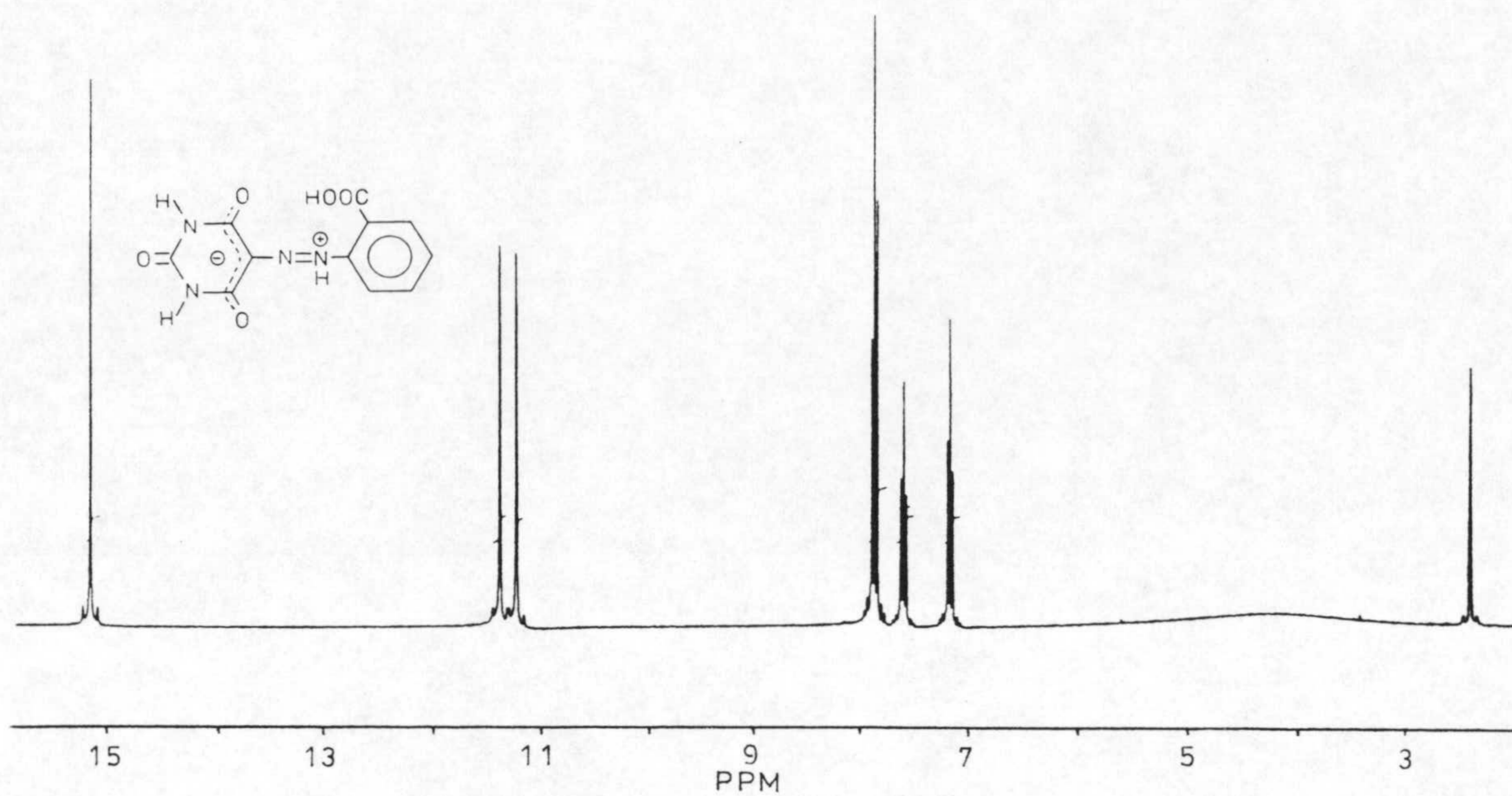


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

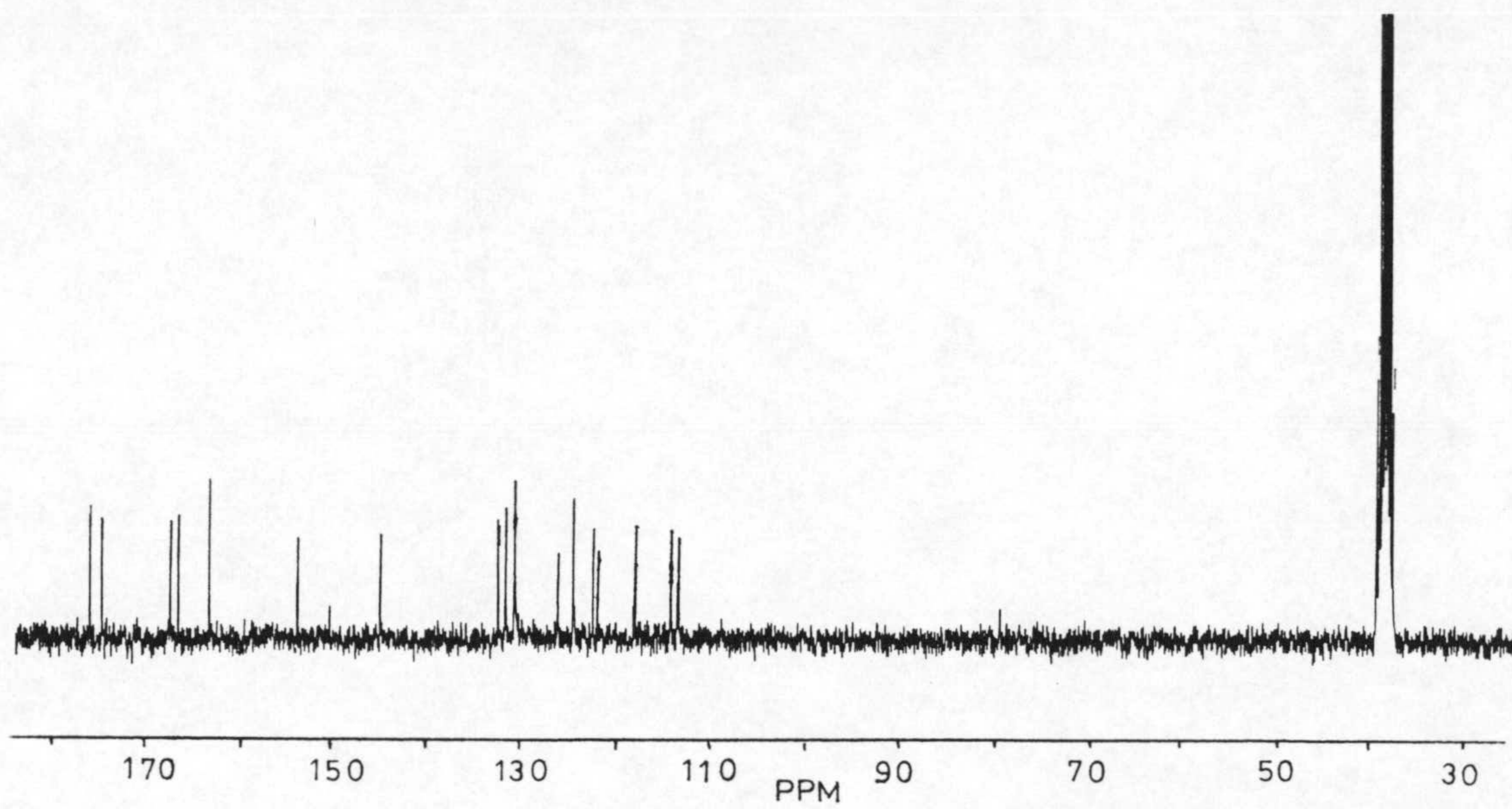
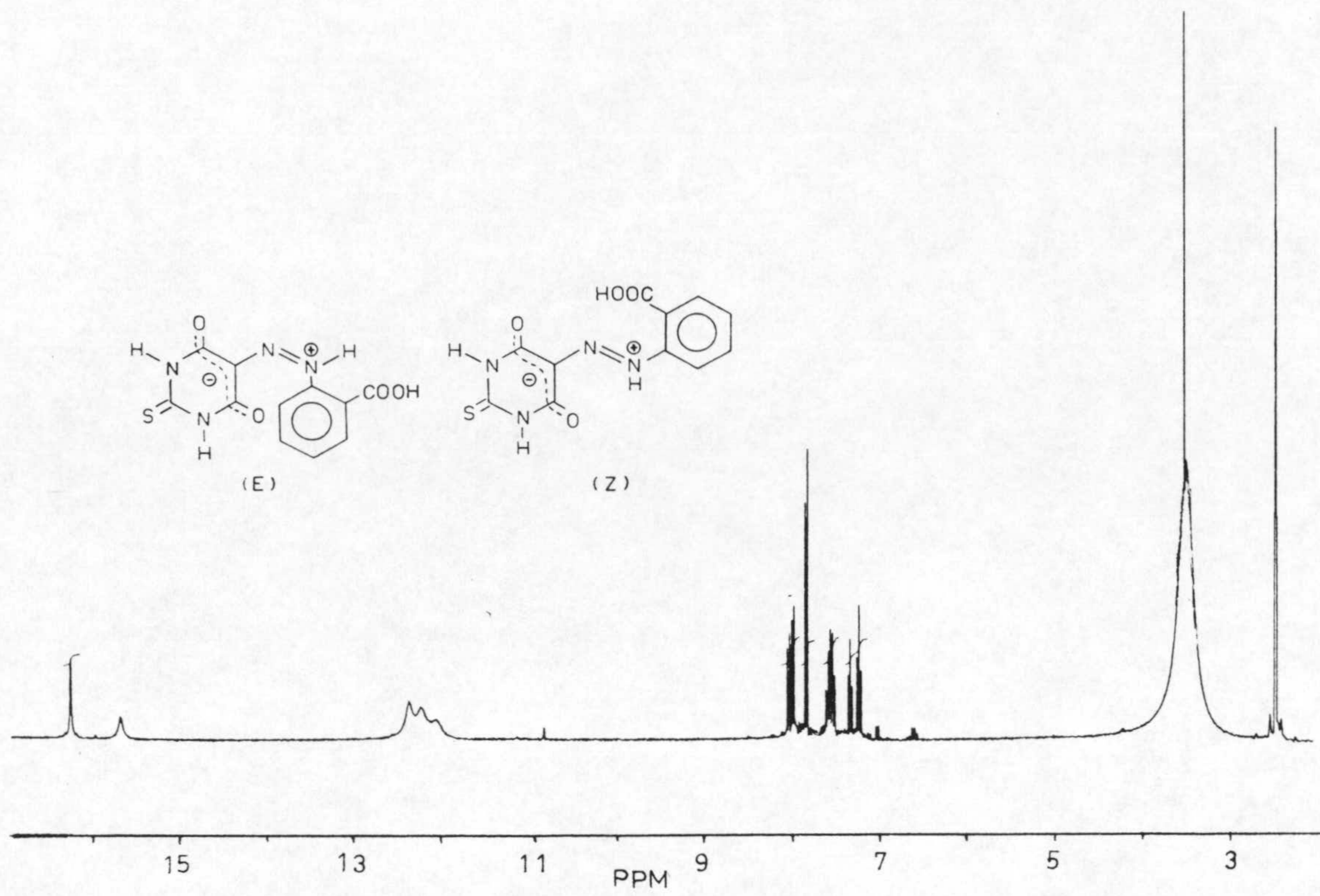


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

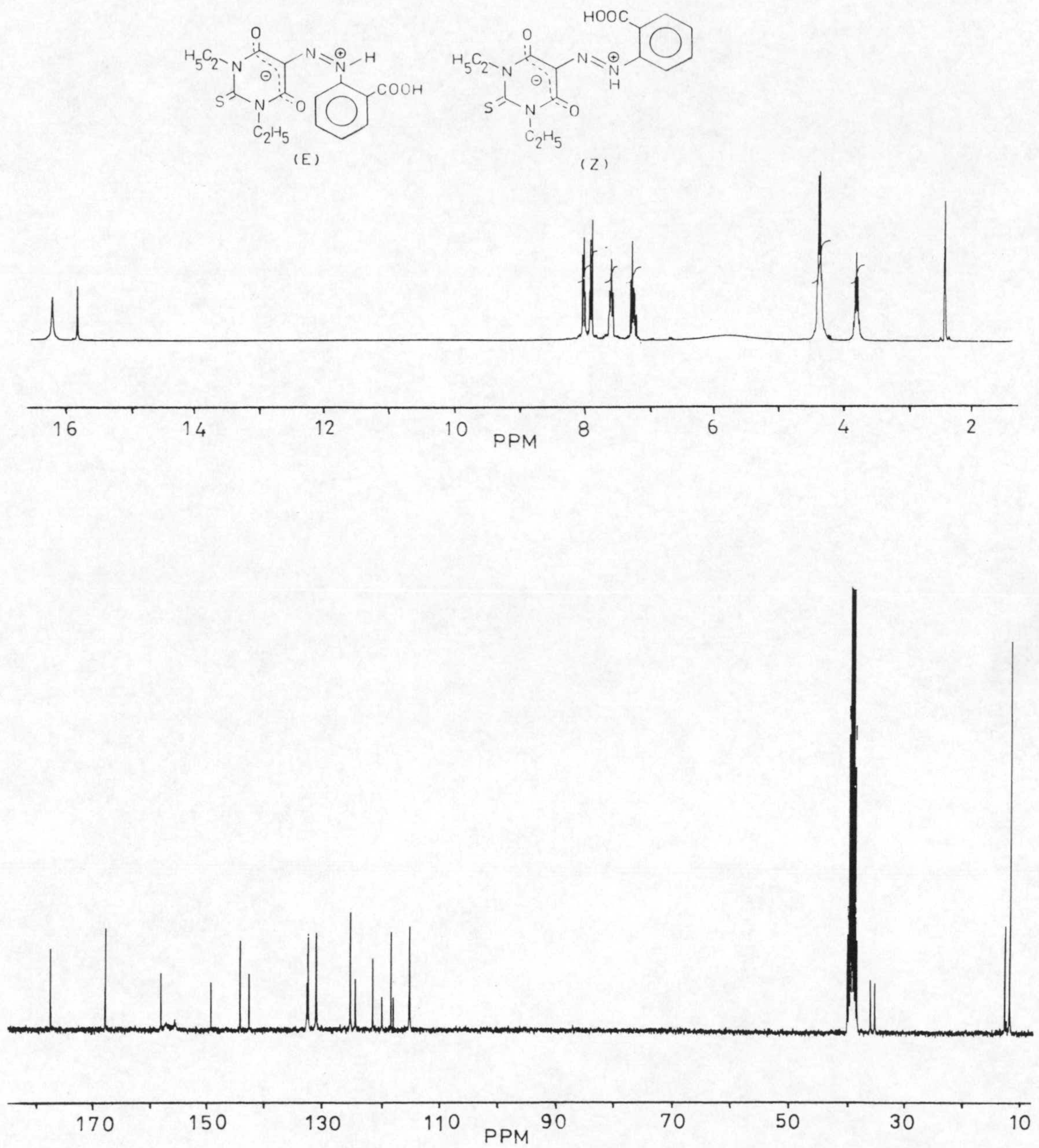


Figura 2.3: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón y de carbono-13.

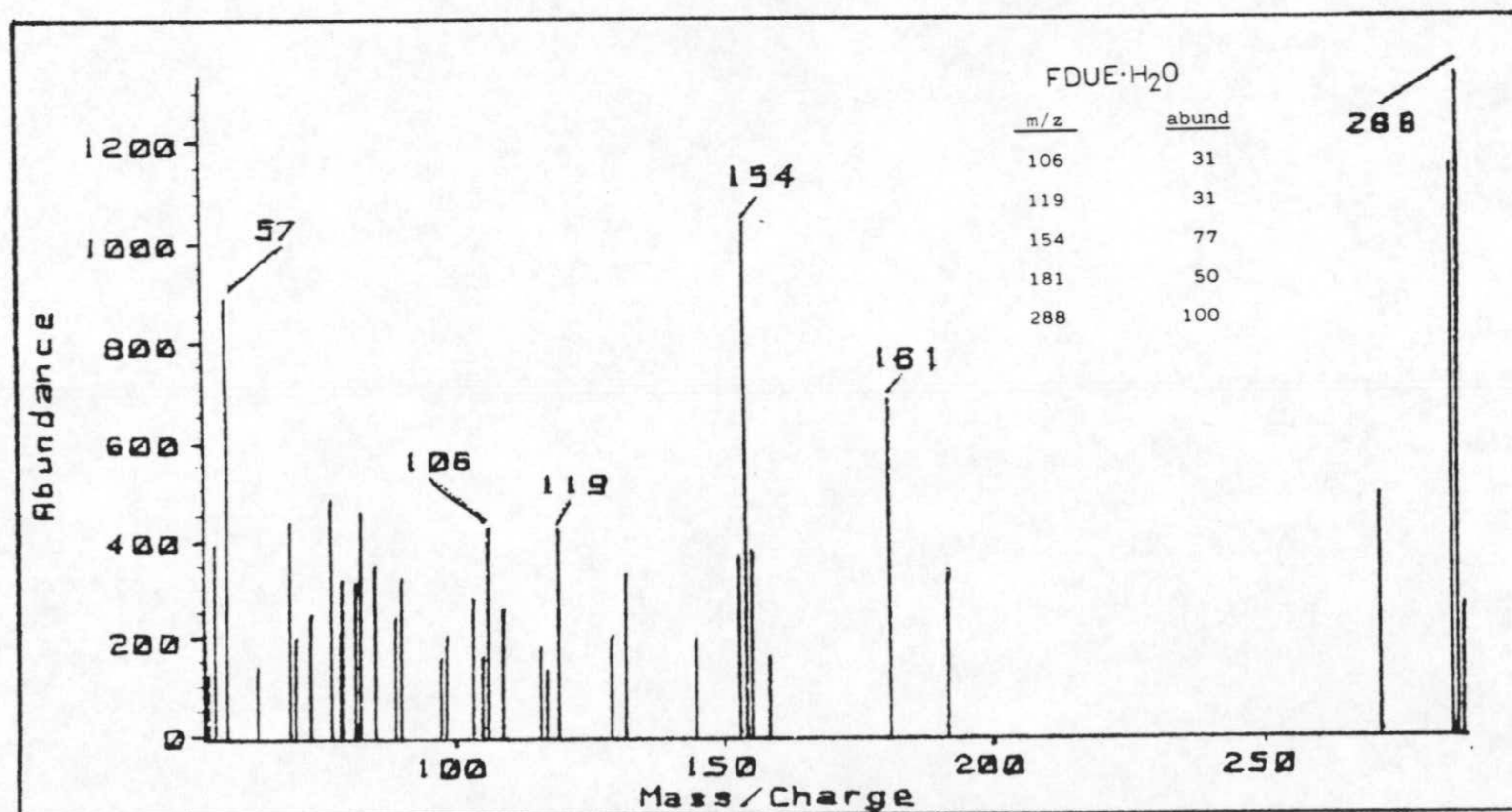
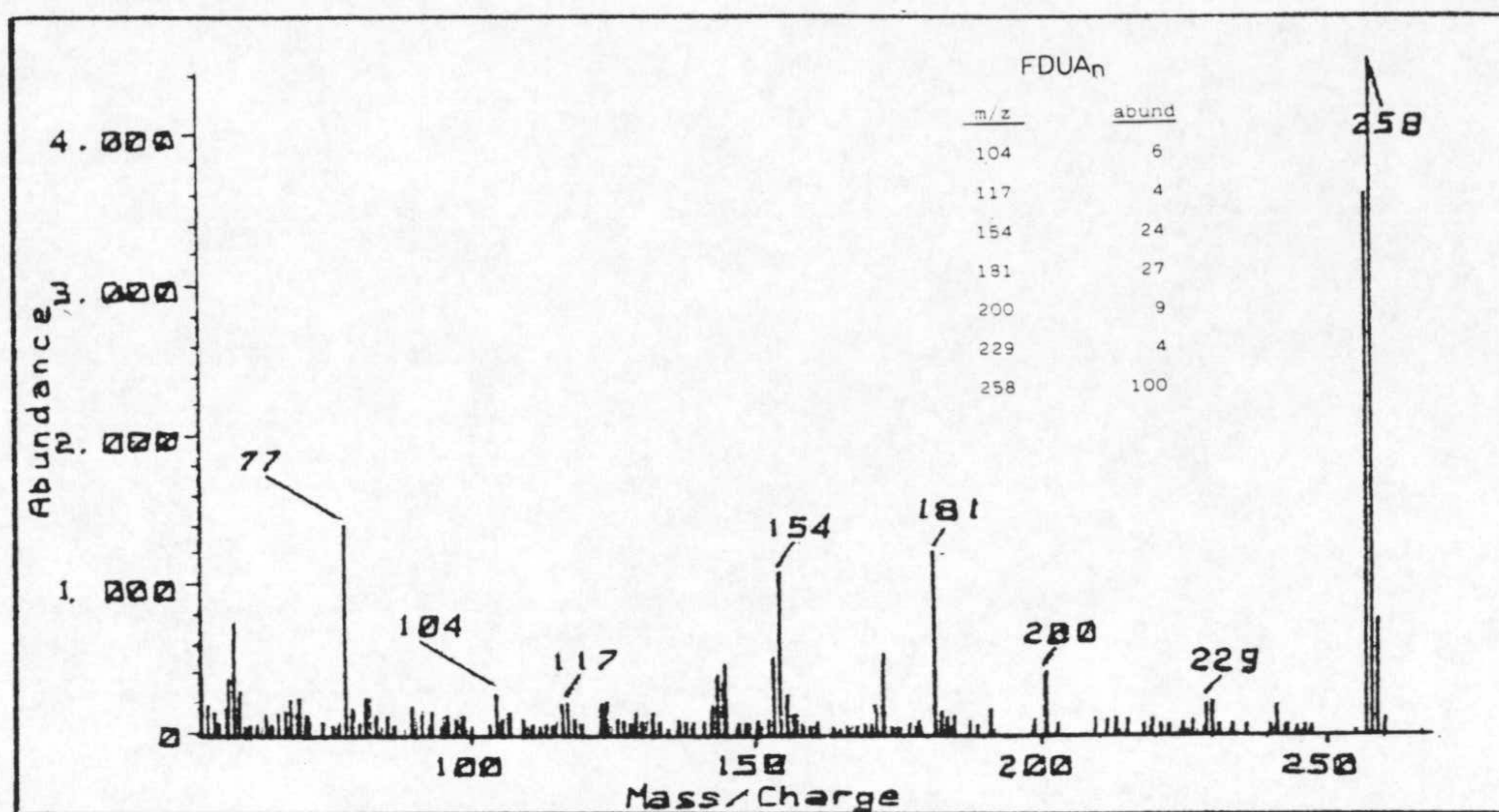


Figura 2.4: Espectros de masas.

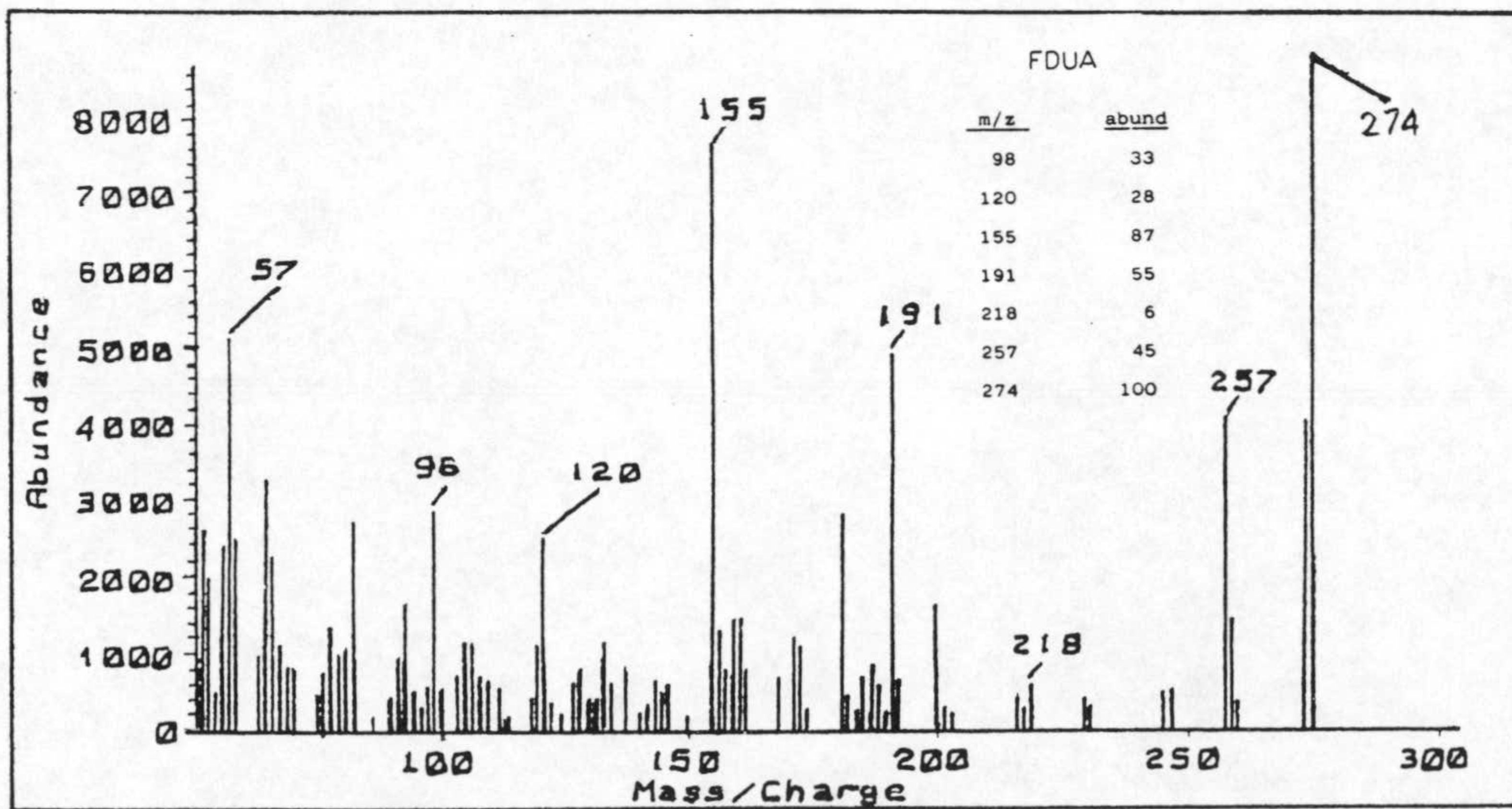
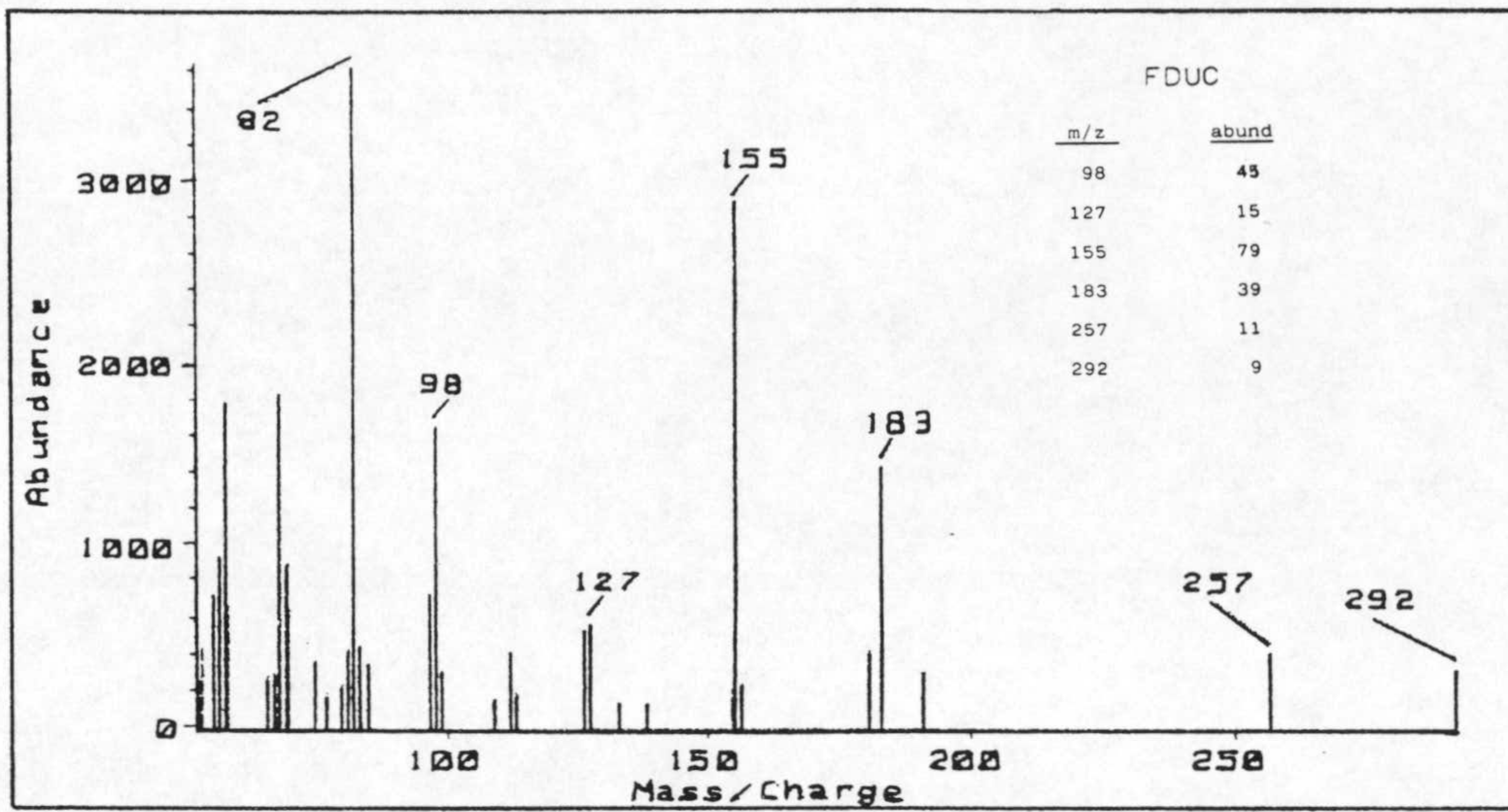


Figura 2.4: Espectros de masas.

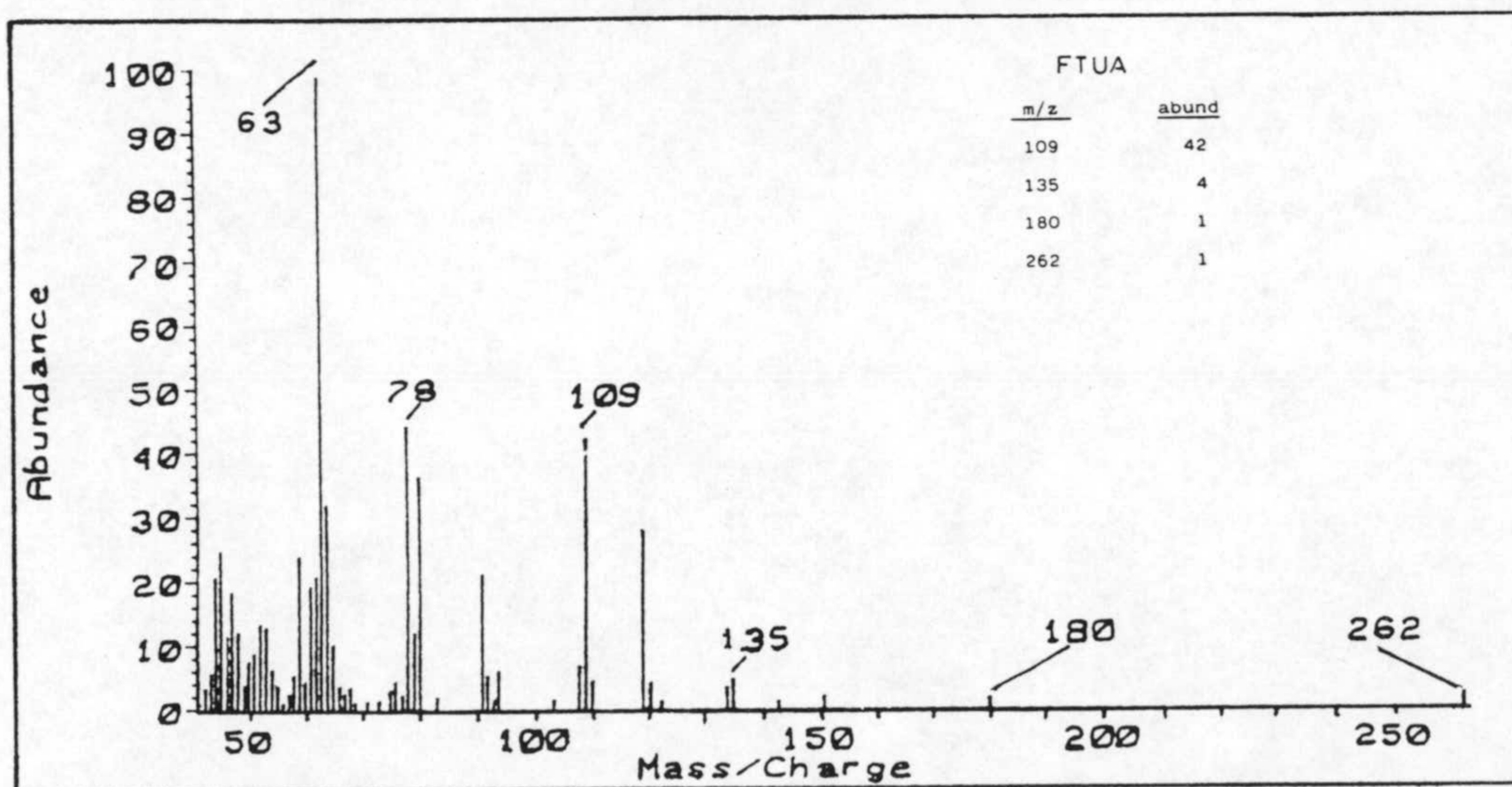
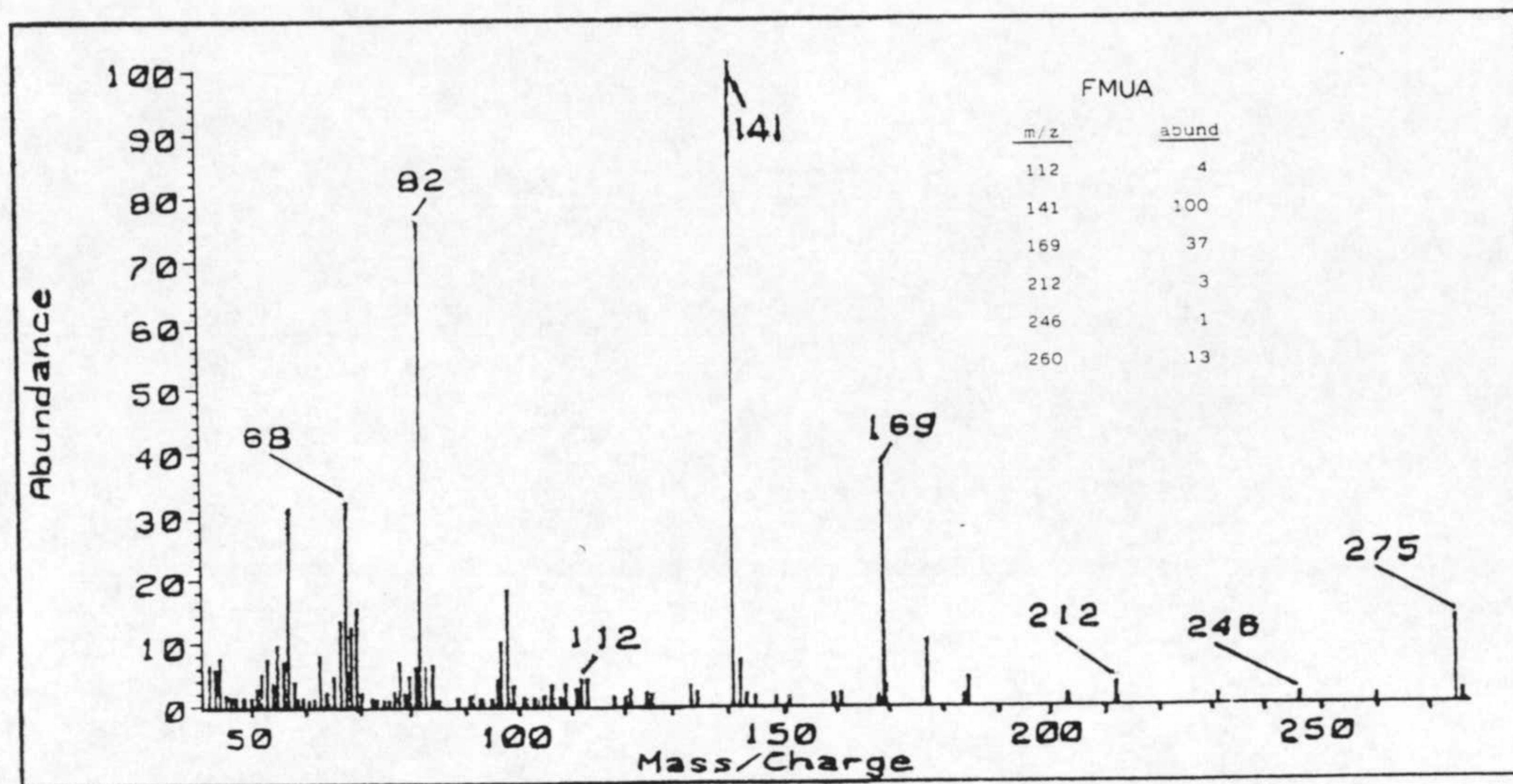


Figura 2.4: Espectros de masas.

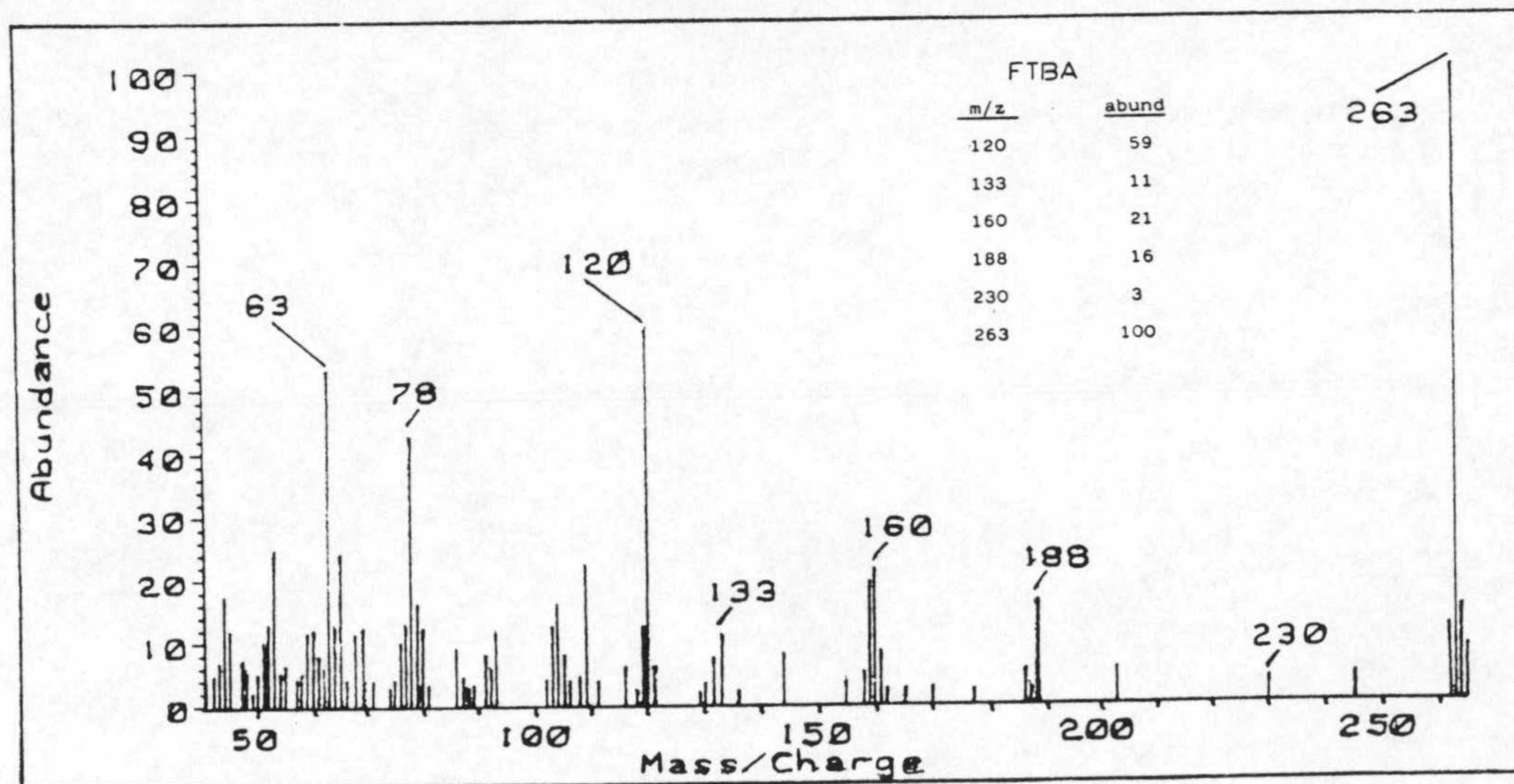
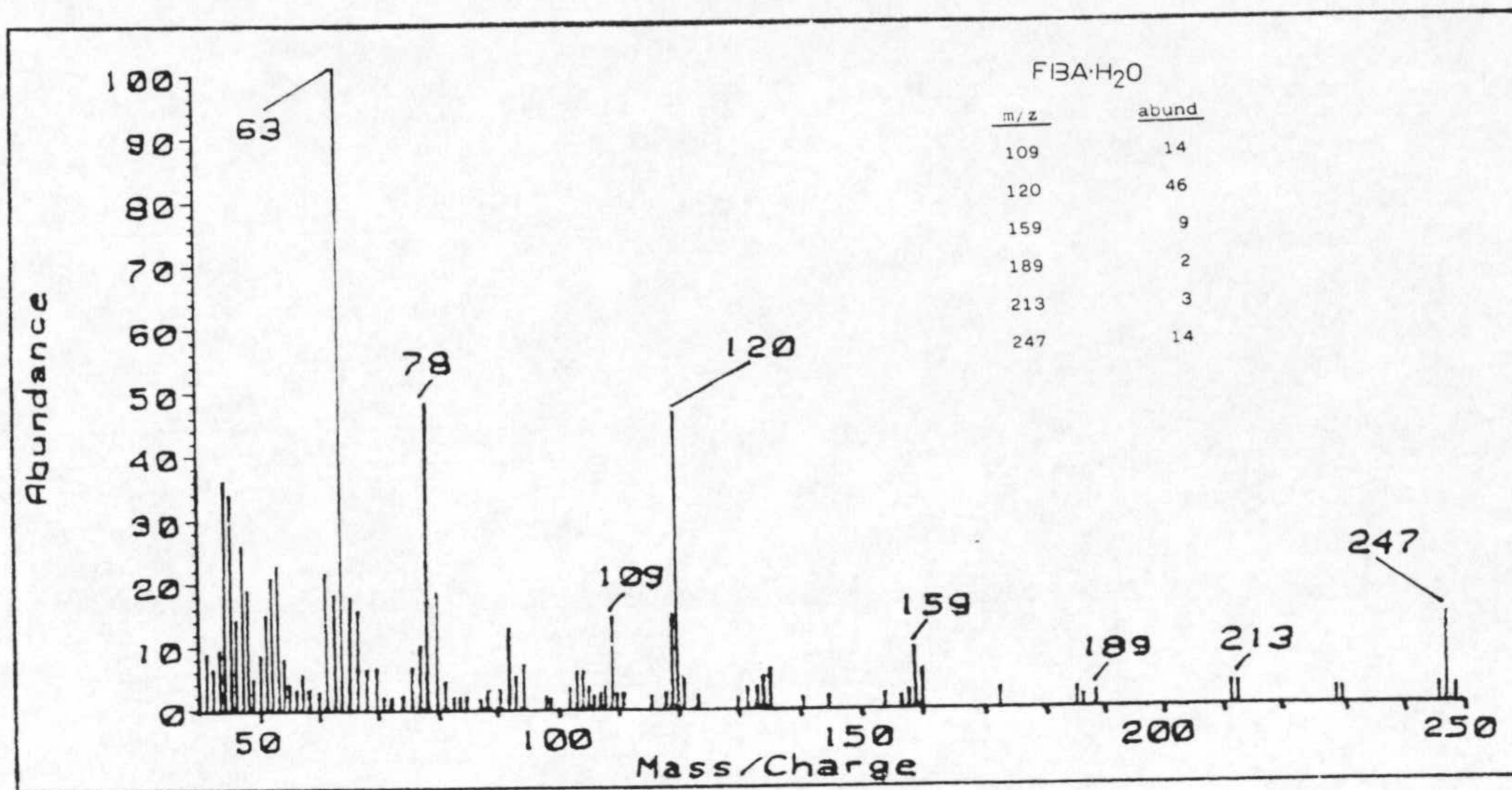


Figura 2.4: Espectros de masas.

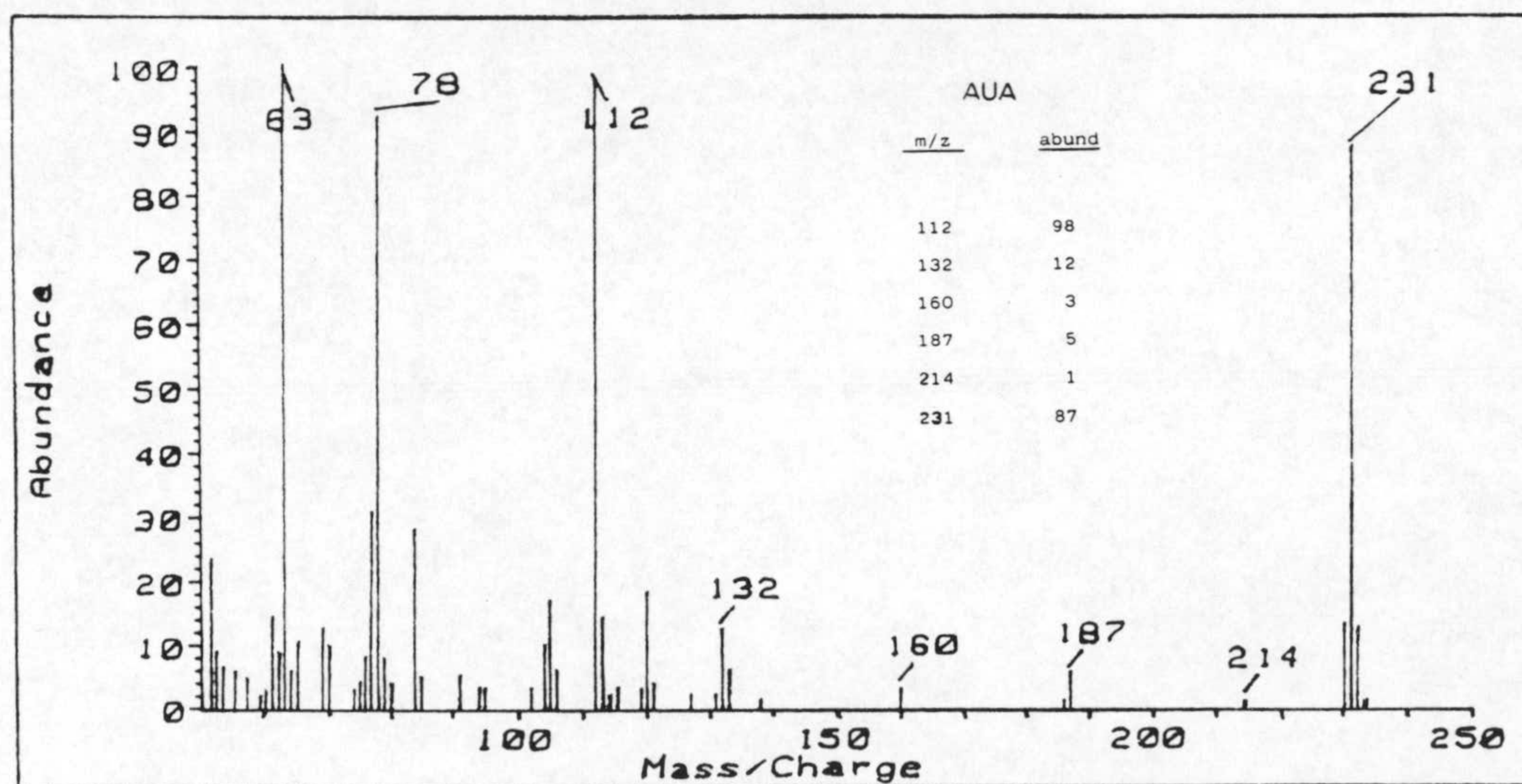
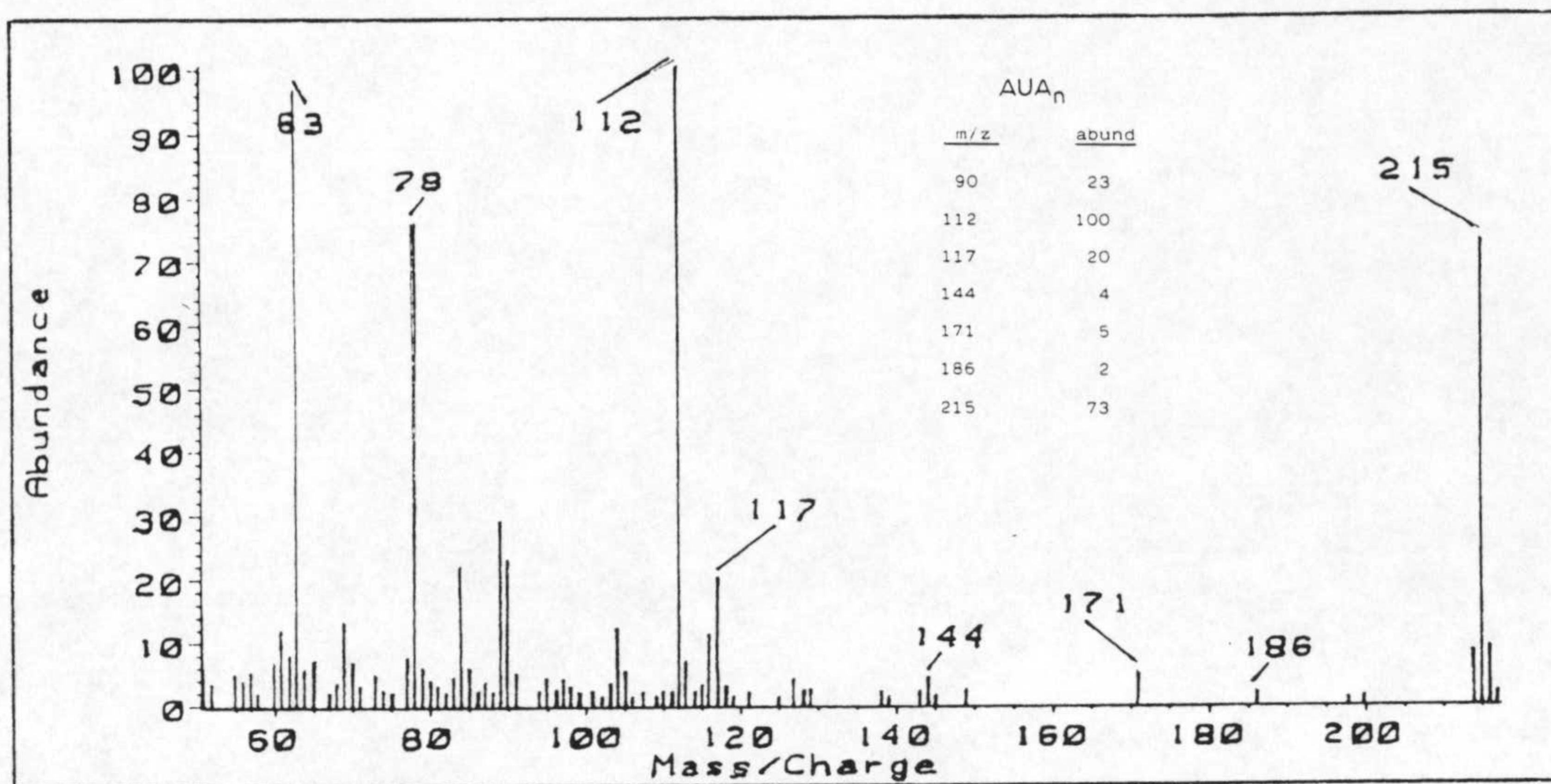


Figura 2.4: Espectros de masas.

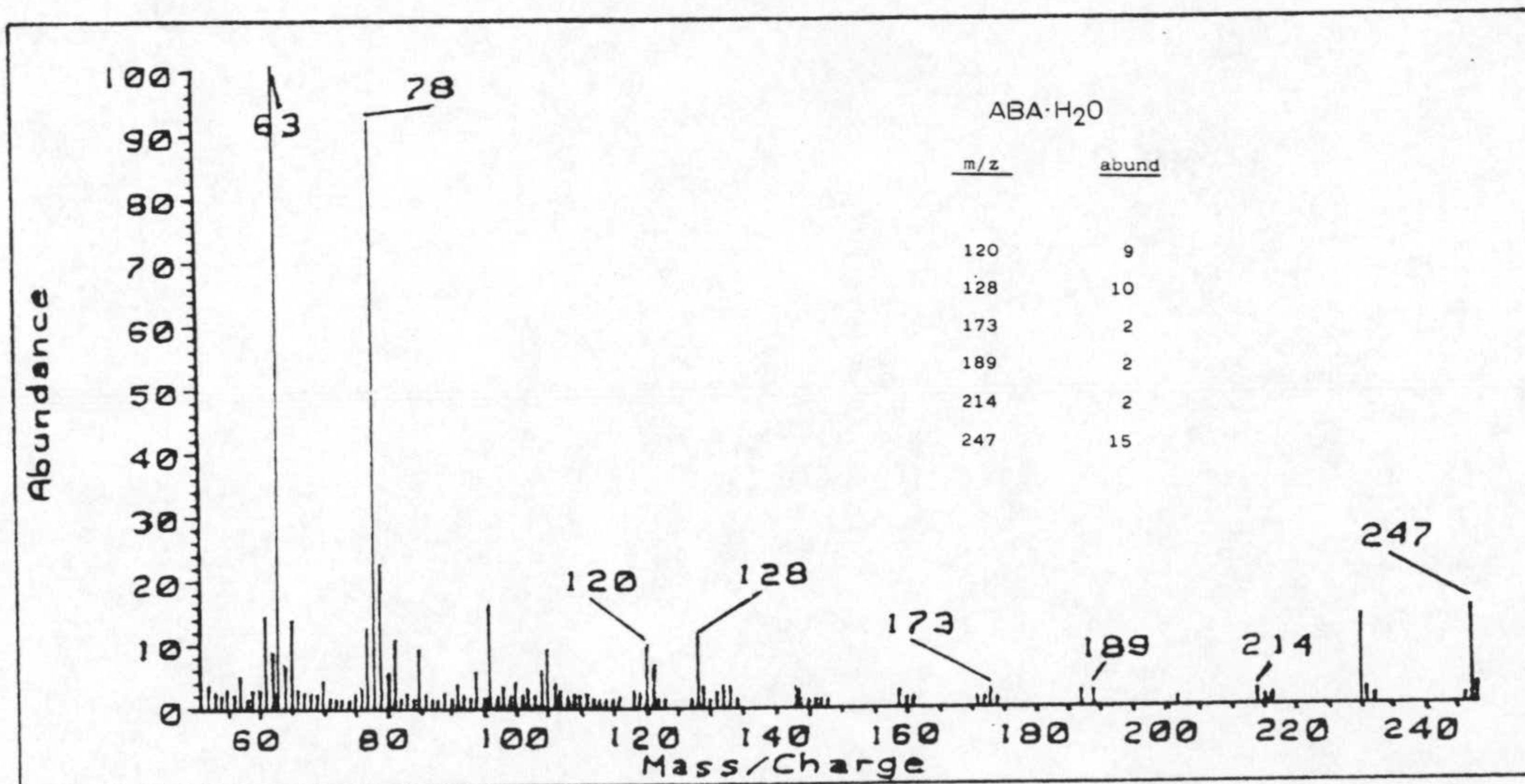
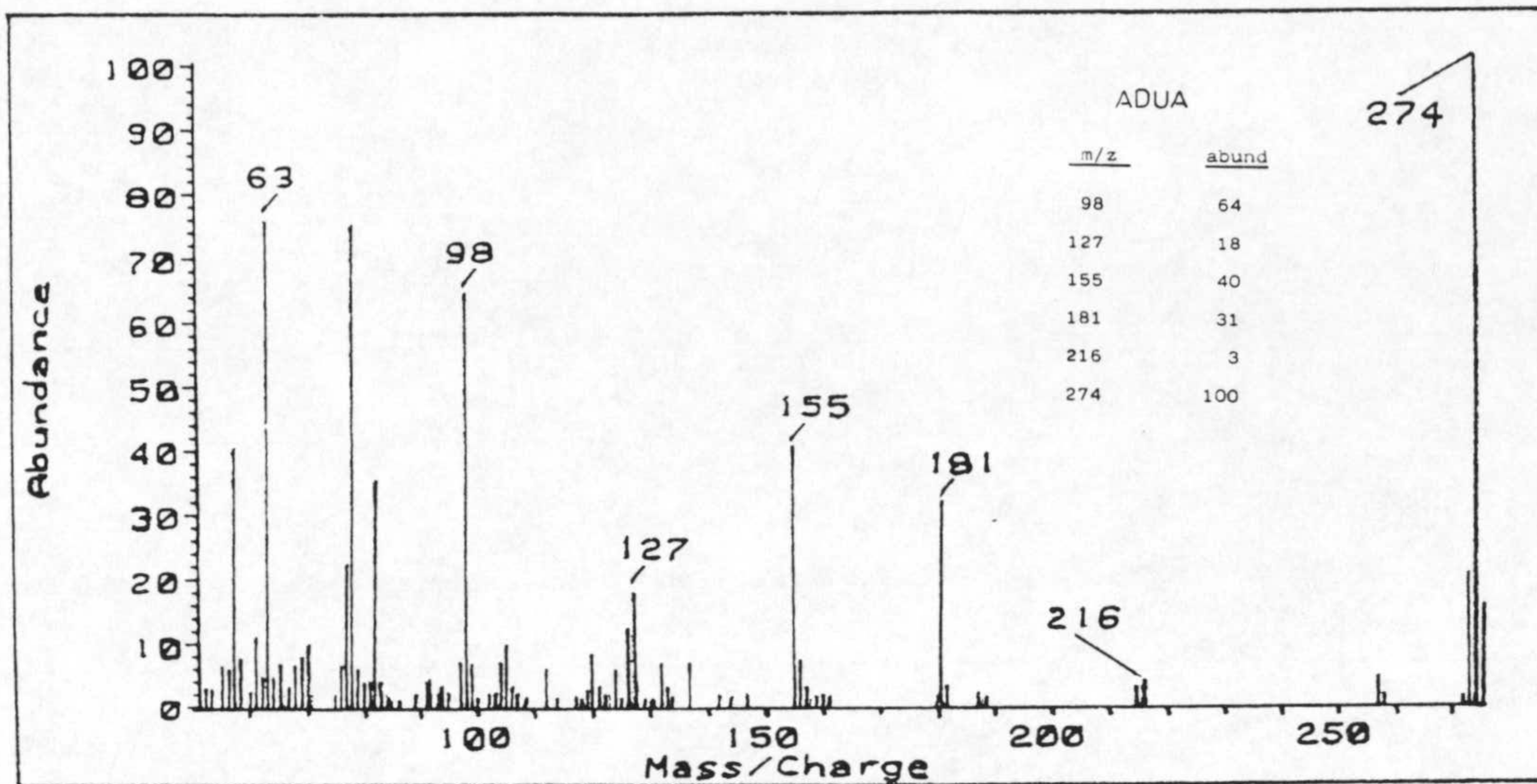


Figura 2.4: Espectros de masas.

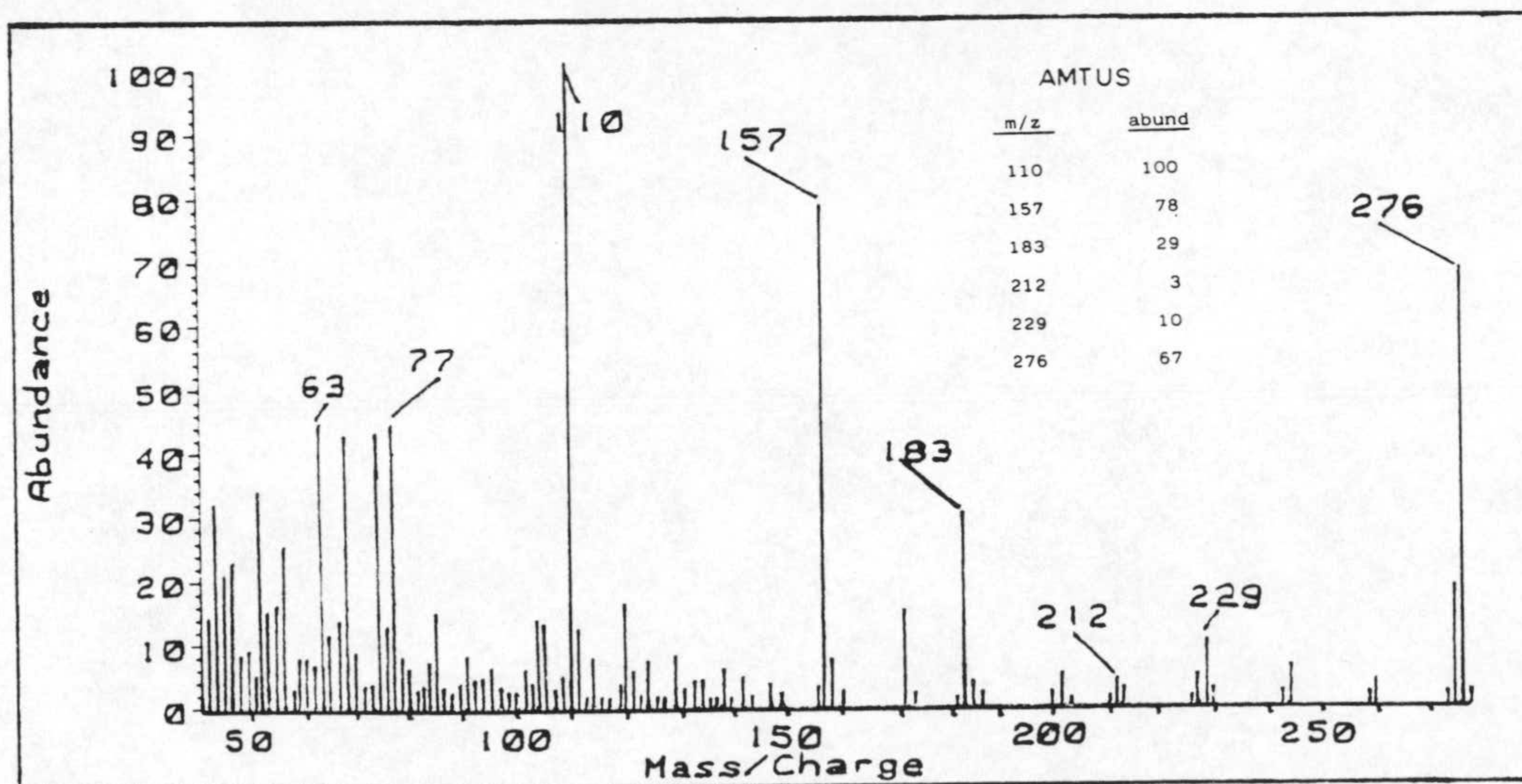
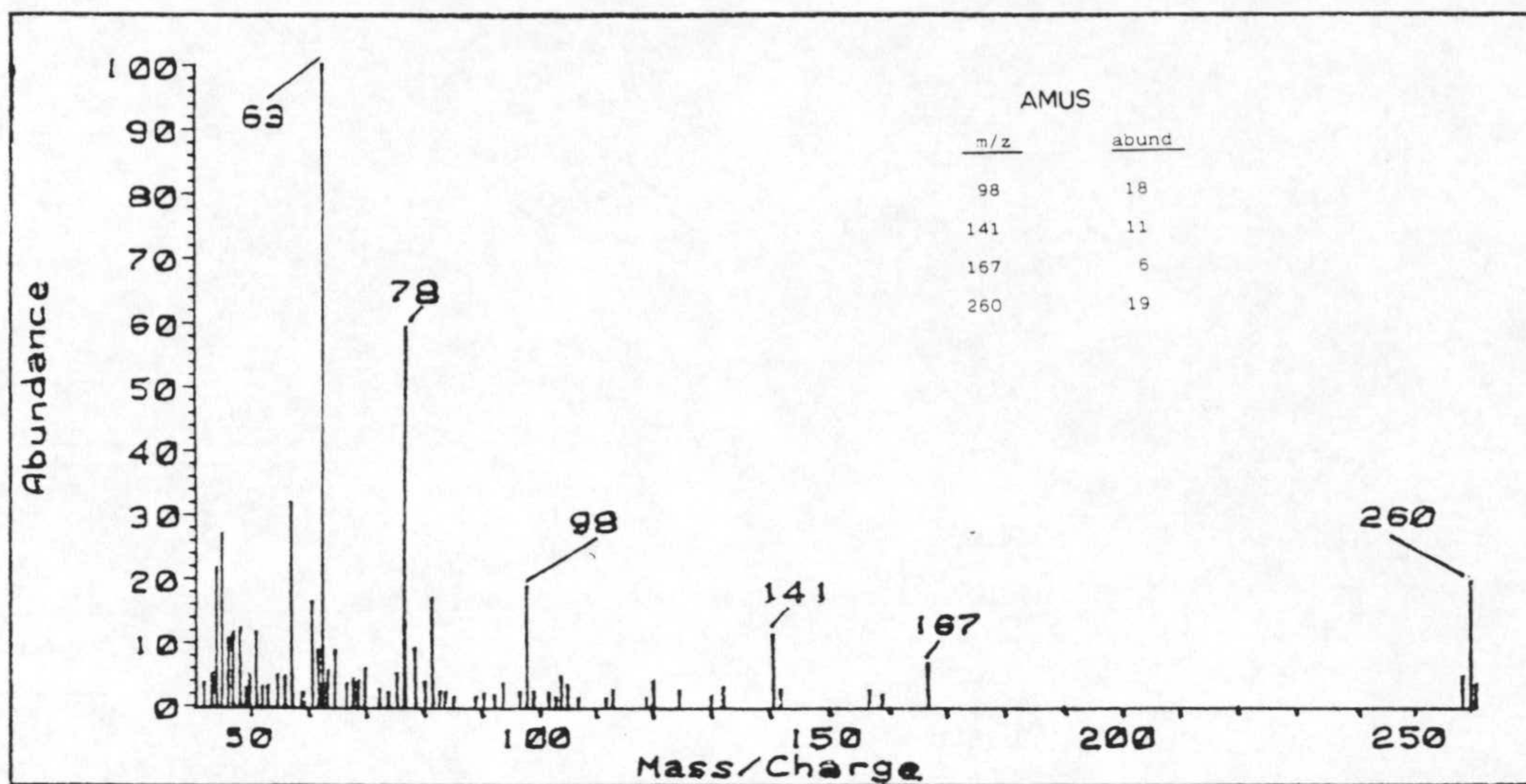


Figura 2.4: Espectros de masas.

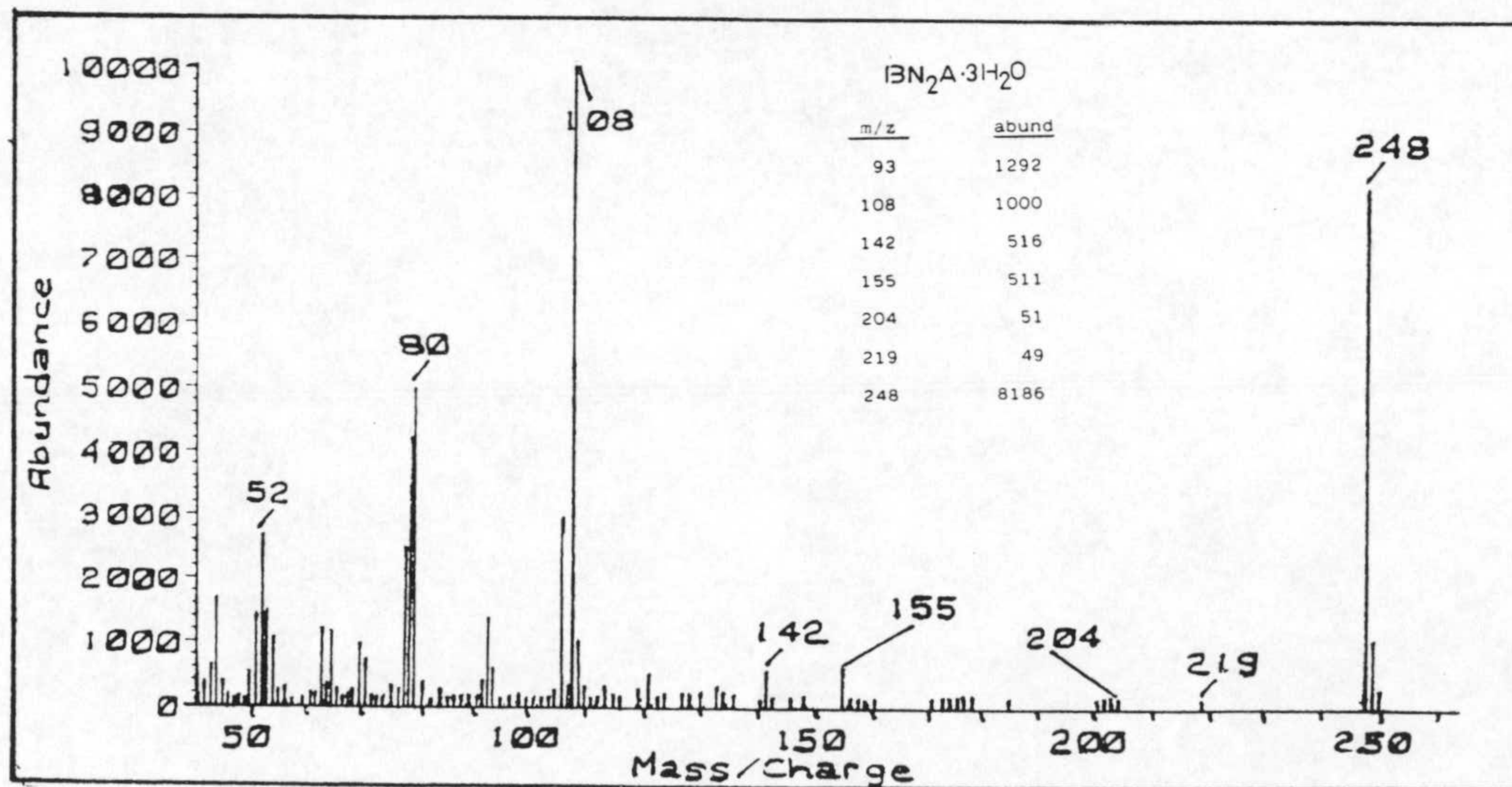
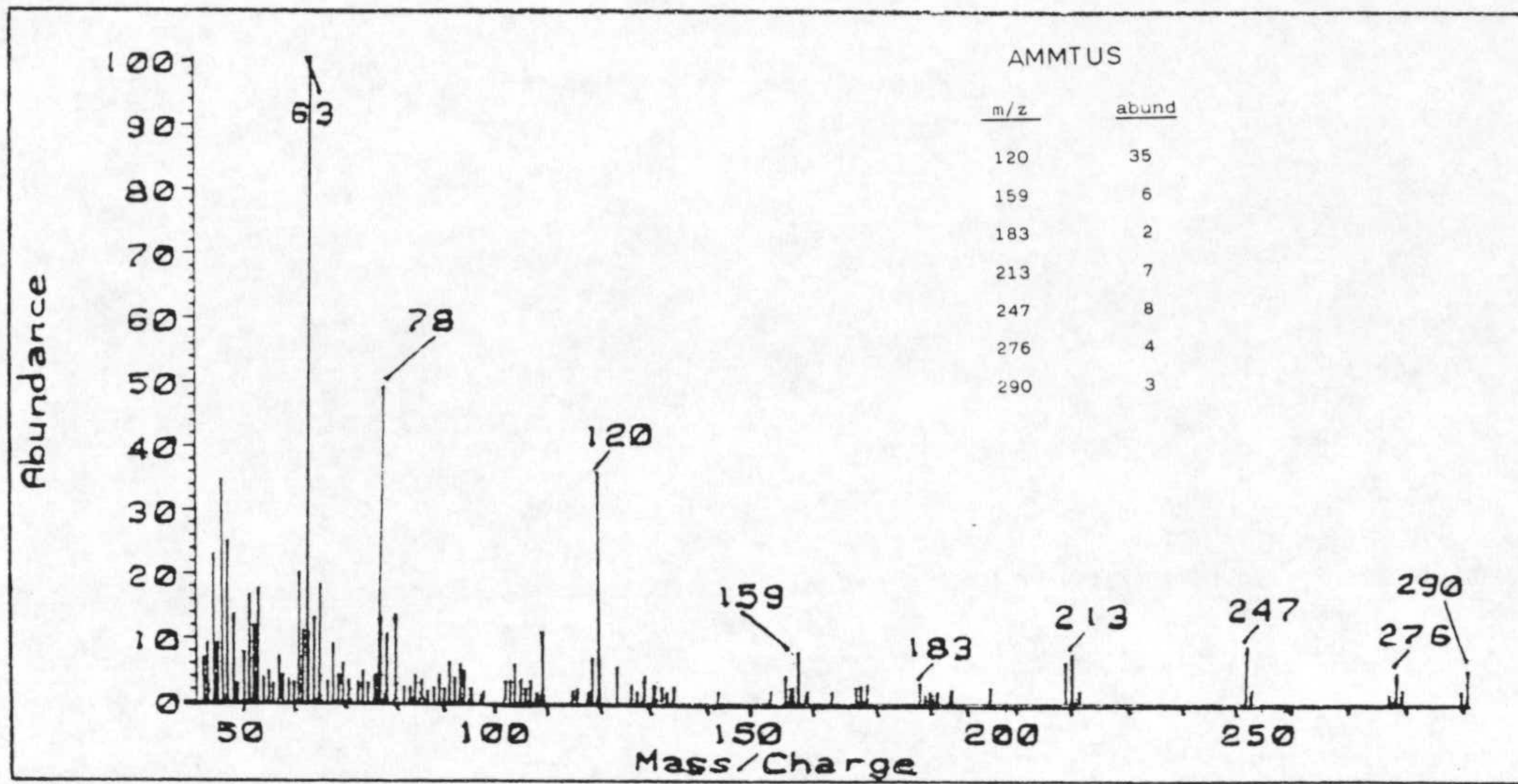


Figura 2.4: Espectros de masas.

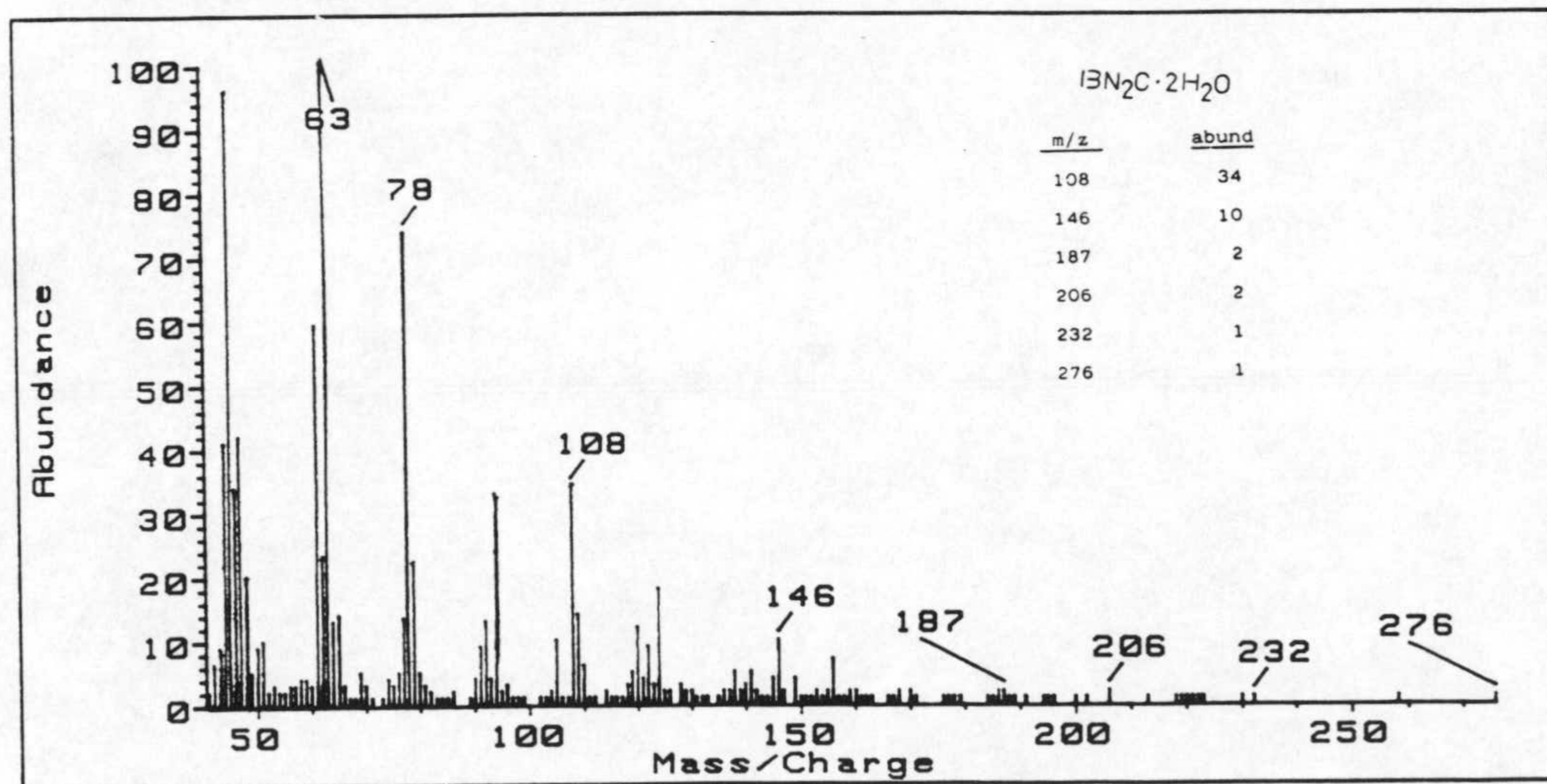
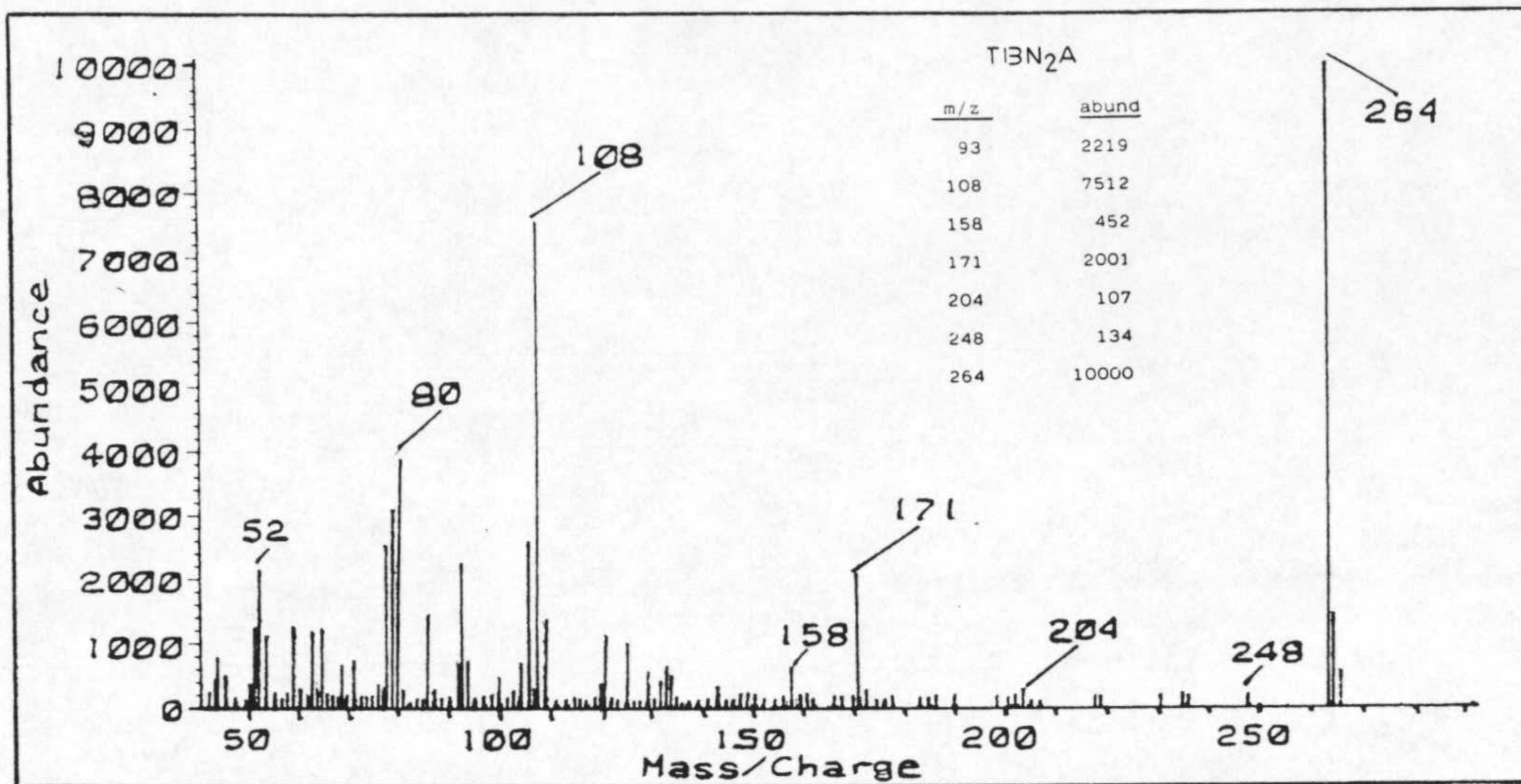


Figura 2.4: Espectros de masas.

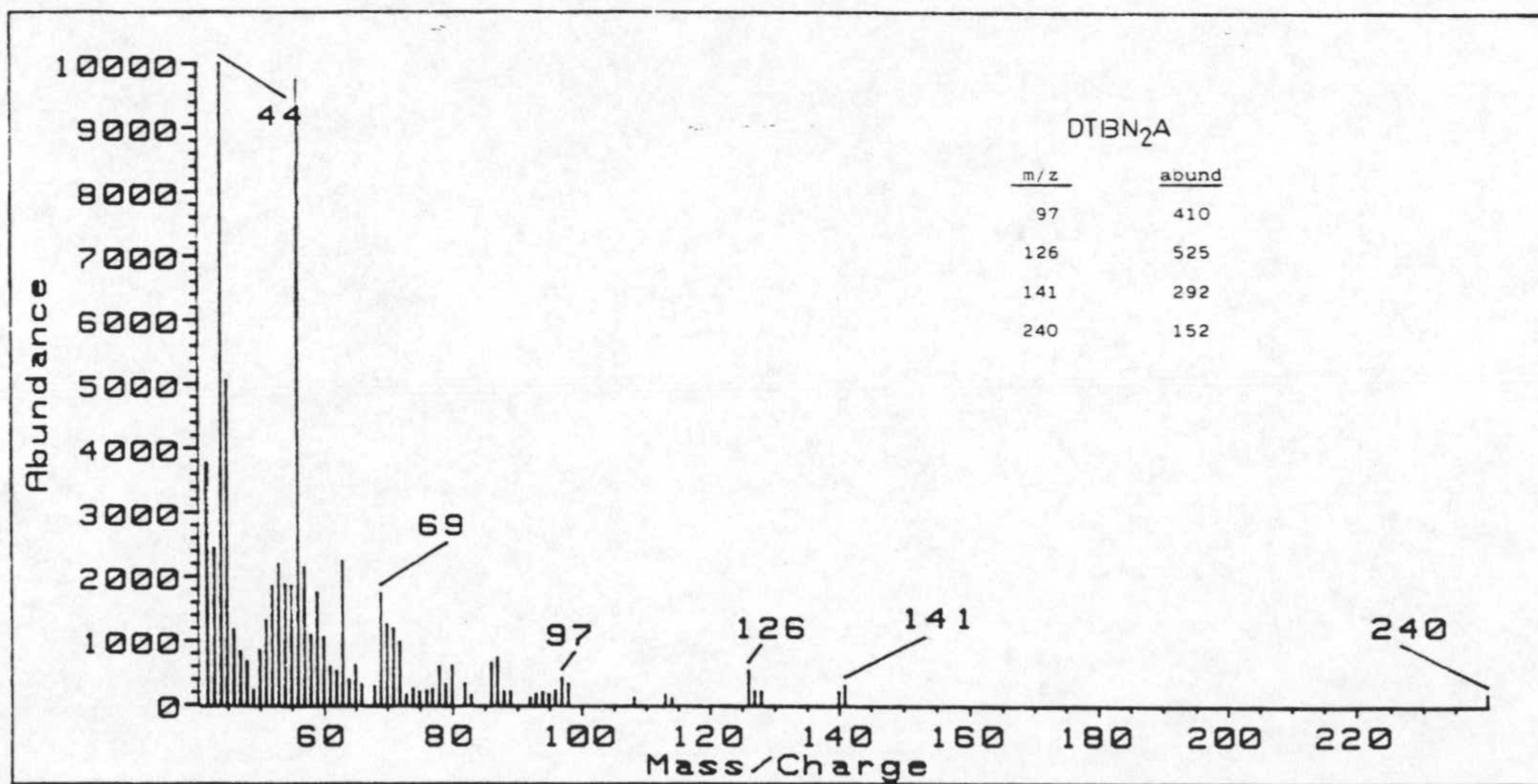
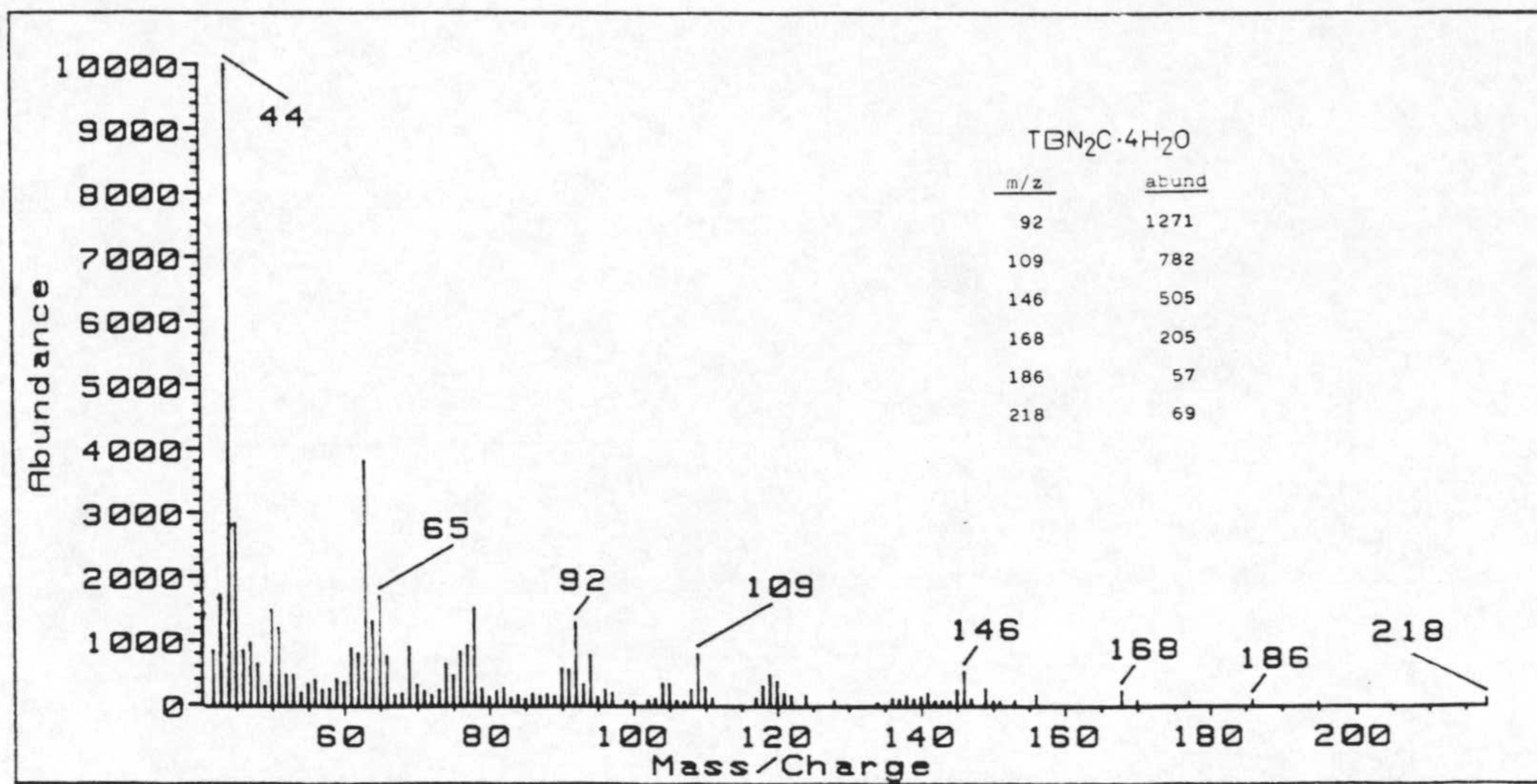


Figura 2.4: Espectros de masas.

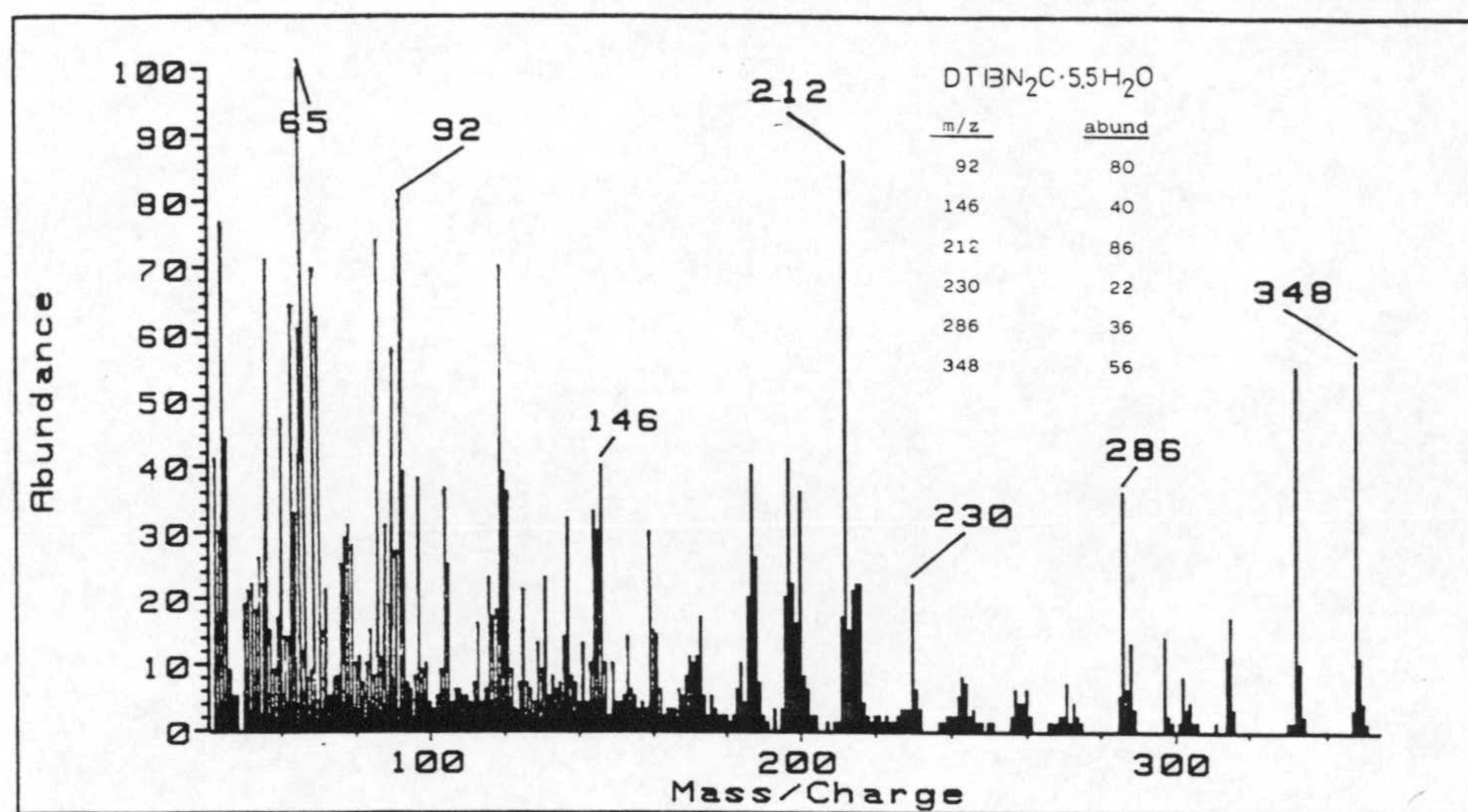


Figura 2.4: Espectros de masas.

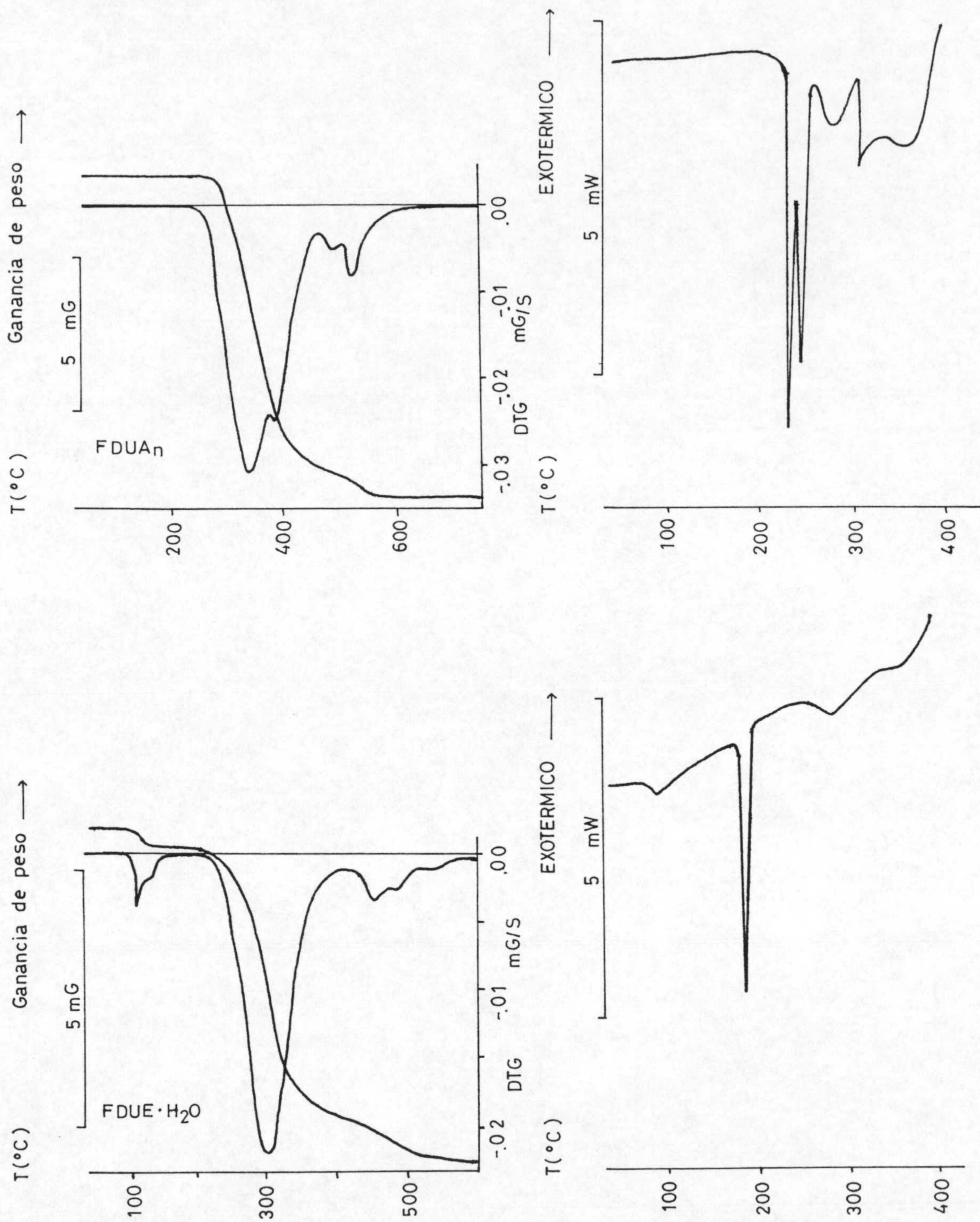


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

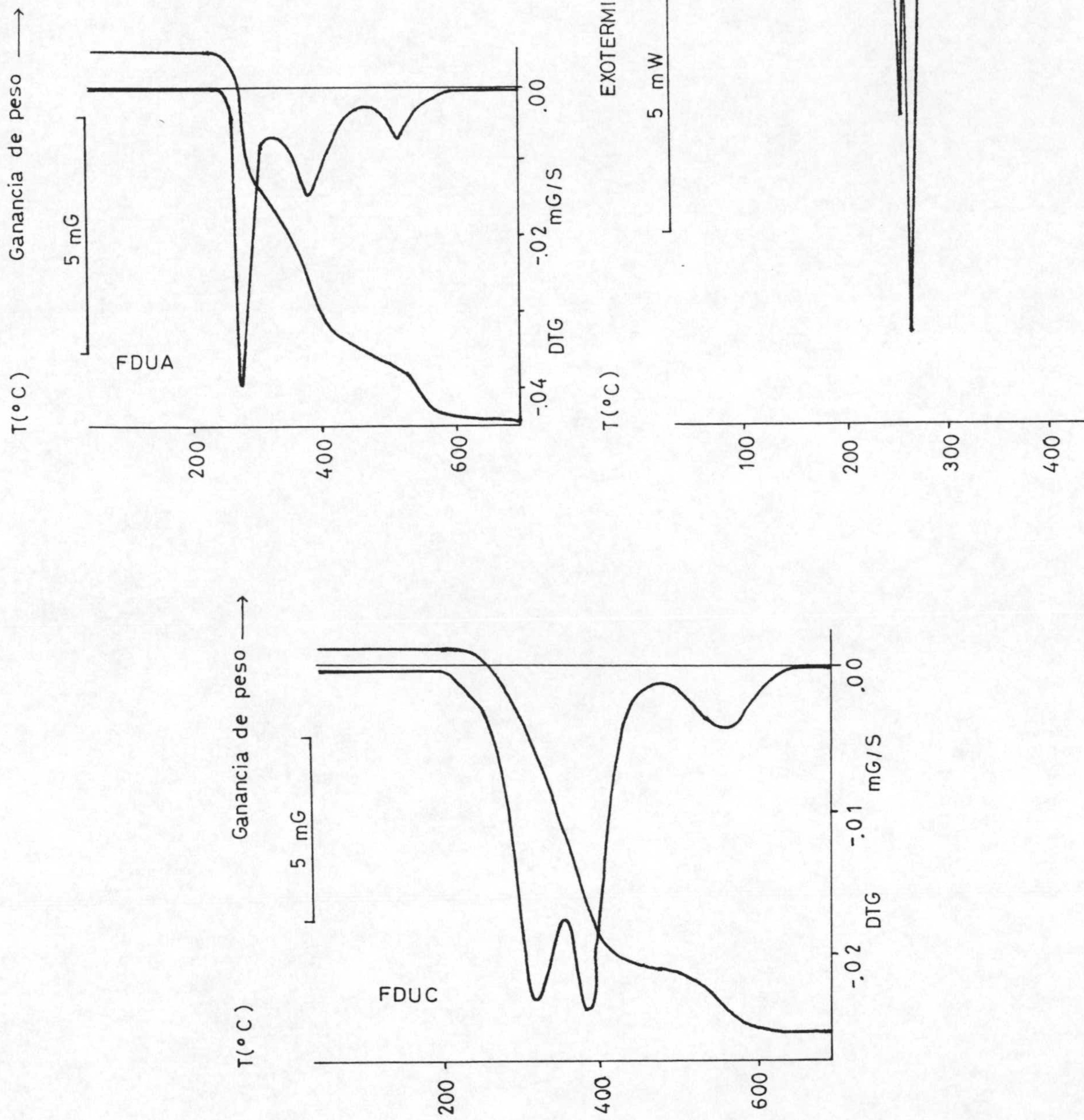


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

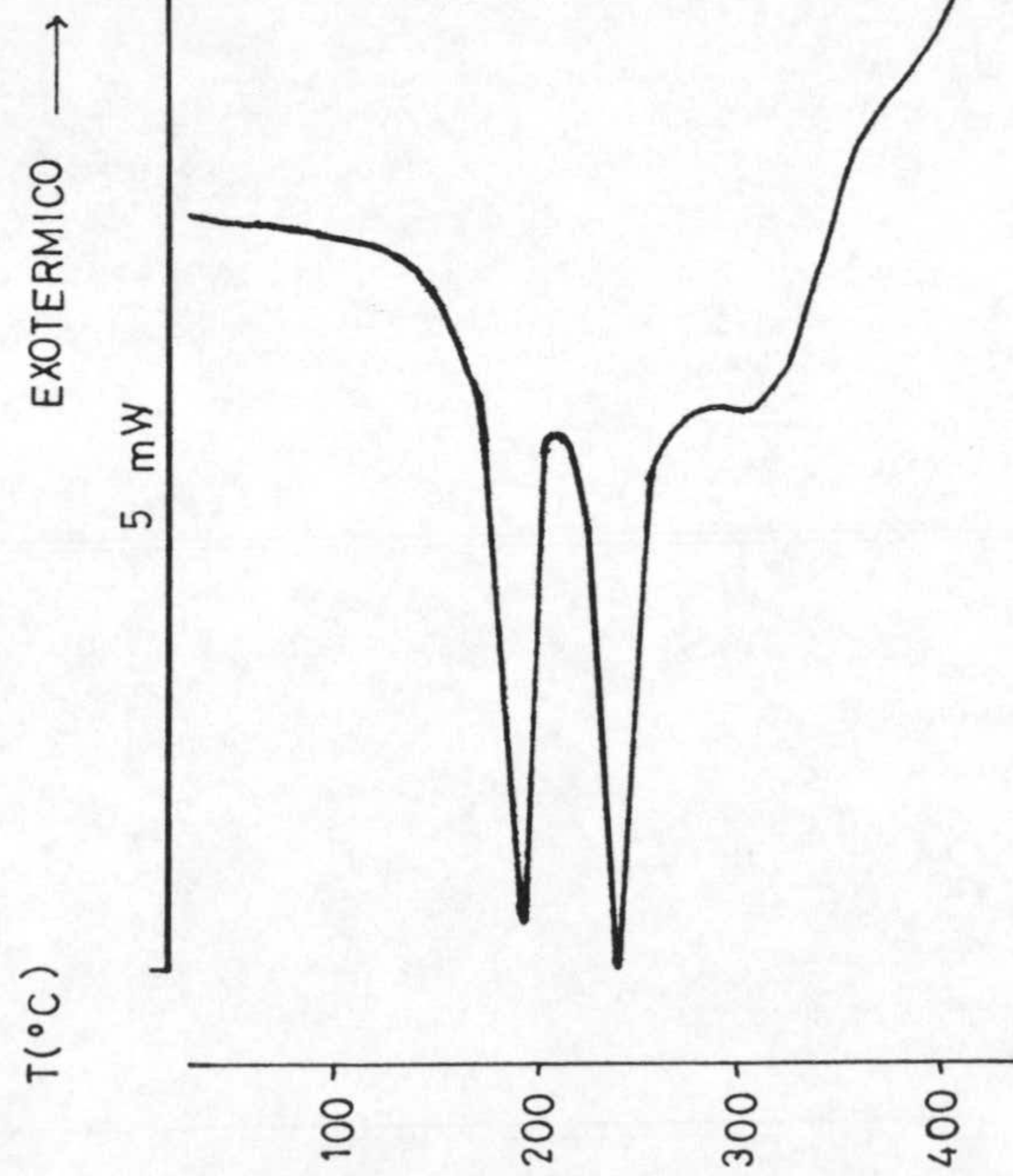
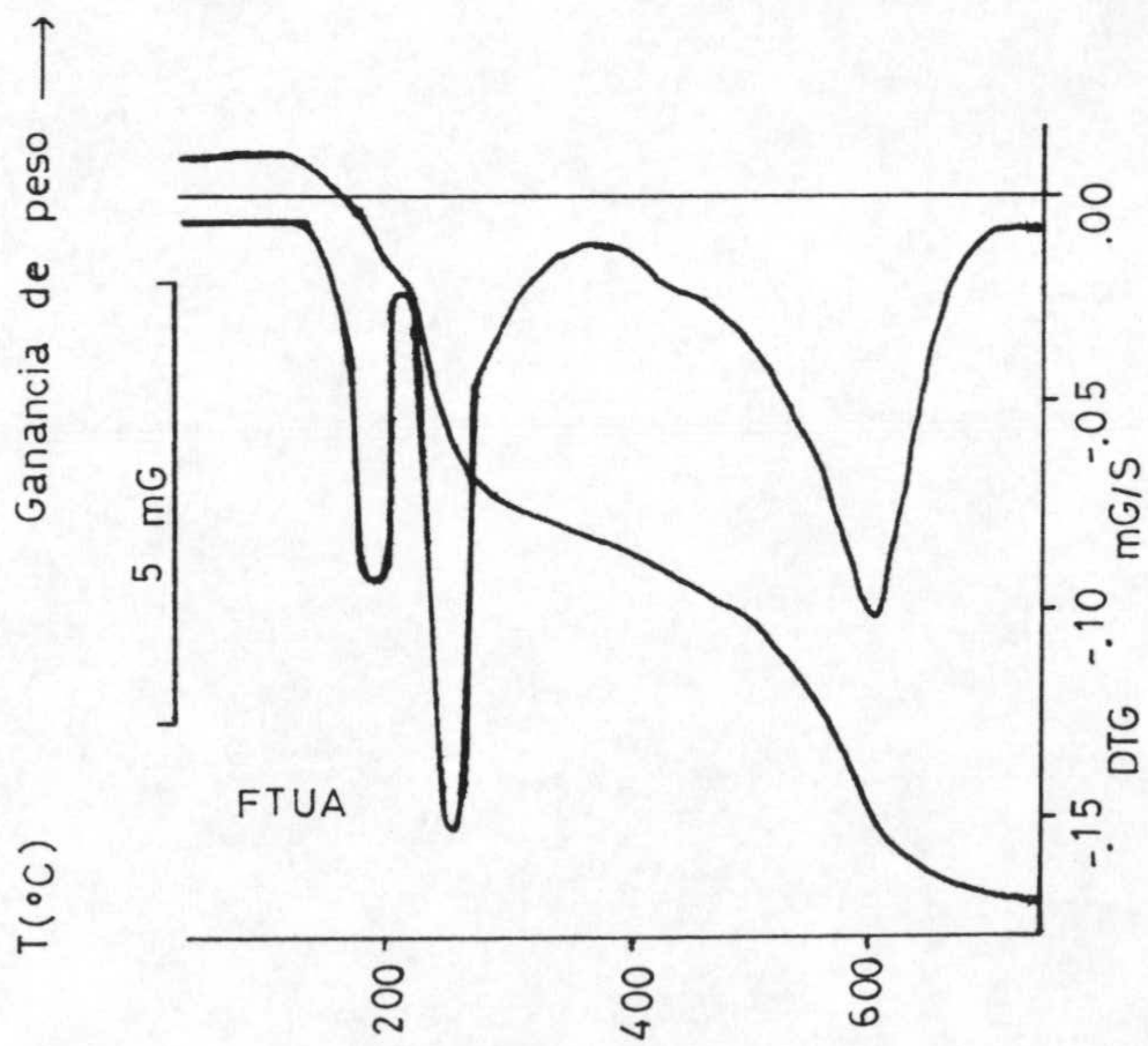
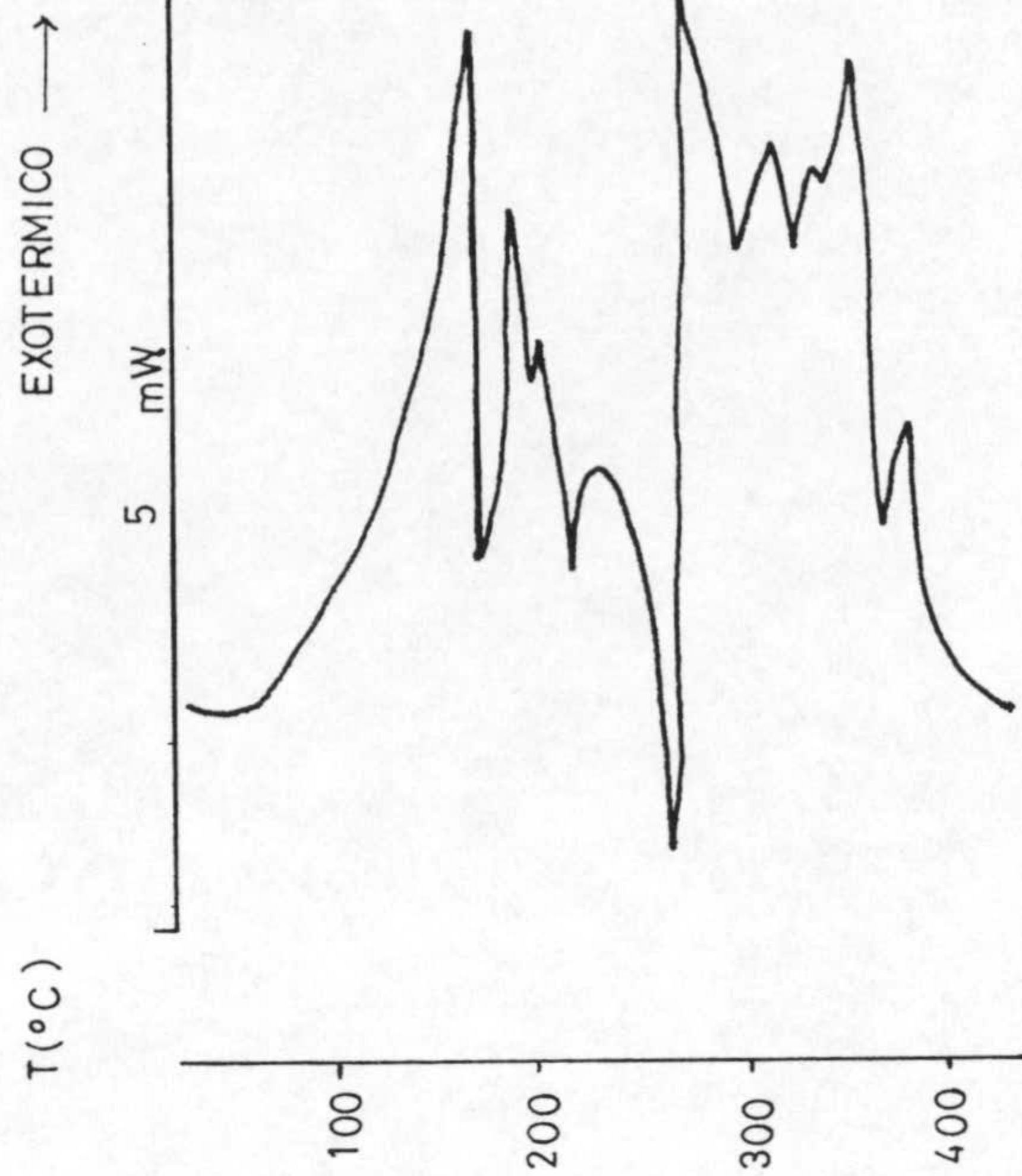
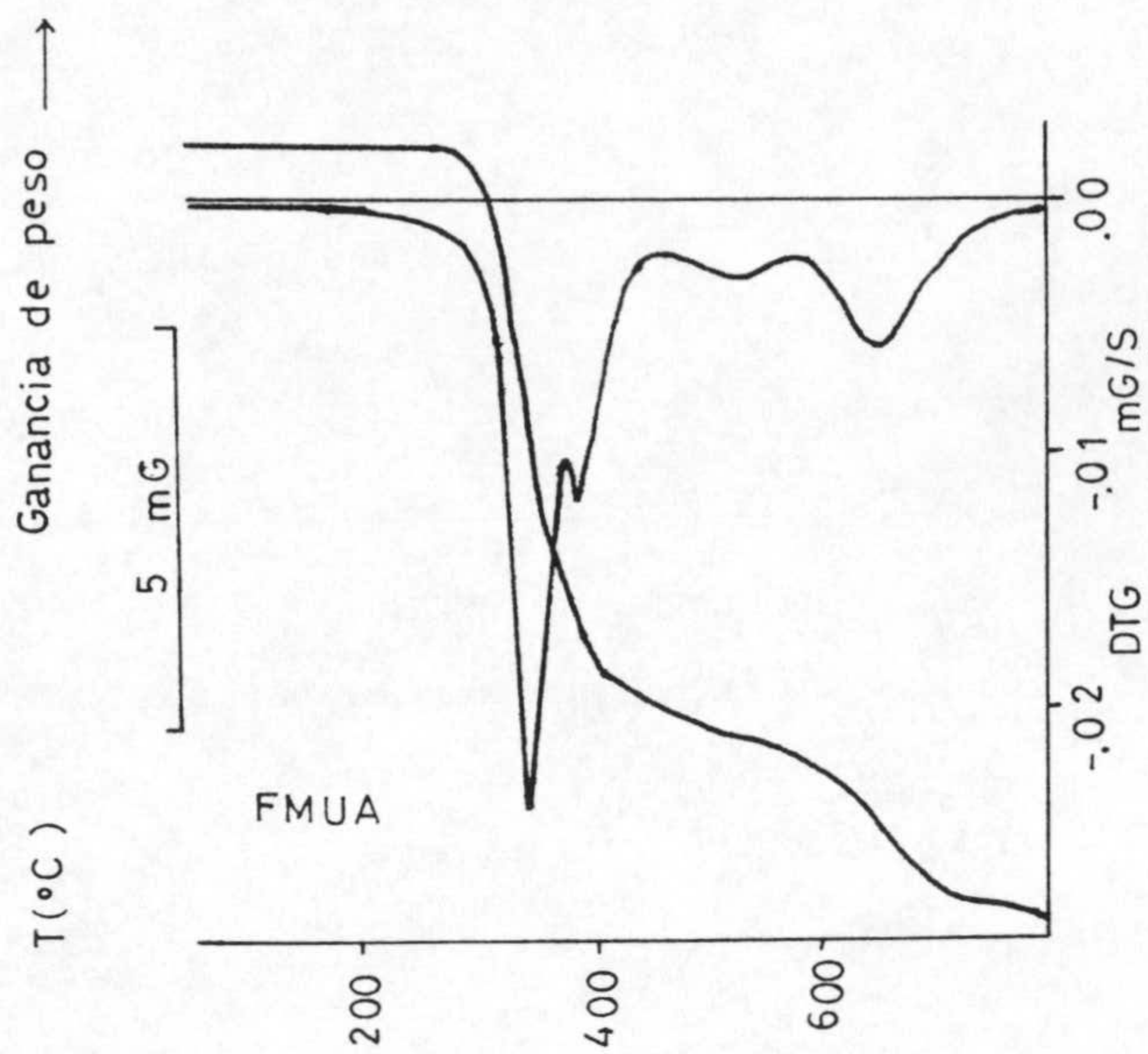


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

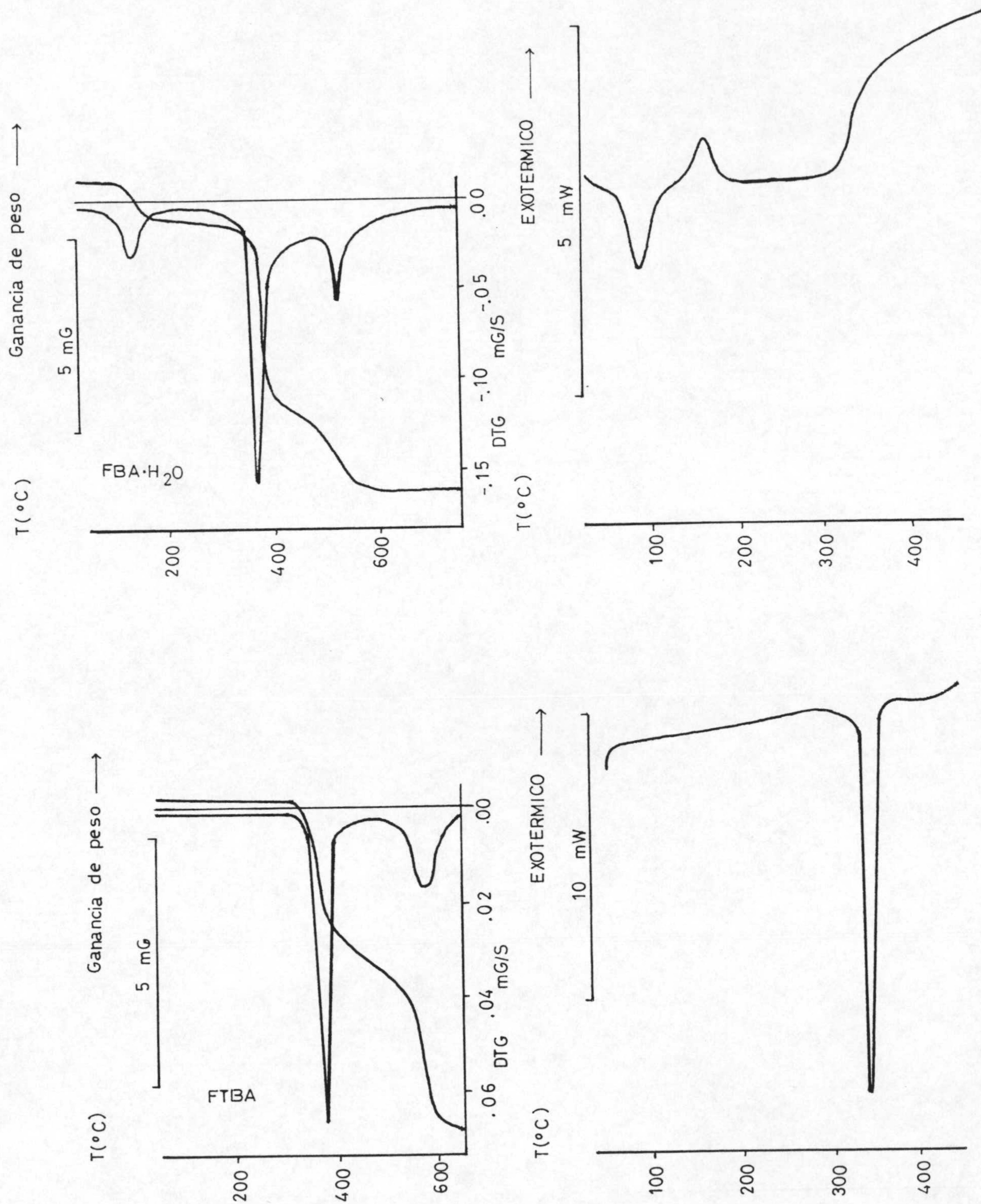


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

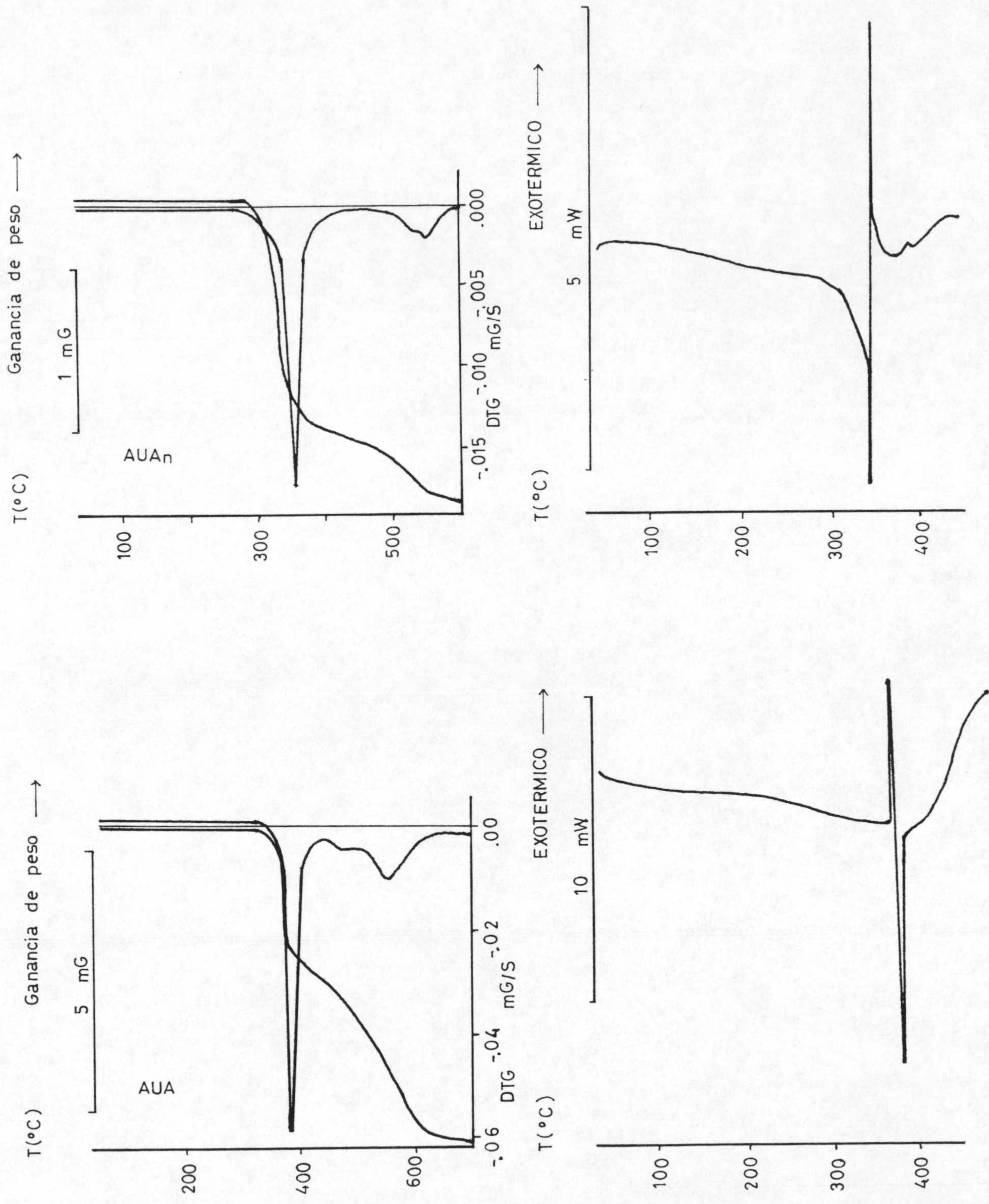


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

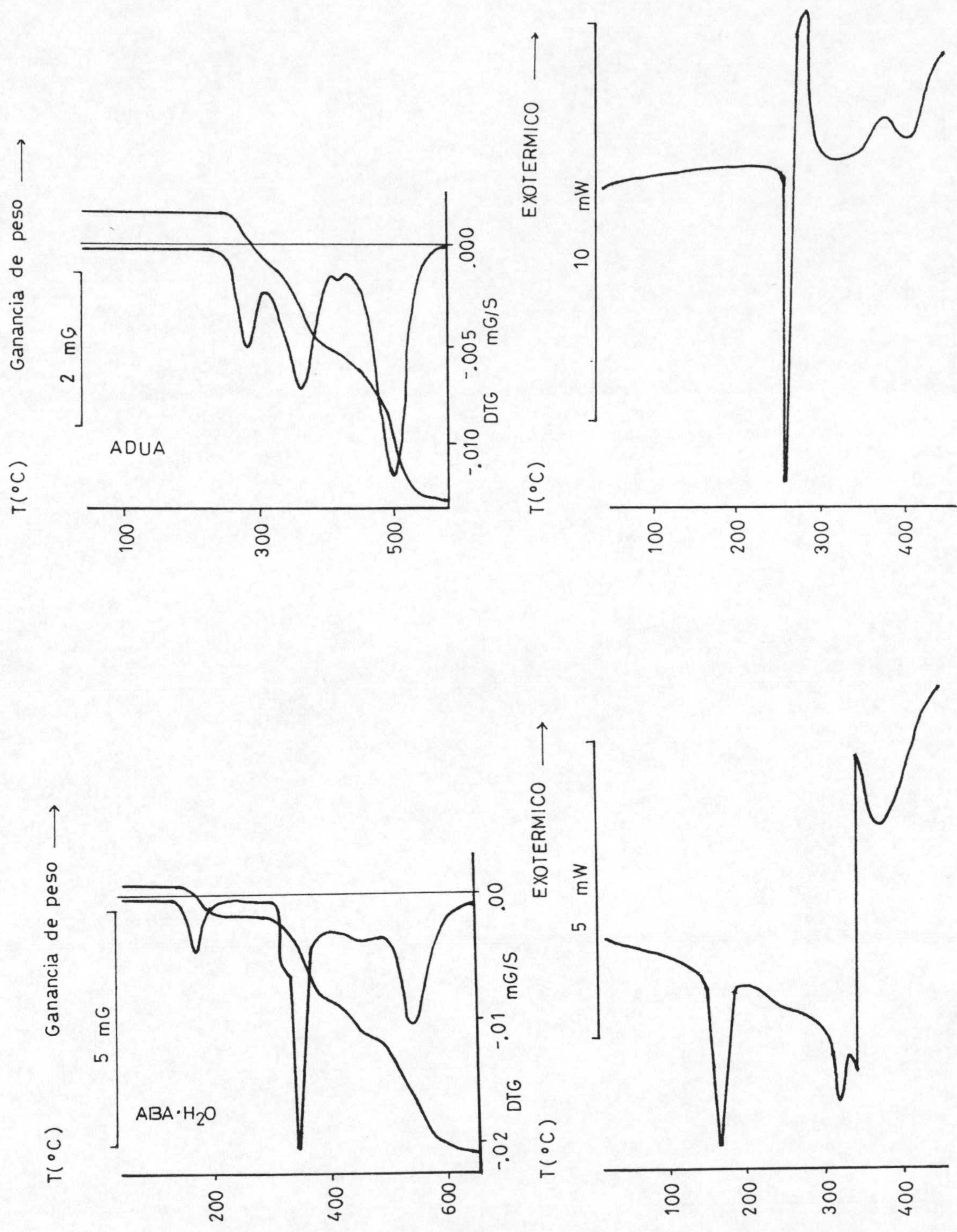


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

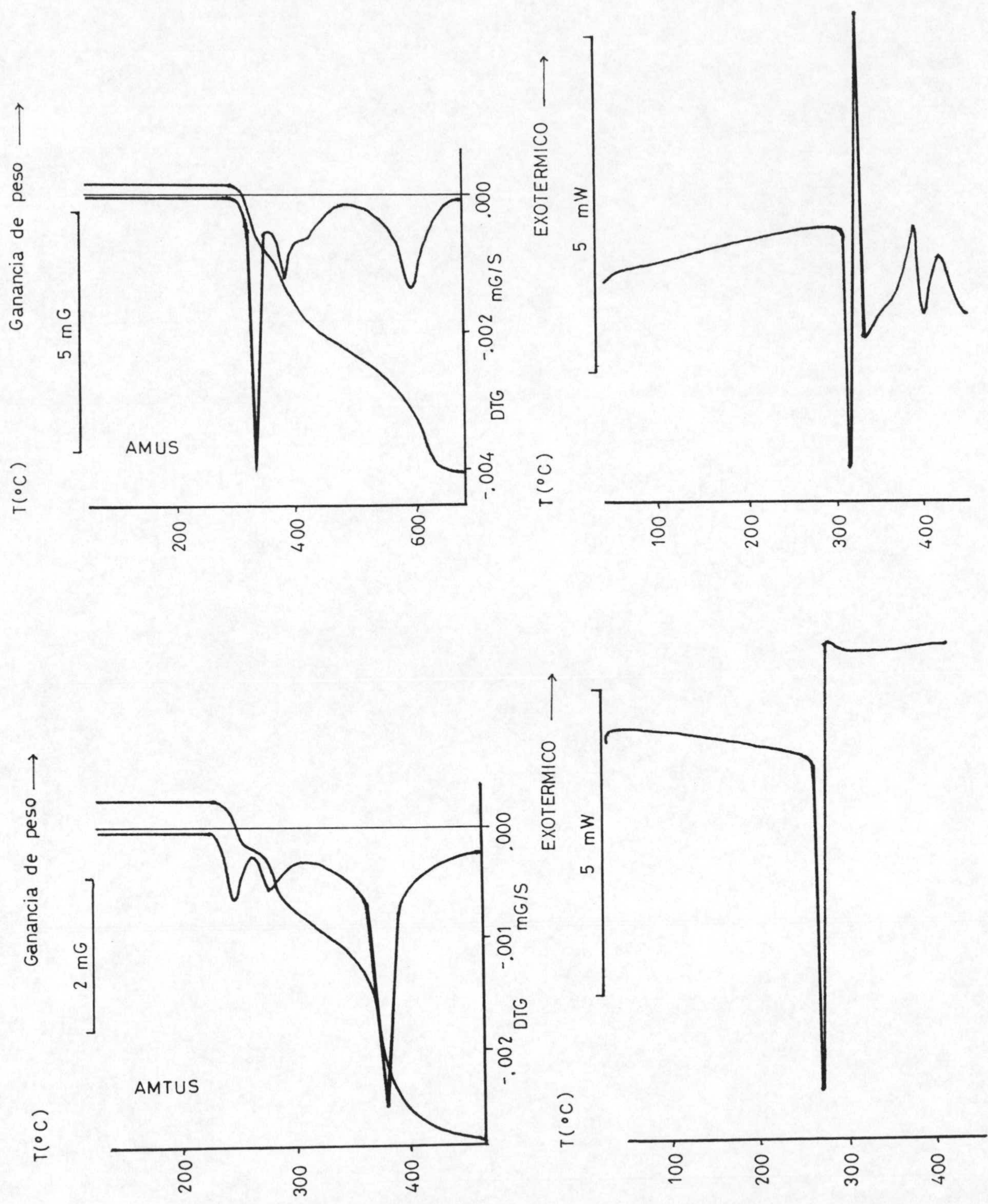


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

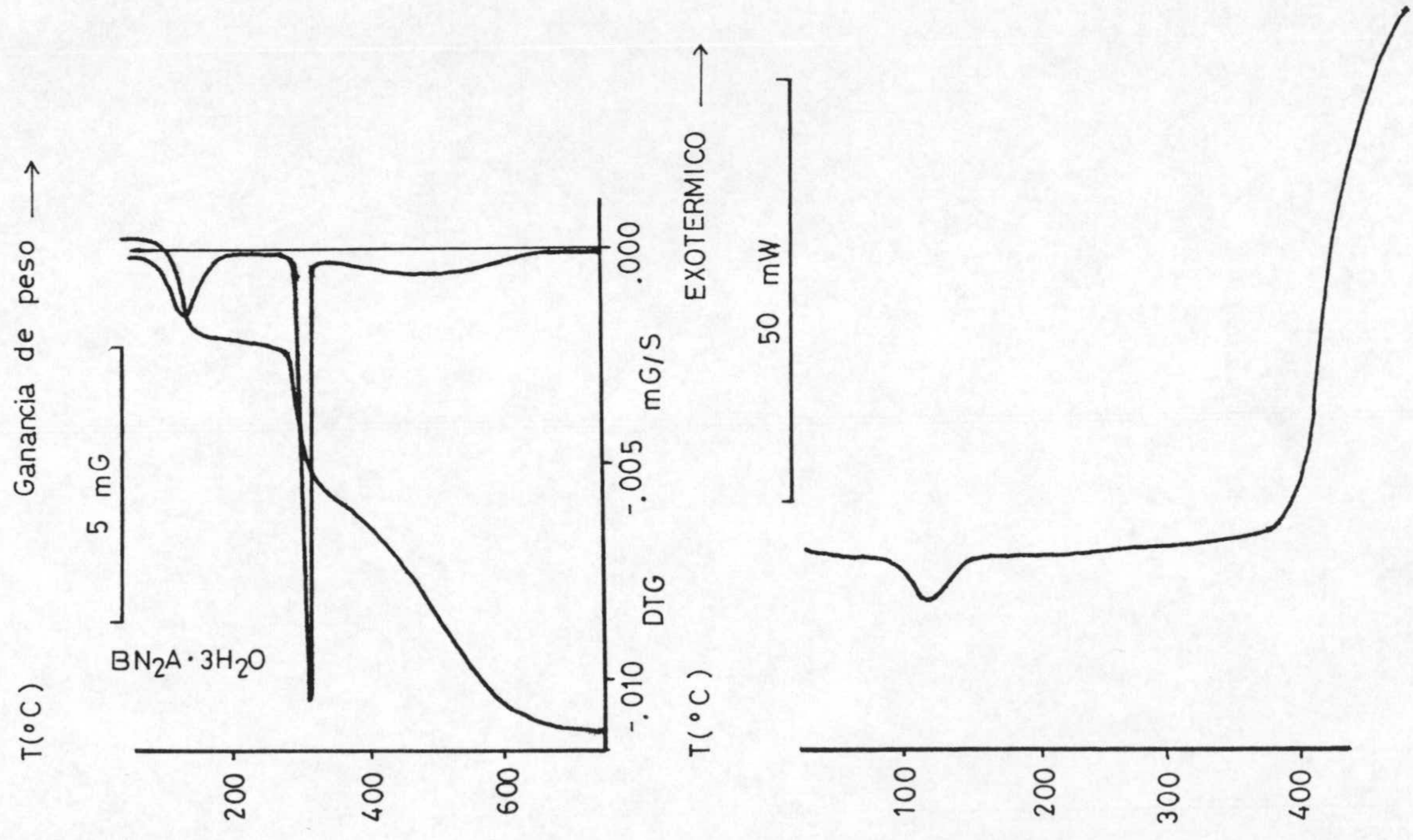
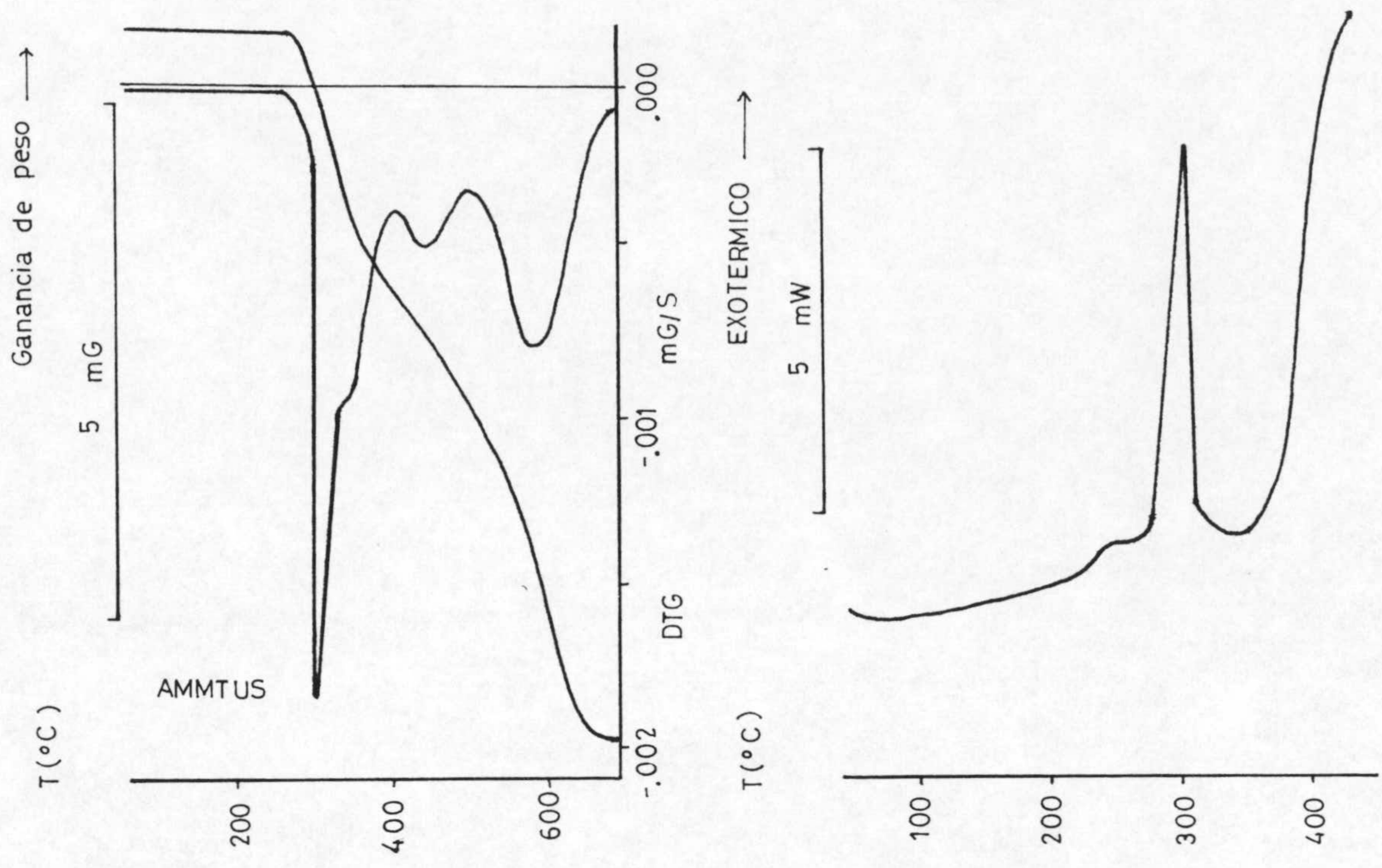


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

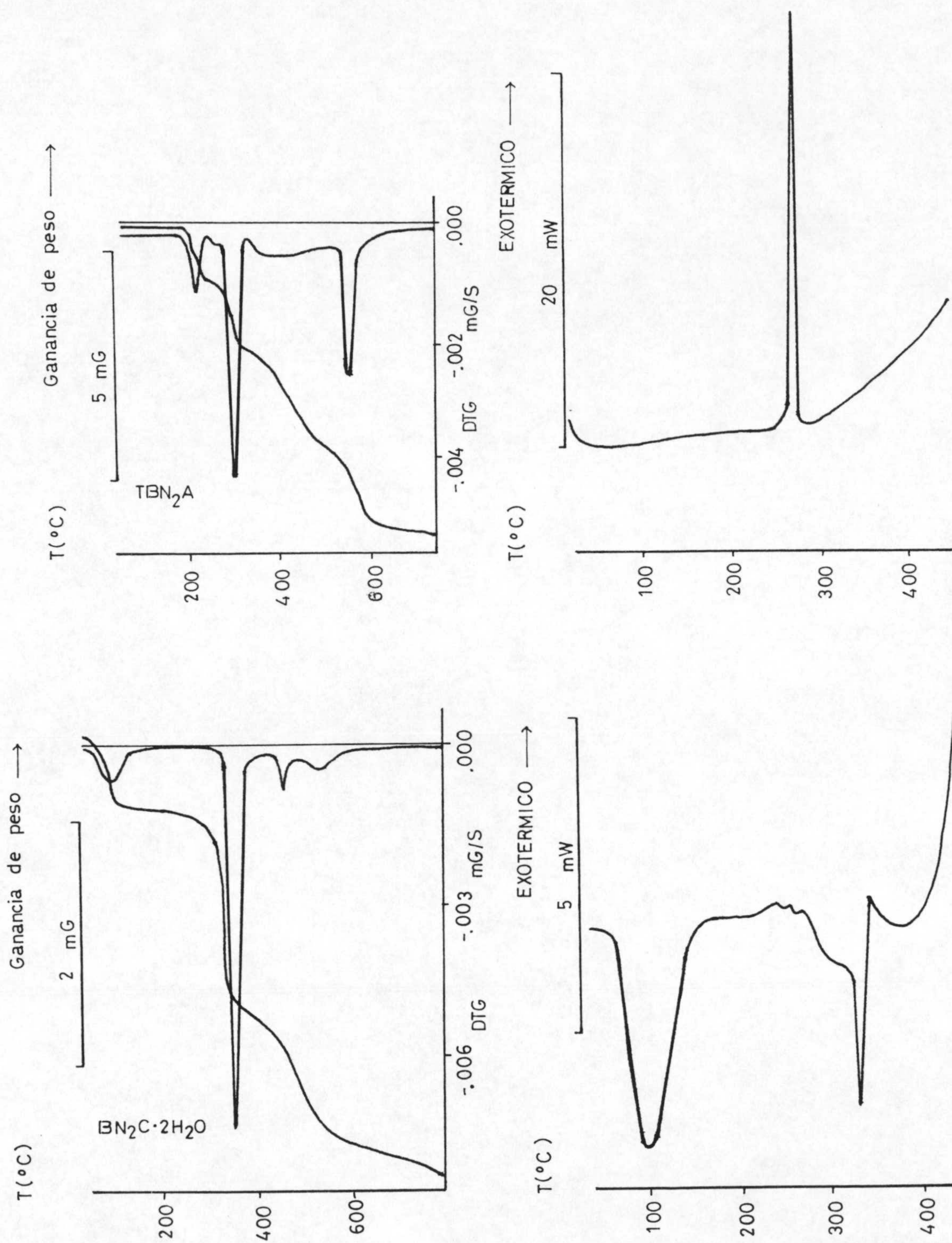


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

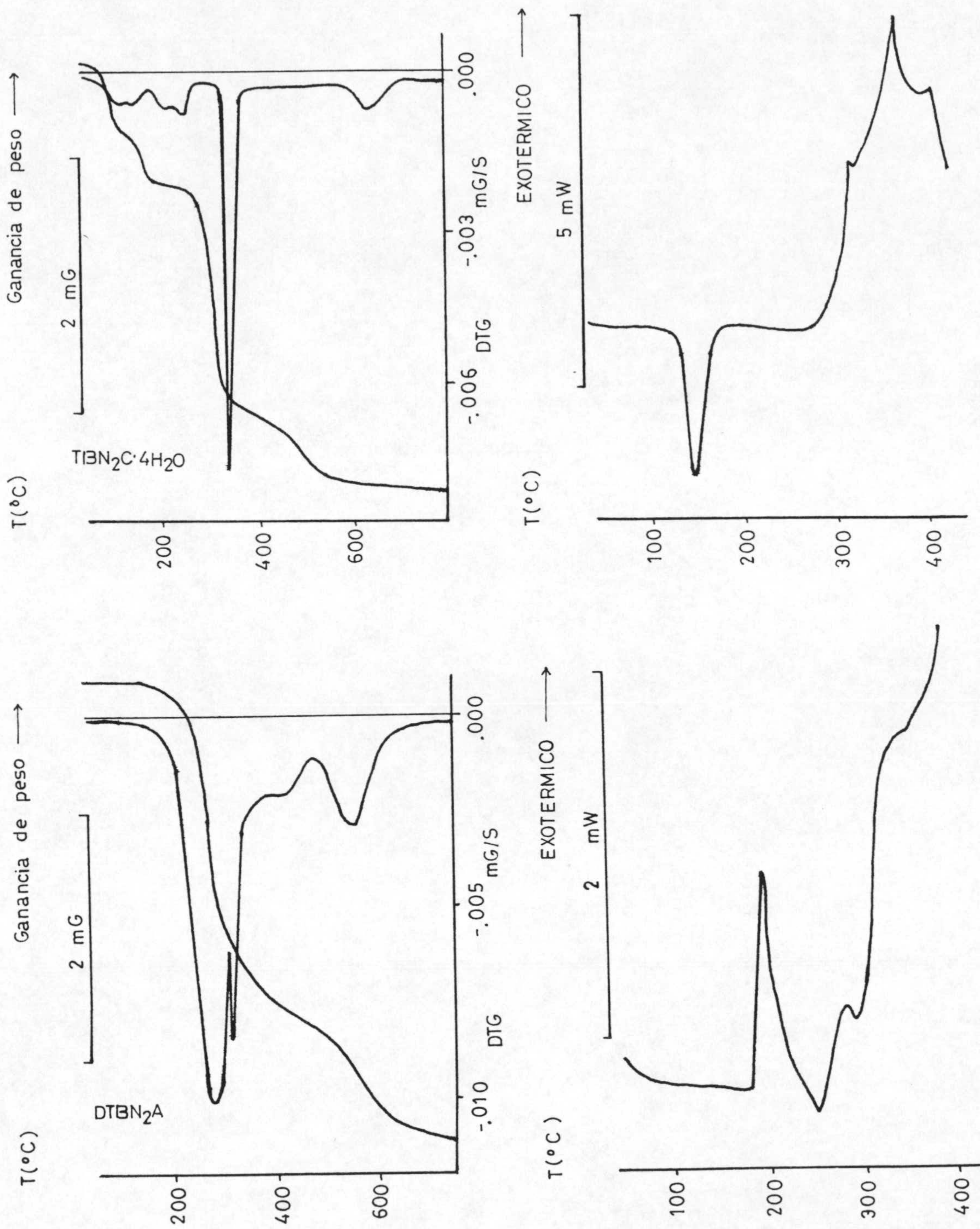


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

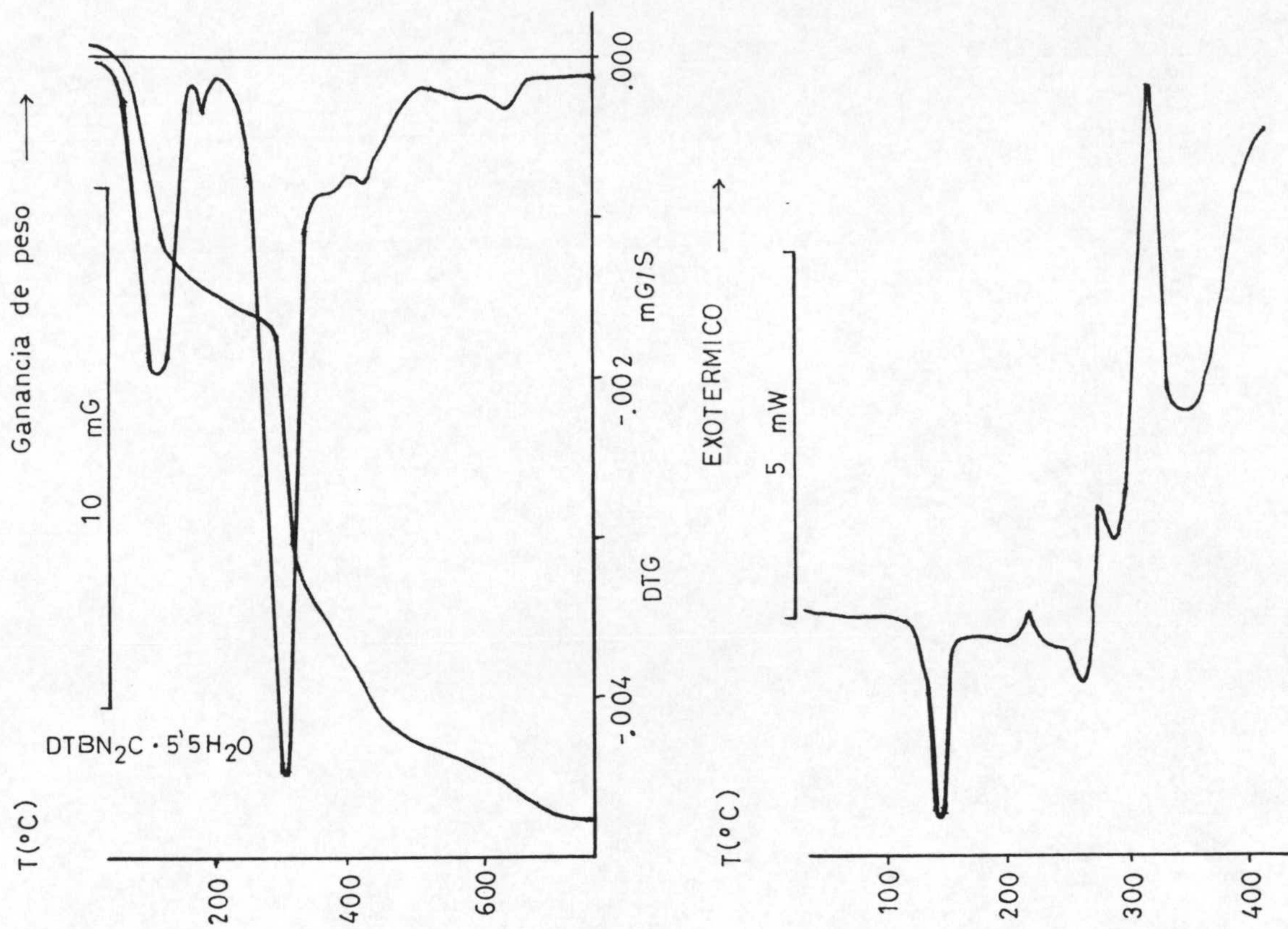


Figura 2.5: Diagramas termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido.

3.- COMPLEJOS DE PALADIO (II)

En el presente capítulo se recogen y discuten los resultados obtenidos al hacer interaccionar los veintiún ligandos sintetizados con disoluciones etanol/agua de $K_2(PdCl_4)$.

3.1. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS.

La preparación de los diferentes complejos de Pd(II) se llevó a cabo como se indica a continuación.

$Pd(FDUA_n)_2Cl_2$: Se disuelven en caliente y bajo agitación 0,25 gr. de $FDUA_n$ en 60 ml. de DMF. A continuación se adicionan 0,16 gr. de $PdCl_2$ disueltos en 40 ml. de KCl 1M, produciéndose la precipitación instantánea del complejo. Este se separó por filtración y se lavó con etanol y éter, posteriormente se secó en estufa a 125 °C durante 5 horas.

$Pd(FDUE)_2Cl$: Se preparó en forma análoga al anterior pero partiendo de 0,27 gr. de $FDUE \cdot H_2O$.

$\text{Pd}(\text{FDUC})\text{Cl}_2$: Su síntesis es análoga a la descrita en los casos anteriores partiendo de 0,26 gr. de FDUC.

$\text{Pd}(\text{FDUA})\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Se prepara como los anteriores pero utilizando 0,24 gr. de FDUA.

$\text{Pd}(\text{FMUA})\text{Cl}_2$: Se preparó de igual forma partiendo de 0,23 gr. de FMUA.

$\text{Pd}(\text{FTUA})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Se preparó a partir de 0,23 gr. de FTUA siguiendo el mismo procedimiento que el empleado en los casos anteriores.

$\text{Pd}(\text{FBA})\text{Cl}$: Se sintetiza utilizando el método anterior utilizando 0,24 gr. de FBA.

$\text{Pd}(\text{FTBA})\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$: Se aisló siguiendo el método de síntesis ya indicado, partiendo de 0,25 gr. de FTBA.

$\text{Pd}(\text{AUA}_n)\text{Cl}_2$: Se disuelven en caliente 0,19 gr. de AUA_n en 100 ml. de etanol, añadiéndose a continuación 0,16 gr. de PdCl_2 disueltos previamente en 40 ml. de KCl 1M. La disolución resultante se mantiene en caliente con agitación, observándose un cambio en su color (de anaranjado a amarillo) y la aparición de un precipitado amarillo transcurridos algunos minutos. En este momento se corta la calefacción y la agitación y el sólido se separa por filtración y se lava con etanol y éter.

$\text{Pd}(\text{AUA})\text{Cl}_2$: El procedimiento de síntesis es análogo al anterior partiendo de 0,20 gr. de AUA. El sólido aislado es de color amarillo anaranjado.

$\text{Pd}(\text{ADUA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Se sintetizó siguiendo el mismo método descrito para los dos últimos complejos, partiendo de 0,24 gr. de ADUA.

$\text{Pd}(\text{ABA})\text{Cl}_2$: Su síntesis se realiza de manera análoga, partiendo de 0,10 gr. de $\text{ABA} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$\text{Pd}(\text{AMUS})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Se disuelven en caliente y con agitación 0,23 gr. de AMUS en 100 ml. de DMF y se adicionan a la disolución resultante 0,16 gr. de PdCl_2 disueltos en 40 ml. de KCl 1M. Se mantiene la agitación hasta la aparición de un precipitado de color pardo que se separa por filtración, se lava con etanol y éter y se seca en estufa a 125 °C durante 5 horas.

$\text{Pd}(\text{AMTUS})\text{Cl}_2 \cdot \text{DMF}$: El procedimiento de síntesis es análogo al indicado para el complejo anterior, pero se parte de 0,25 gr. de AMTUS.

$\text{Pd}(\text{AMMTUS})\text{Cl}_2$: Su síntesis se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento, partiendo de 0,26 gr. de AMMTUS.

$\text{Pd}(\text{BN}_2\text{A})\text{Cl}_2$: Se disuelven en caliente y con agitación 0,27 gr. de BN_2A en una mezcla etanol/agua (50/50). A la disolución resultante se añaden 0,16 gr. de PdCl_2 , previamente disueltos en 40 ml. de KCl 1M, manteniendo la agitación y calefacción hasta que la disolución experimenta un cambio

de color. En este punto se corta la calefacción y se deja reposar la disolución. Cuando esta se enfria, aparece un precipitado de color rojo que se separa por filtración, se lava con etanol y éter y se seca bajo lámpara.

$\text{Pd}(\text{TBN}_2\text{A})\text{Cl}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$: Se prepara siguiendo el método descrito para el complejo anterior, pero utilizando 0,24 gr. de TBN_2A .

$\text{Pd}(\text{BN}_2\text{C})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$: La síntesis de este complejo es análoga a la descrita para los dos complejos anteriores, salvo que en este caso, el disolvente es una mezcla dioxano/agua (100 ml. 50/50) y se parte de 0,28 gr. de BN_2C .

$\text{PD}(\text{TBN}_2\text{C})\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Se prepara de forma análoga al anterior, partiendo de 0,33 gr. de TBN_2C .

$\text{PD}(\text{DTBN}_2\text{A})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$: Se siguió el mismo procedimiento de síntesis pero utilizando exclusivamente agua como disolvente, partiendo de 0,34 gr. de DTBN_2A .

$\text{PD}(\text{DTBN}_2\text{C})\text{Cl}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$: Se sintetiza siguiendo el mismo método descrito para el complejo $\text{Pd}(\text{BN}_2\text{A})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, partiendo de 0,4 gr. de DTBN_2C .

En la Tabla 3.1 se han recogido los datos analíticos, fórmula molecular, peso molecular y color de los veintiún nuevos complejos aislados. A la vista de la tabla se puede apreciar la buena concordancia existente entre los datos obtenidos del microanálisis y los calculados a partir de las formulaciones indicadas.

Tabla 3.1: Datos de análisis elemental

Compuesto	Fórmula	P.M.	Color	% C	% H	% N
Pd(FDUA _n) ₂ Cl ₂	PdC ₂₆ H ₂₈ N ₈ O ₄ Cl ₂	693,4	Amarillo	44,20 (44,99)	4,37 (4,04)	15,98 (16,15)
Pd(FDUE) ₂ Cl	PdC ₃₀ H ₃₆ N ₈ O ₄ Cl	730,9	Marrón	48,52 (49,25)	4,80 (5,33)	14,56 (15,32)
Pd(FDUC)Cl ₂	PdC ₁₃ H ₁₃ N ₄ O ₂ Cl ₃	469,9	Amarillo	33,56 (33,20)	2,41 (2,76)	11,27 (11,91)
Pd(FDUA)Cl ₂	PdC ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₃ Cl ₂	541,4	Amarillo verdoso	29,01 (28,81)	4,48 (4,43)	9,78 (10,34)
Pd(FMUA)Cl ₂	PdC ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₃ Cl ₂	437,4	Marrón	32,18 (32,92)	2,74 (2,74)	12,63 (12,80)
Pd(FTUA)Cl ₂ ·2H ₂ O	PdC ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂ Cl ₂	475,4	Marrón	27,90 (27,76)	2,87 (2,94)	12,26 (11,77)
Pd(FBA)Cl	PdC ₁₁ H ₈ N ₃ O ₄ Cl	387,9	Ocre	34,81 (34,03)	2,23 (2,57)	10,11 (10,82)
Pd(FTBA)Cl ₂ ·2,5H ₂ O	PdC ₁₁ H ₁₄ N ₃ O _{5,5} S ₂ Cl ₂	485,4	Marrón	27,38 (27,19)	2,95 (2,88)	8,30 (8,65)
Pd(AUA _n)Cl ₂	PdC ₁₁ H ₉ N ₃ O ₂ Cl ₂	392,4	Amarillo	33,41 (33,63)	2,51 (2,29)	10,11 (10,70)
Pd(AUA)Cl ₂	PdC ₁₁ H ₉ N ₃ O ₃ Cl ₂	408,4	Amarillo	32,41 (32,32)	2,01 (2,20)	10,67 (10,28)
Pd(ADUA) ₂ ·2H ₂ O	PdC ₂₆ H ₃₀ N ₈ O ₈	688,4	Amarillo	45,10 (45,32)	4,51 (4,64)	17,15 (16,29)
Pd(ABA)Cl ₂	PdC ₁₁ H ₈ N ₃ O ₄ Cl ₂	423,4	Amarillo verdoso	30,64 (31,18)	2,78 (2,36)	10,21 (9,91)
Pd(AMUS)Cl ₂ ·6H ₂ O	PdC ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₉ Cl ₂	545,4	Ocre	26,97 (26,40)	4,38 (4,40)	10,97 (10,26)
Pd(AMTUS)Cl ₂ ·DMF	PdC ₁₅ H ₁₉ N ₅ O ₃ S ₂ Cl ₂	526,4	Rojo	34,85 (34,19)	4,40 (3,61)	13,80 (13,30)
Pd(AMMTUS)Cl ₂	PdC ₁₃ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₂ Cl ₂	467,4	Rojo	33,89 (33,37)	3,10 (2,99)	12,14 (11,98)
Pd(BN ₂ A)Cl ₂	PdC ₁₀ H ₈ N ₄ O ₄ Cl ₂	425,4	Rojo	27,87 (28,20)	2,09 (1,88)	13,50 (13,16)
Pd(TBN ₂ A)Cl·1,5H ₂ O	PdC ₁₀ H ₁₁ N ₄ O _{4,5} S	431,9	Marrón	28,38 (27,78)	2,24 (2,54)	13,26 (12,96)
Pd(BN ₂ C)·H ₂ O	PdC ₂₂ H ₁₆ N ₈ O ₁₁ Cl	676,4	Marrón	39,71 (39,03)	3,28 (3,54)	16,90 (16,55)
Pd(TBN ₂ C)Cl ₂ ·2H ₂ O	PdC ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₇ S ₂ Cl ₂	505,4	Marrón	25,56 (26,11)	2,85 (2,37)	10,09 (11,08)
Pd(DTBN ₂ A)Cl·H ₂ O	PdC ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₄ S ₂ Cl	478,9	Marrón	35,31 (35,08)	3,03 (3,54)	11,54 (11,69)
Pd(DTBN ₂ C)Cl ₂ ·1,5H ₂ O	PdC ₁₅ H ₁₉ N ₄ O _{5,5} S ₂ Cl ₂	552,4	Marrón	31,91 (32,58)	3,82 (3,43)	10,27 (10,13)

3.2. METODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN LA CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE Pd(II).

El contenido en C, H y N se determinó a partir de muestras sólidas, en el Servicio de Microanálisis de los Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Granada utilizando un equipo Perkin Elmer mod. 240C. El contenido en Pd se determinó gravimétricamente a partir de los residuos resultantes del estudio termogravimétrico de los complejos que no contienen azufre.

Los espectros infrarrojos de han registrado en un equipo Perkin Elmer mod. 983G, utilizando como agentes dispersantes KBr ($4000-180\text{ cm}^{-1}$) y polietileno ($600-180\text{ cm}^{-1}$).

Los espectros de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) se han registrado utilizando un equipo Bruker AM-300 perteneciente a los Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Granada. Como disolvente se utilizó, en todos los casos DMSO- d_6 (99,5% D). La posición de la señal de resonancia que sirvió de referencia fue ajustada mediante frecuencia y se refirió a la señal del disolvente.

Los termogramas y diagramas de calorimetría diferencial de barrido de los complejos se obtuvieron utilizando el equipo y condiciones reseñadas en el apartado 2.2. Las cantidades de muestra y las condiciones de registro utilizadas aparecen recogidas en las Tablas 3.2 y 3.3.

Finalmente, hay que indicar que se ha ensayado la actividad biológica de los complejos Pd(ADUA)₂·2H₂O y Pd(FDUA)Cl₂ operando como se ha indicado al final del apartado 2.3.

Tabla 3.2: Condiciones de registro de los diagramas TG.

<u>Compuesto</u>	<u>Peso (mg.)</u>	<u>T_i (°C)</u>	<u>T_f (°C)</u>
Pd(FDUA _n)Cl ₂	8,200	35	458,6
Pd(FDUE) ₂ Cl	9,348	35	513,0
Pd(FDUC)Cl ₂	18,52	35	600,0
Pd(FDUA)Cl ₂	20,110	35	727,0
Pd(FMUA)Cl ₂	3,991	35	522,3
Pd(FTUA)Cl ₂ ·2H ₂ O	7,505	35	541,0
Pd(FBA)Cl	17,680	35	584,3
Pd(FTBA)Cl ₂ ·2,5H ₂ O	7,200	35	513,6
Pd(AUA _n)Cl ₂	10,830	35	458,3
Pd(AUA)Cl ₂	8,310	35	584,3
Pd(ADUA) ₂	3,290	35	587,6
Pd(ABA)Cl ₂	8,020	35	438,3
Pd(AMUS)Cl ₂	8,010	35	469,0
Pd(AMTUS)Cl ₂ ·DMF	3,180	35	478,3
Pd(BN ₂ A)Cl ₂	9,703	35	405,6
Pd(TBN ₂ A)Cl·1,5H ₂ O	11,862	35	519,0
Pd(BN ₂ C) ₂ ·H ₂ O	5,063	35	461,0
Pd(TBN ₂ C)Cl ₂ ·2H ₂ O	20,560	40	428,6
Pd(DTBN ₂ A)Cl·H ₂ O	10,027	35	405,6
Pd(DTBN ₂ C)Cl ₂ ·1,5H ₂ O	7,248	35	428,6

Tabla 3.3: Condiciones de registro de los diagramas DSC.

<u>Compuesto</u>	<u>Peso (mg.)</u>	<u>T_i (°C)</u>	<u>T_f (°C)</u>
Pd(FDUAn)Cl ₂	1,465	30	450
Pd(FDUE) ₂ Cl	2,830	17	450
Pd(FDUC)Cl ₂	2,180	33	450
Pd(FDUA)Cl ₂	5,940	21	450
Pd(FMUA)Cl ₂	0,968	18	450
Pd(FTUA)Cl ₂ · 2H ₂ O	2,139	35	450
Pd(FBA)Cl	3,070	19	450
Pd(FTBA)Cl ₂ · 2,5H ₂ O	2,523	35	450
Pd(AUAn)Cl ₂	4,130	23	450
Pd(AUA)Cl ₂	2,670	20	450
Pd(ADUA) ₂	1,129	30	450
Pd(ABA)Cl ₂	1,459	30	450
Pd(AMUS)Cl ₂	4,088	35	450
Pd(AMTUS)Cl ₂ · DMF	1,861	35	450
Pd(BN ₂ A)Cl ₂	2,227	18	450
Pd(TBN ₂ A)Cl · 1,5H ₂ O	2,702	20	450
Pd(BN ₂ C) ₂ · H ₂ O	2,144	25	450
Pd(TBN ₂ C)Cl ₂ · 2H ₂ O	4,333	35	450
Pd(DTBN ₂ A)Cl · H ₂ O	1,850	30	450
Pd(DTBN ₂ C)Cl ₂ · 1,5H ₂ O	1,381	30	450

3.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla 3.1 se puede observar que la mayor parte de los complejos aislados, responden a una fórmula general $PdLCl_2$ pudiendo presentar agua o no en su composición.

3.3.1. Análisis térmico.

Con objeto de poner de manifiesto la existencia y naturaleza del agua que pudiera existir en estos complejos, y al mismo tiempo con la intención de obtener información acerca de la estabilidad térmica de los mismos, se registraron los diagramas TG y DSC que aparecen recogidos en la figura 3.1.

Al igual que en el estudio de los ligandos, para una mayor claridad a la hora de comentar los resultados obtenidos, se han dividido los diferentes complejos en tres grupos: fenilmetilidén derivados, fenilidenamino derivados y fenilazo derivados.

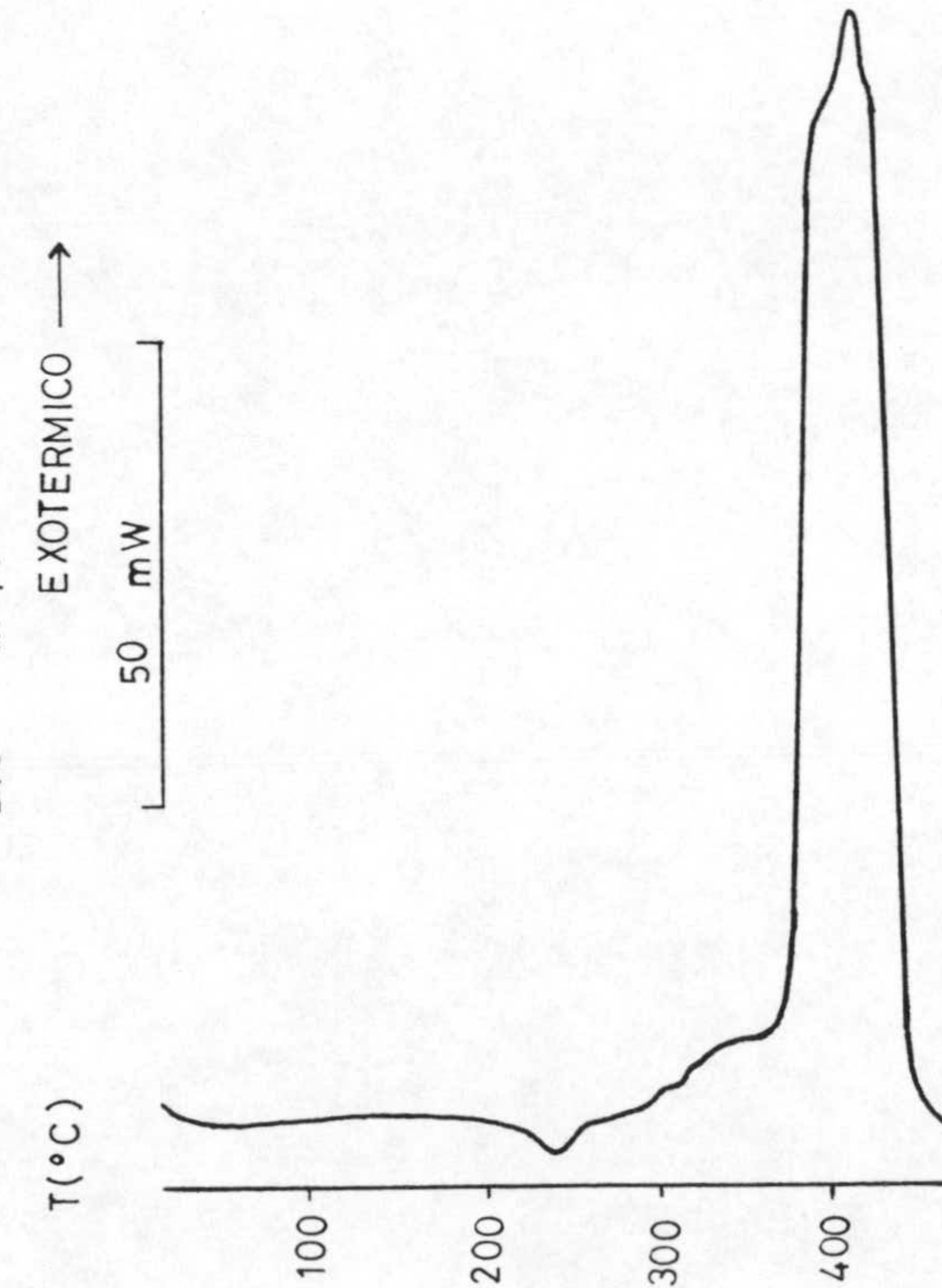
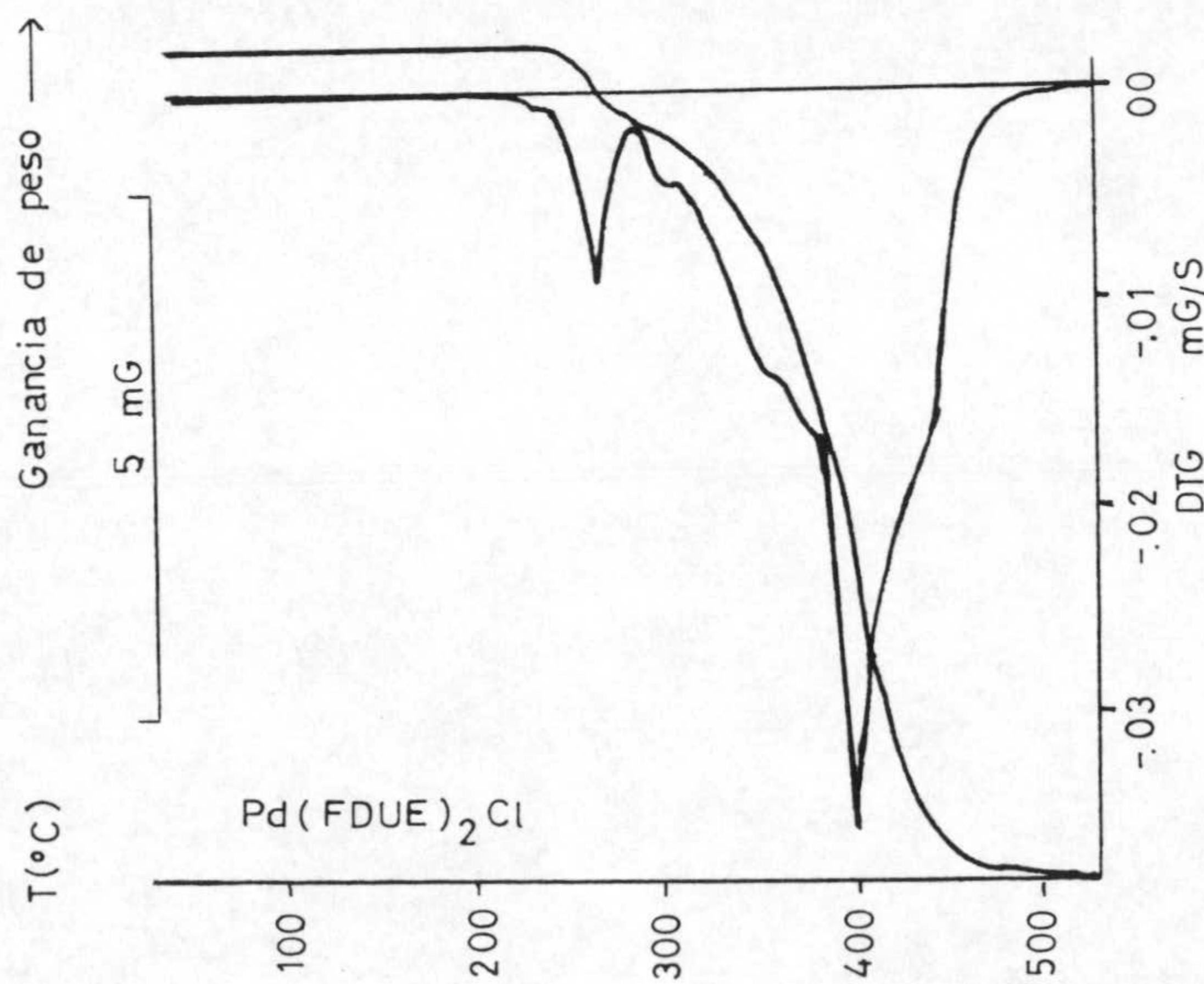
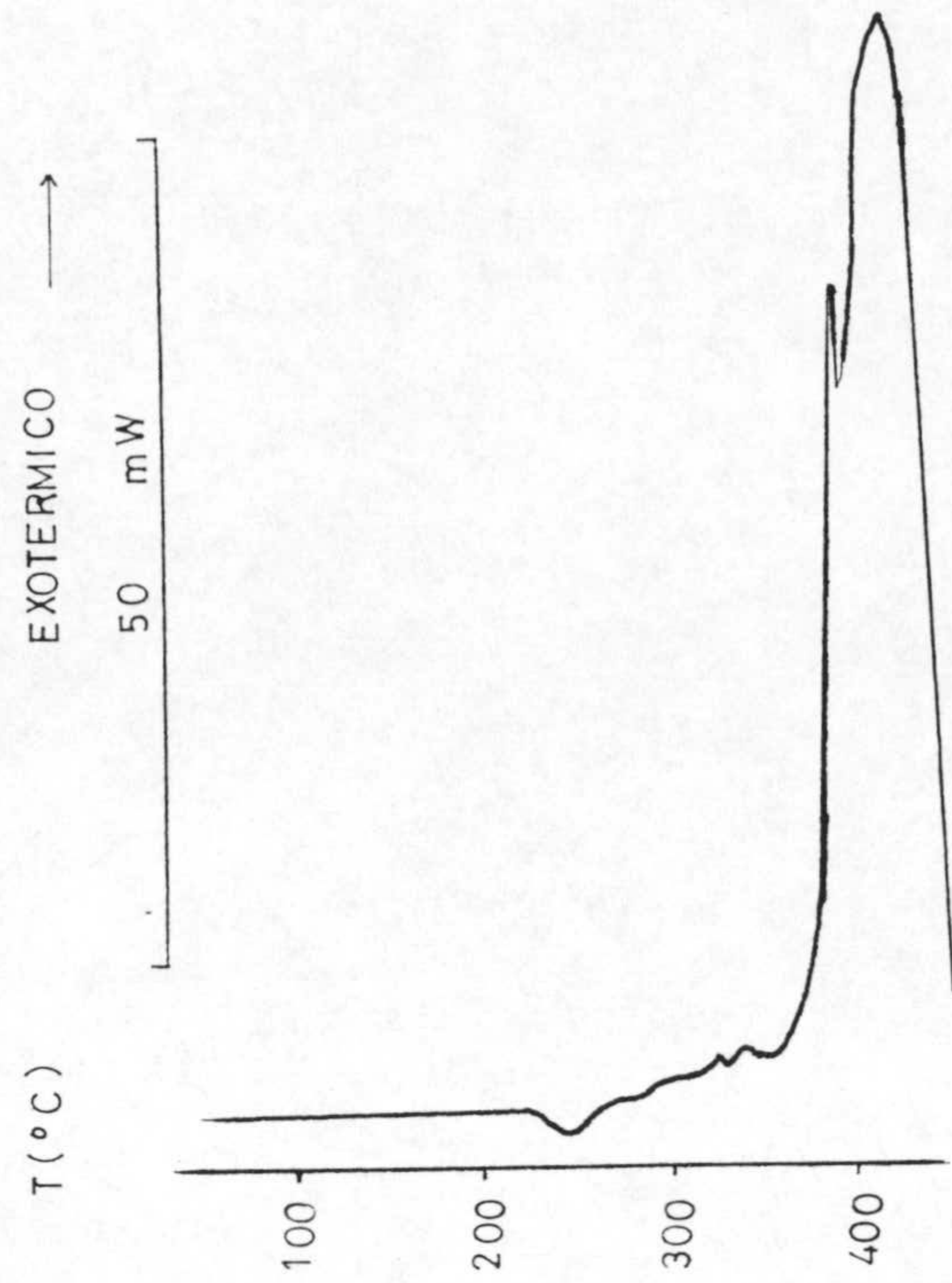
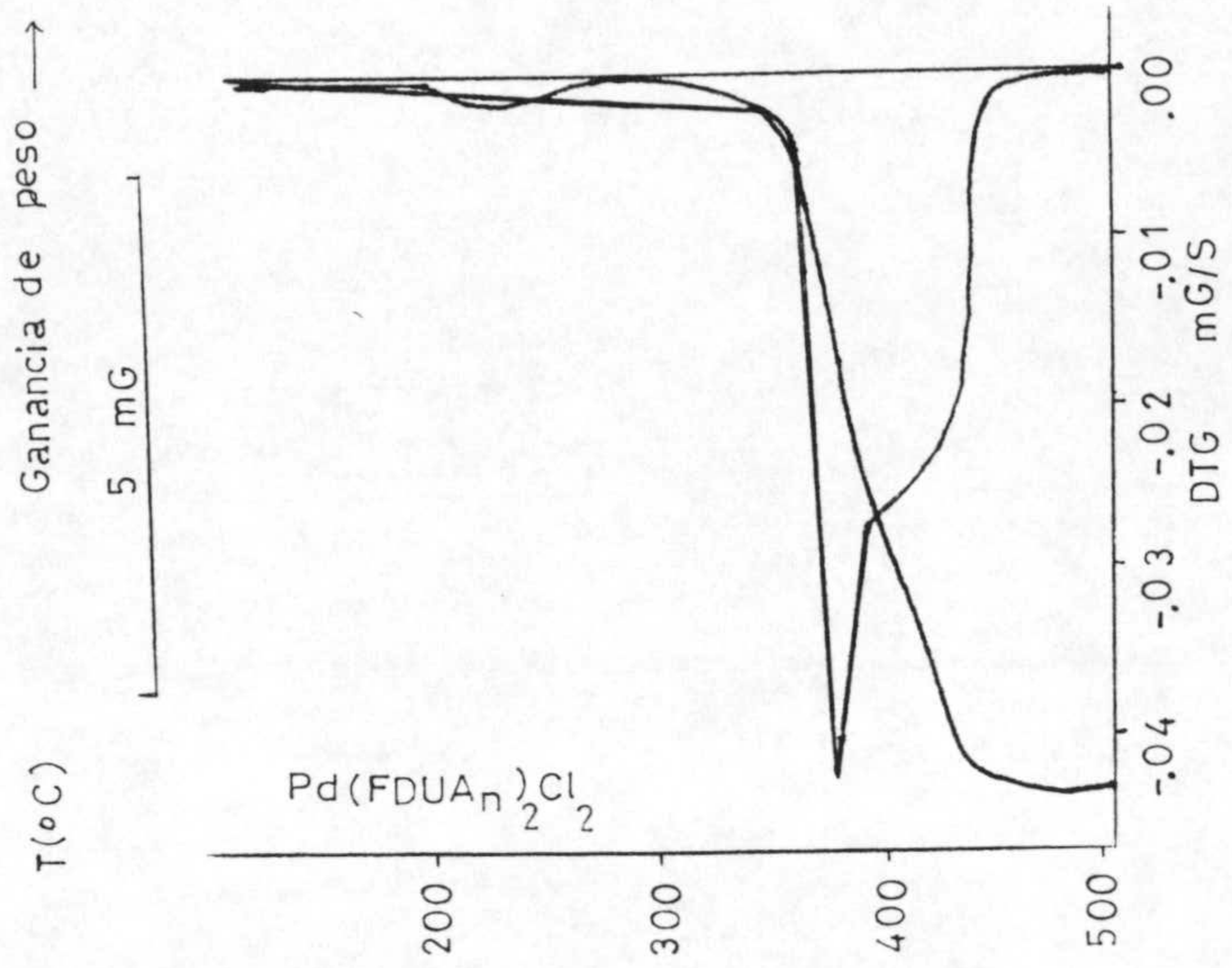


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

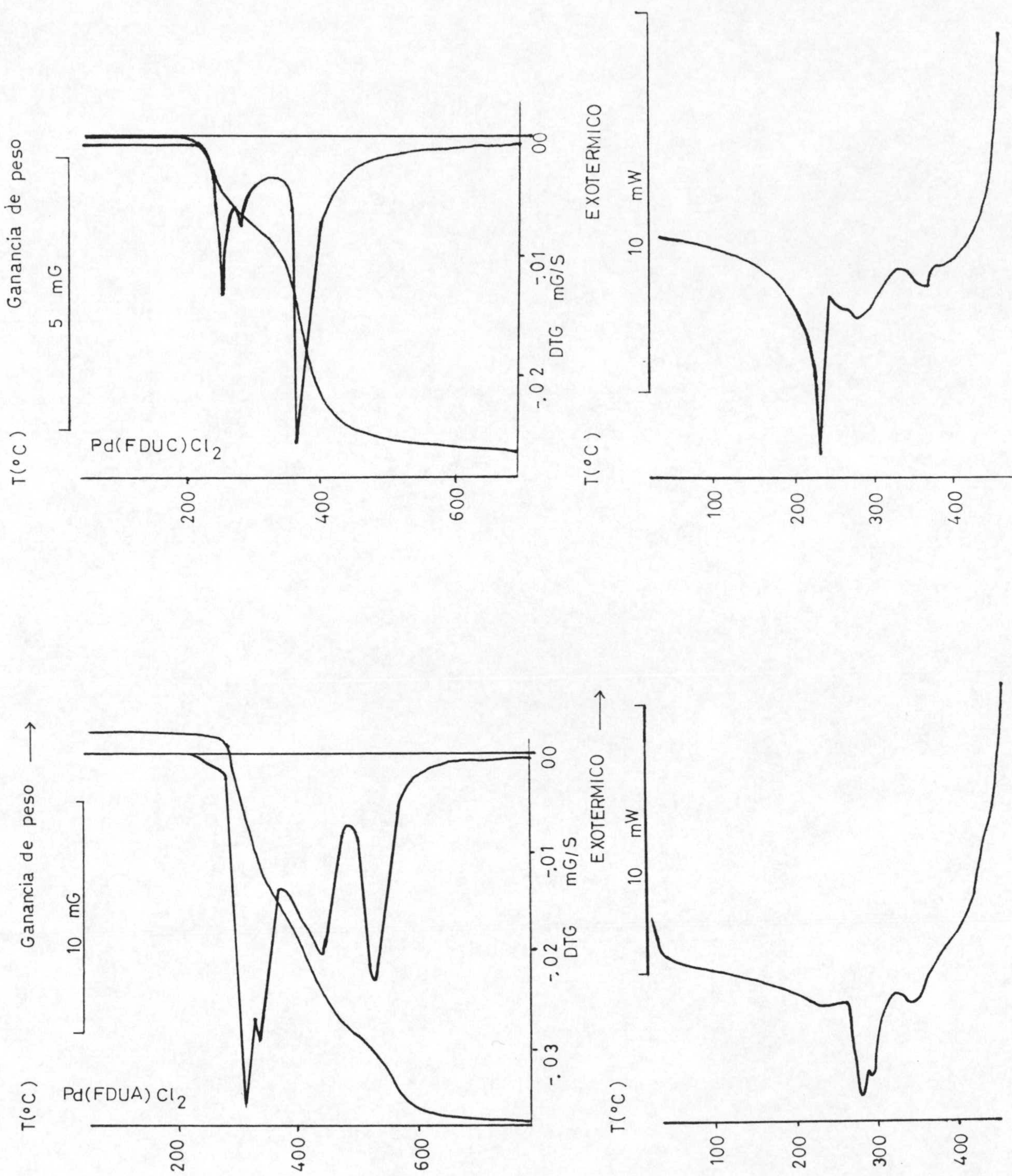


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

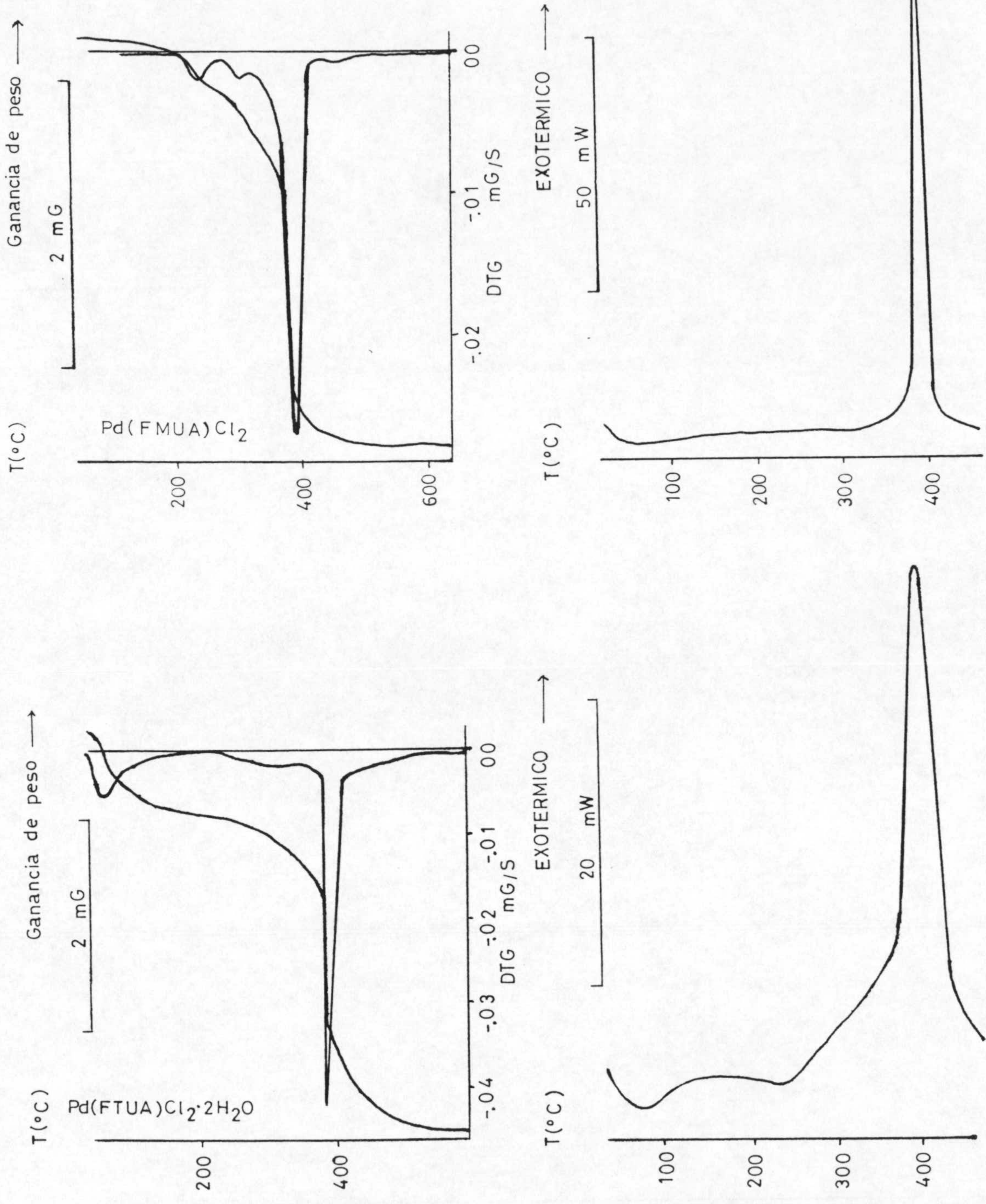


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

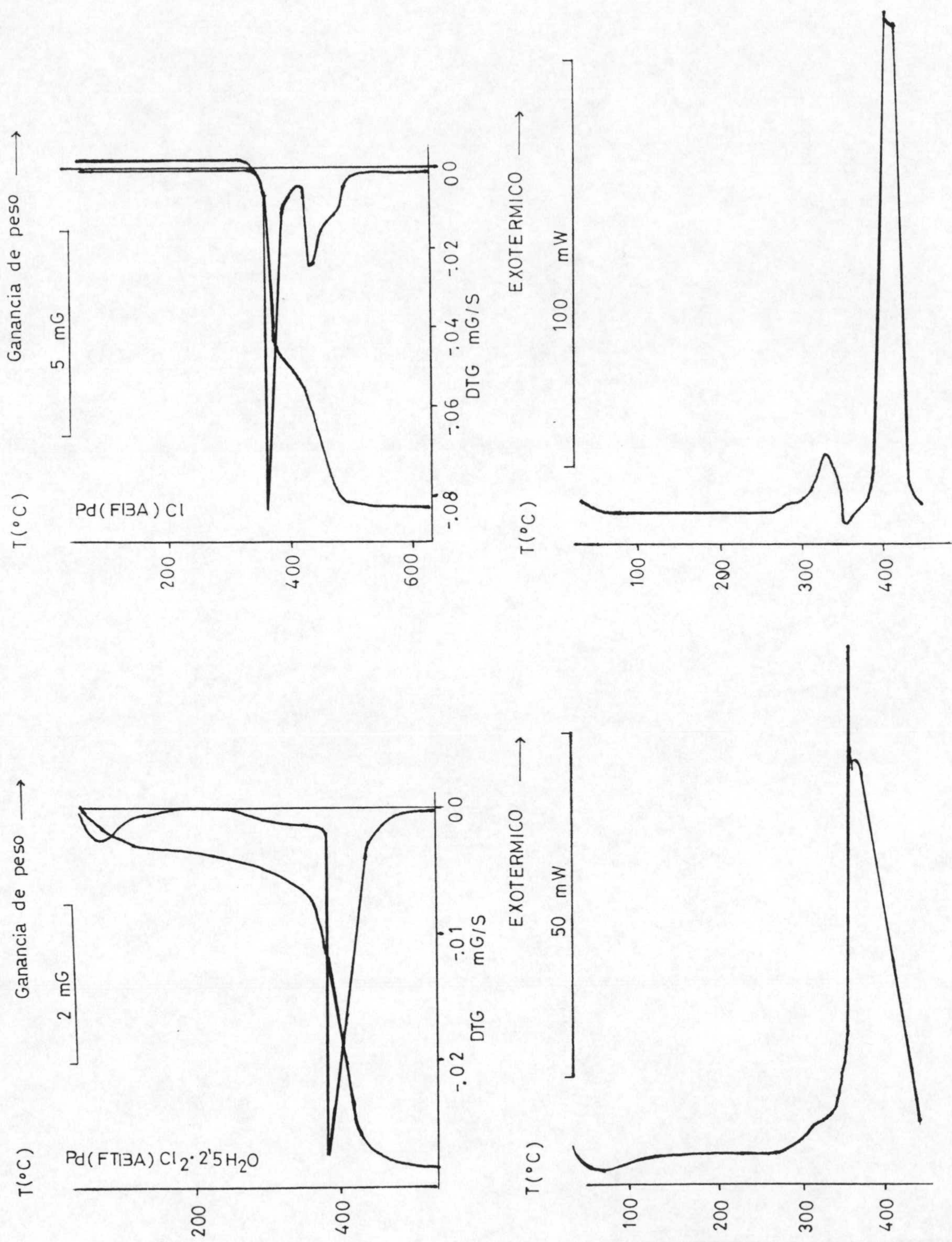
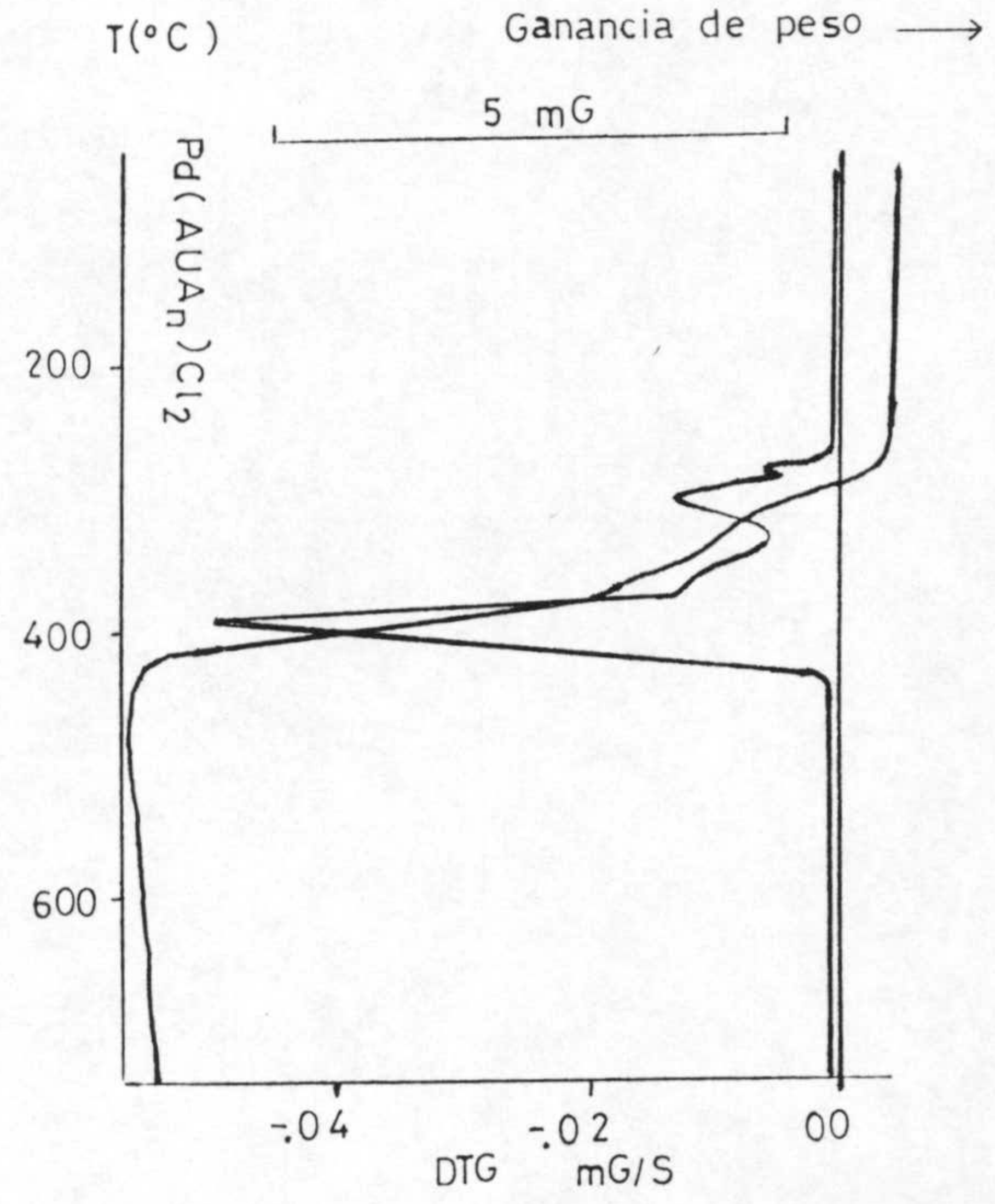
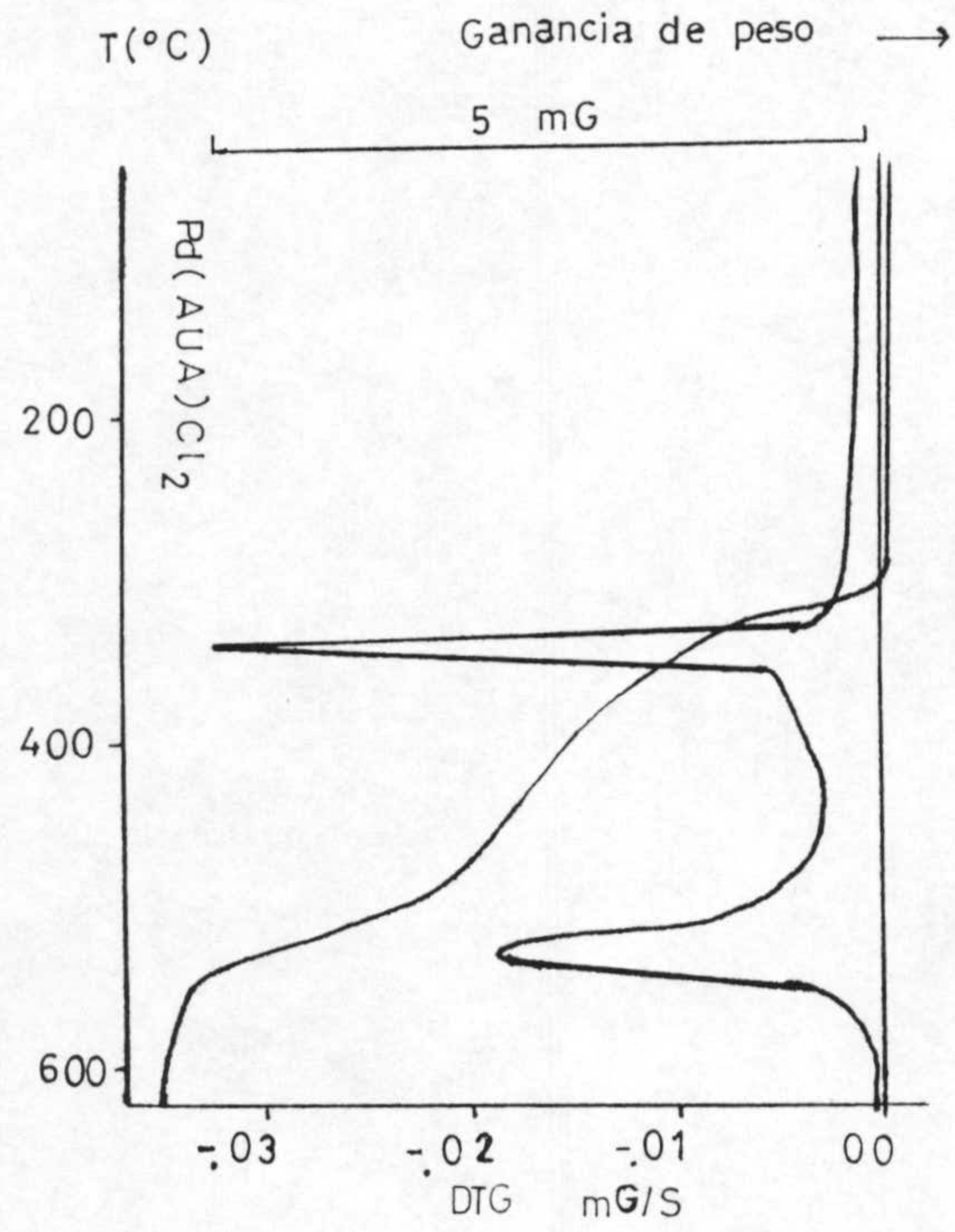


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.



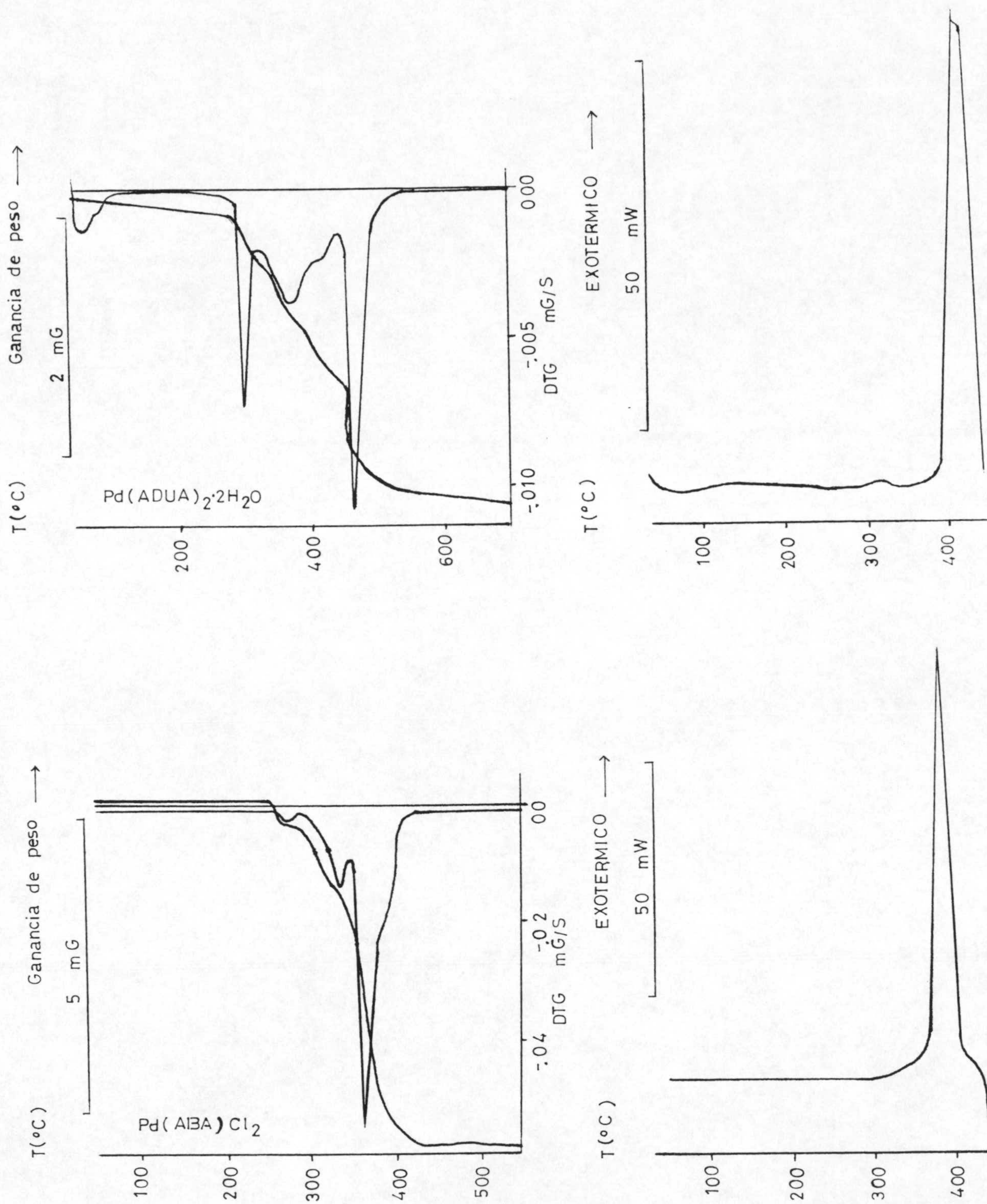


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

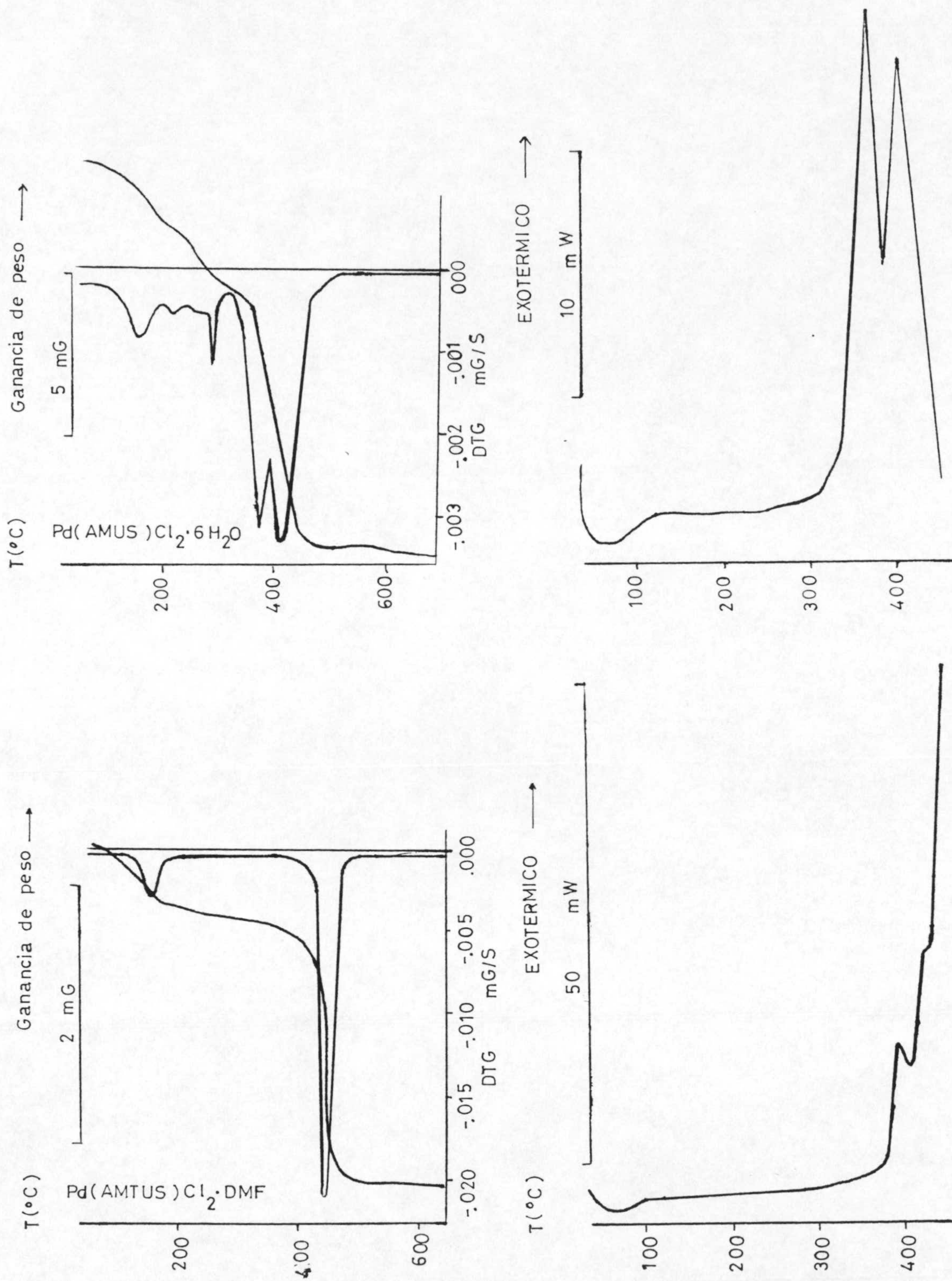


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

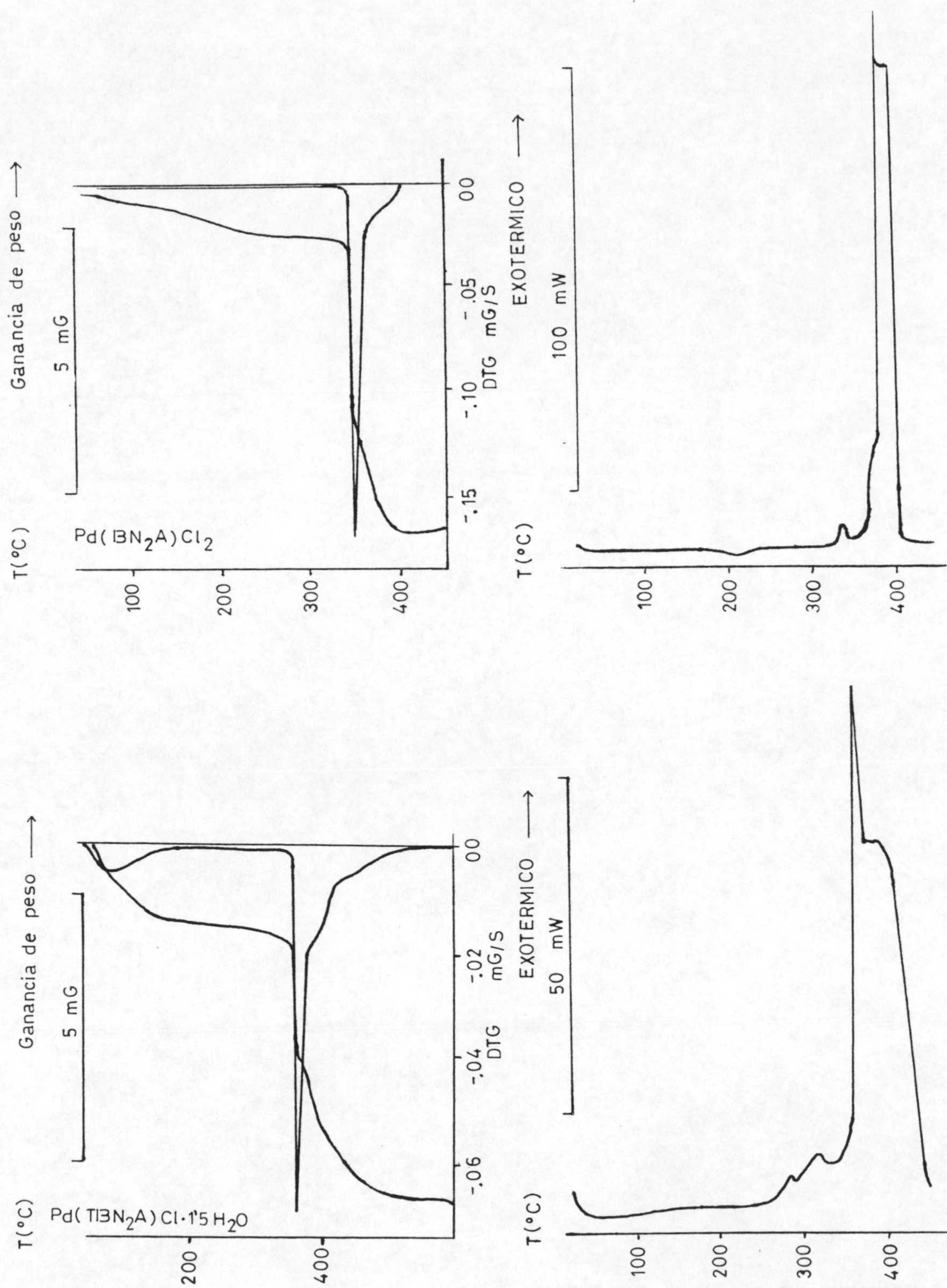


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

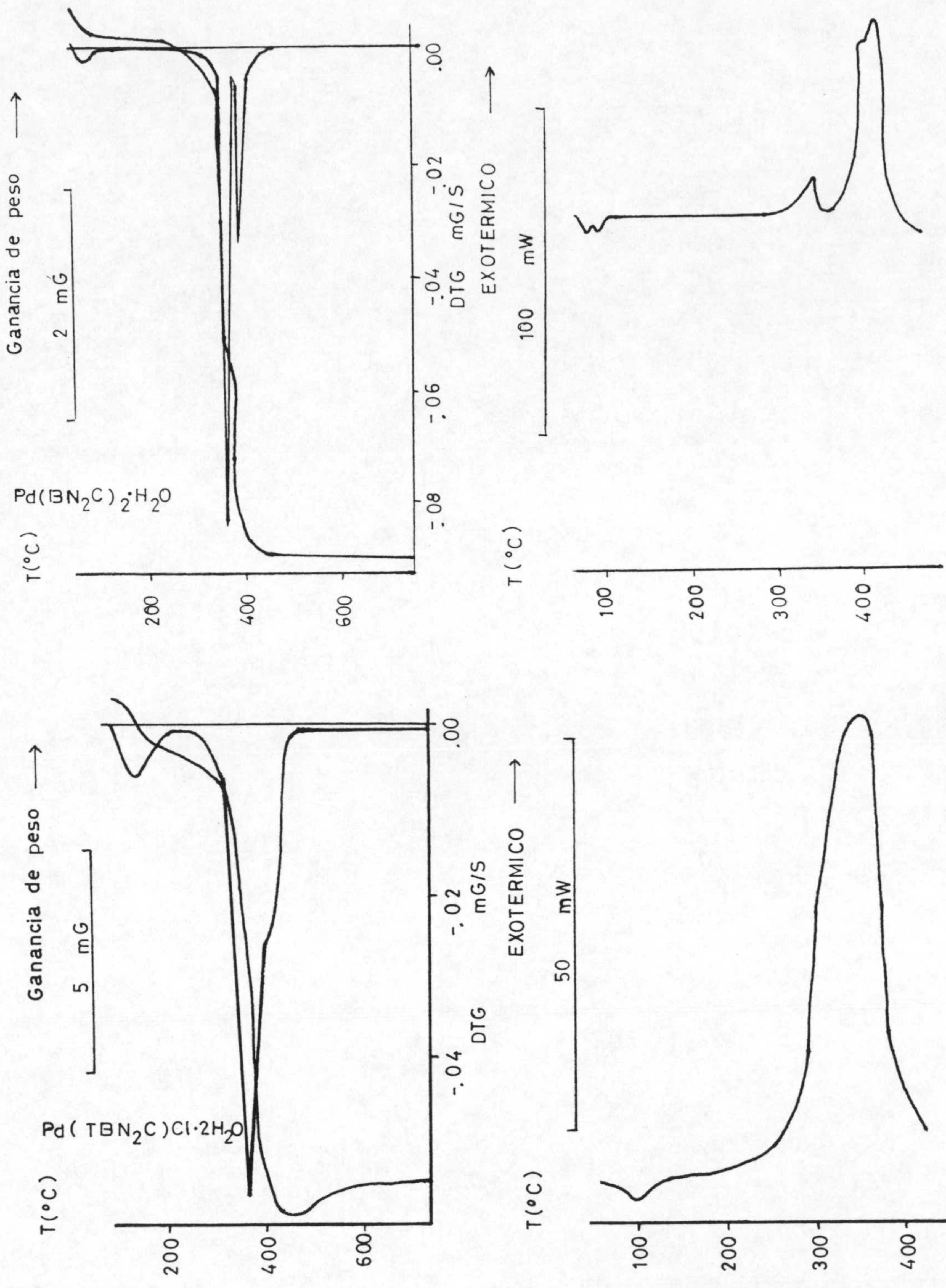


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

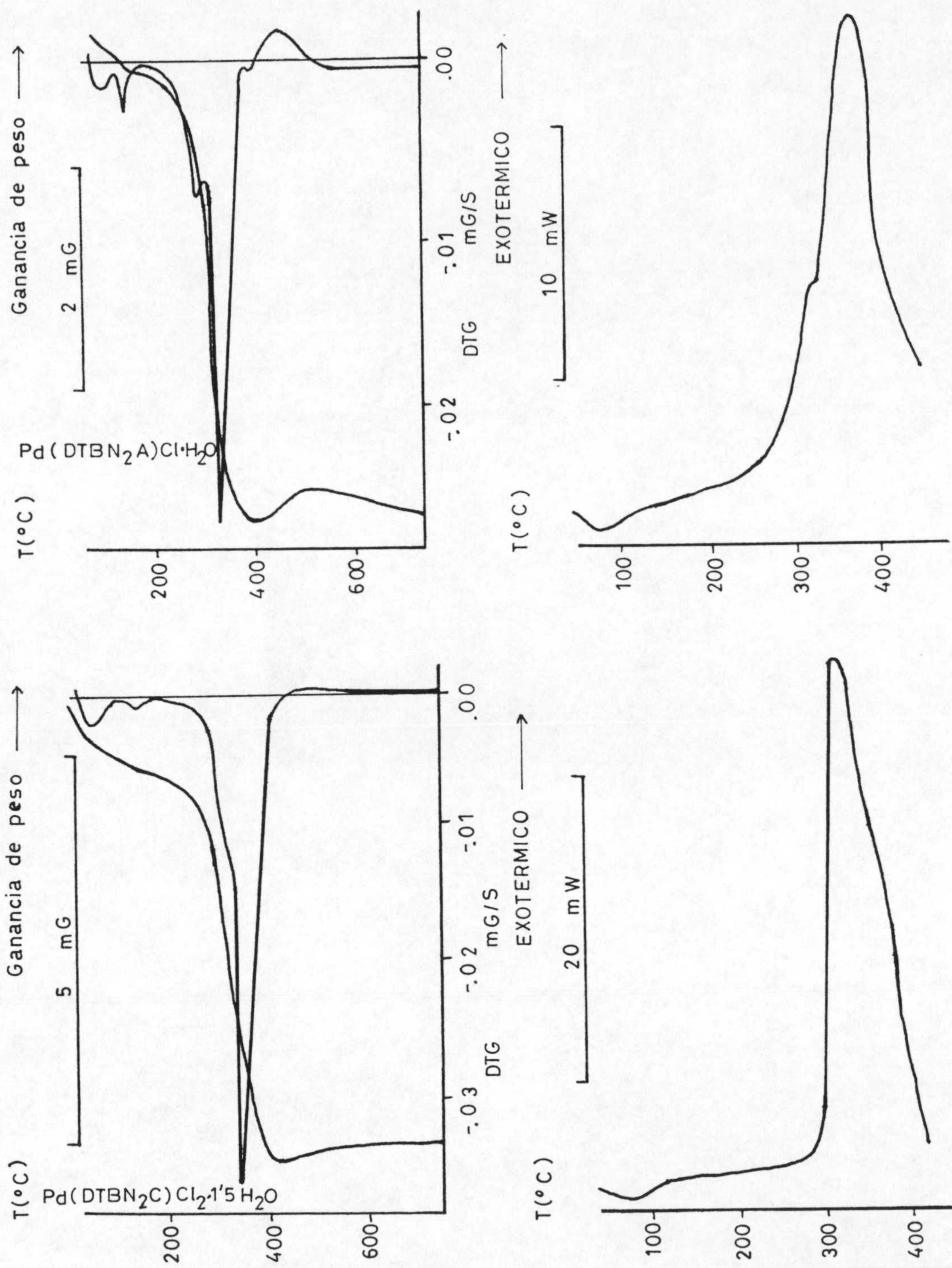


Figura 3.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

a) Complejos de Pd(II) con fenilmetilidén derivados de pirimidinas.

De los ocho complejos de Pd(II) aislados que contienen como ligandos diferentes fenilmetilidén derivados de pirimidina, dos presentan agua en su composición: Pd(FTUA)Cl₂·2H₂O y Pd(FTBA)Cl₂·2,5H₂O; en ambos casos el agua no se encuentra fuertemente retenida ya que se elimina a temperaturas inferiores a 100°C. Los valores de pérdida de peso obtenidos en ambos casos para la deshidratación de estos complejos (7,22 y 8,42 %) están en buen acuerdo con los calculados teóricamente (7,57 y 9,27 %). Ambos procesos de deshidratación aparecen en los correspondientes diagramas de DSC con sendos efectos endotérmicos anchos y mal definidos que sugieren, en ambos casos, un inadecuado proceso de desecación de los complejos.

El esquema de descomposición térmica de los complejos de este grupo es muy parecido presentando, excepto el Pd(FDUA)Cl₂, dos o más efectos de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 175-450 °C. El primero de dichos efectos, que aparece de forma más clara en el diagrama TG del Pd(FDUE)₂Cl se debe a una parcial deshalogenación, responsable del efecto endotérmico que presentan los diagramas de DSC de estos complejos sobre 250 °C. Ahora bien, este proceso de deshalogenación no es total sino parcial, ya que los valores de pérdida de peso experimentales están en buen acuerdo con los teóricos si se considera sólo la eliminación de un átomo de cloro por mol de complejo. En la Tabla 3.4 se indican los datos ter-

moanalíticos más significativos para estos procesos de deshalogenación.

Tabla 3.4: Datos termoanalíticos de los procesos de deshalogenación de los complejos de Pd(II) con fenilmetilidén derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>Intervalo de T(°C)</u>	<u>Pérdida peso</u>		<u>T pico (°C)</u>	<u>ΔH (kJ/mol)</u>
		<u>%exp.</u>	<u>%teór.</u>		
Pd(FDUA _n) ₂ Cl ₂	170-260	5,1	5,12	250,0	----
Pd(FDUE) ₂ Cl	220-290	6,0	4,74	247,6	53,9
Pd(FDUC)Cl ₂	190-260	7,5	7,55	230	67,1
Pd(FMUA)Cl ₂	175-275	7,2	7,85	(*)	----
Pd(FTUA)Cl ₂ ·2H ₂ O	220-330	--	7,46	260	----
Pd(FTBA)Cl ₂ ·2,5H ₂ O	220-340	--	7,31	(*)	----

(*) La deshalogenación solapa con el inicio de la pirólisis.

En el caso del complejo PD(FDUA)Cl₂ su diagrama TG presenta, a diferencia de los anteriores, tres efectos de pérdida de peso bien definidos, el último de los cuales finaliza pasados los 600°C; (la pirólisis de los anteriores complejos finaliza, en todos los casos, antes de los 500°C). En el primero de los citados efectos de pérdida de peso, que tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre 260-365°C, se elimina el 33,4% de la muestra inicial, valor que es superior al calculado para la deshalogenación del complejo (13,08%). Por otra parte el

diagrama de DSC de este complejo presenta dos efectos endotérmicos solapados centrados a 280°C, con una energía asociada de 51,5 kJ/mol. Ambos hechos podrían interpretarse suponiendo que, conjuntamente con la deshalogenación del complejo, tiene lugar la eliminación del resto de ortohidroxianilina, lo que daría lugar a una pérdida de peso del 34,7%, valor bastante parecido al calculado experimentalmente (33,4%).

Finalmente hemos de indicar que el complejo Pd(FBA)Cl presenta en su diagrama TG dos claros y sucesivos efectos de pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 300-475°C, no presentando en su diagrama de DSC ningún efecto endotérmico y sí tres efectos exotérmicos centrados a 280°C, 335°C y 410°C, respectivamente, siendo el último el más intenso.

La descomposición pirolítica de estos complejos conduce a diferentes productos, dependiendo de la composición del derivado pirimidínico. Si este no contiene azufre en su molécula, el residuo de la pirólisis es generalmente PdO (con la excepción del complejo Pd(FBA)Cl), mientras que si posee azufre, aquel está constituido por mezclas de óxido y sulfato de paladio. En la Tabla 3.5 se indican los porcentajes experimentales y teóricos de los residuos de la pirólisis de estos complejos.

En todos los casos la naturaleza del residuo ha sido confirmada a partir de los espectros infrarrojos de los mismos. A título de ejemplo, en las figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se han recogido los espectros infrarrojos de los residuos

pirolíticos de los complejos Pd(FTUA)Cl₂·2H₂O; Pd(FBA)Cl y Pd(FTBA)Cl₂·2,5H₂O.

Tabla 3.5: Residuos del análisis termogravimétrico de los complejos de Pd(II) con fenilmetilidén derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>Pérdida de peso</u>		<u>Naturaleza</u>
	<u>% exp.</u>	<u>% teór.</u>	<u>residuo</u>
Pd(FDUA _n) ₂ Cl ₂	82,2	82,40	PdO
Pd(FDUE) ₂ Cl	84,1	83,70	PdO
Pd(FDUC)Cl ₂	72,9	73,90	PdO
Pd(FDUA)Cl ₂	78,2	77,50	PdO
Pd(FMUA)Cl ₂	73,3	72,94	PdO
Pd(FTUA)Cl ₂ ·2H ₂ O	50,2	----	PdO+PdSO ₄
Pd(FBA)Cl	47,6	47,95	PdCO ₃
Pd(FTBA)Cl ₂ ·2,5H ₂ O	62,6	----	PdO+PdSO ₄

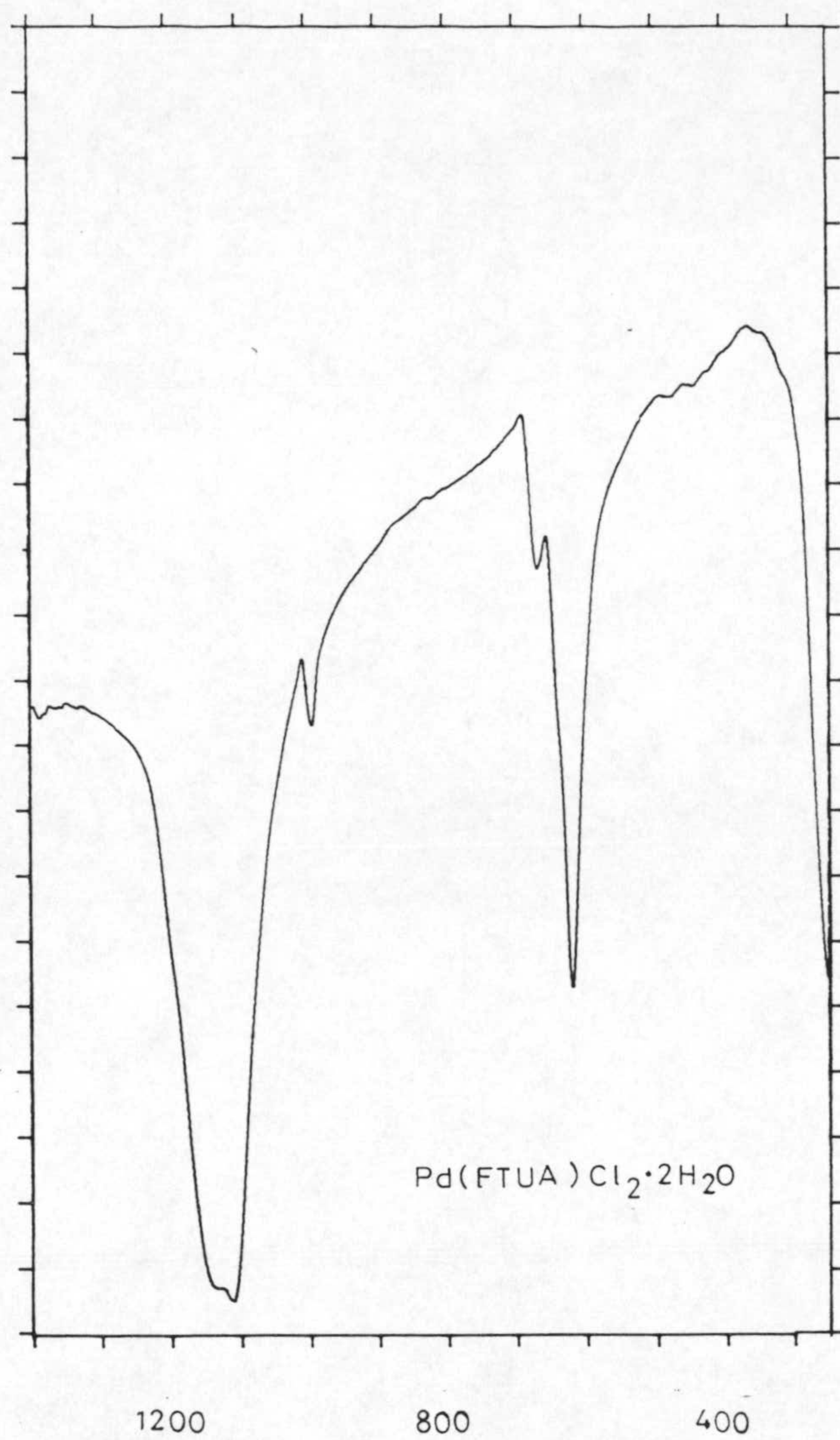


Figura 3.2: Espectro infrarrojo del residuo de la pirólisis de Pd(FTUA)Cl₂·2H₂O.

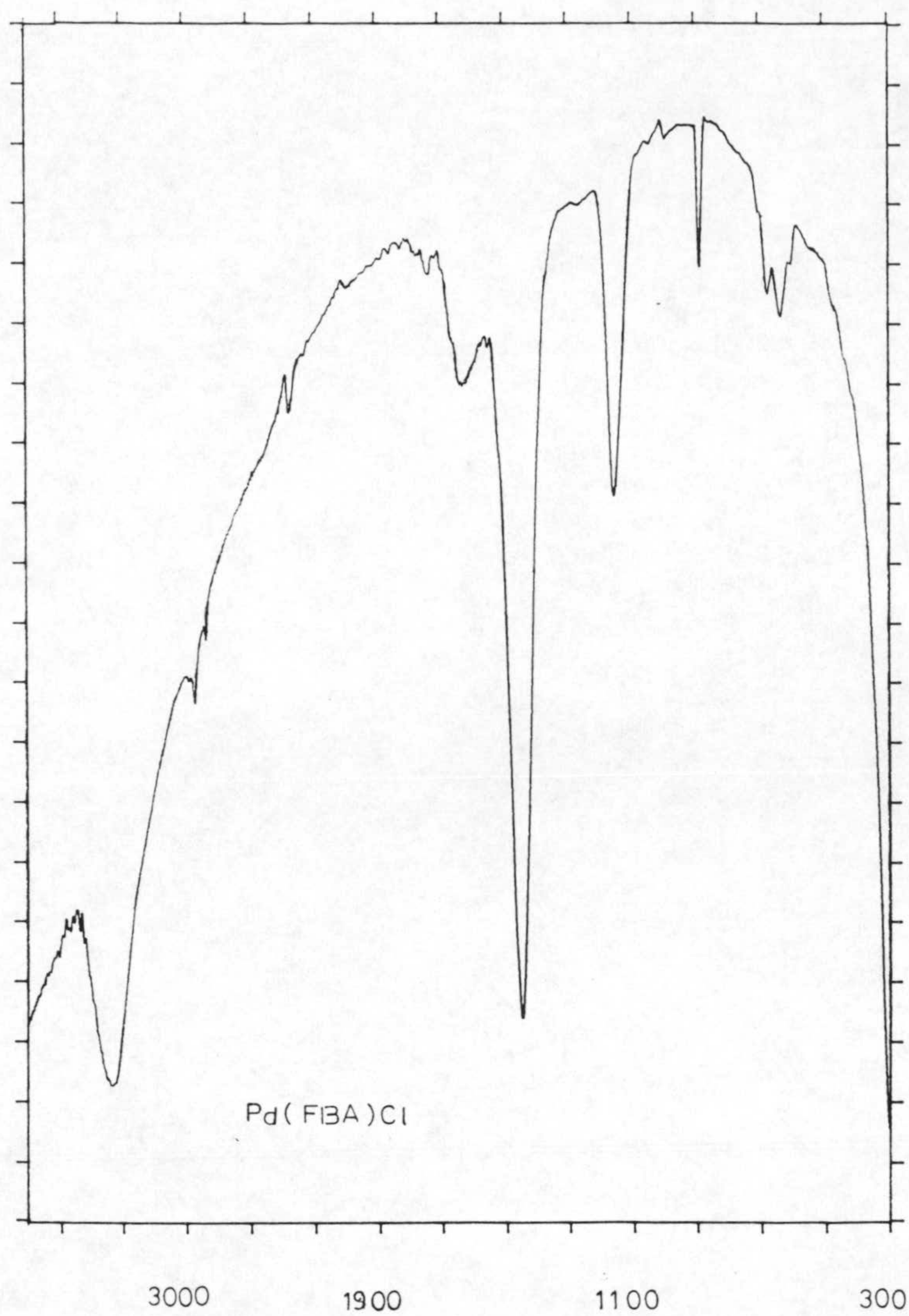


Figura 3.3: Espectro infrarrojo del residuo de la pirólisis de Pd(FBA)Cl.

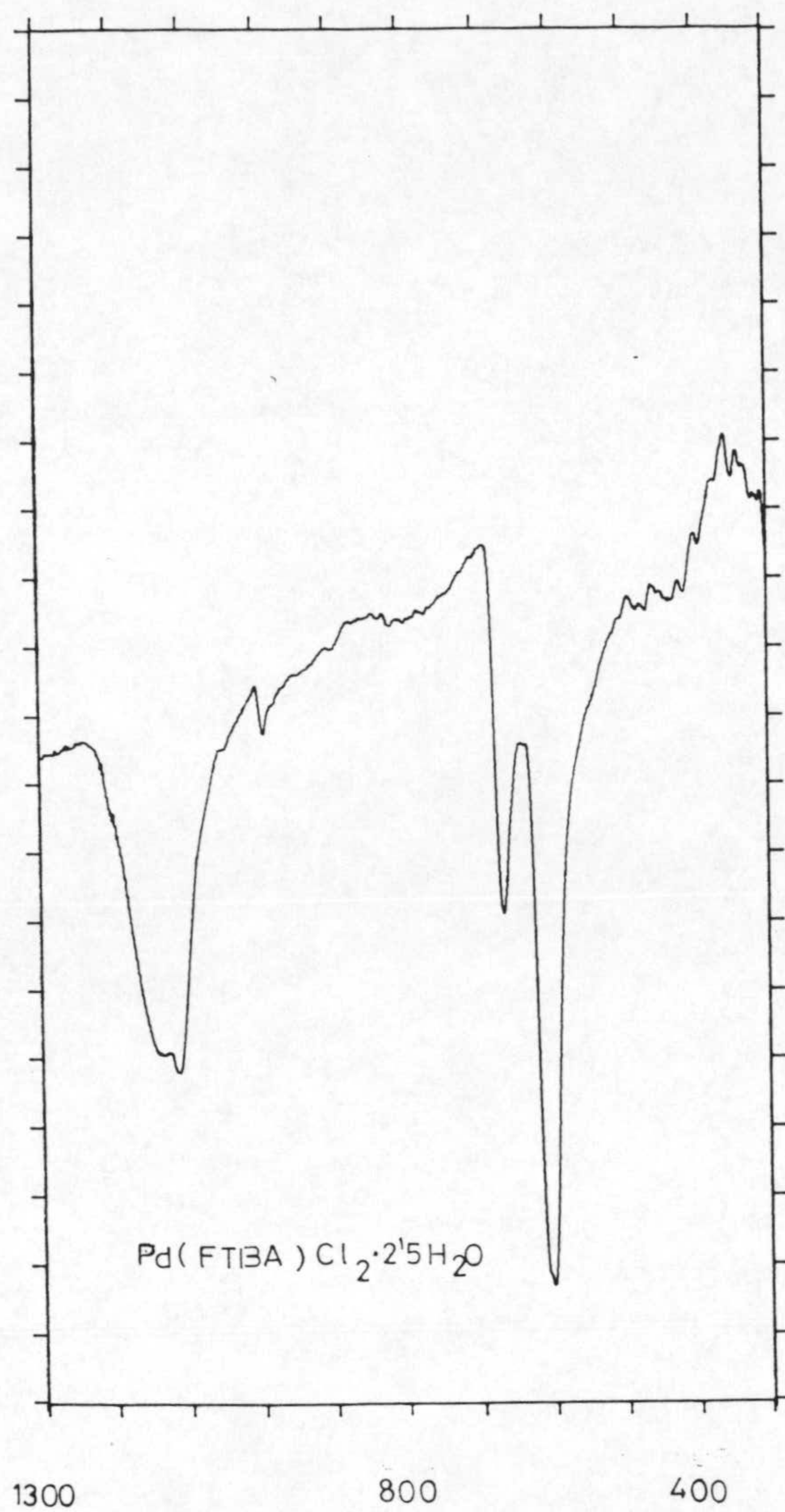


Figura 3.4: Espectro infrarrojo del residuo de la pirólisis de $\text{Pd}(\text{FTBA})\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

- b) Complejos de Pd(II) con fenilidenamino derivados de pirimidinas.

Ninguno de estos complejos de Pd(II) presentan en su composición agua; solamente el complejo Pd(AMTUS)Cl₂·DMF aparece solvatado con una molécula de disolvente, que se elimina en el intervalo de temperatura comprendido entre 100 y 180°C (valores de pérdida de peso experimental 11,6%; teórico 13,87%). el resto de los estudios llevados a cabo sobre este complejo se realizaron sobre muestras de complejo previamente calentados a 180°C.

De los complejos pertenecientes a este grupo, seis de ellos presentan átomos de cloro en su composición. La deshalogenación es, en estos casos, el primer paso de su descomposición que, por otra parte, es muy similar para todos ellos, presentando dos efectos nítidos de pérdida de peso, separados por un intervalo de temperaturas más o menos ancho, en el que se produce una pérdida de peso mucho más suave.

En la Tabla 3.6 se han recogido los datos termoanalíticos correspondientes a cada uno de los diferentes procesos de deshalogenación.

Tabla 3.6: Datos termoanalíticos de los procesos de deshalogenación de los complejos de Pd(II) con fenilidenamino derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>Intervalo de T(°C)</u>	<u>Pérdida peso</u>		<u>T pico (°C)</u>	<u>ΔH (kJ/mol)</u>
		<u>%exp.</u>	<u>%teór.</u>		
Pd(AUA _n)Cl ₂	290-340	19,2	18,14	300	31,7
Pd(AUA)Cl ₂	290-365	16,6	17,20	(*)	---
Pd(ABA)Cl ₂	250-350	16,3	16,08	(*)	---
Pd(AMUS)Cl ₂ ·6H ₂ O	>300	15,8	16,23	(*)	---
Pd(AMTUS)Cl ₂ ·DMF	>320	---	15,66	(*)	---

(*) La deshalogenación no se observa en el diagrama DSC por solapar con la pirólisis.

Una vez deshalogenados, los complejos experimentan un rápido proceso de descomposición pirolítica que finaliza alrededor de 500°C, dejando en el crisol portamuestras, en todos los casos, un residuo de PdO. En la Tabla 3.7 aparecen recogidos los datos termoanalíticos correspondientes a la pirólisis de estos complejos.

Al igual que en el estudio de los anteriores complejos de Pd(II), la naturaleza del residuo se comprobó por espectroscopía infrarroja; haciéndose observado en el caso del complejo Pd(AMTUS)Cl₂·DMF la existencia de una cierta cantidad de sulfato acompañando al óxido de paladio (figura 3.5).

Tabla 3.7: Datos termoanalíticos de los procesos de pirólisis de los complejos de Pd(II) con fenilidenamino derivados de pirimidinas.

Compuesto	<u>Pérdida de peso</u>		<u>T pico</u>	<u>Naturaleza</u>
	<u>%exp.</u>	<u>%teór.</u>	<u>exo (°C)</u>	<u>del residuo</u>
Pd(AUA _n)Cl ₂	69,5	68,81	390(i)	PdO
Pd(AUA)Cl ₂	69,0	70,32	380(i)	PdO
Pd(ADUA) ₂	79,5	80,63	310(d), 420(i)	PdO
Pd(ABA)Cl ₂	72,9	71,10	380(i)	PdO
Pd(AMUS)Cl ₂ ·6H ₂ O	75,8	77,56	329(i)	PdO
Pd(AMTUS)Cl ₂ ·DMF	80,4	79,70	>400(a)	PdO

(a) no resuelto (d) débil (i) intenso

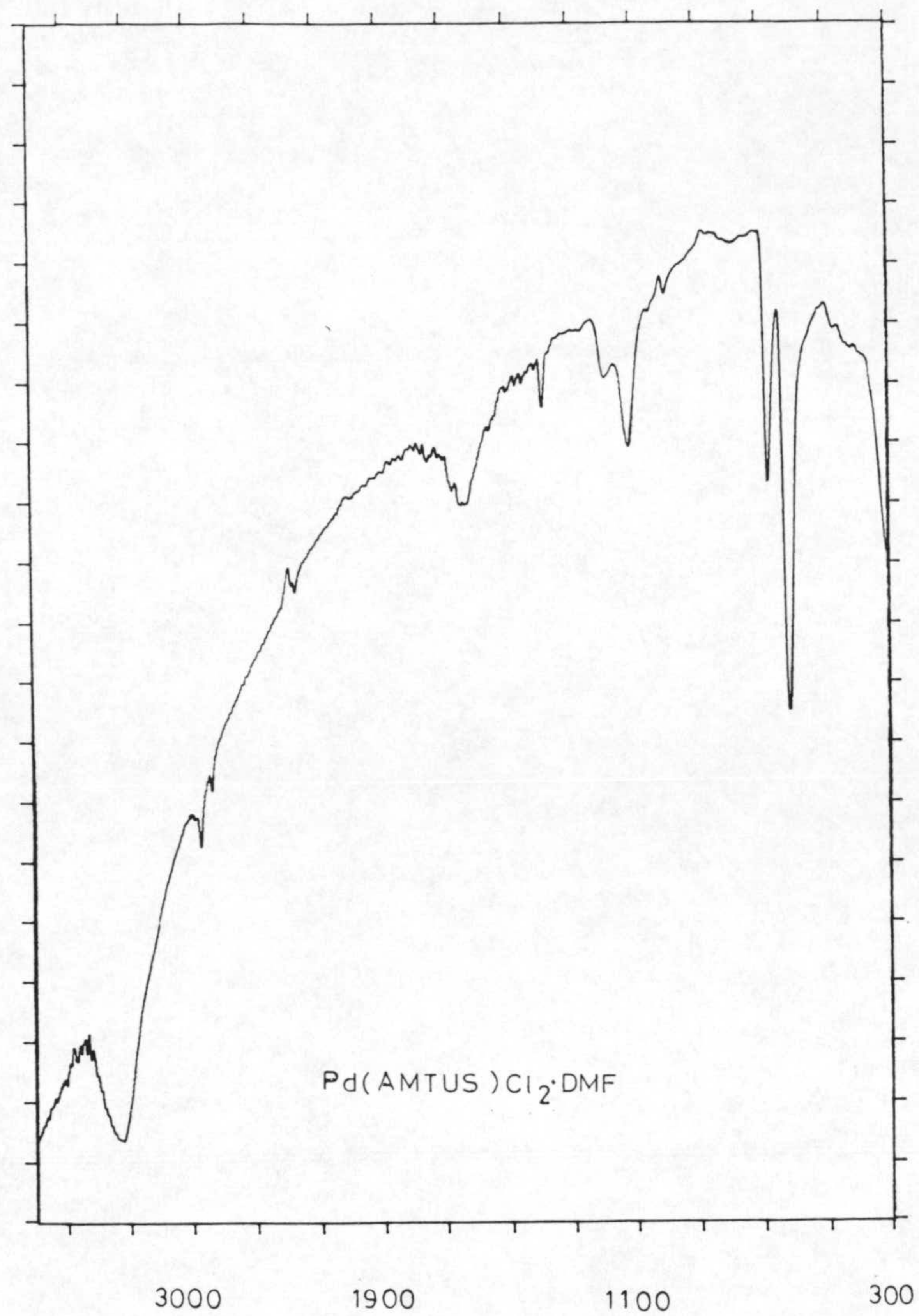


Figura 3.5: Espectro infrarrojo del residuo de la pirólisis de $\text{Pd(AMTUS)Cl}_2 \cdot \text{DMF}$.

- c) Complejos de Pd(II) con fenilazo derivados de pirimidinas.

Los diagramas de TG y DSC de los seis complejos de Pd(II) que contienen como ligandos 5-fenilazo derivados de pirimidinas aparecen recogidos en la figura 3.1.

Como puede observarse, todos los complejos presentan un comportamiento muy similar con respecto a su descomposición térmica, mostrando un proceso inicial de pérdida de peso, del cual es responsable la deshidratación de los mismos y posteriormente un intenso efecto de pérdida de peso, que en algunos casos engloba dos, y que se debe a la pirólisis del resto orgánico.

Los procesos de deshidratación de aquellos complejos que contienen agua en su composición tienen lugar, en todos los casos, en intervalos de temperaturas cuyo límite superior, en ningún caso, supera los 135°C, comenzando la pérdida de peso desde el inicio del termograma, lo que sugiere que el agua se encuentra débilmente retenida en estos compuestos. Los datos correspondientes a cada uno de estos procesos se han recogido en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8: Pérdidas de peso en la deshidratación de los complejos de Pd(II) con 5-fenilazo derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>% experimental</u>	<u>% teórico</u>
Pd(TBN ₂ A)Cl·1,5H ₂ O	7,1	6,25
Pd(BN ₂ C) ₂ ·H ₂ O	3,5	2,66
Pd(TBN ₂ C)Cl ₂ ·2H ₂ O	6,6	7,12
Pd(DTBN ₂ A)Cl·H ₂ O	3,3	3,75
Pd(DTBN ₂ C)Cl ₂ ·1,5H ₂ O	4,7	4,88

Los complejos deshidratados presentan diferentes grados de estabilidad térmica. Si atendemos a la temperatura a la que comienza su descomposición pirolítica el orden de estabilidad térmica sería:

Pd(TBN₂A)Cl > Pd(BN₂C)₂ > Pd(TBN₂C)Cl₂ > Pd(DTBN₂A)Cl₂ > Pd(DTBN₂C)Cl.

En el caso del complejo Pd(BN₂A)Cl₂, la descomposición se inicia con un proceso de deshalogenación responsable del efecto endotérmico que aparece centrado a 219°C en su correspondiente diagrama DSC. En los restantes complejos que contienen cloro en su composición, la deshalogenación solapa con el proceso de pirólisis del resto orgánico.

Por otra parte, los diagramas TG de aquellos complejos que contienen como ligandos fenilazo derivados de tio-pirimidinas presentan, a temperaturas superiores a 400°C, un proceso de aumento de peso, debido a la formación de

PdSO_4 , hecho que se ha comprobado al registrar los espectros infrarrojos de los residuos de la pirólisis de estos complejos. A título de ejemplo en la figura 3.6 se recoge el espectro infrarrojo del residuo pirolítico del complejo $\text{Pd}(\text{TBN}_2\text{A})\text{Cl}\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ en el que puede observarse la presencia de bandas a 1145 cm^{-1} y 666 cm^{-1} fácilmente asignables a $\nu(\text{S-O})$ del anión sulfato (76). La formación de este PdSO_4 podría ser indicativa, en una primera aproximación, de la participación del átomo de azufre en la coordinación al $\text{Pd}(\text{II})$.

El estudio de los espectros infrarrojos de los residuos pirolíticos de los seis complejos ha sido en este caso muy ilustrativo observándose que a excepción del complejo $\text{Pd}(\text{BN}_2\text{C})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (cuyo residuo pirolítico está constituido únicamente por PdO) el resto de los complejos al descomponerse dan, como productos finales, mezclas de PdO y PdSO_4 (caso de los ligandos que contienen azufre) ó PdO y PdCO_3 metaestable (caso del complejo $\text{Pd}(\text{BN}_2\text{A})\text{Cl}_2$).

En la Tabla 3.9 se han recogido los porcentajes experimentales y los calculados teóricamente suponiendo que se forman PdO , PdSO_4 o PdCO_3 .

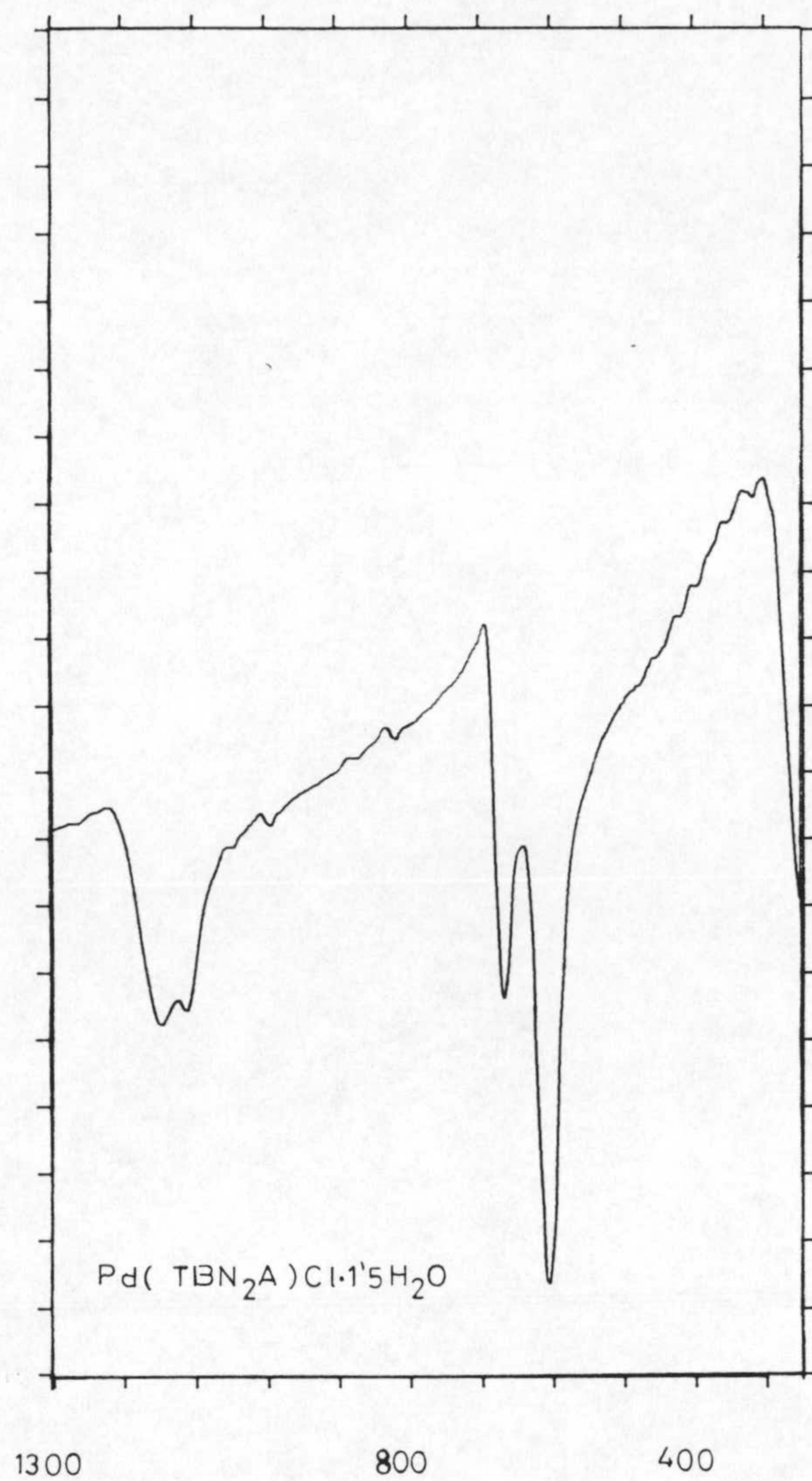


Figura 3.6: Espectro infrarrojo del residuo de la pirólisis de Pd(TBN₂A)Cl·1,5H₂O.

Tabla 3.9: Residuos de la pirólisis de los complejos de Pd(II) con 5-fenilazo derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>% exp.</u>	<u>% teor.</u>		
		<u>PdO</u>	<u>PdCO₃</u>	<u>PdSO₄</u>
Pd(BN ₂ A)Cl ₂	33,8	28,77	39,11	---
Pd(TBN ₂ A)Cl·1,5H ₂ O	45,3	30,26	---	50,04
Pd(BN ₂ C) ₂ ·H ₂ O	17,4	18,09	---	---
Pd(TBN ₂ C)Cl ₂ ·2H ₂ O	39,4	24,21	---	40,04
Pd(DTBN ₂ A)Cl·H ₂ O	40,5	25,55	---	42,26
Pd(DTBN ₂ C)Cl ₂ ·2H ₂ O	31,8	22,15	---	36,64

3.3.2. Espectroscopía infrarroja.

Con el objeto de obtener información sobre los átomos de los ligandos que participan directamente en la coordinación al ion Pd(II), se registraron los espectros infrarrojos que aparecen recogidos en la figura 3.7, y se compararon con los correspondientes espectros infrarrojos de los ligandos libres (recogidos en la figura 2.1).

Las asignaciones de las bandas más significativas de los espectros analizados se han efectuado de forma análoga a como se hizo para los ligandos, y, para una mejor visualización del conjunto, se ha dividido el estudio de los espectros infrarrojos de los complejos en dos grupos; en el primero se incluyen los complejos de Pd(II) que contienen como ligandos a las bases de Schiff, independientemente de la orientación del enlace azometínico y en el segundo grupo se han incluido los complejos de Pd(II) que poseen como ligandos a derivados 5-fenilazo pirimidínicos.

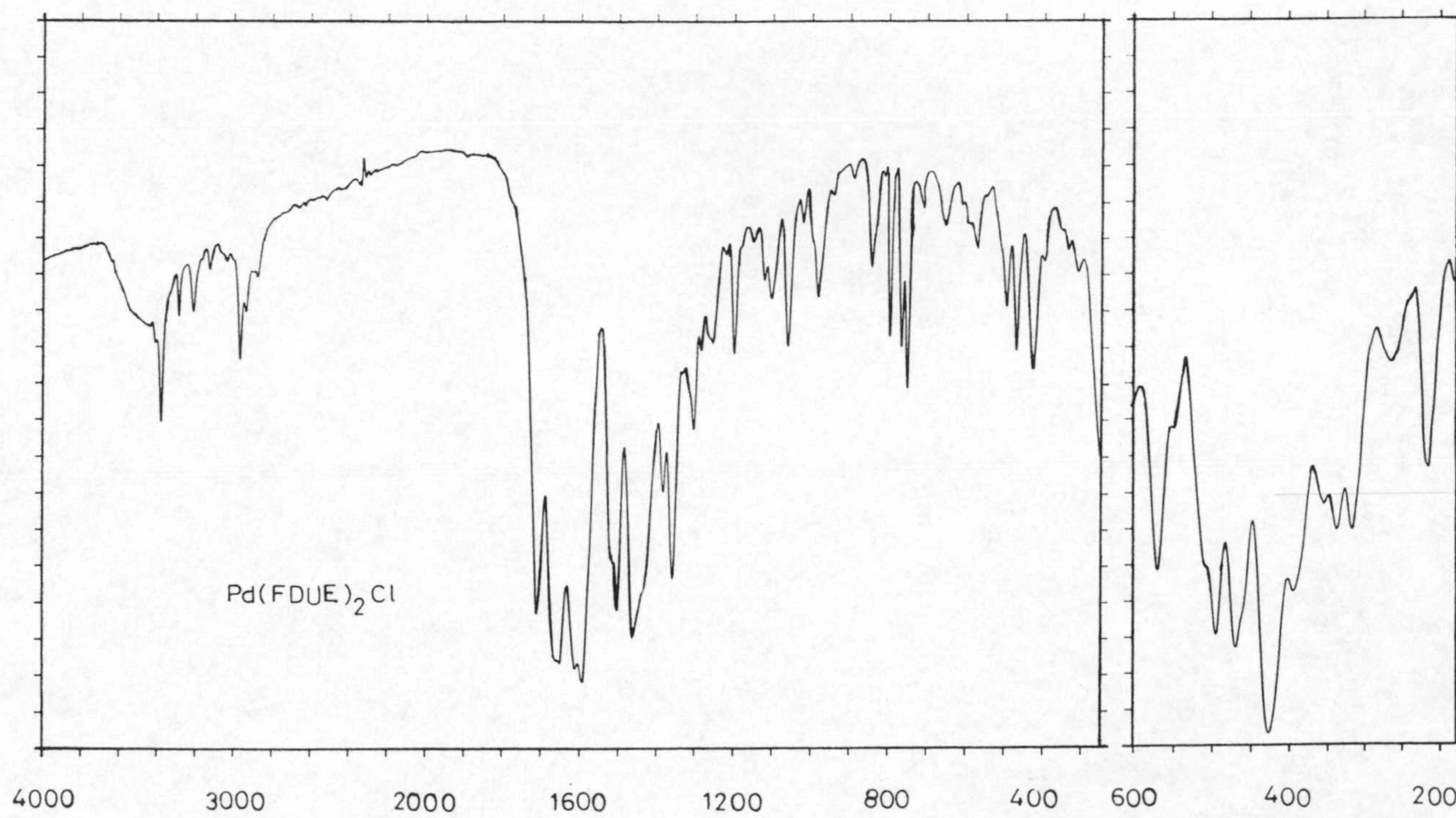
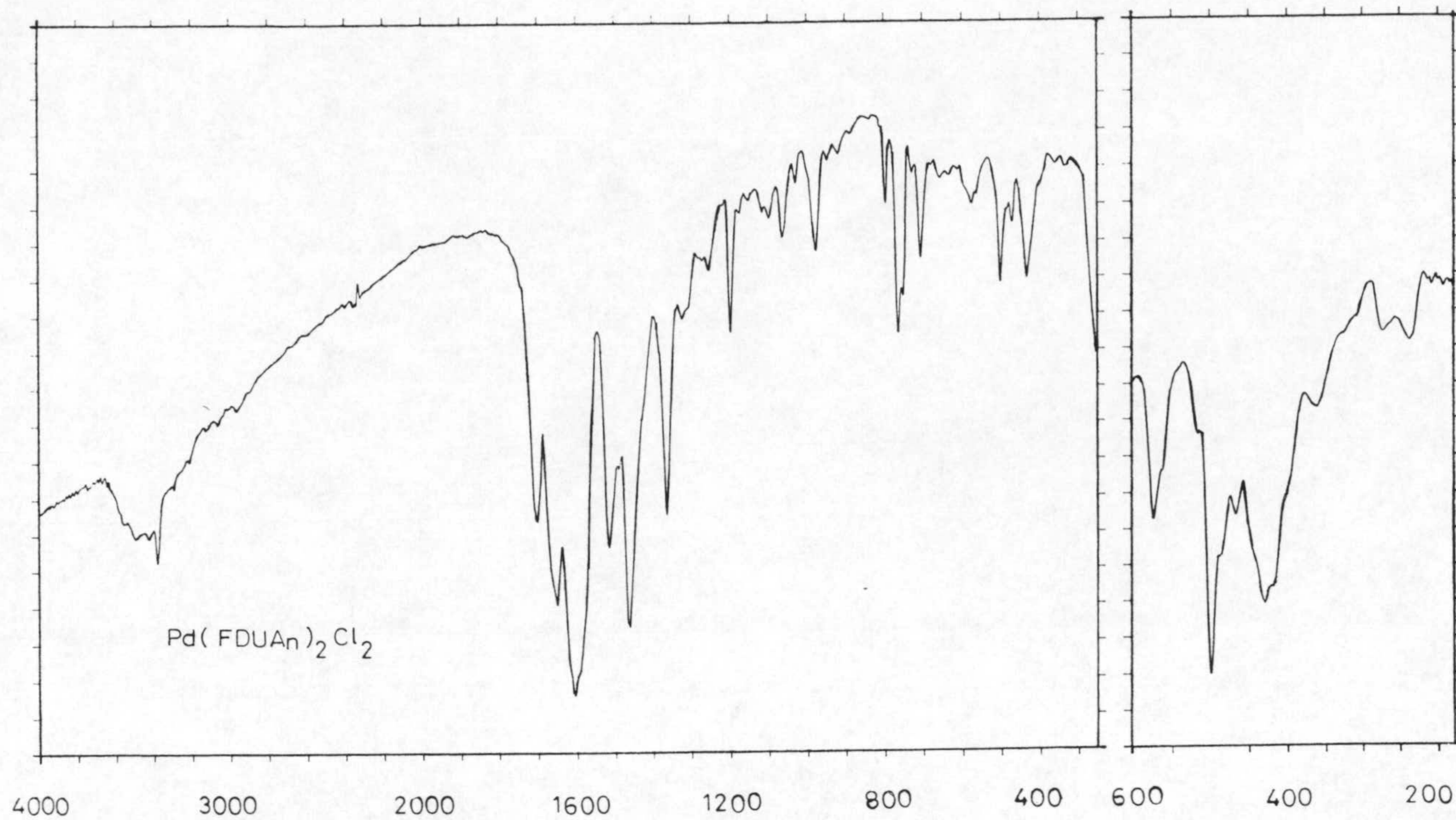


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

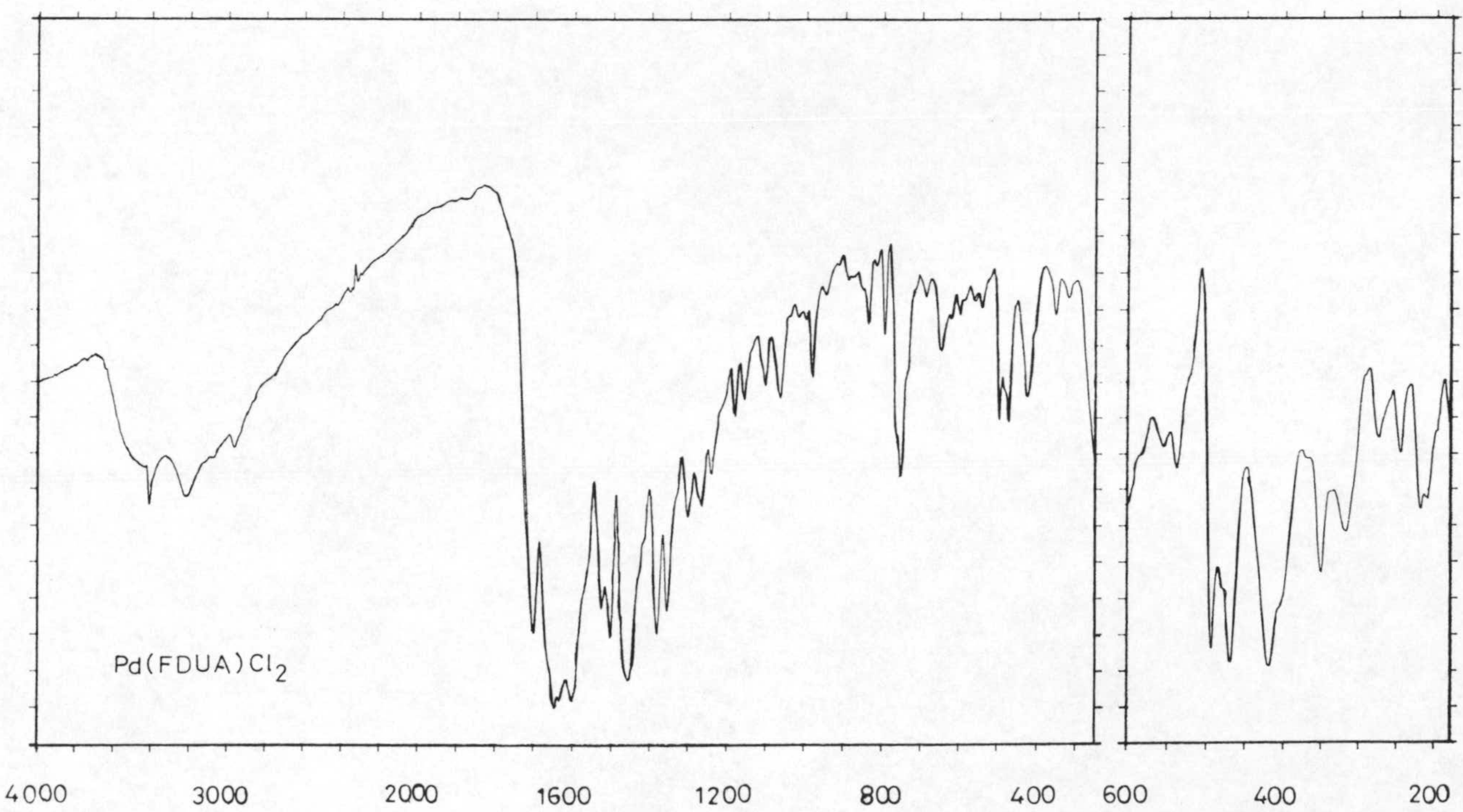
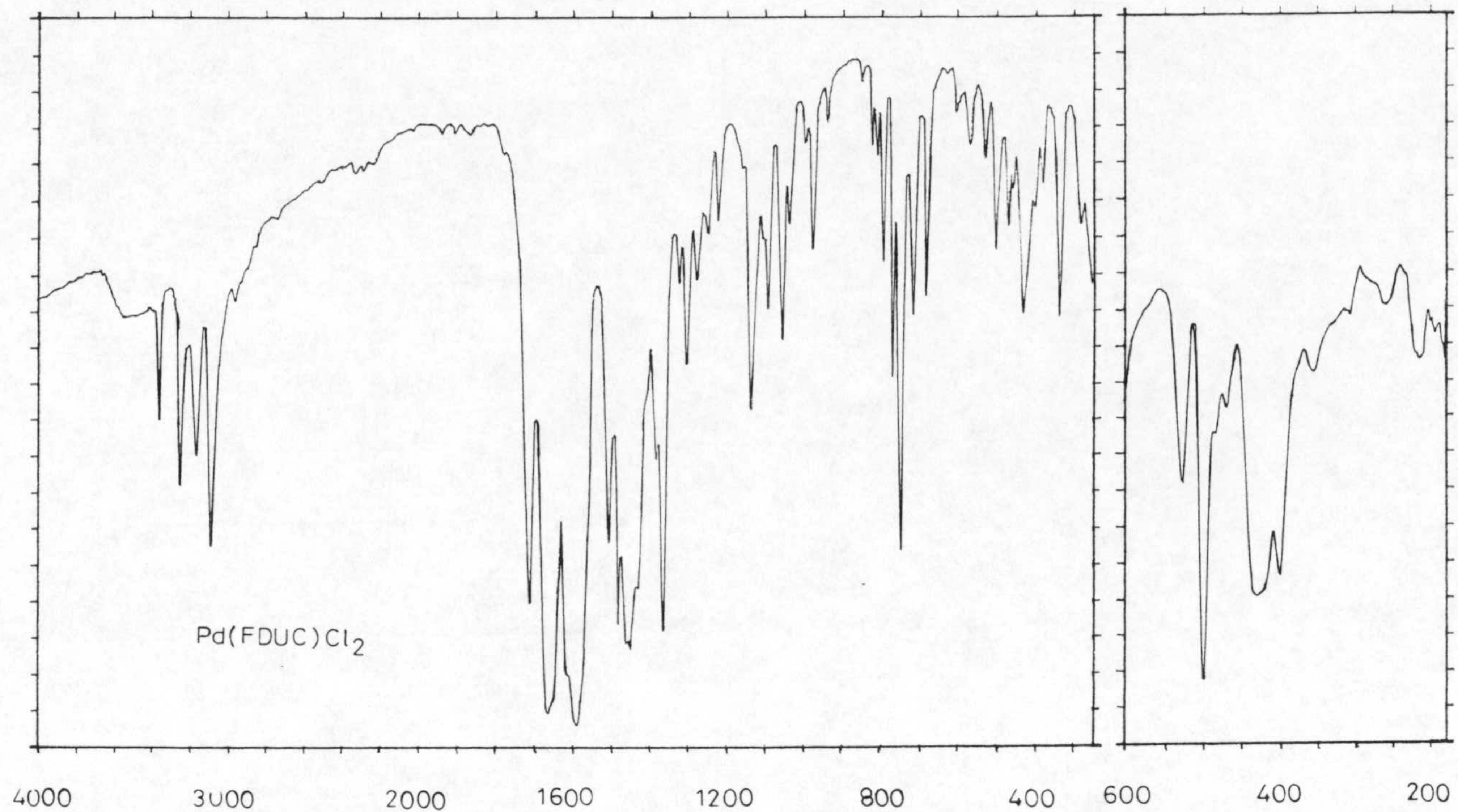


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

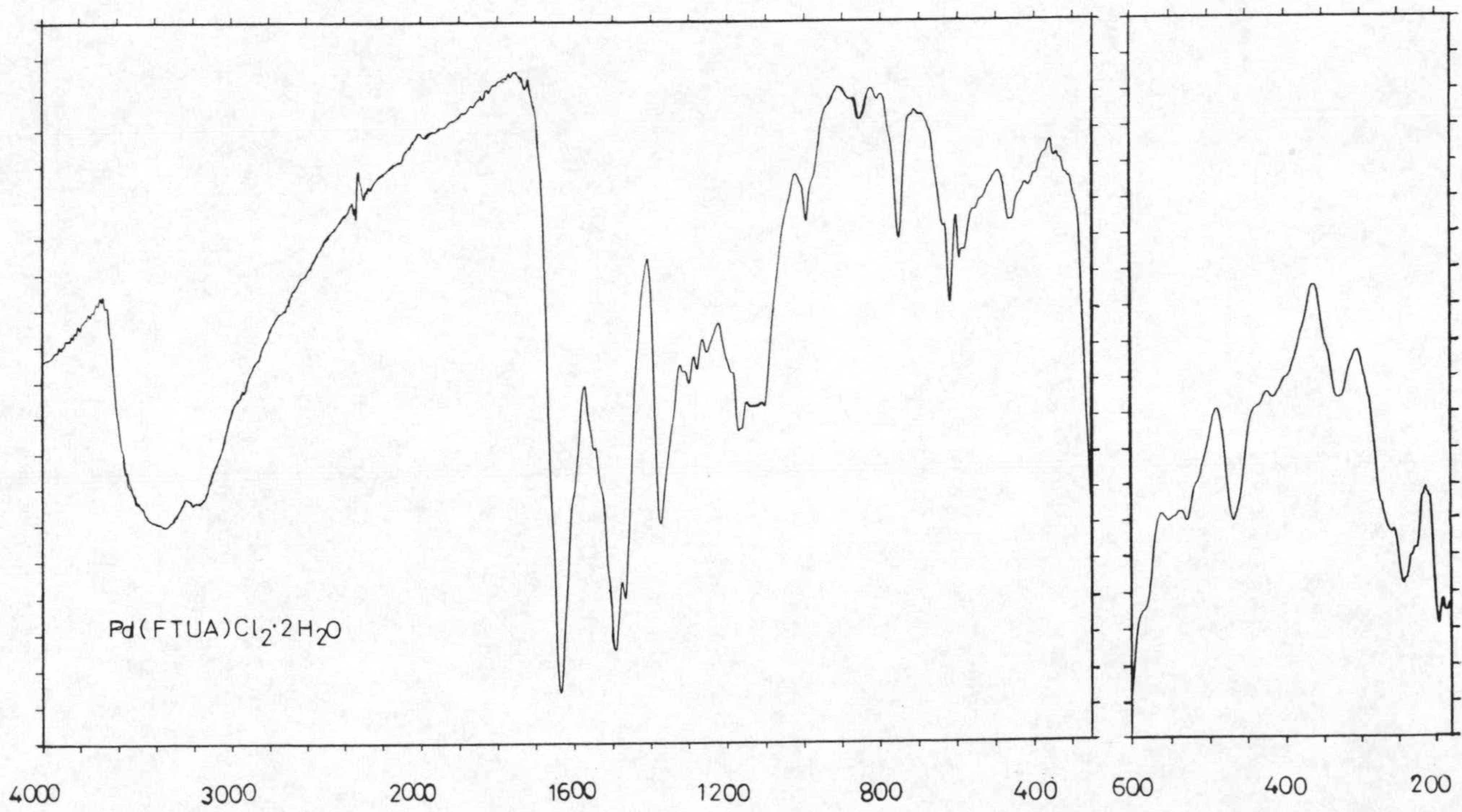
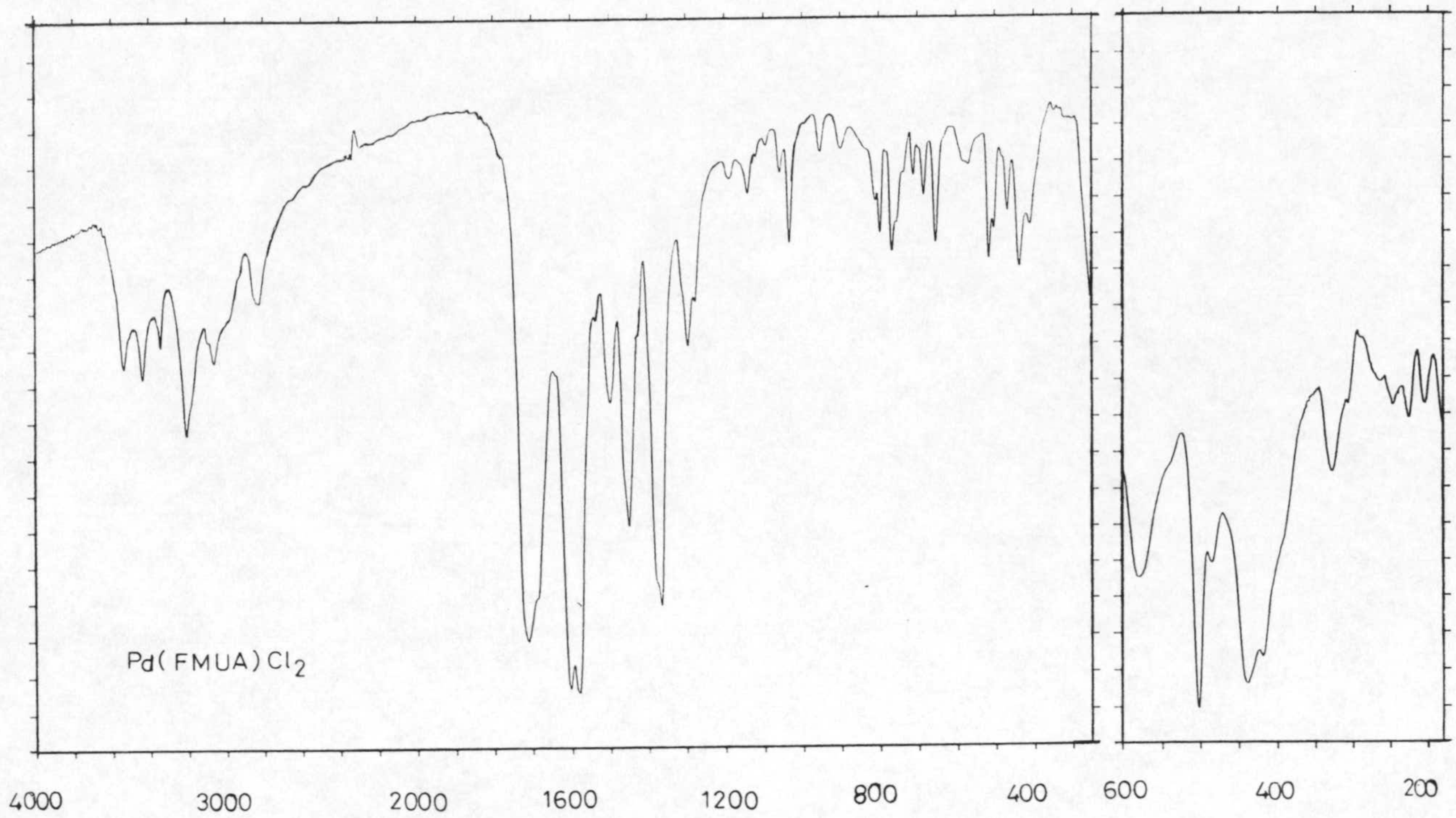


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

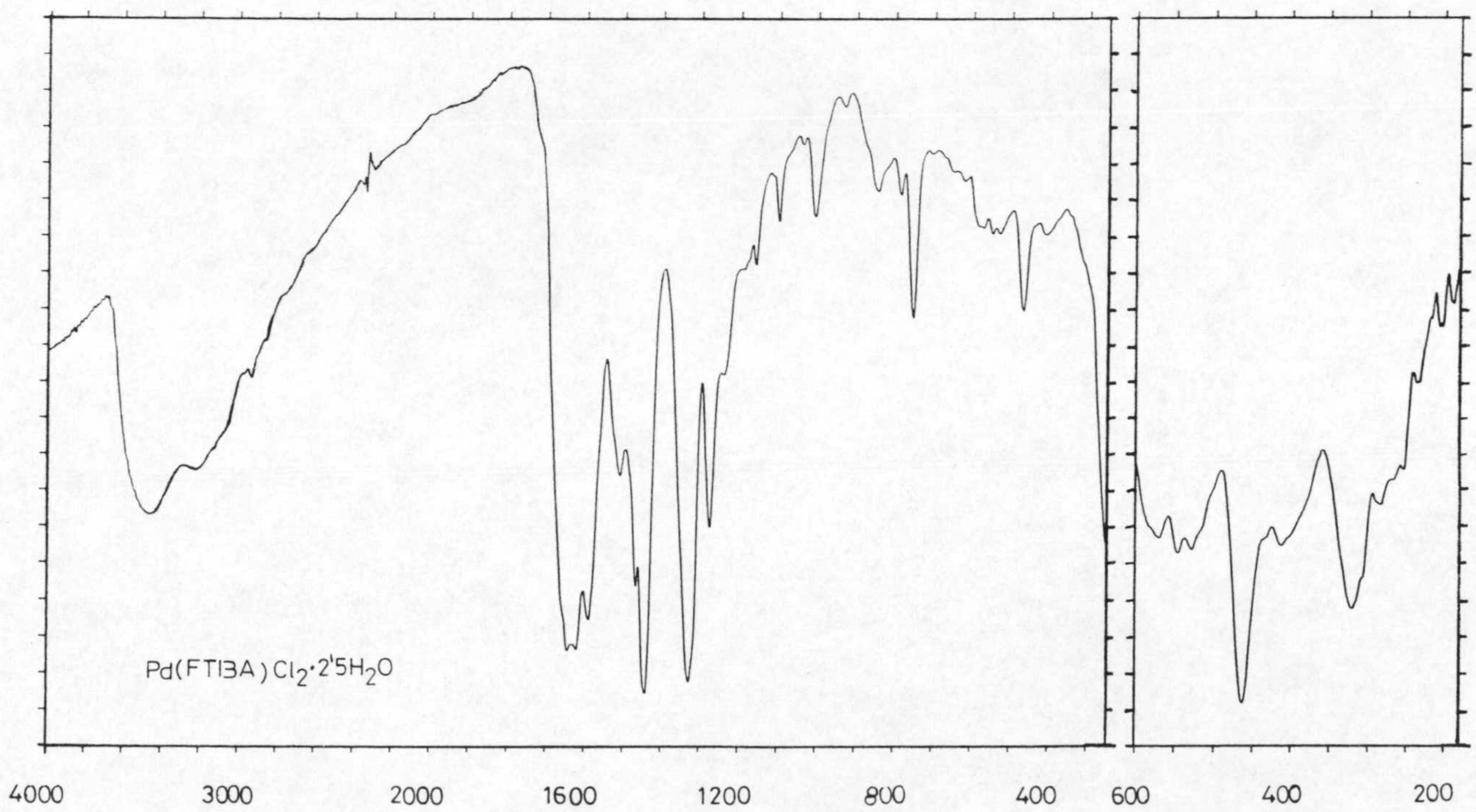
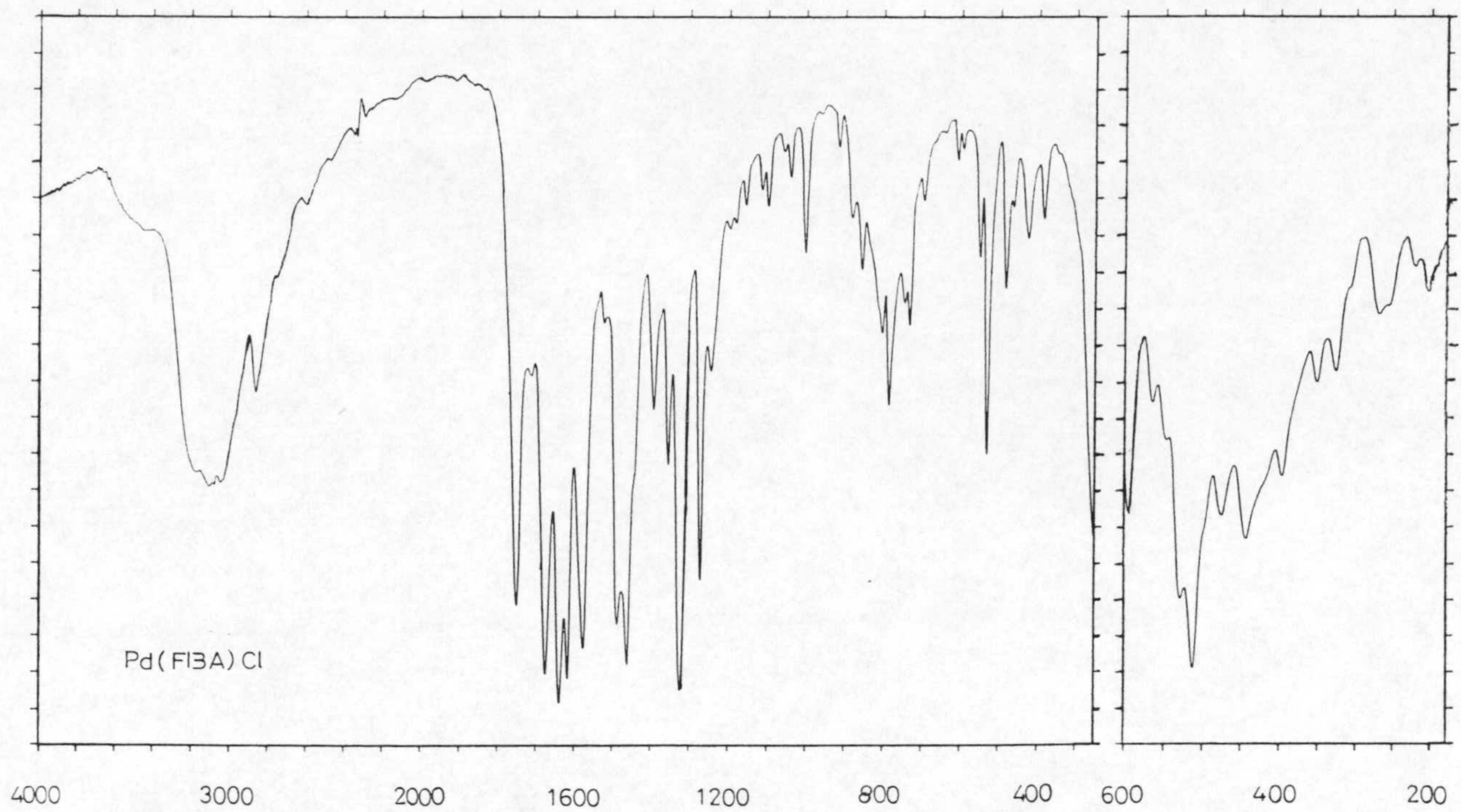


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

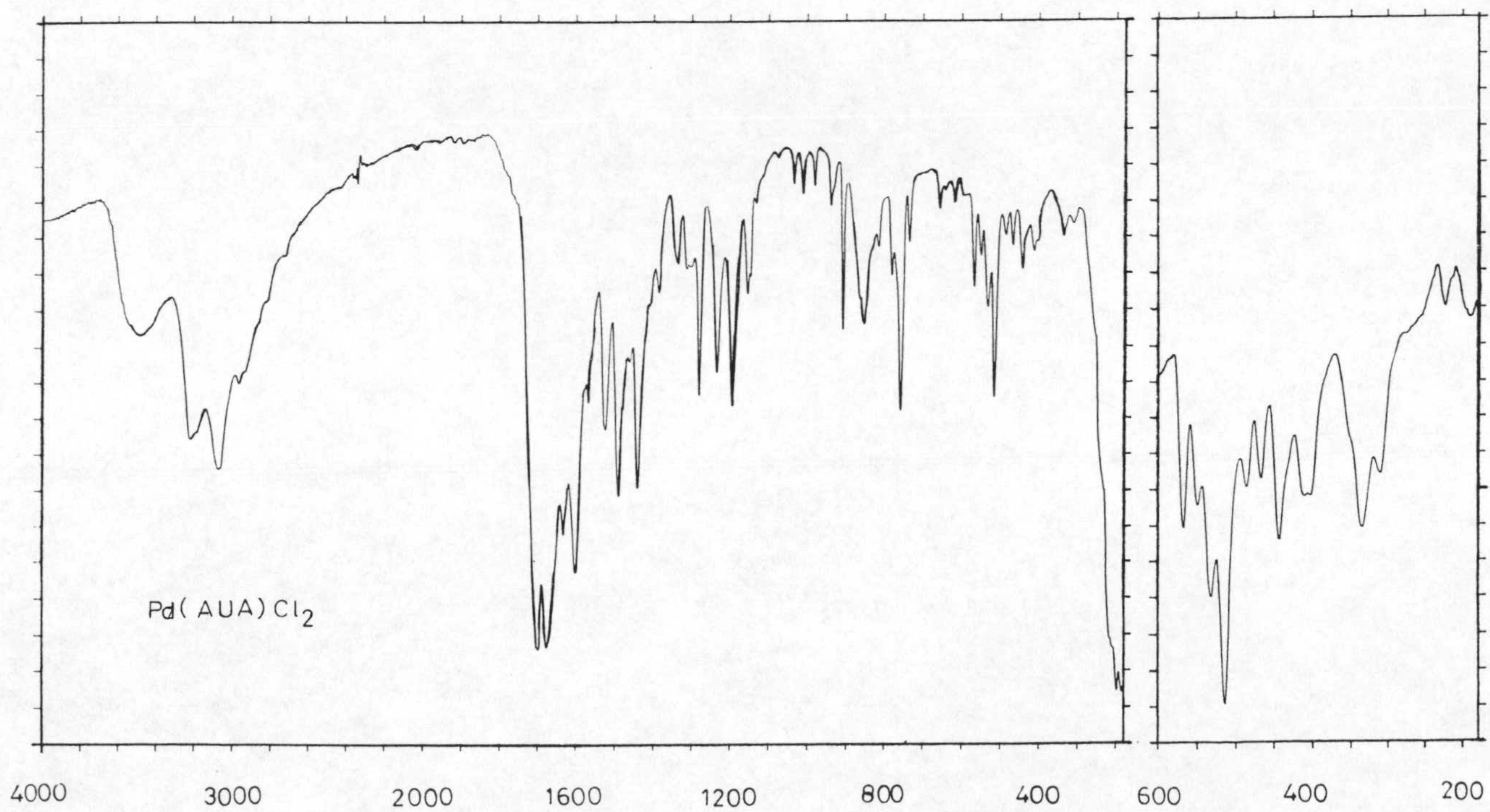
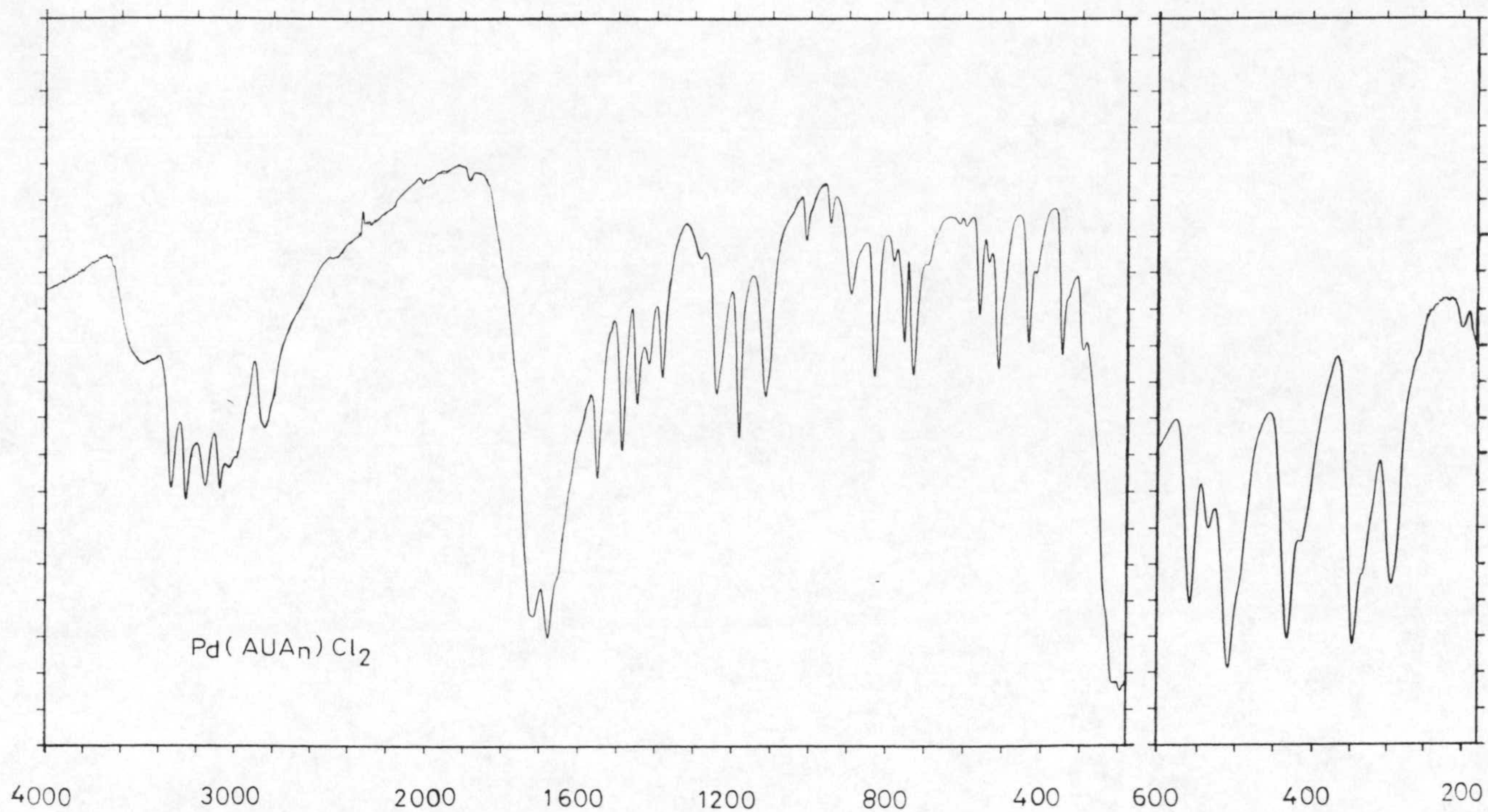


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

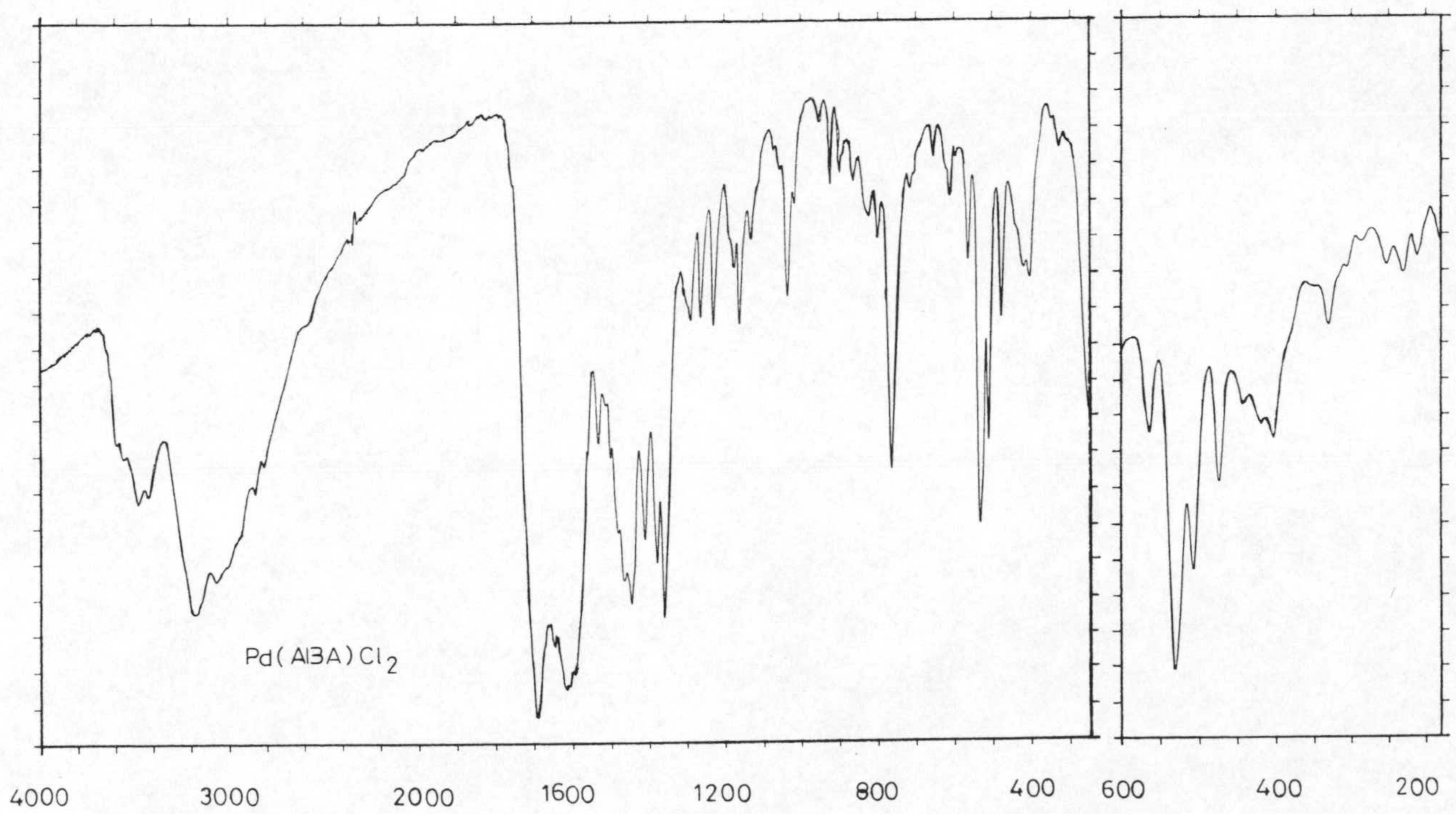
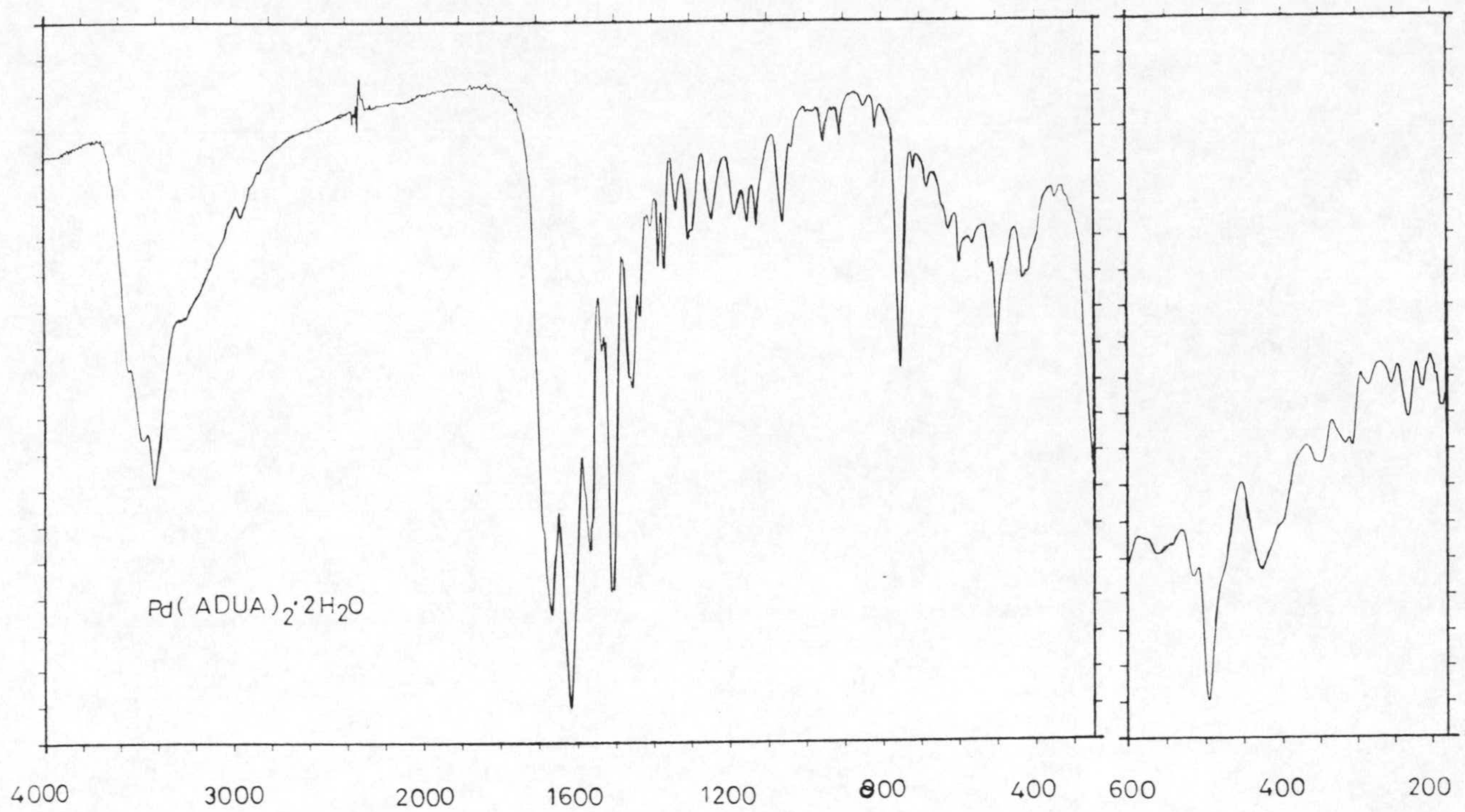


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

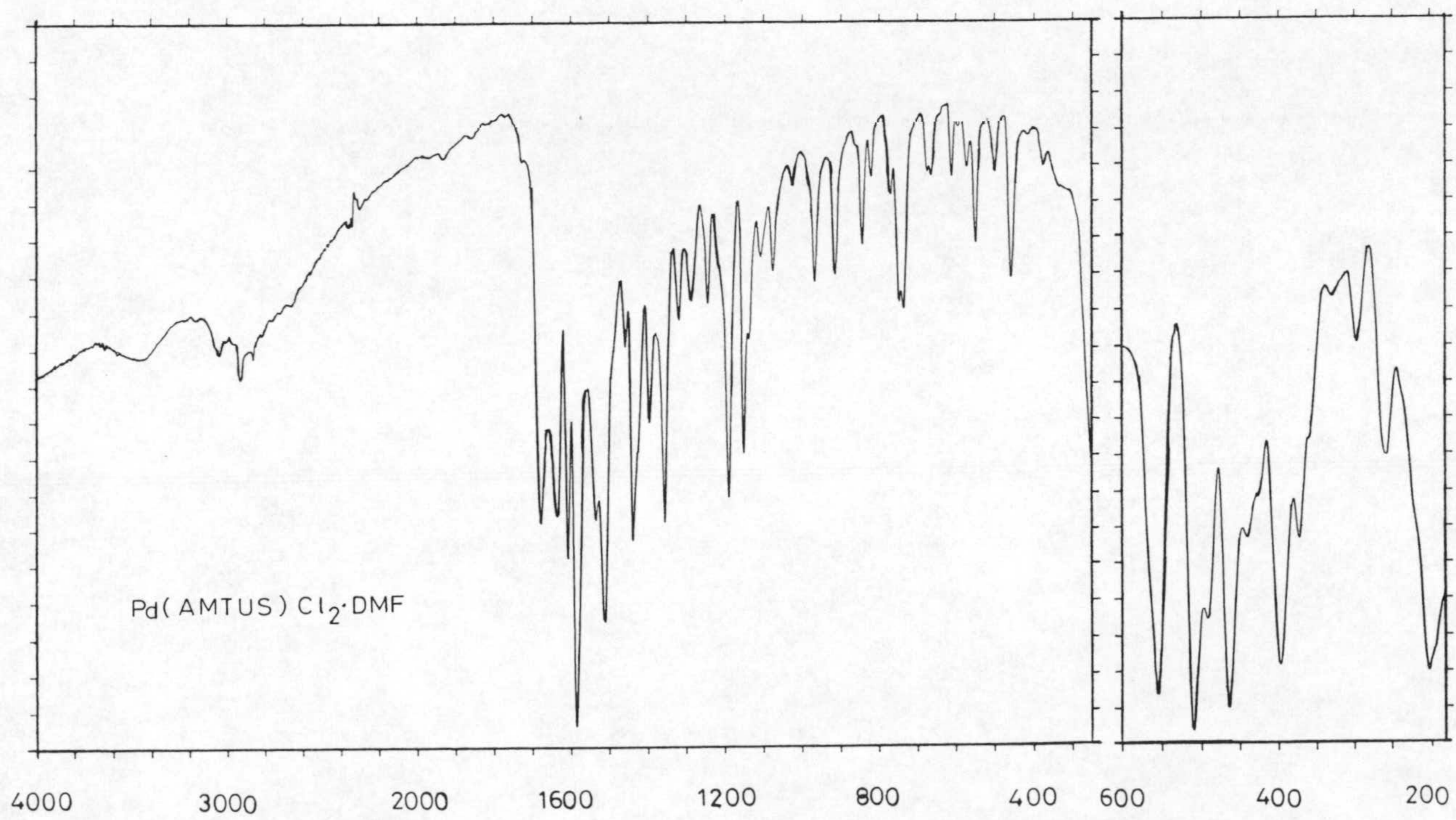
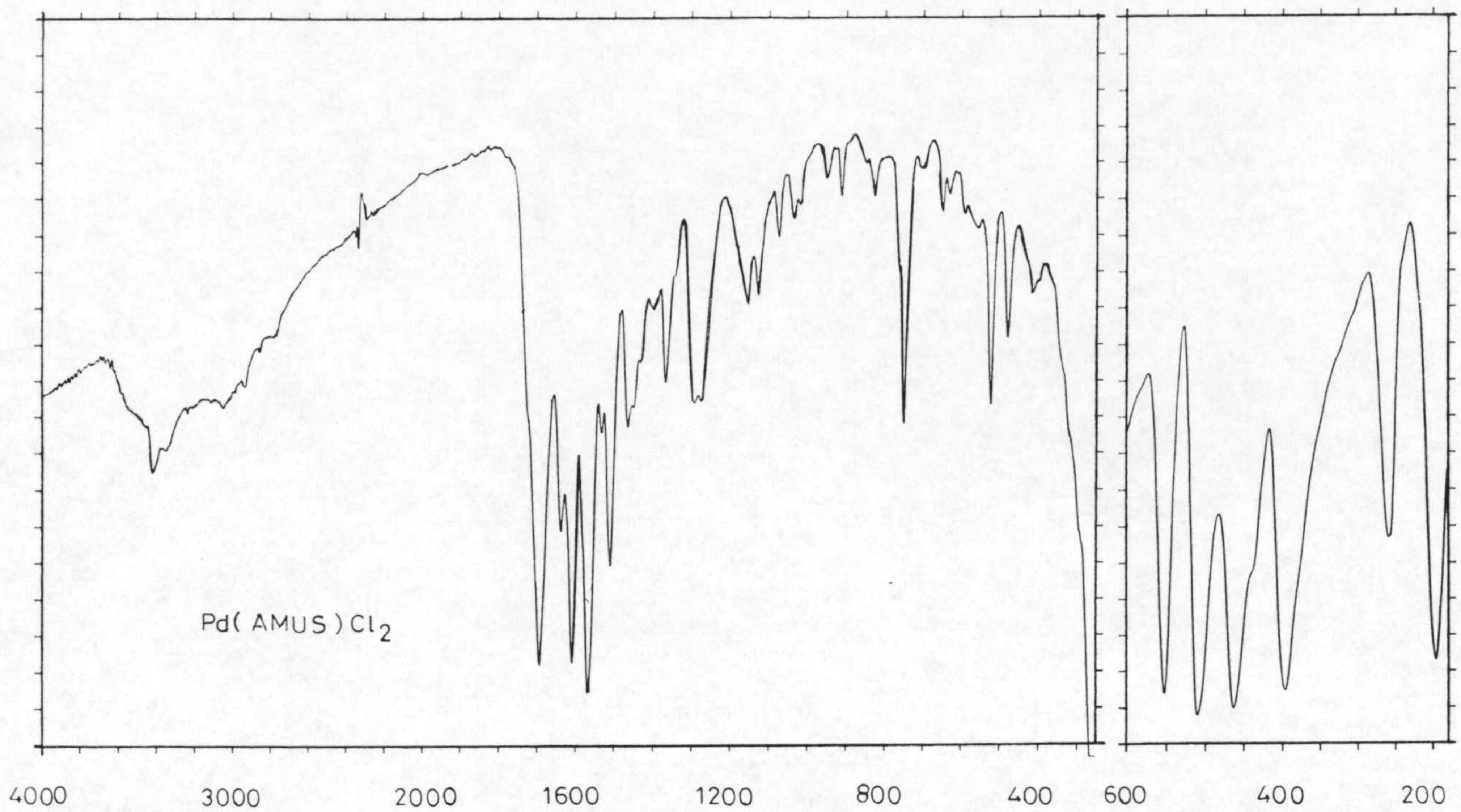


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

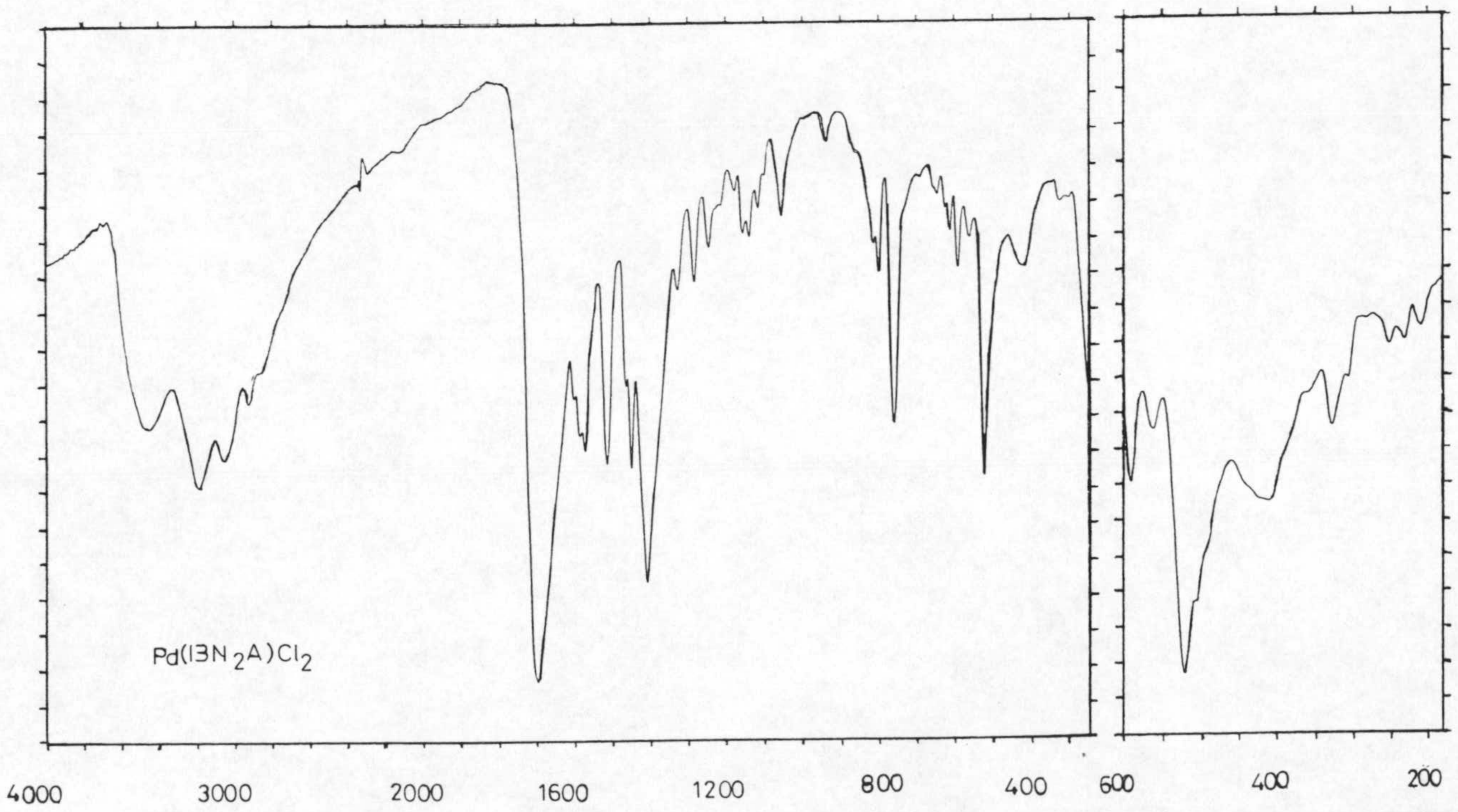
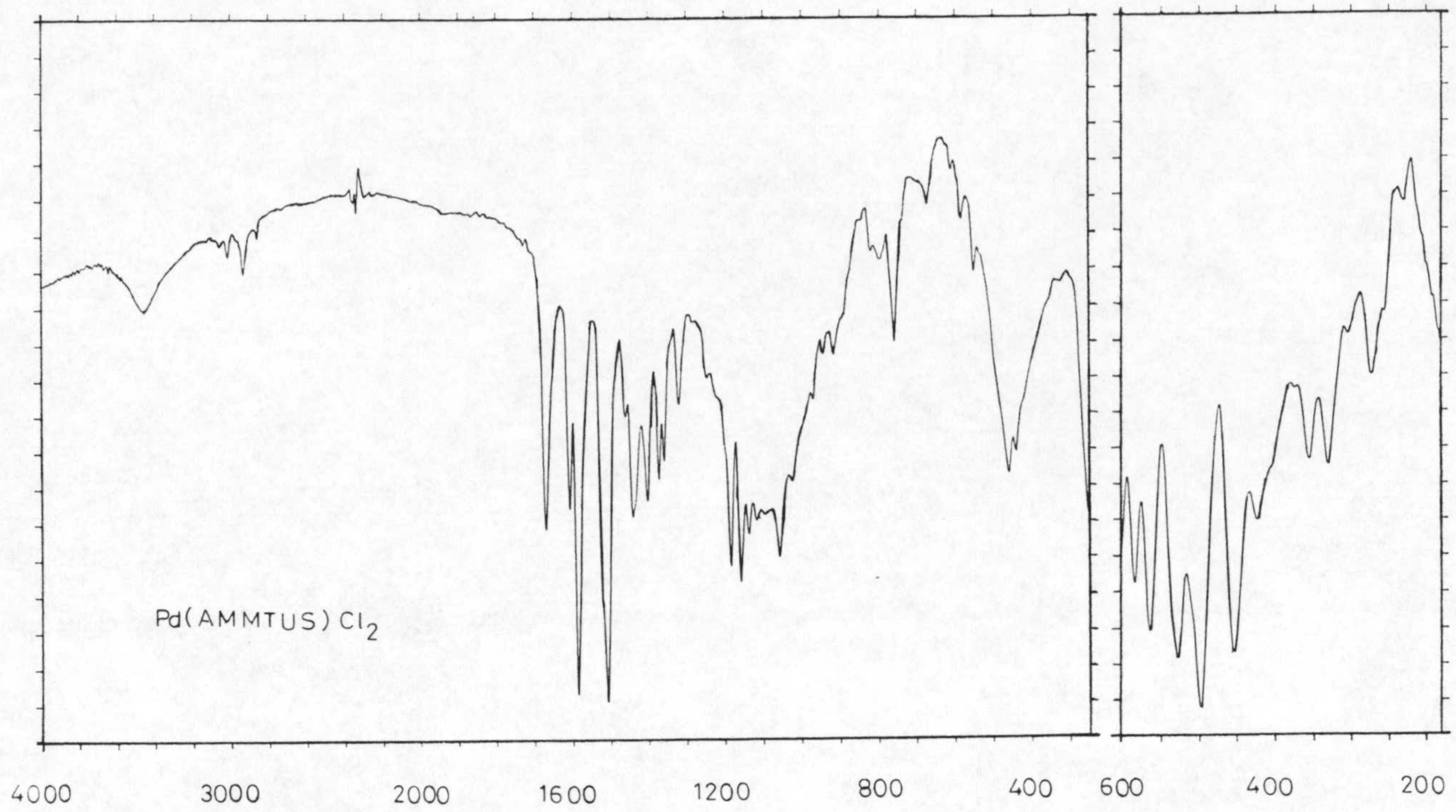


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

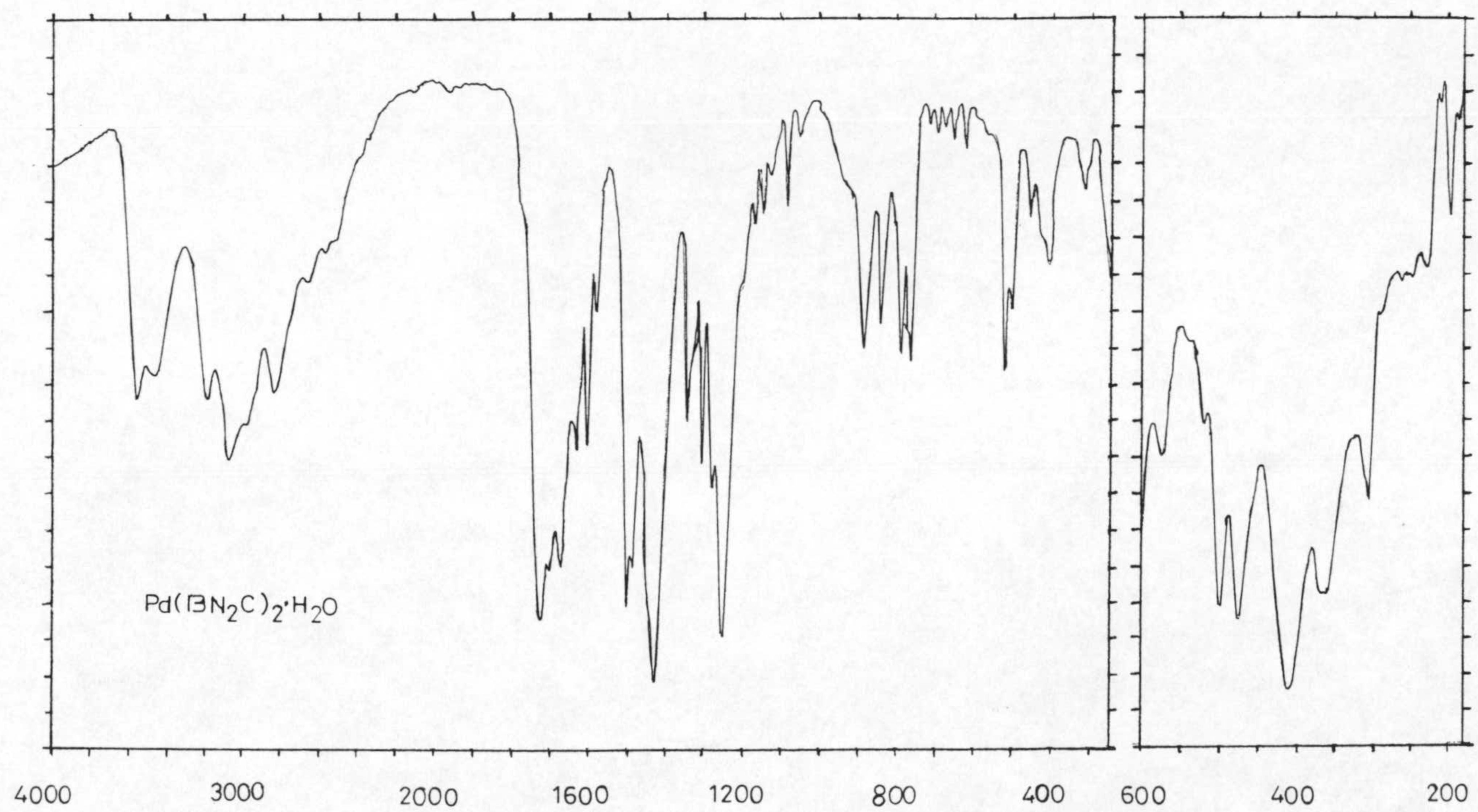
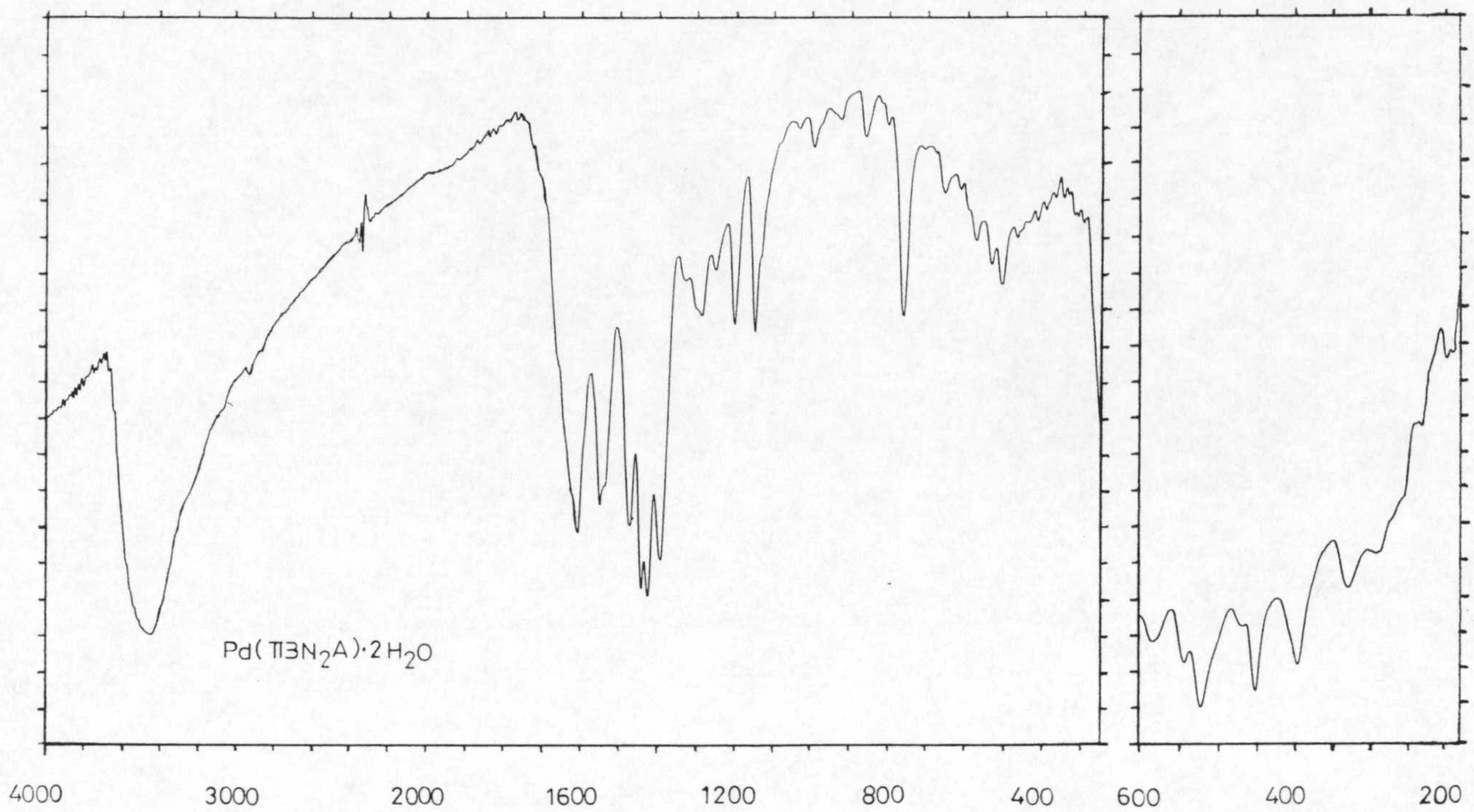


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

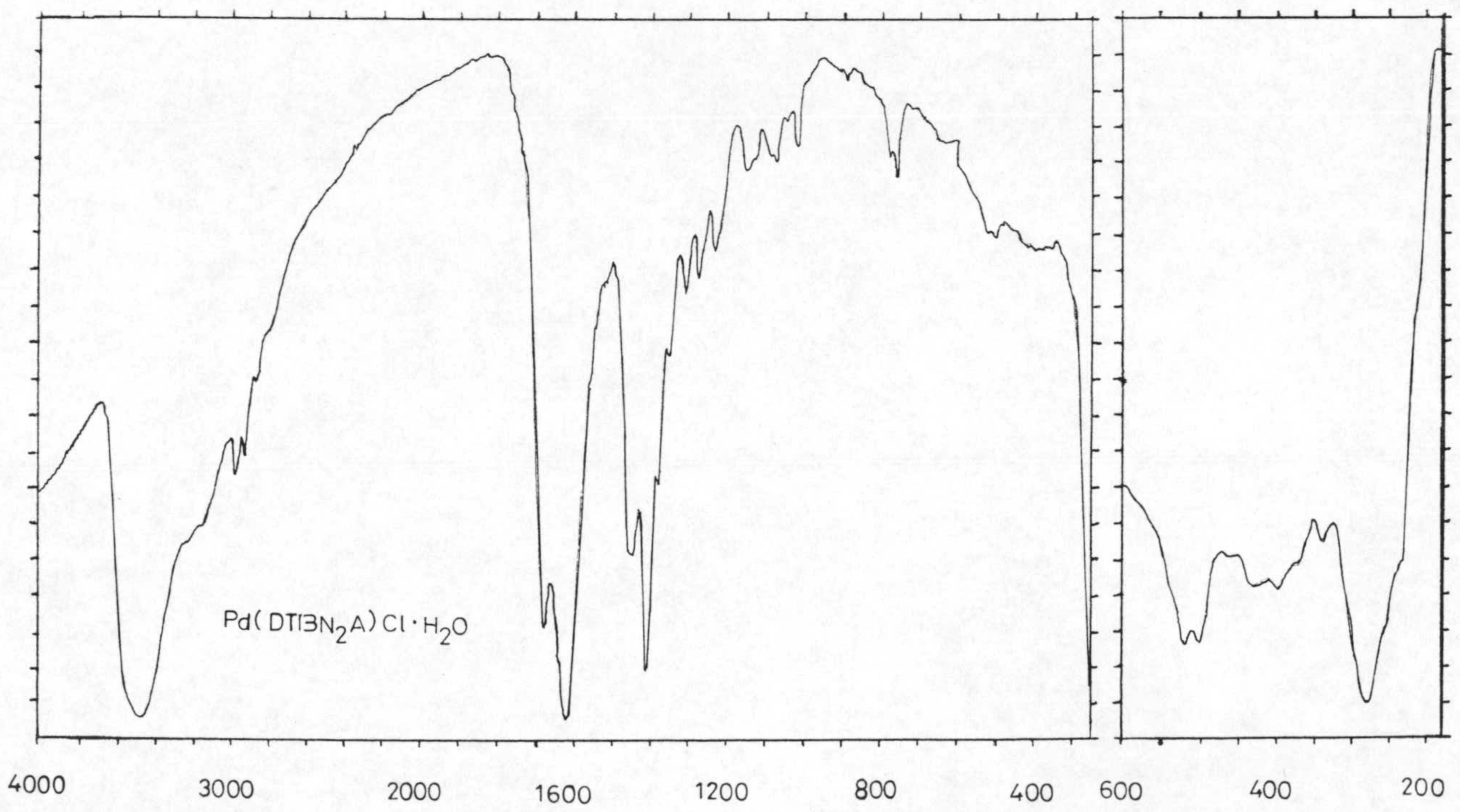
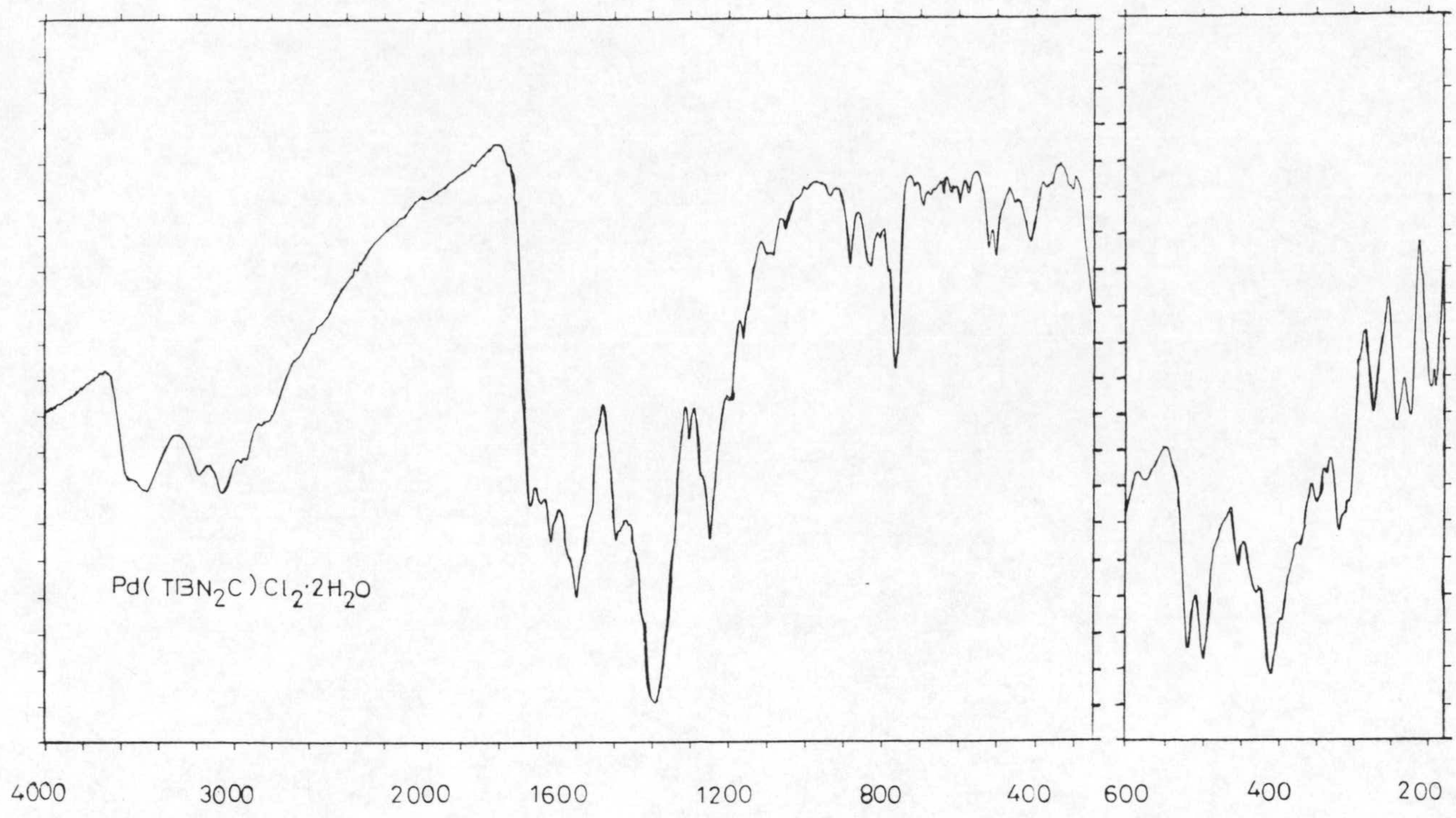


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

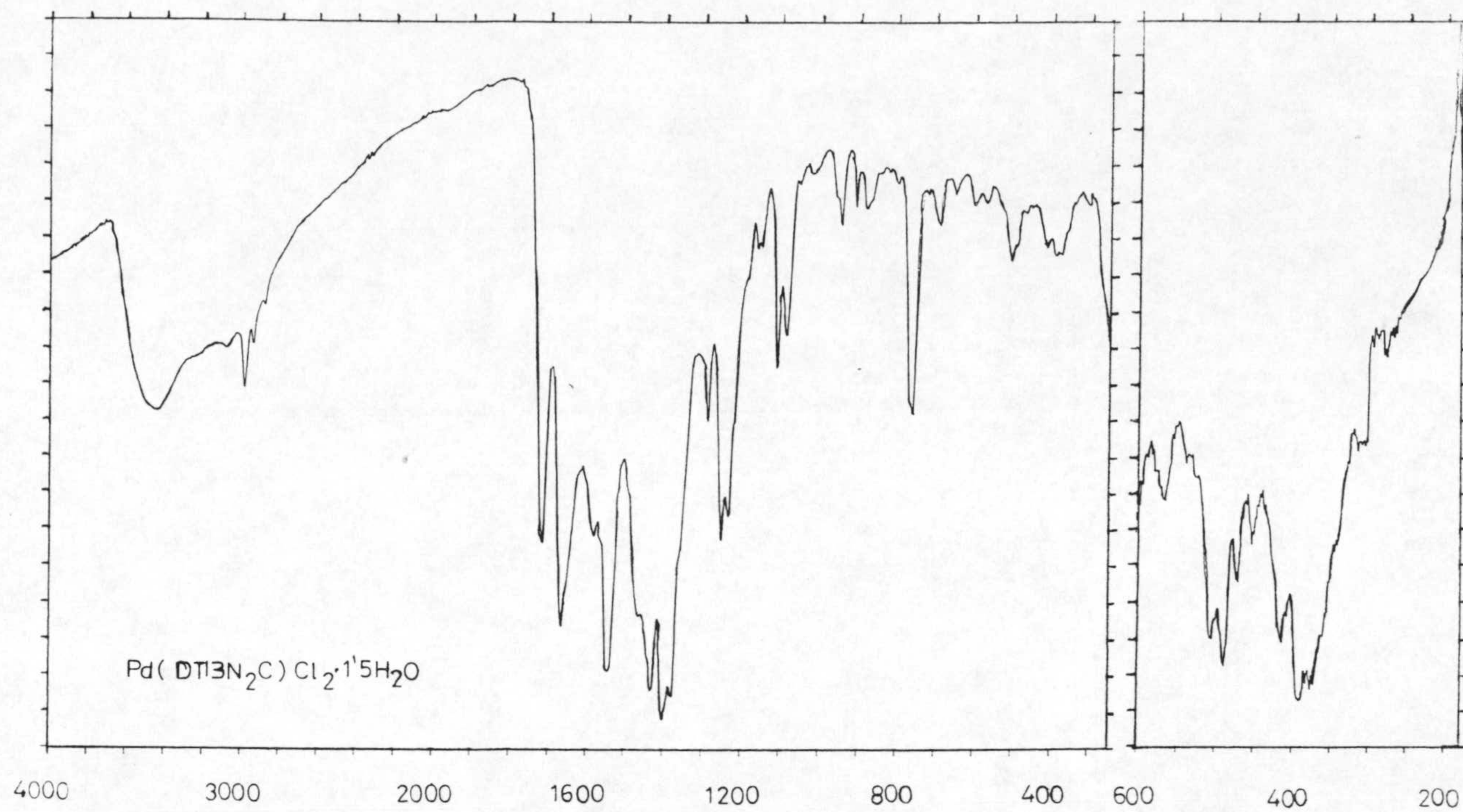


Figura 3.7: Espectros infrarrojos.

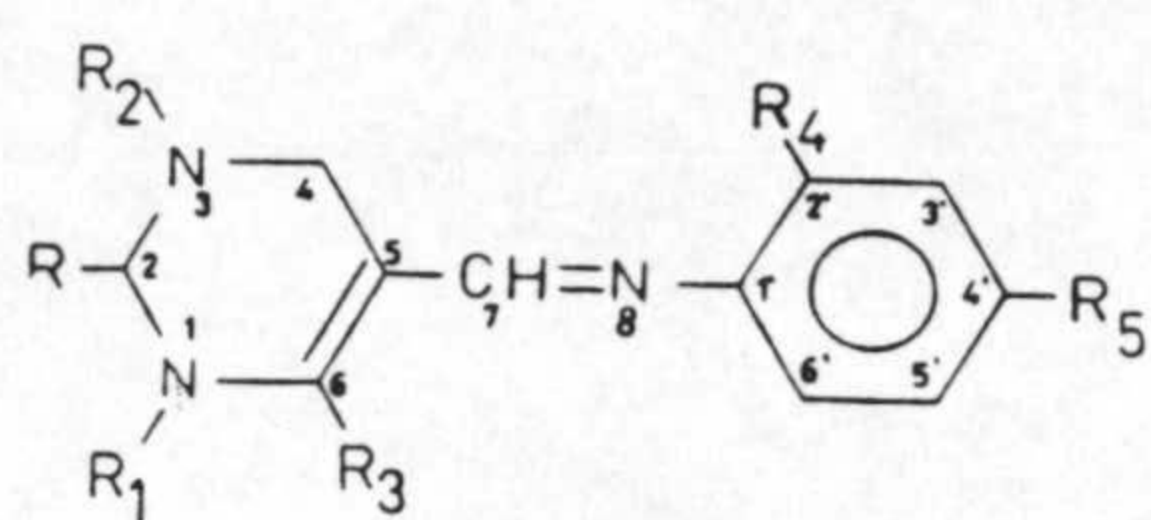
En la Tabla 3.10 se han indicado las asignaciones efectuadas para los complejos de Pd(II) con fenilmetilidén derivados de pirimidinas.

Tabla 3.10: Asignaciones de bandas de los espectros infrarrojos de los complejos de Pd(II) con fenilmetilidén derivados de pirimidinas.

Compuesto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{Pd-Cl})$
$\text{Pd}(\text{FDUA})_2\text{Cl}_2$	---	3373	1698, 1648	1602	1513, 1462	1360	(e)
$\text{Pd}(\text{FDUE})_2\text{Cl}$	---	3373, 3282, 3206	1707, 1649	1591	1499, 1461	1355	336, 316
$\text{Pd}(\text{FDUC})\text{Cl}_2$	---	3354, 3248, 3164, 3085	1709, 1663	1590	1506, 1481, 1450	1363	336
$\text{Pd}(\text{FDUA})\text{Cl}_2$	3403	3215(a)	1698, 1644	1602	1524, 1520, 1455	1353	320
$\text{Pd}(\text{FMUA})\text{Cl}_2$	3533, 3433	3203(a)	1709(h), 1690	1602, 1579	1498, 1448	1363	327
$\text{Pd}(\text{FTUA})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3349(d)	3170(a)	1635	1600	1491, 1470	1375	326
$\text{Pd}(\text{FBA})\text{Cl}$	---	3104(a)	1748, 1673, 1637	1615	1574, 1482	1322	350, 325
$\text{Pd}(\text{FTBA})\text{Cl}_2$	3455(a)	3220(a)	1642	1588	1507, 1440	1327	(e)

(a) señal ancha. (h) hombro. (d) débil. (e) banda no observada.

A modo de recordatorio, hay que indicar que los ligandos que participan en la formación de estos complejos son:



R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	H	H	FDUAn
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	H	C ₂ H ₅	FDUE
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	Cl	H	FDUC
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	OH	H	FUA
O	H	CH ₃	NH ₂	OH	H	FMUA
S	H	H	NH ₂	OH	H	FTUA
O	H	H	OH	OH	H	FBA
S	H	H	OH	OH	H	FTBA

Todos ellos presentan una misma disposición estructural, diferenciándose en la distinta naturaleza de los sustituyentes de los anillos de pirimidina o de fenilo.

Del estudio comparativo de las posiciones a las que aparecen las bandas más significativas de los espectros infrarrojos de estos complejos, y aquellas a las que aparecían en los espectros infrarrojos de los ligandos libres se han podido extraer las siguientes conclusiones:

a) Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo, en general, no experimentan desplazamientos apreciables en sus posiciones, con la excepción de los complejos Pd(FTUA)Cl₂·2H₂O y Pd(FTBA)Cl₂·2,5H₂O, cuyos espectros infrarrojos presentan dicha señal

desplazada hacia menores valores del número de onda (11 y 26 cm^{-1} , respectivamente).

El que no se afecte la posición de las bandas asociadas a los modos de vibración de los grupos carbonilo en los restantes complejos podría interpretarse como una indicación de la no participación de los citados grupos en la coordinación al Pd(II). En el caso de los complejos Pd(FTUA)Cl₂·2H₂O y Pd(FTBA)Cl₂·2,5H₂O, los desplazamientos acusados en la posición de la citada banda podrían ser indicativos de la participación activa del grupo carbonilo en la coordinación, aunque no puede descartarse que esos desplazamientos pudieran deberse a la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno entre dichos grupos y las moléculas de agua que contienen los complejos.

b) La banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del enlace azometínico, experimenta, en todos los casos, un desplazamiento acusado hacia menores valores del número de onda, que en algunos casos supera los 20 cm^{-1} (Pd(FDUE)₂Cl, Pd(FDUC)Cl₂ y Pd(FTBA)Cl₂·2,5H₂O). Estos desplazamientos generalizados podrían interpretarse en el sentido de que dicho grupo participa de forma activa en la coordinación al Pd(II), a través del átomo de nitrógeno, hecho común en la mayor parte de los complejos que contienen como ligandos bases de Schiff (77).

c) Las bandas correspondientes a los modos de vibración del grupo amino exocíclico, experimentan notables variaciones difíciles de generalizar. Así, en el caso del complejo Pd(FDUA_n)₂Cl₂, la posición de la banda debida a

$\nu(\text{N-H})$ experimenta un desplazamiento de 63 cm^{-1} hacia mayores valores del número de onda, lo que parece sugerir que los enlaces de hidrógeno existentes entre el citado grupo y el átomo de nitrógeno azometínico han desaparecido como consecuencia de la complejación. Asimismo, este hecho podría ser también indicativo de la no participación del grupo amino exocíclico en la coordinación al Pd(II).

En el caso del complejo $\text{Pd}(\text{FDUE})_2\text{Cl}$, la situación es más compleja ya que, tal y como se deduce de la fórmula de este complejo, debe existir un ligando en forma molecular y otro en forma aniónica para cumplir los requisitos de electroneutralidad. El espectro infrarrojo del complejo parece estar de acuerdo con la presencia de ambas especies coordinadas ya que en él, se observan tres bandas a 3373 , 3282 y 3206 cm^{-1} y el desdoblamiento de la banda asignada a $\nu(\text{C=N})$, que apoyarían la existencia de un ligando en forma imínica, junto a otro en forma molecular unidos ambos al Pd(II).

En lo que respecta al espectro infrarrojo del complejo $\text{Pd}(\text{FDUC})\text{Cl}_2$ en la zona donde aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces N-H, se observan cuatro bandas bien definidas a 3354 , 3248 , 3164 y 3085 cm^{-1} mientras que el espectro infrarrojo del ligando libre solo presentaba dos bandas a 3321 y 3173 cm^{-1} . Este aumento en el número de bandas no comprendemos a que puede deberse, pues difícilmente podría atribuirse a la presencia de dos isómeros (E y Z) en el complejo.

En el resto de los complejos la banda $\nu(\text{N-H})$ se encuentra fuertemente desplazada hacia menores valores del número de onda en relación con su posición en el espectro infrarrojo de cada uno de los restantes ligandos, lo que parece ser indicativo de la participación del grupo amino en la coordinación al Pd(II); sin embargo, en el caso de los complejos $\text{Pd}(\text{FTUA})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pd}(\text{FTBA})\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, la poca resolución alcanzada en sus espectros, no permite siquiera aventurar la participación del grupo amino en la coordinación al Pd(II).

d) En la zona baja del espectro infrarrojo se ha intentado la búsqueda de nuevas bandas que pudieran dar información acerca de las uniones Pd-Cl, Pd-N o ambas.

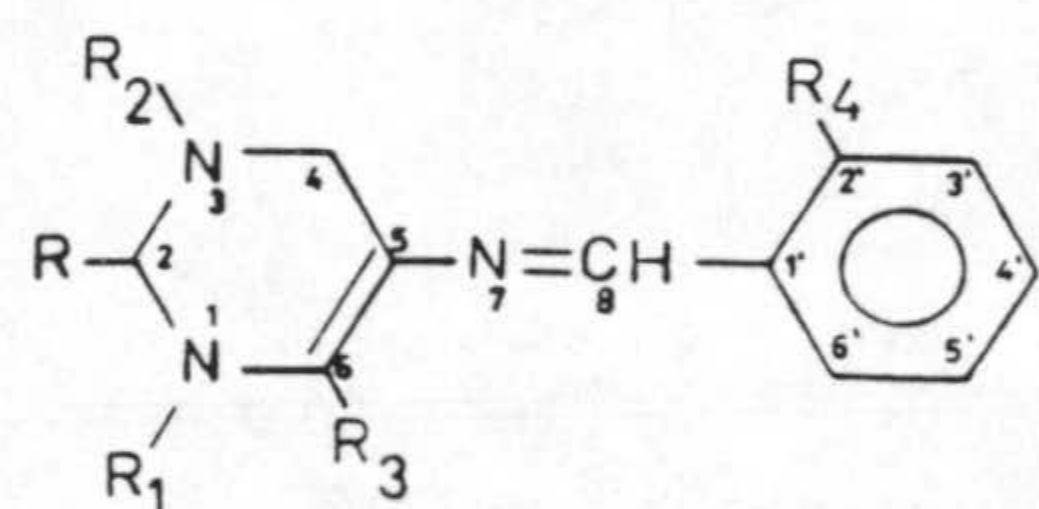
En el caso de los complejos $\text{Pd}(\text{FDUA}_n)_2\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{FTBA})\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ no se han obtenido resultados positivos debido a que los espectros infrarrojos de los ligandos libres dispersados en polietileno presentan, en la zona $600-180 \text{ cm}^{-1}$, un mayor número de bandas que los complejos. En el resto, la situación ha sido, por suerte, bastante diferente observándose la presencia de una o dos bandas asignables a $\nu(\text{Pd-Cl})$ (ver Tabla 3.10). Los valores a los que aparecen dichas señales están en buen acuerdo con los encontrados para dicho modo de vibración en complejos planocuadrados de paladio del tipo PdL_2Cl_2 o PdLCl_2 , donde L es un derivado pirimidínico, purínico o un nucleósido de purina (78-81).

e) Finalmente hay que indicar que en el caso de los complejos $\text{Pd}(\text{FTUA})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pd}(\text{FTBA})\text{Cl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, se observa

en sus espectros una disminución drástica en la intensidad de la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{S})$.

En el caso de los complejos de Pd(II) con fenilidenamino derivados, sus espectros infrarrojos aparecen recogidos en la figura 3.7. A excepción del complejo que contiene como ligando al derivado ADUA; todos los demás complejos responden a una misma formulación: PdLCl₂ (donde L representa a cada uno de los diferentes fenilidenamino derivados de pirimidina aislados).

Con objeto de facilitar la lectura de esta discusión de resultados, en el siguiente esquema se recogen las formulaciones de los diferentes ligandos que entran a formar parte de estos complejos:



R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
O	H	H	H	H	AUA _n
O	H	H	H	OH	AUA
O	CH ₃	CH ₃	NH ₂	OH	ADUA
O	H	H	OH	OH	ABA
O	CH ₃	H	NH ₂	OH	AMUS
S	H	CH ₃	NH ₂	OH	AMTUS
CH ₃ S	CH ₃	H	NH ₂	OH	AMMTUS

Las asignaciones efectuadas a partir de los espectros infrarrojos de estos complejos se han recogido en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11: Asignaciones de bandas de los espectros infrarrojos de los complejos de Pd(II) con fenilidenamino derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>$\nu(\text{O-H})$</u>	<u>$\nu(\text{N-H})$</u>	<u>$\nu(\text{C=O})$</u>	<u>$\nu(\text{C=N})$</u>	<u>$\nu(\text{C=C})$</u>	<u>$\nu(\text{C-N})$</u>	<u>$\nu(\text{Pd-Cl})$</u>
Pd(AUA _n)Cl ₂	---	3330, 3252, 3151, 3073	1715, 1676	1550	1486, 1447	1381	346, 330 (h)
Pd(AUA)Cl ₂	3483	3214	1698, 1675	1598	1566, 1489, 1439	1335, 1324	334, 310
Pd(ADUA) ₂ ·2H ₂ O	3570, 3480	3412 (i)	1665	1616	1565, 1509, 1453	1383	---
Pd(ABA)Cl ₂	3473, 3420	3168 (a)	1688, 1650, 1613	1590	1465, 1445, 1408	1376, 1358	330
Pd(AMUS)Cl ₂ ·6H ₂ O	3415	(c)	1692, 1636	1608	1508, 1463	1365	330
Pd(AMTUS)Cl ₂ ·DMF	3450 (a)	(c)	1676 (DMF), 1634	1585	1534, 1509, 1457	1354	296
Pd(AMMTUS)Cl ₂	3452	(e)	1668, 1605	1585	1507, 1439	1370, 1357	330

(a) señal ancha. (c) varias bandas mal definidas. (e) banda no observada. (i) grupo imino. (h) hombro.

A diferencia de los complejos con derivados del tipo fenilmetilidén, los complejos que contienen derivados del tipo fenilidenamino como ligandos presentan espectros infrarrojos bastante complejos, no observándose un comportamiento regular en cuanto a las variaciones en las posiciones de las bandas al pasar de la situación ligando libre a la de ligando coordinado.

En todos los casos, los espectros infrarrojos de los complejos del tipo PdLCl_2 presentan ligeras variaciones en la posición de las bandas correspondientes a $\nu(\text{O-H})$, con la excepción del complejo $\text{Pd}(\text{AMUS})\text{Cl}_2$ en donde el desplazamiento de la citada banda es de 42 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda. Estos desplazamientos pueden deberse fundamentalmente a dos causas; por un lado, a la posible intervención del grupo hidroxilo en posición orto del anillo de fenilo en la coordinación metálica, o bien, a la modificación en la extensión de los enlaces de hidrógeno que se producen en el ligando libre y que en los complejos deben estar más restringidos.

En lo que respecta a la zona en donde aparecen las bandas debidas a la vibración de tensión de los grupos amino exocíclicos y las agrupaciones N-H endocíclicas, las modificaciones son más sustanciales, experimentando las bandas un desplazamiento hacia mayores valores del número de ondas; hecho que podría explicarse en el mismo sentido que el indicado en el párrafo anterior.

Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$ experimentan ligeras variaciones en su po-

sición en el caso de los complejos $\text{Pd}(\text{AUA}_n)\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{AUA})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{AMUS})\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{AMTUS})\text{Cl}_2$, siendo bastante más acusadas en los restantes complejos.

La variación más apreciable se produce en el espectro infrarrojo del complejo $\text{Pd}(\text{ADUA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en el cual la posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparece desplazada 29 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda, hecho que estaría de acuerdo con la actuación del ADUA como ligando aniónico, en su forma imino-fenólica.

Por otra parte, la banda asignada a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo azometínico no aparece tan bien definida como en el caso de los complejos del tipo fenilmetilidén, siendo su intensidad bastante más débil; no obstante, en todos los casos aparece desplazada hacia menores valores del número de onda en relación con su posición en los espectros de los ligandos libres lo que parece sugerir la participación del grupo azometínico en la coordinación al Pd(II).

Asimismo, los espectros infrarrojos de estos complejos presentan una notable variación en la zona comprendida entre $1400\text{-}180 \text{ cm}^{-1}$, presentando una o dos bandas alrededor de 330 cm^{-1} que pueden asignarse a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ (82).

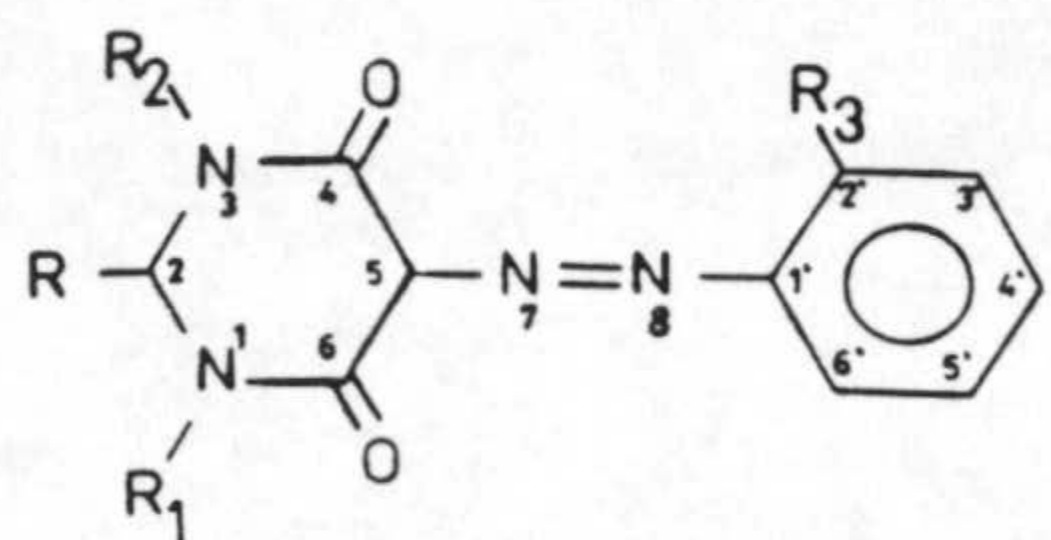
En cuanto a los complejos de Pd(II) con 5-fenilazo derivados de pirimidinas, sus espectros infrarrojos aparecen indicados en la figura 3.7 y sus bandas más significativas se han recogido en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12: Asignaciones de bandas de los espectros infrarrojos de los complejos de Pd(II) con 5-fenilazo derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>$\nu(\text{O-H})$</u>	<u>$\nu(\text{C=O})$</u>	<u>$\nu(\text{N=N})$</u>	<u>$\nu(\text{C=C})$</u>	<u>$\nu(\text{C-N})$</u>	<u>$\nu(\text{Pd-Cl})$</u>
Pd(BN ₂ A)Cl ₂	3460 (a)	1698 (a)	1448	1408	1327	327
Pd(TBN ₂ A)Cl · 1,5H ₂ O	3457 (a)	1605 (a)	1424	1472	1392	---
Pd(BN ₂ C)Cl ₂ · H ₂ O	3552, 3460	1721, 1667, 1629	1580	1426	1340	365
Pd(TBN ₂ C)Cl ₂ · 2H ₂ O	3470 (a)	1720, 1665	1398 (a)	---	---	355
Pd(DTBN ₂ A)Cl · H ₂ O	3480 (a)	1675, 1619 (a)	1446	1410	---	280
Pd(DTBN ₂ C)Cl ₂ · 2H ₂ O	3432 (a)	1714, 1665	1400	1430	1380	---

(a) señal ancha.

En el siguiente esquema se recogen las estructuras moleculares de los 5-fenilazo derivados utilizados como ligandos:



R	R ₁	R ₂	R ₃	
O	H	H	OH	BN ₂ A
O	H	H	COOH	BN ₂ C
S	H	H	OH	TBN ₂ A
S	H	H	COOH	TBN ₂ C
S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OH	DTBN ₂ A
S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	COOH	DTBN ₂ C

Del estudio comparado entre las posiciones de las bandas que se han considerado más significativas en los espectros infrarrojos de los complejos y ligandos se observa que las mayores variaciones se producen en las posiciones de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo y azo, que aparecen fuertemente desplazadas (en especial el modo de vibración $\nu(N=N)$) hacia menores valores del número de onda; ambos hechos apoyarían la actuación del ligando azo en forma bidentada a través de uno de los átomos de nitrógeno del grupo azo y el átomo de oxígeno del grupo carbonilo de la posición seis del anillo de pirimidina.

Desplazamientos análogos a los aquí encontrados para la banda $\nu(N=N)$ han sido observados por J. Ruiz y col. (45)

al estudiar diferentes complejos planocuadrados de Au(III) con derivados de 6-amino-1,3-dimetil-5-arylazouracilo, en donde la coordinación del ligando, puesta de manifiesto mediante la técnica de difracción de rayos X, tiene lugar en forma bidentada a través de un átomo de nitrógeno del grupo azo y el átomo de nitrógeno del grupo amino exocíclico desprotonado.

Por otra parte, los espectros infrarrojos de nuestros complejos indican claramente que el grupo carboxilato, en aquellos ligandos que lo poseen, no se desprotona ni participa en la coordinación, siendo el ejemplo más claro el del complejo $\text{Pd}(\text{BN}_2\text{C})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En el caso del complejo $\text{Pd}(\text{DTBN}_2\text{A})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, su espectro infrarrojo muestra claramente la actuación del ligando en forma aniónica, por el cambio sustancial que se produce en la zona de los carbonilos. Además el espectro de este complejo, al igual que los espectros de todos aquellos complejos que presentan azufre en su composición, muestra la desaparición (o gran disminución en la intensidad) de la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{S})$.

3.3.3. Análisis estructural.

Está claro que para establecer perfectamente el modo de coordinación de los ligandos en los diferentes complejos de Pd(II) aislados habría sido necesario determinar, por difracción de rayos X, la estructura cristalina de, al menos, uno de ellos; sin embargo, todos nuestros intentos para obtener monocristales adecuados para su estudio han

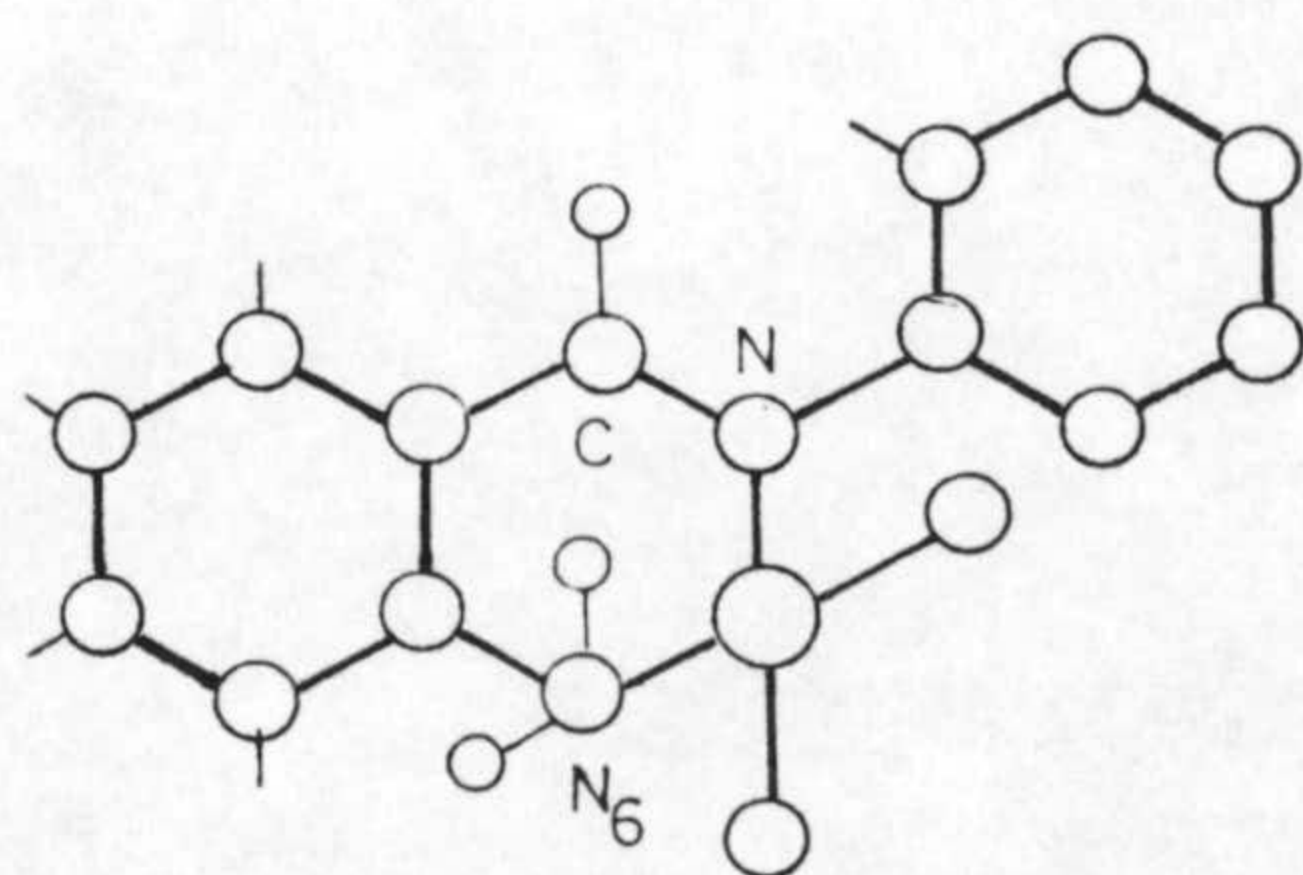
sido infructuosos, de aquí que las sugerencias estructurales que se indican a continuación se han basado en el estudio conjunto de los datos aportados por el análisis químico, análisis térmico y, principalmente, espectroscopía infrarroja, y por tanto no hay que darles más valor que el de una primera aproximación que pretendemos en un futuro comprobar si conseguimos monocristales adecuados.

Una vez establecida esta premisa, pasamos a exponer nuestras ideas acerca del modo de coordinación de los ligandos en los diferentes complejos.

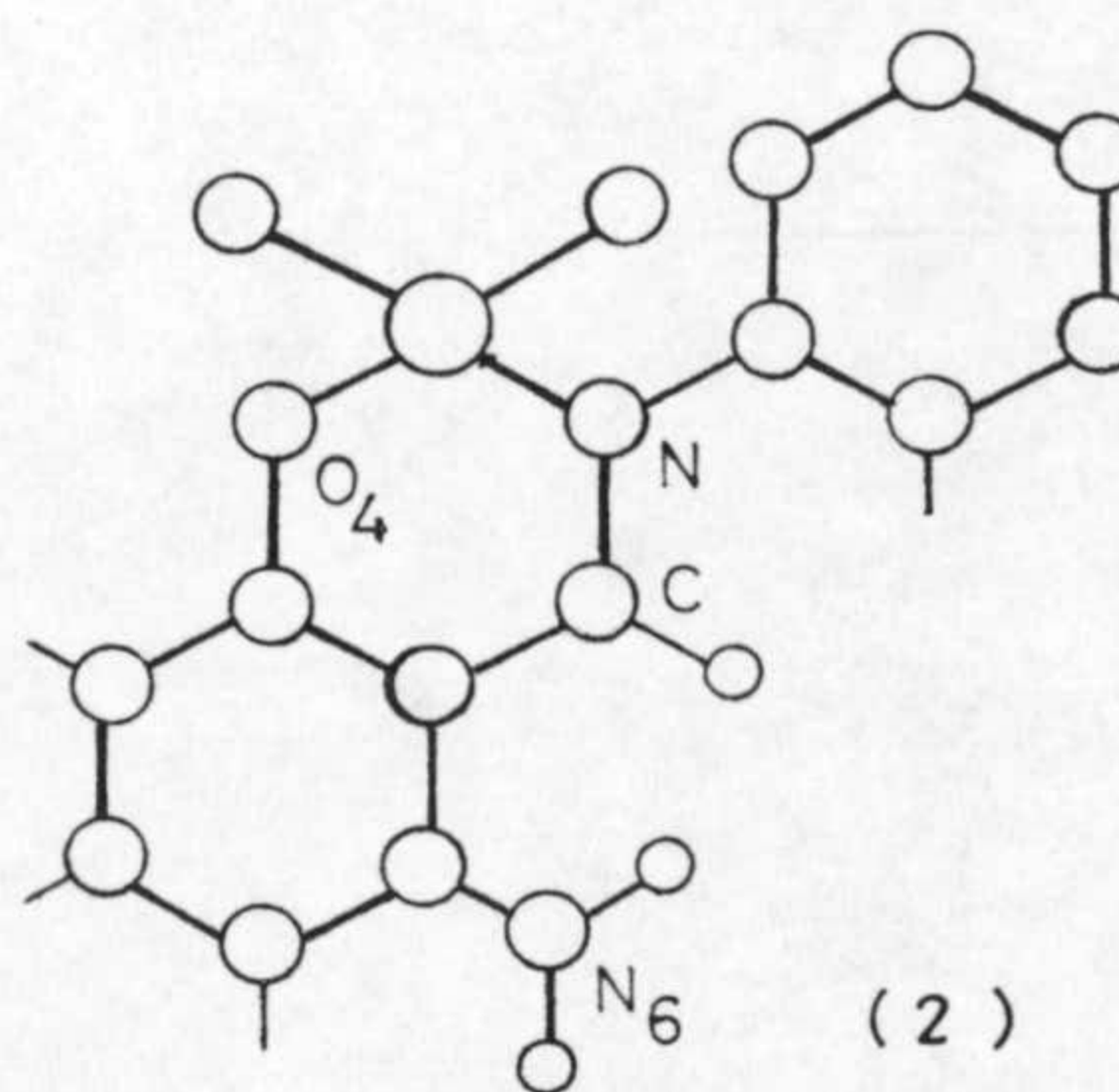
a) Complejos de Pd(II) con fenilmetilidén derivados de pirimidina.

De acuerdo con los datos espectroscópicos indicados en la Tabla 3.10, una de las posiciones de coordinación que utilizan los ligandos es claramente el átomo de nitrógeno del grupo azometínico. Asimismo, los átomos de cloro se encuentran directamente coordinados al Pd(II).

La cuarta posición de coordinación en los complejos Pd(FDUC)Cl₂, Pd(FDUA)Cl₂, Pd(FMUA)Cl₂, Pd(FTUA)Cl₂ y Pd(FTBA)Cl₂, es más difícil de asignar; no obstante, en los cuatro primeros complejos dos modos de completar la coordinación serían los que se indican en el esquema:



(1)

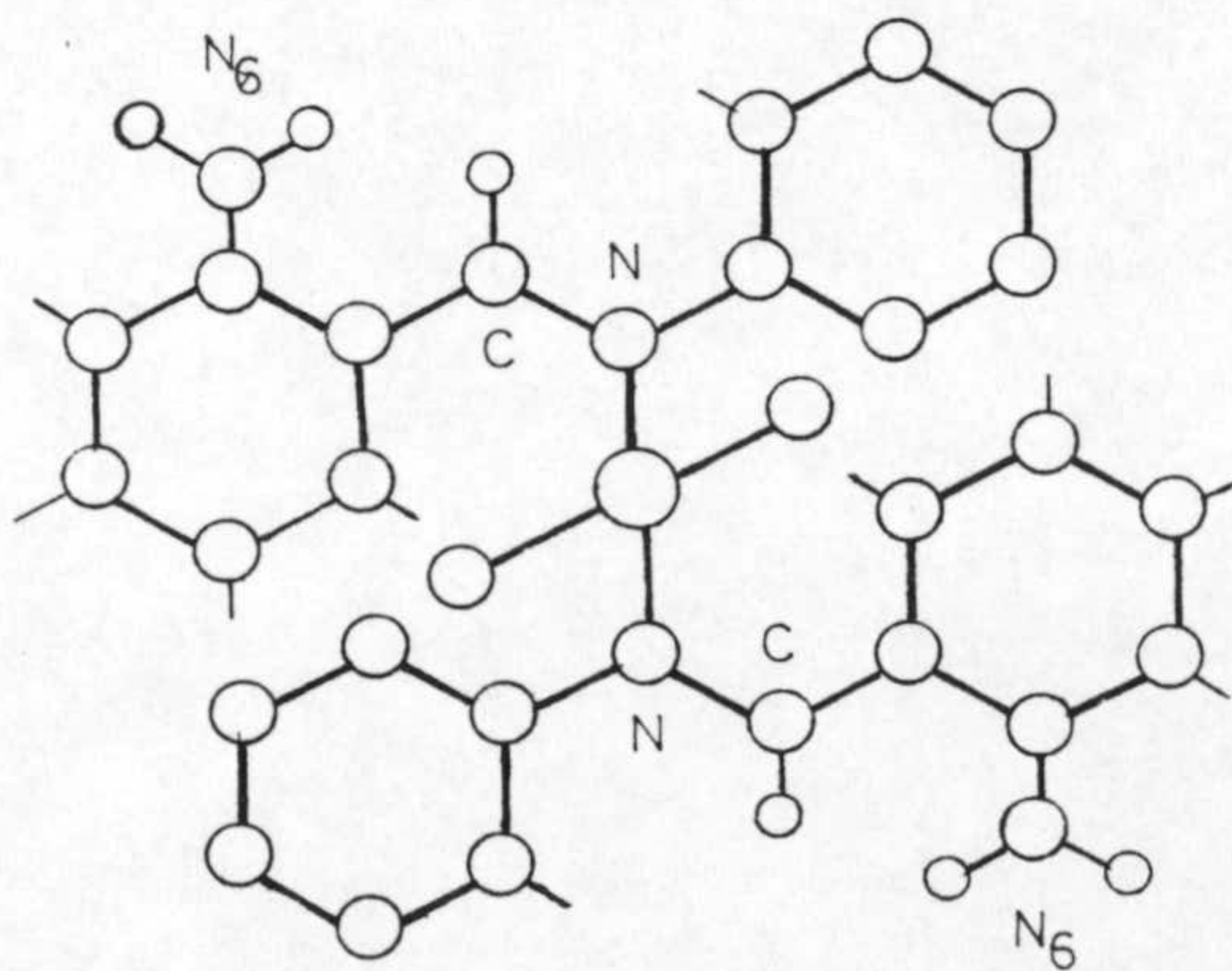


(2)

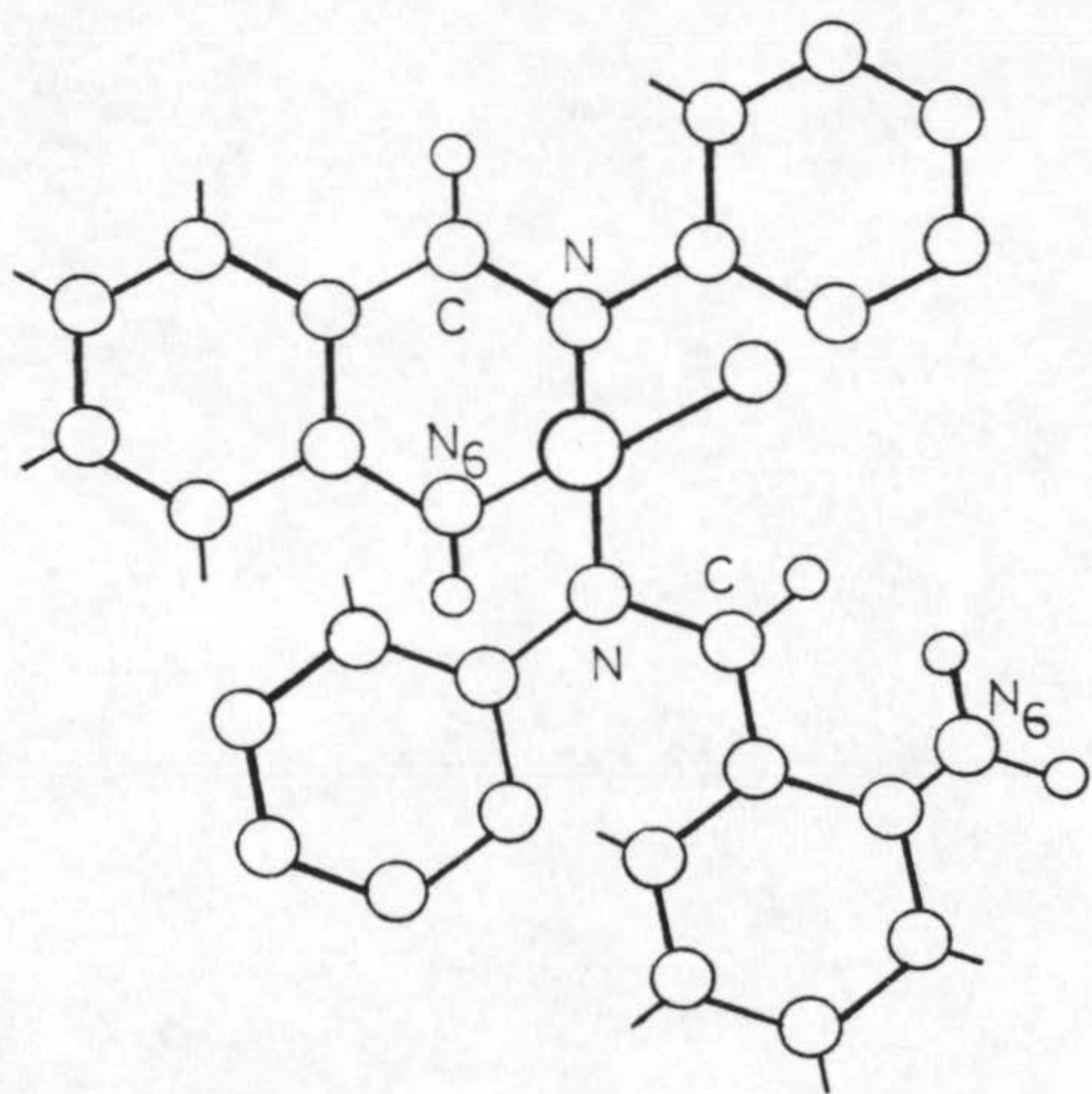
De estas dos posibilidades, los datos de espectroscopía infrarroja parecen decantarse por la primera, ya que las bandas correspondientes a $\nu(\text{N-H})$ aparecen, en estos complejos, desplazadas apreciablemente hacia menores valores del número de onda en relación con sus posiciones en los espectros de los ligandos libres, mientras que las bandas correspondientes a $\nu(\text{C=O})$ apenas experimentan desplazamiento.

De ser nuestra suposición correcta, los cuatro complejos antes indicados presentan una coordinación análoga a la del complejo bis(6-amino-1,3-dimetil-5-amilazouracilo)paladio(II) (43).

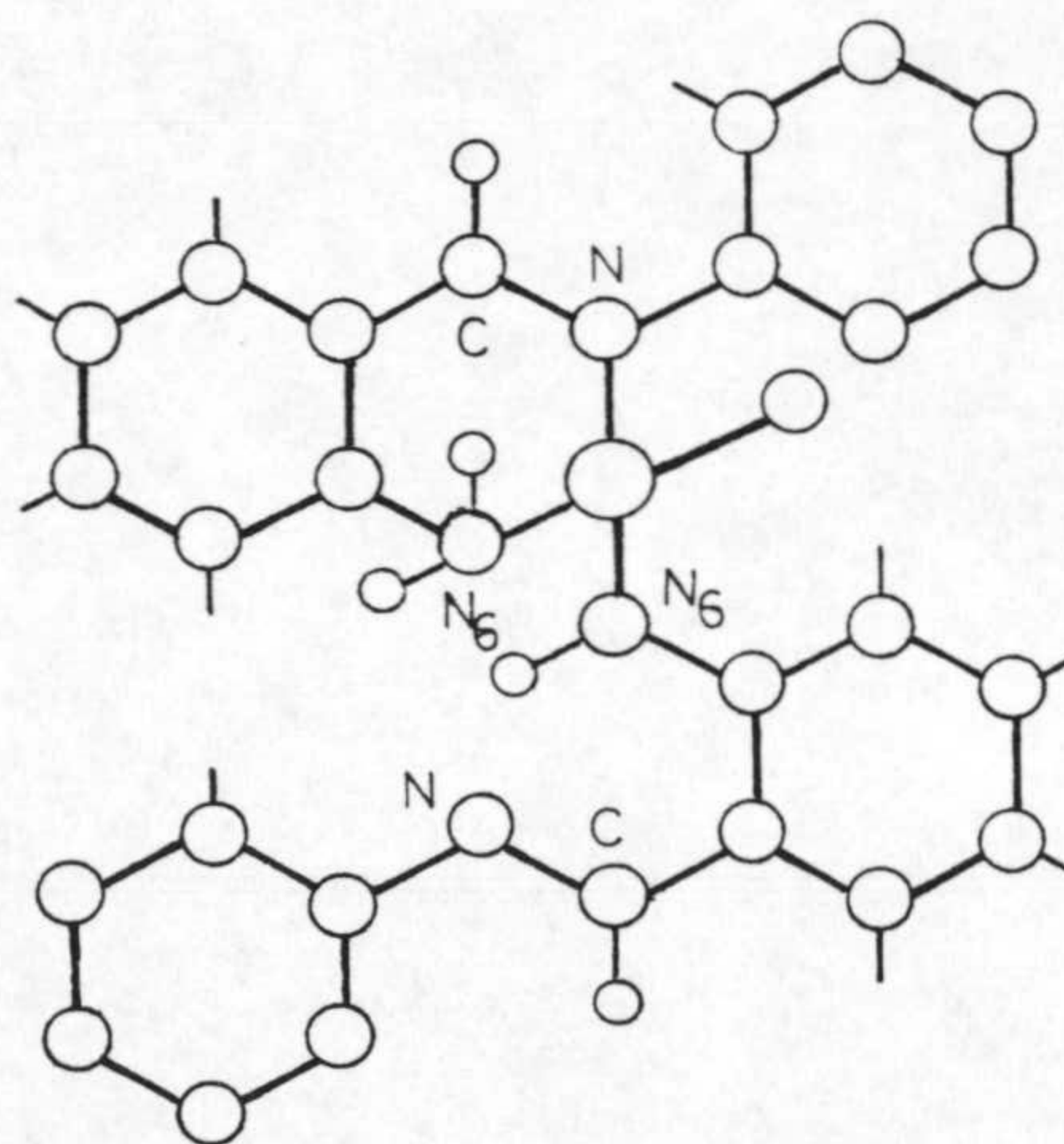
En el caso del complejo $\text{Pd}(\text{FDUA}^n)_2\text{Cl}_2$, el desplazamiento acusado hacia mayores valores del número de onda de la banda $\nu(\text{N-H})$ parece descartar la participación del grupo amino en la coordinación al Pd(II). Por otra parte, dada la formulación del complejo y aunque no ha sido posible detectar bandas debidas a $\nu(\text{Pd-Cl})$, cabría proponer para el complejo una estructura del tipo que se indica en el esquema:



En el complejo $\text{Pd}(\text{FDUE})_2\text{Cl}$, la electroneutralidad del conjunto exige que uno de los ligandos actúe en forma aniónica y otro en forma molecular. La actuación en forma aniónica de este tipo de ligandos es común (43) y normalmente se produce como consecuencia de un proceso de transformación de un grupo amino en imino. Esto es lo que parece indicar el espectro infrarrojo del complejo $\text{Pd}(\text{FDUE})_2\text{Cl}$, con la aparición de una nueva banda a 3373 cm^{-1} que podría asignarse a $\nu(\text{N-H})$ de grupo imino. Según lo que acabamos de indicar, en el complejo $\text{Pd}(\text{FDUE})_2\text{Cl}$, la coordinación podría establecerse de las siguientes formas:



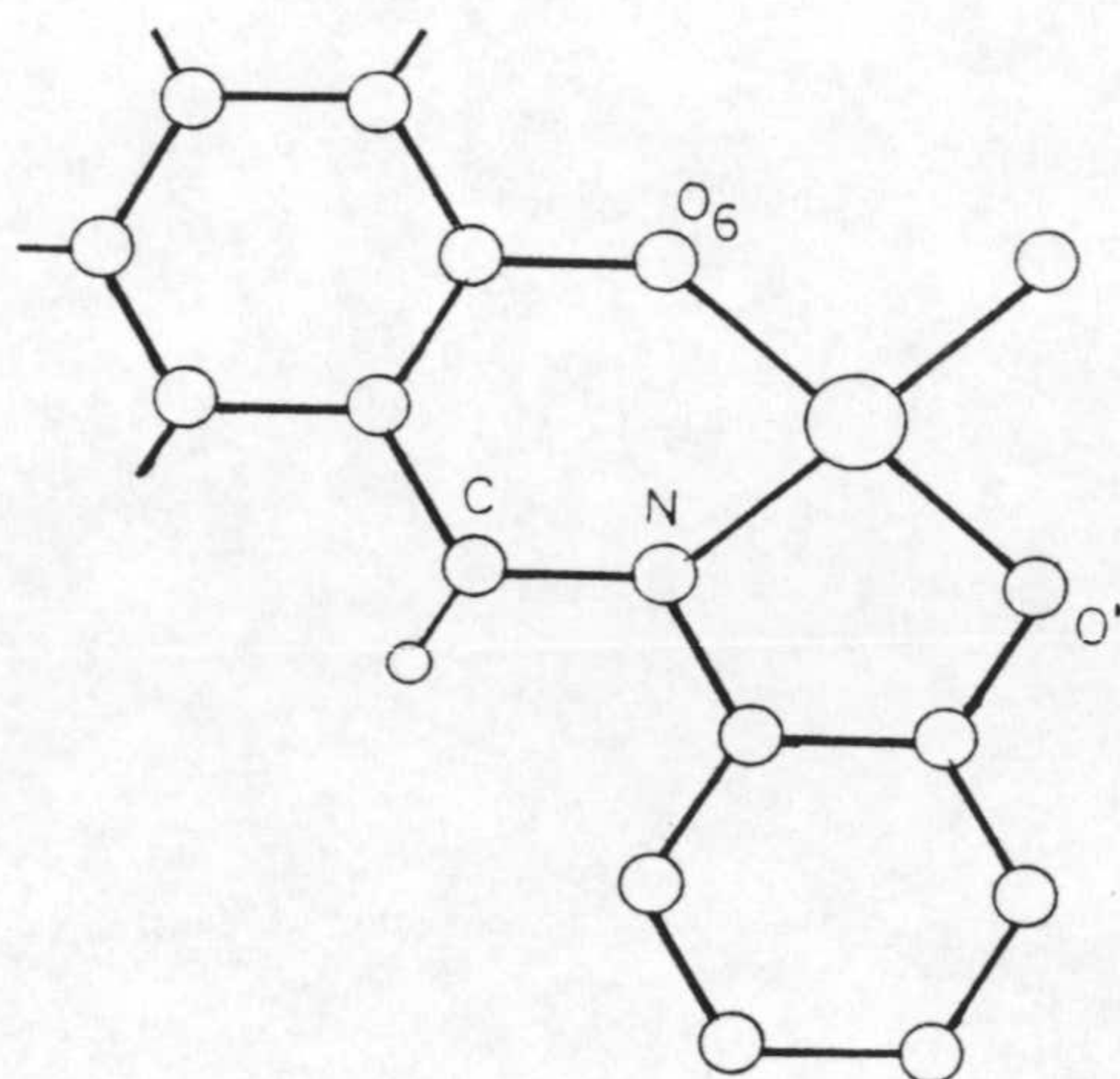
(1)



(2)

Sin que nos sea posible diferenciar entre ambas situaciones con los datos que poseemos. Lo que si es claro es que, en cualquier caso, el átomo de cloro está directamente coordinado al Pd(II).

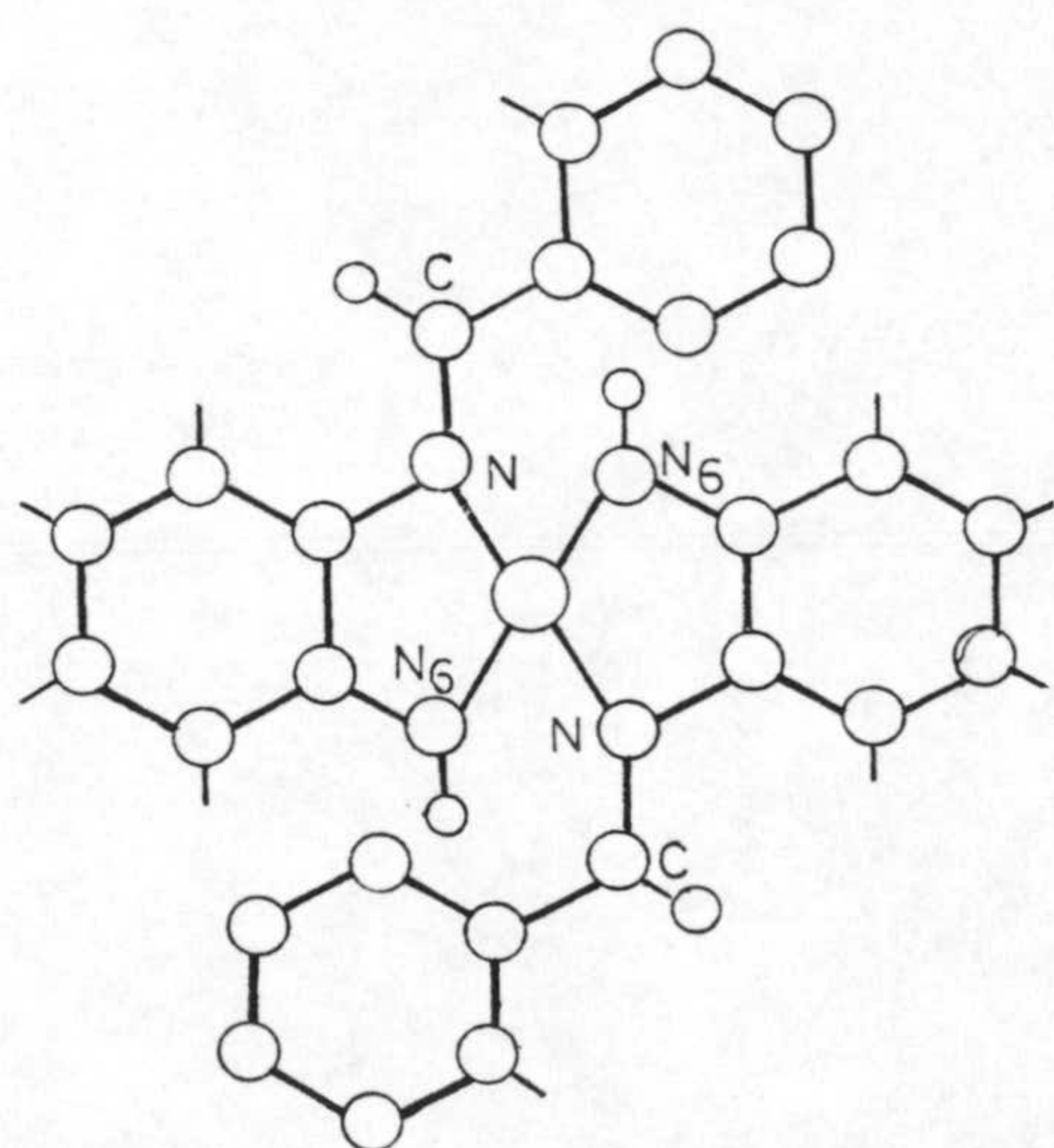
Finalmente, en el caso del complejo Pd(FBA)Cl, se podría proponer un modo de coordinación del tipo indicado en el siguiente esquema:



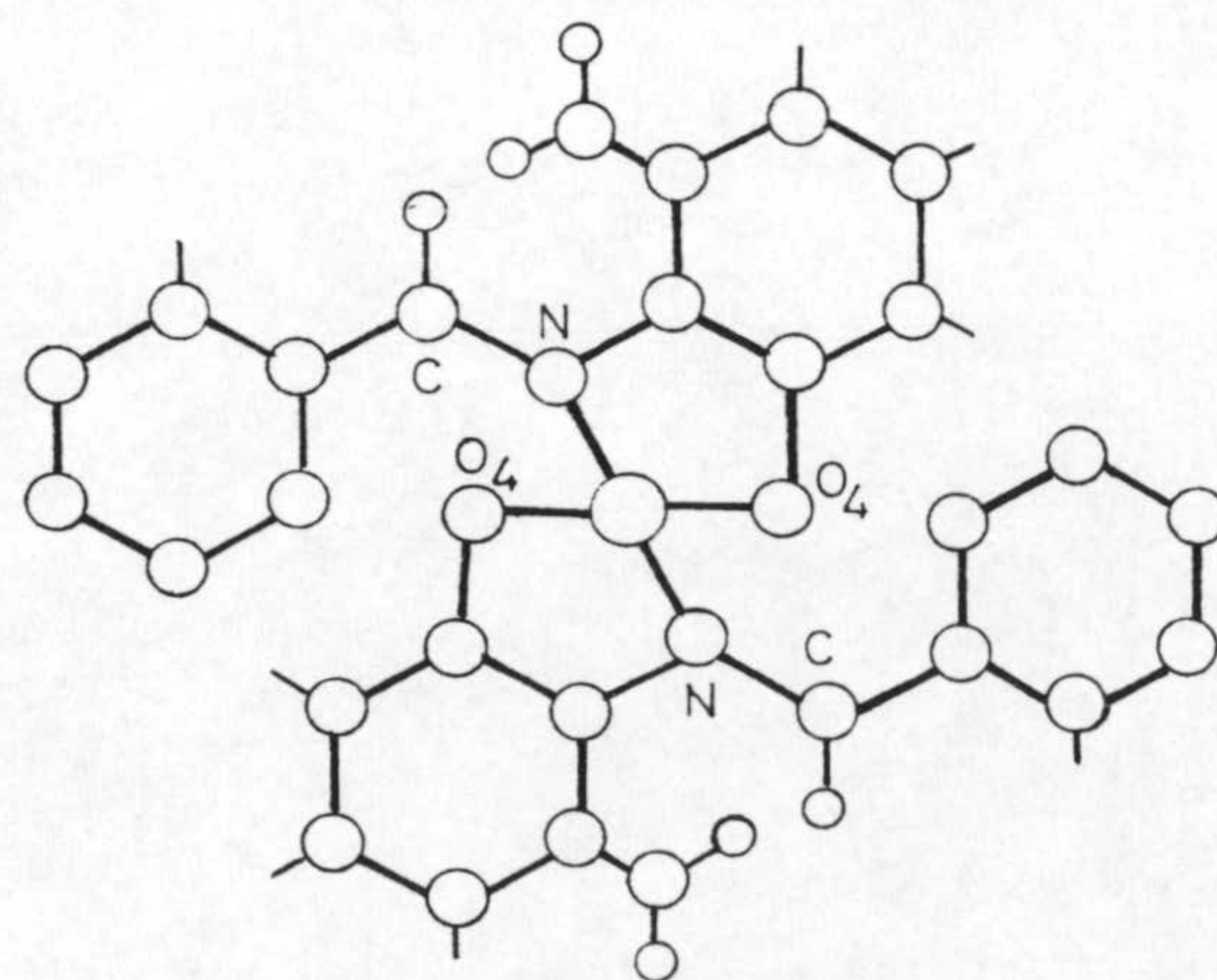
Según se puede observar en el esquema la base de Schiff actuaría en forma tridentada. Ahora bien, tampoco podría descartarse la posibilidad de formación de especies poliméricas con ligandos cloro puente, aunque de ser esto así, la banda correspondiente a $\nu(\text{Pd-Cl})$ debería aparecer a menor valor del número de onda que aquél al que aparece.

b) Complejos de Pd(II) fenilidenamino derivados de pirimidina.

Los espectros infrarrojos de estos complejos son bastante más complicados a la hora de su interpretación que los del grupo anterior; los hechos más significativos, ya reseñados, sugieren, en todos los casos, la participación del átomo de nitrógeno del enlace azometínico en la coordinación al Pd(II). Ahora bien, en este grupo hay que hacer una clara distinción entre los complejos de fórmula general PdLCl_2 y el $\text{Pd(ADUA)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. En este último y, a la vista de los datos recogidos en la Tabla 3.11, la coordinación del ligando ADUA al Pd(II) tiene lugar en forma bidentada y aniónica, pudiéndose establecer los modos de coordinación que se indican en el esquema:



(1)

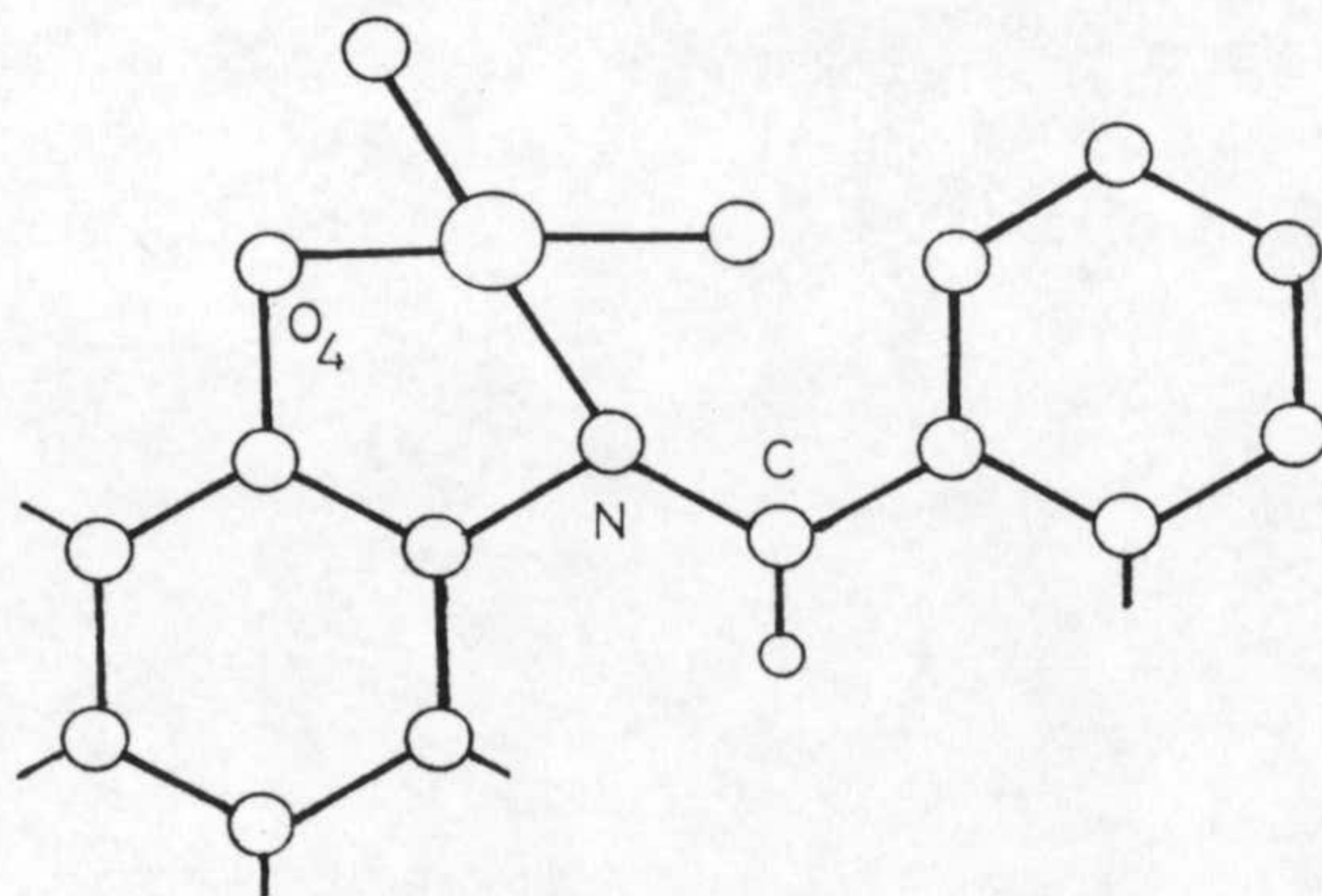


(2)

De estos dos posibles modos de coordinación, los datos de espectroscopia infrarroja parecen apuntar al segundo, ya que la banda correspondiente a $\nu(\text{C}=\text{O})$ aparece desplazada 29 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda; ahora bien este desplazamiento no es una prueba definitiva para decantarnos por uno u otro modo de coordinación ya que las moléculas de agua (no coordinadas) podrían originar, por enlaces de hidrógeno, desplazamientos de ese orden en la posición de la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{O})$.

En los restantes complejos, de fórmula general PdLCl_2 , tres de las posiciones de coordinación están claramente definidas (el átomo de nitrógeno del grupo azometínico y dos átomos de cloro). La cuarta posición que completaría la coordinación planocuadrada, a igual que en el apartado anterior, presenta más dificultades en su asignación.

De los seis complejos que responden a la fórmula general PdLCl_2 , en tres de ellos: $\text{Pd}(\text{AUA}_n)\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{AUA})\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{ABA})\text{Cl}_2$ la cuarta posición de coordinación debe cubrirse con el átomo de oxígeno en posición cuatro del anillo de pirimidina, dando lugar a estructuras análogas a las que se indican en el siguiente esquema:



No obstante, en el caso del complejo $\text{Pd}(\text{ABA})\text{Cl}_2$, no podría descartarse que la coordinación pudiera tener lugar a través del átomo de oxígeno en posición seis del anillo de pirimidina.

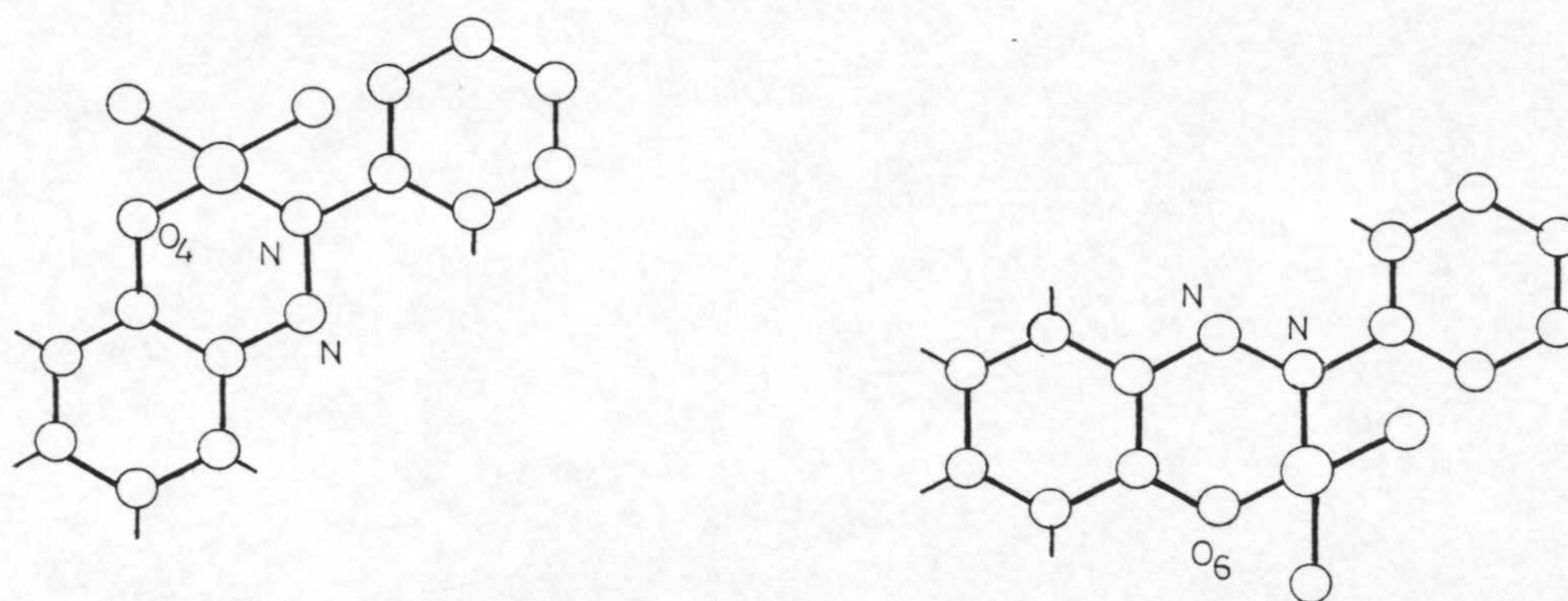
En los tres complejos restantes: $\text{Pd}(\text{AMUS})\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{AMTUS})\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{AMMTUS})\text{Cl}_2$, caben dos posibilidades de actuación como ligandos bidentados, dependiendo que la coordinación tenga lugar como en el caso de los complejos anteriores, o bien, que ésta tenga lugar con la participación del grupo amino exocíclico, sin que los datos de que disponemos nos puedan inclinar por uno u otro modo de coordinación.

c) Complejos de $\text{Pd}(\text{II})$ con 5-fenilazo derivados de pirimidina.

Los datos de espectroscopía infrarroja obtenidos a partir de los espectros de los complejos de $\text{Pd}(\text{II})$ con 5-fenilazo derivados de pirimidina, sugieren claramente la participación de uno de los átomos de nitrógeno del grupo azo en la coordinación al $\text{Pd}(\text{II})$, ya que la posición de la banda asignada a $\nu(\text{N}=\text{N})$ aparece fuertemente desplazada hacia menores valores del número de onda, hecho ya observado por compañeros de nuestro Departamento al estudiar las interacciones de otros azo derivados de pirimidina con diversos iones metálicos (43).

Por otra parte las bandas debidas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ experimentan pequeños desplazamientos en sus posiciones, tanto hacia mayor como hacia menor valor del número de onda.

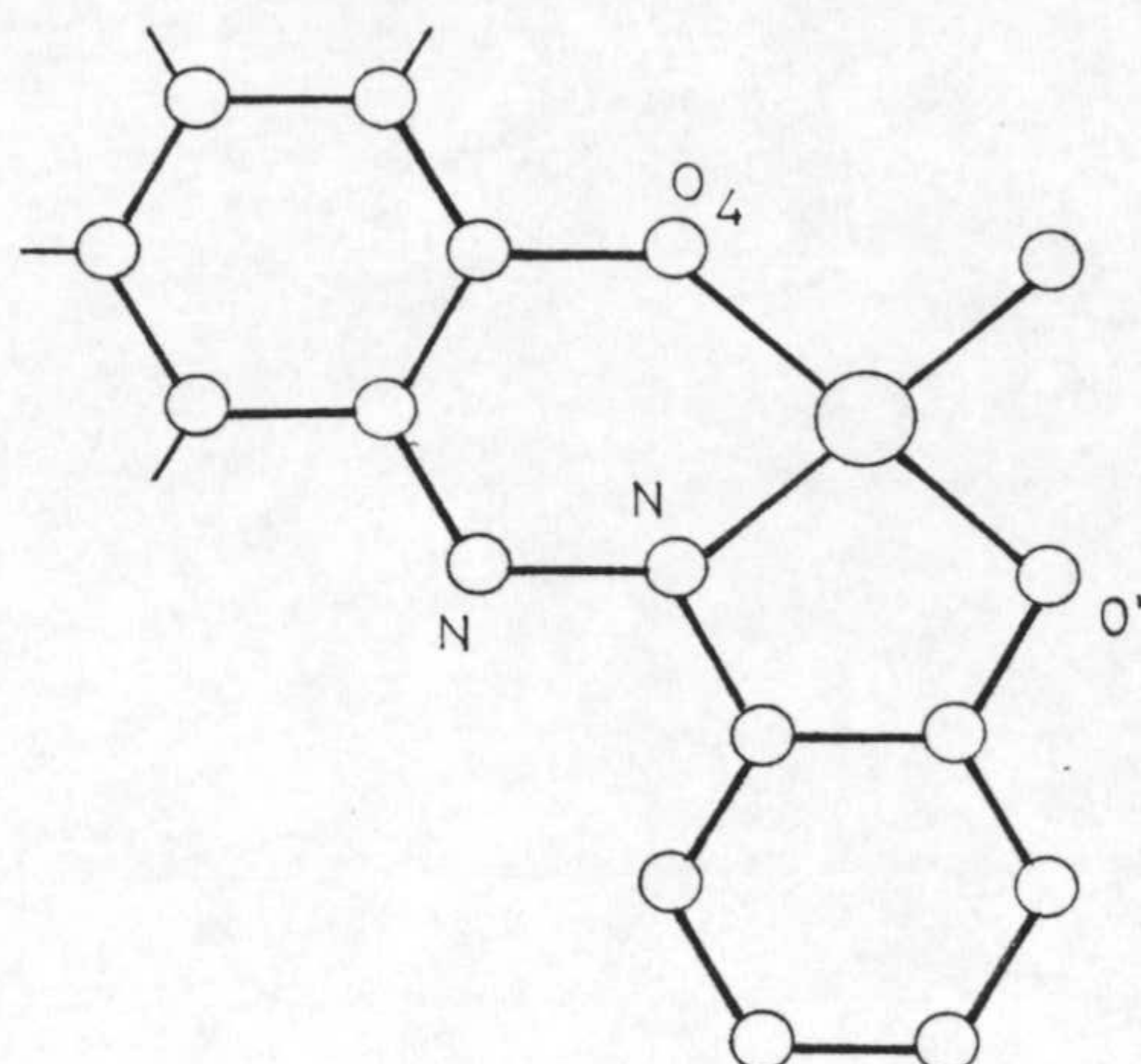
Asimismo, en todos los casos, los átomos de cloro se hayan directamente coordinados al metal. Este conjunto de información permite proponer para los complejos de fórmula general $PdCl_2$ estructuras del tipo:



Sin que pueda diferenciarse entre un modo de coordinación u otro.

En los dos complejos de este grupo en los que los ligandos actúan en forma aniónica $Pd(TBN_2A)Cl$ y $Pd(DTBN_2A)Cl$ los fuertes desplazamientos observados en las posiciones de las bandas correspondientes a $\nu(C=O)$ confirman la actuación aniónica de ambos ligandos, y la participación de un átomo de oxígeno del anillo de pirimidina en la coordinación al $Pd(II)$.

A la vista de los datos obtenidos cabría proponer para ambos complejos una estructura del tipo que se indica en el esquema:



en donde el azo derivado actuaría en forma tridentada; ahora bien, dado que la participación del hidroxilo en posición orto del anillo de fenilo no se puede inferir de los espectros infrarrojos de ambos complejos debido al ensanchamiento de bandas que se produce en la zona 3600-3000 cm^{-1} debido a la presencia de agua en ambos complejos, tampoco podría descartarse que ambos complejos presentaran estructuras poliméricas complejas en las que podría participar como átomo dador, además de los anteriormente reseñados, el átomo de azufre en posición dos del anillo de pirimidina.

3.3.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Por otra parte y con el objeto de obtener una mayor información acerca del modo de coordinación de estos ligandos al Pd(II) se procedió a estudiar sus espectros de resonancia magnética nuclear en fase disolución, utilizando como disolvente DMSO-d₆. Ahora bien, hemos de indicar que nuestro estudio no ha podido extenderse a todos los complejos aislados ya que una gran parte de ellos resultaron ser muy poco solubles en DMSO-d₆ y otros disolventes utilizados.

Los complejos a los cuales se les ha podido registrar su espectro de ¹H-RMN han sido: Pd(FDUE)₂Cl, Pd(FDUC)Cl₂, Pd(FDUA)Cl₂, Pd(FBA)Cl, Pd(AUA_n)Cl₂, Pd(AUA)Cl₂, Pd(ABA)Cl₂ y Pd(BN₂A)Cl₂, y los resultados obtenidos aparecen recogidos en la figura 3.8. Sólo uno de ellos, Pd(FDUE)₂Cl, tiene la solubilidad suficiente en DMSO para dar un espectro de ¹³C-RMN aceptablemente resuelto, el cual se recoge en la figura 3.9.

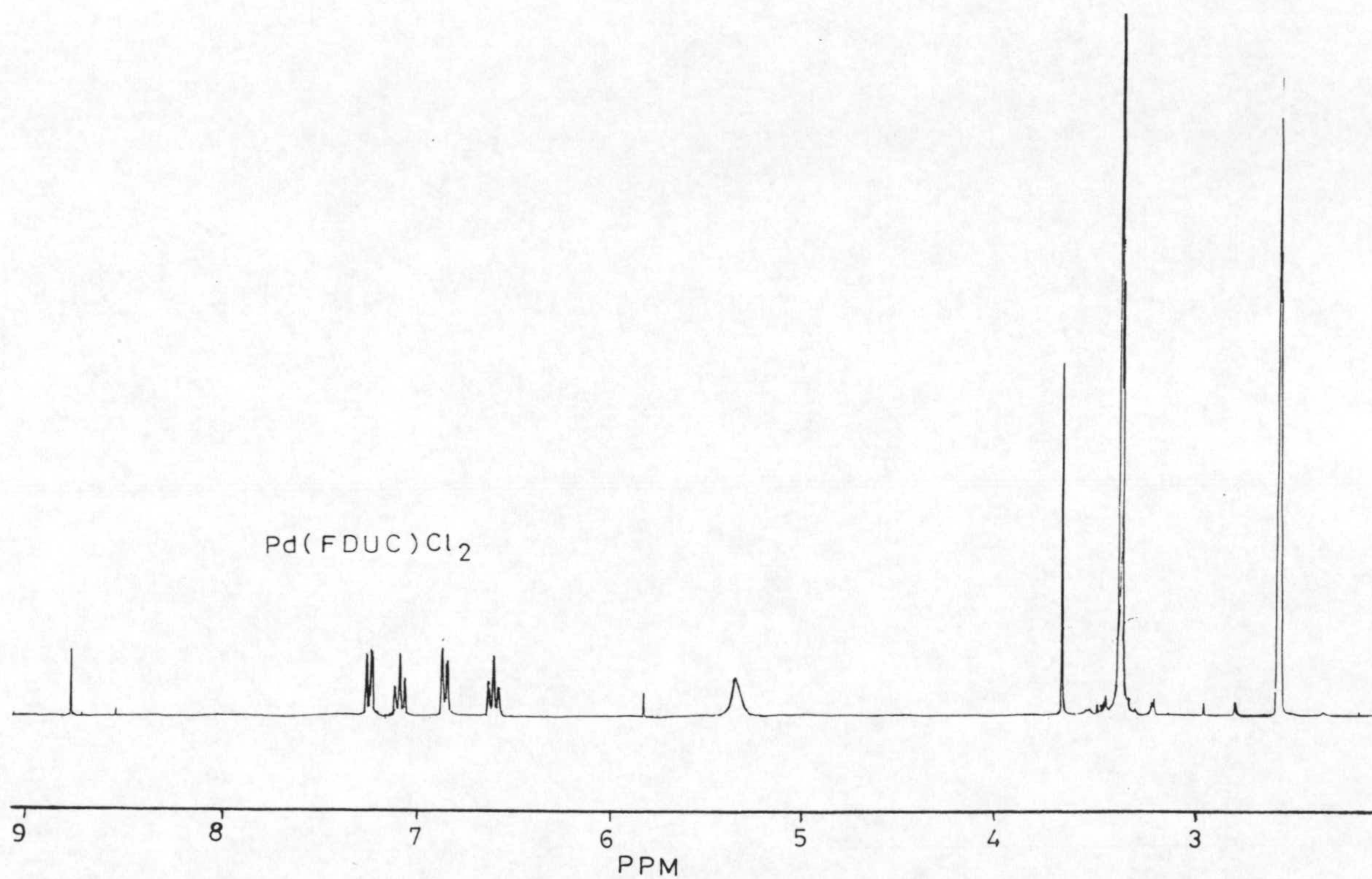
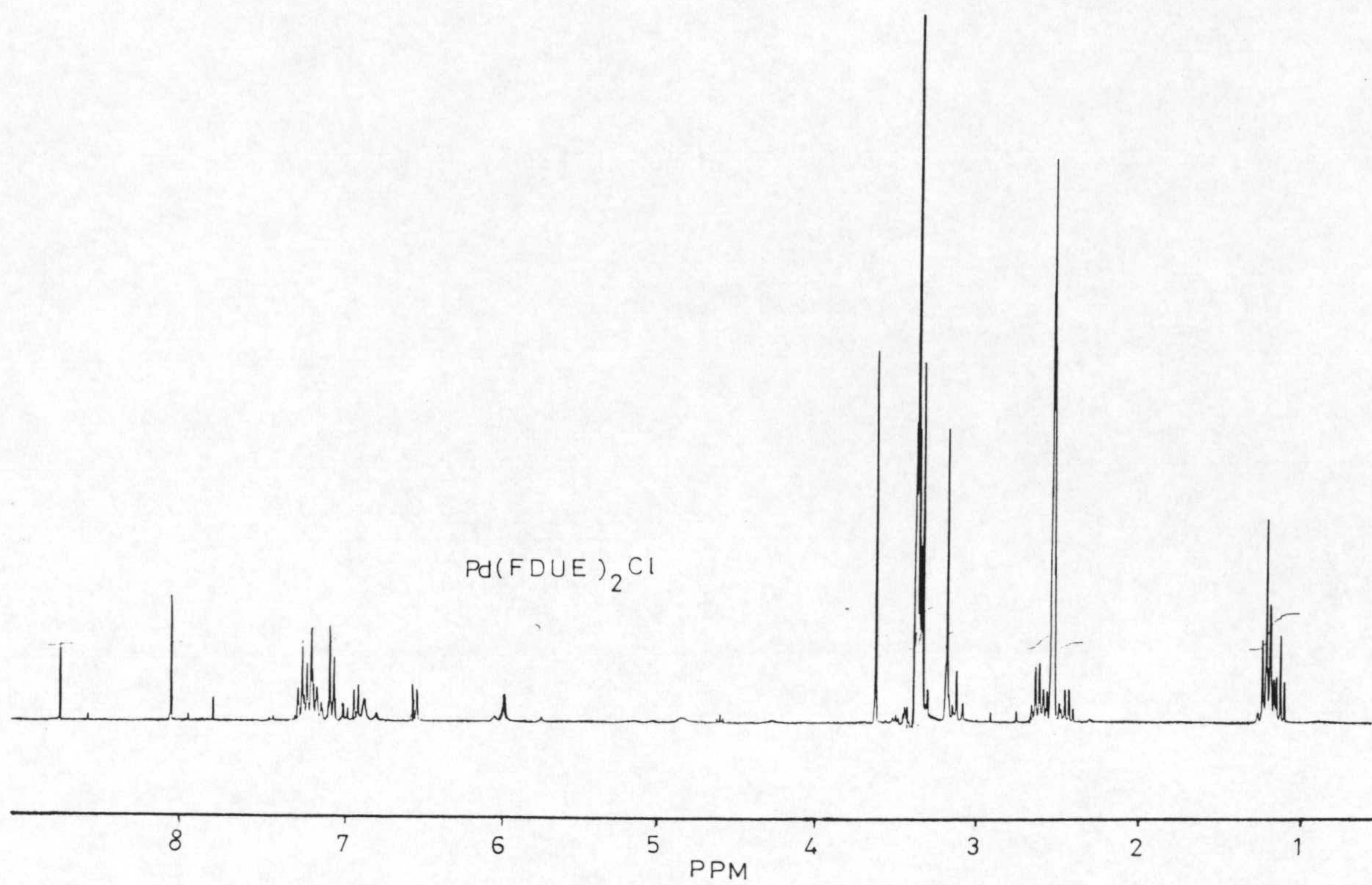


Figura 3.8: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón.

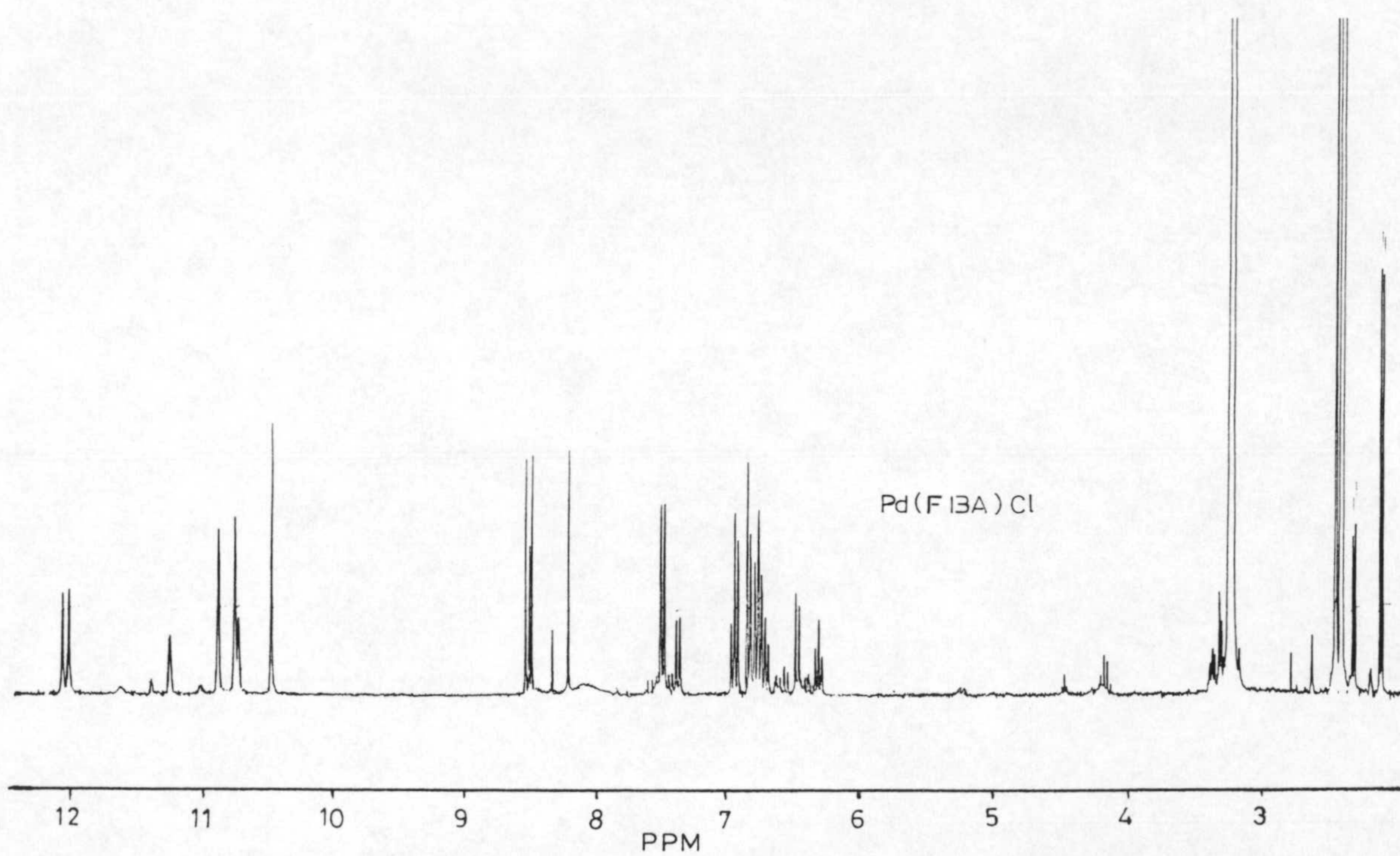
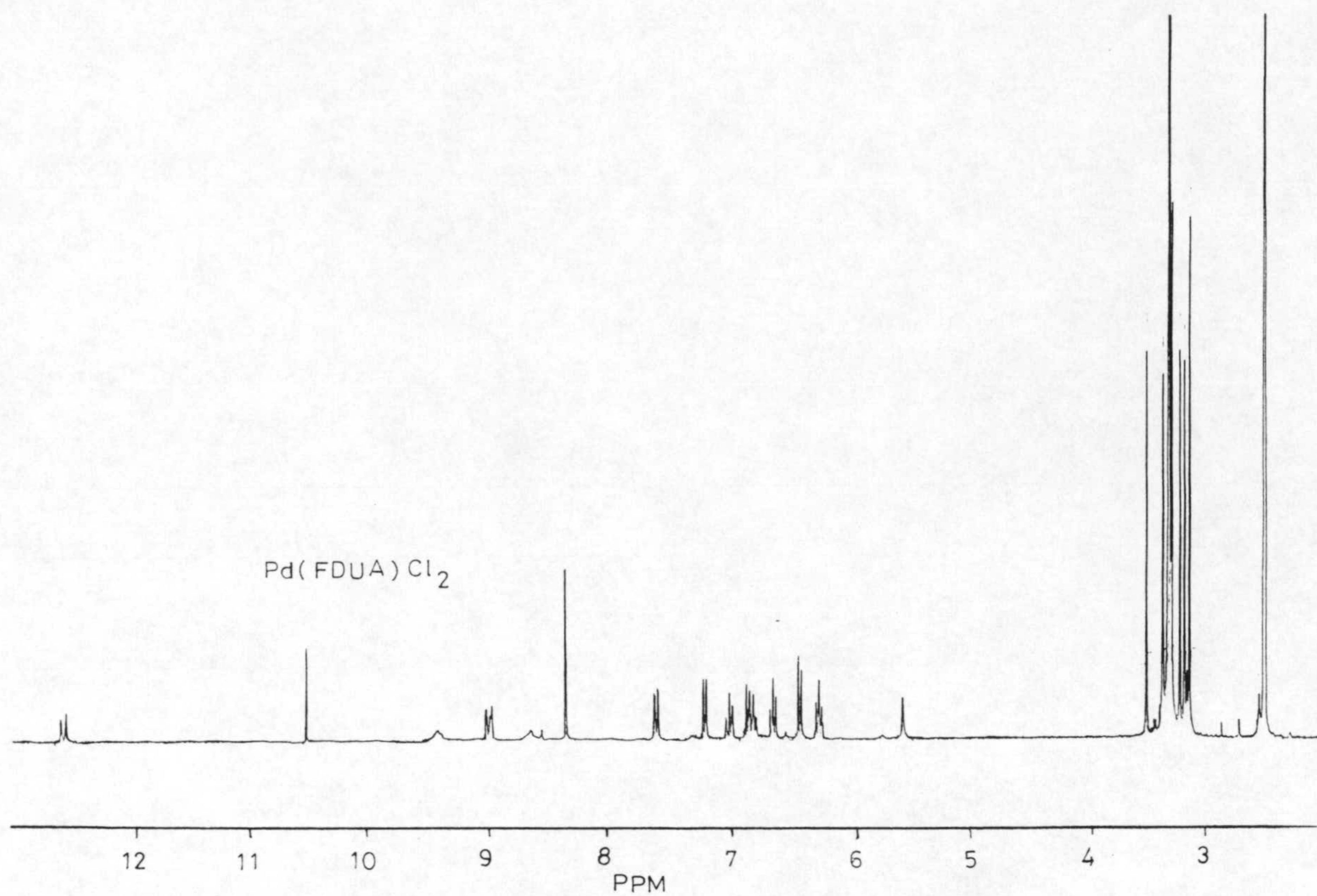


Figura 3.8: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón.

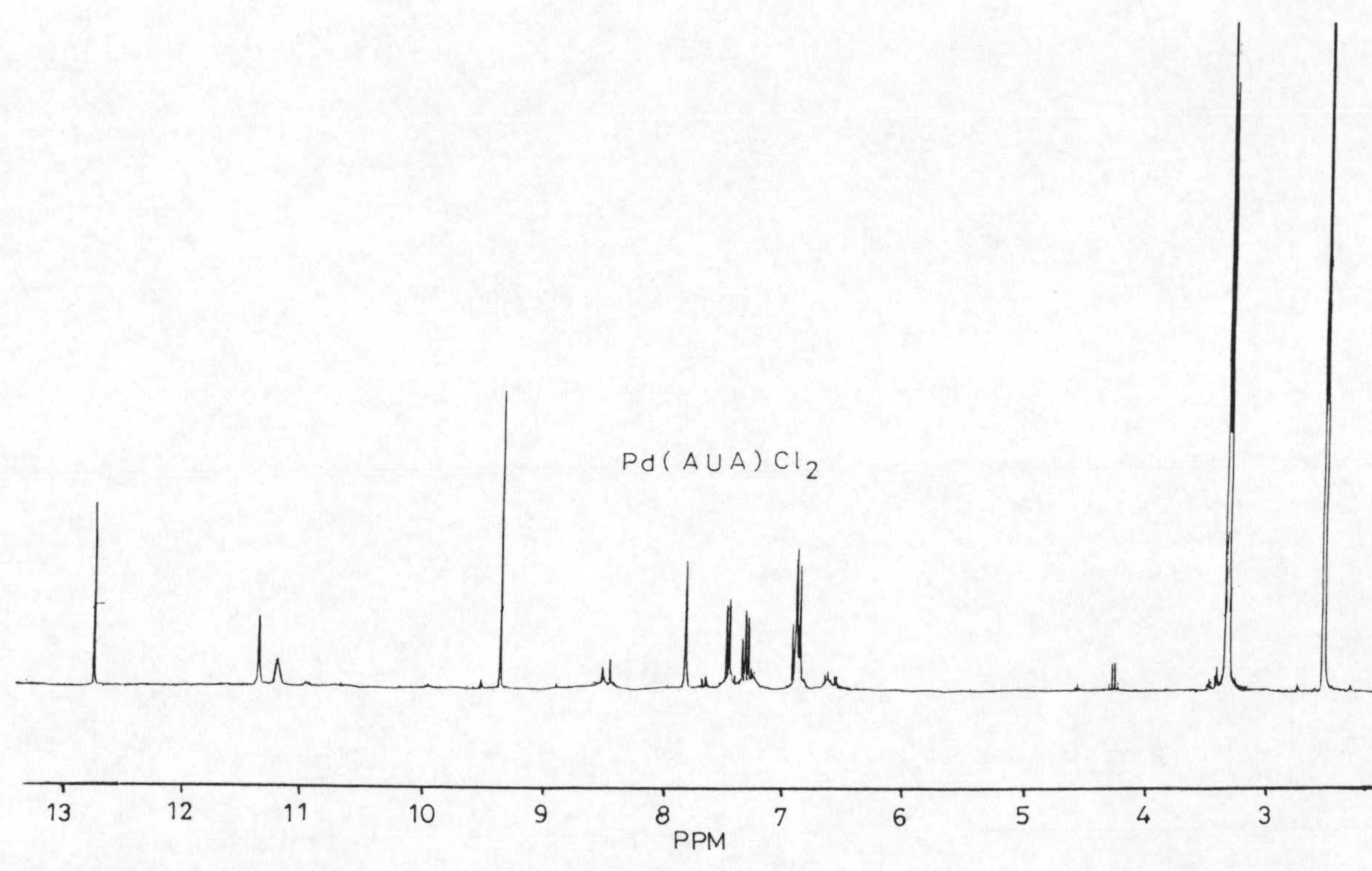
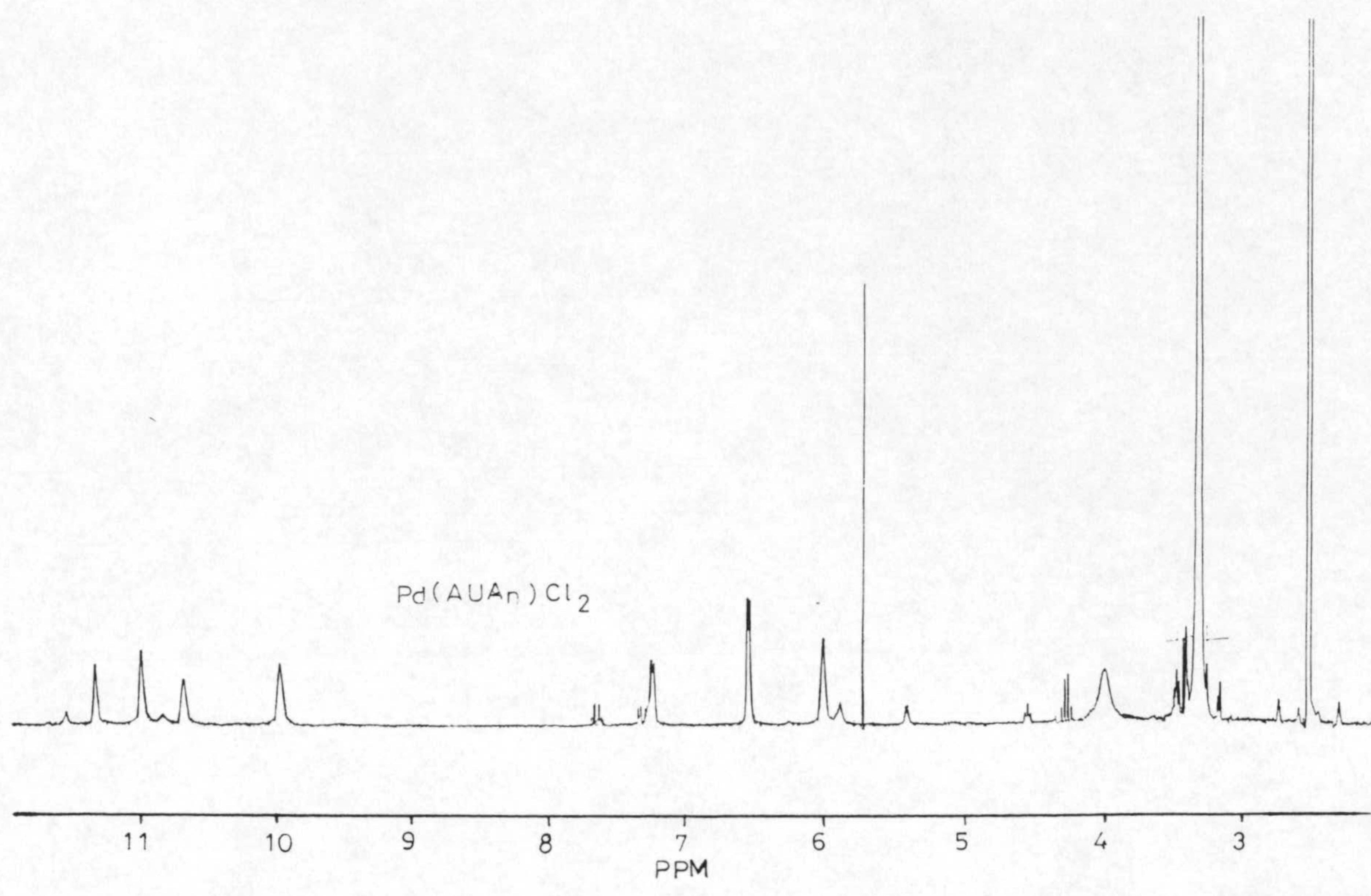


Figura 3.8: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón.

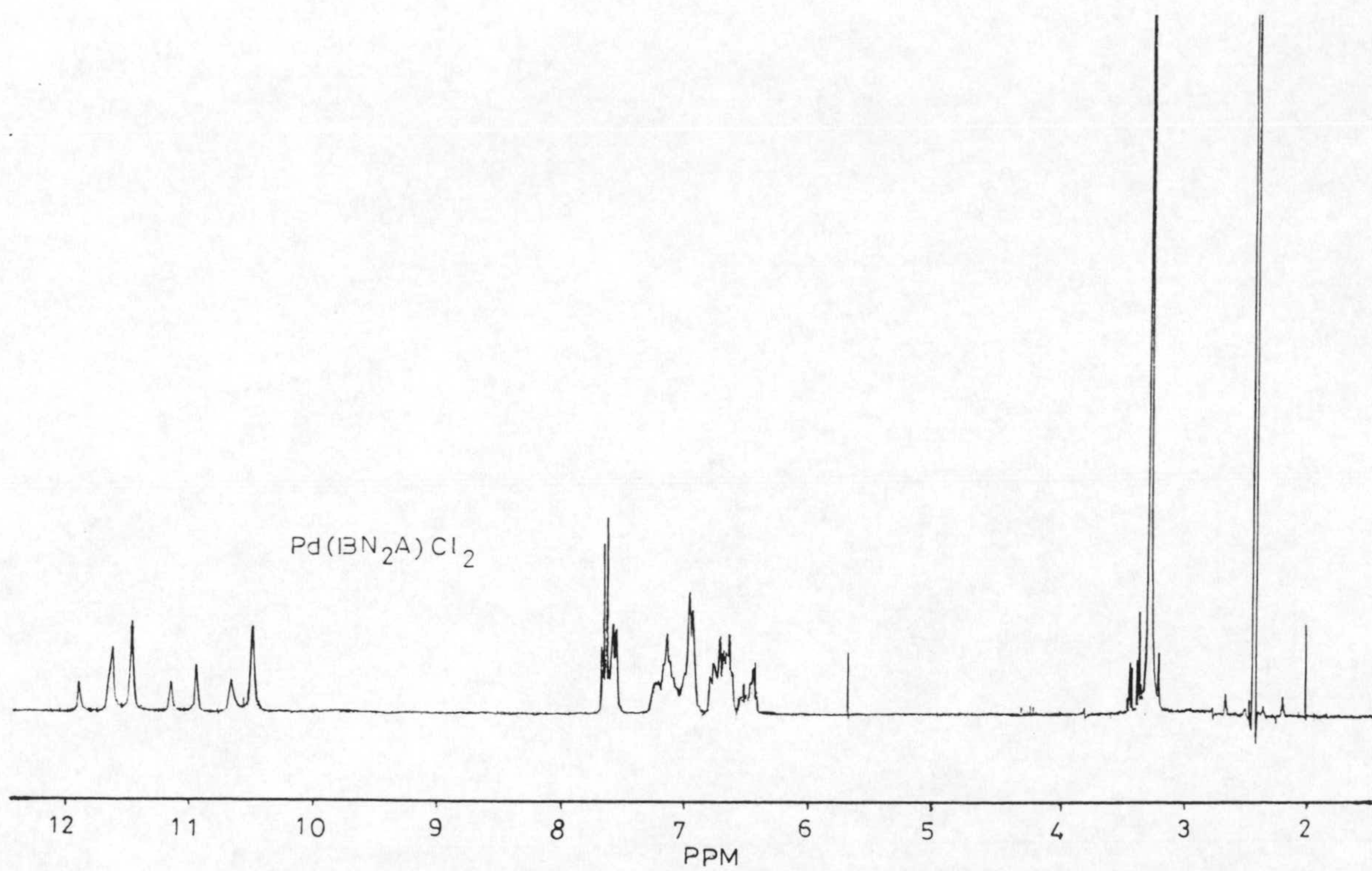
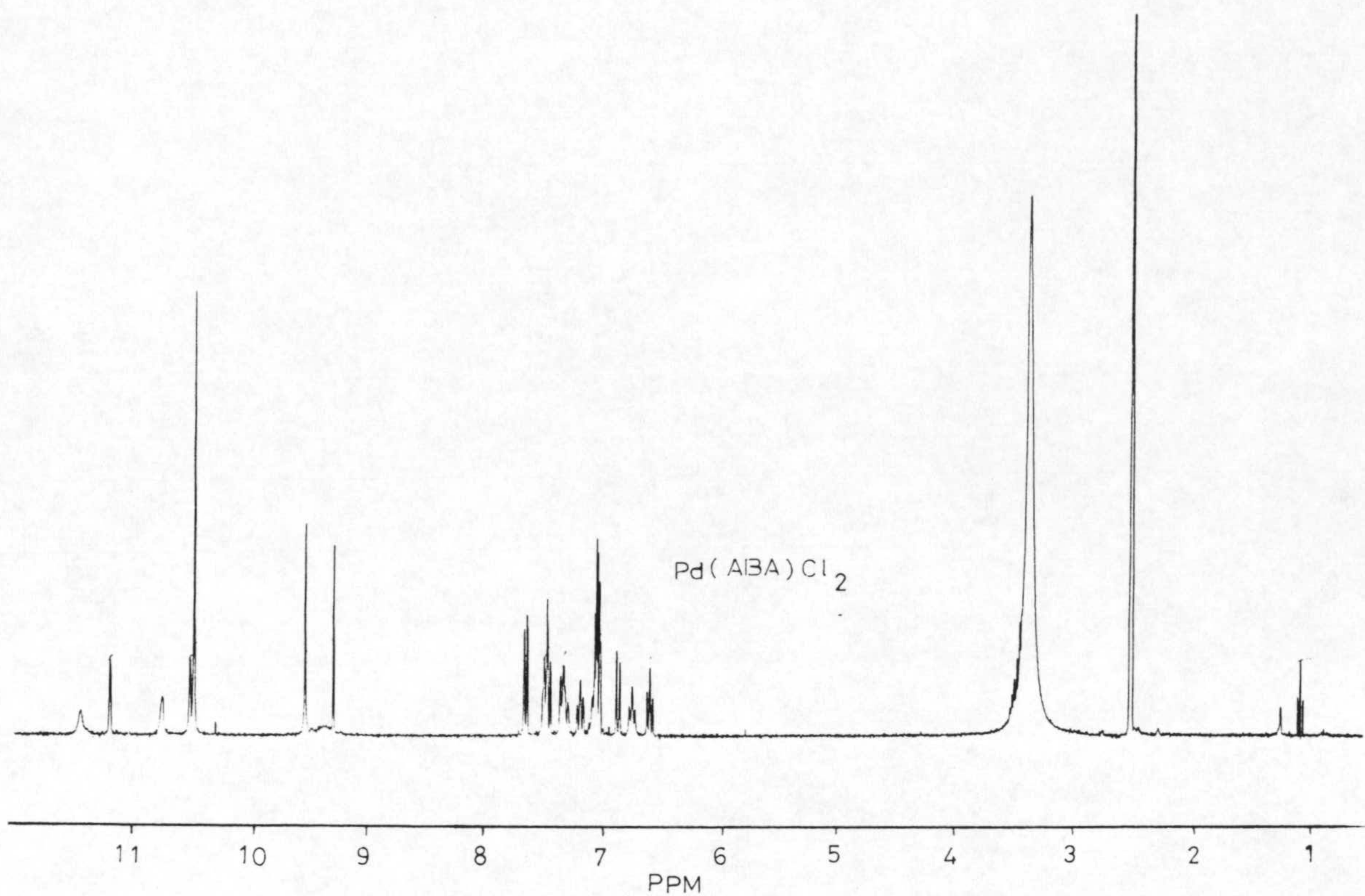


Figura 3.8: Espectros de resonancia magnética nuclear de protón.

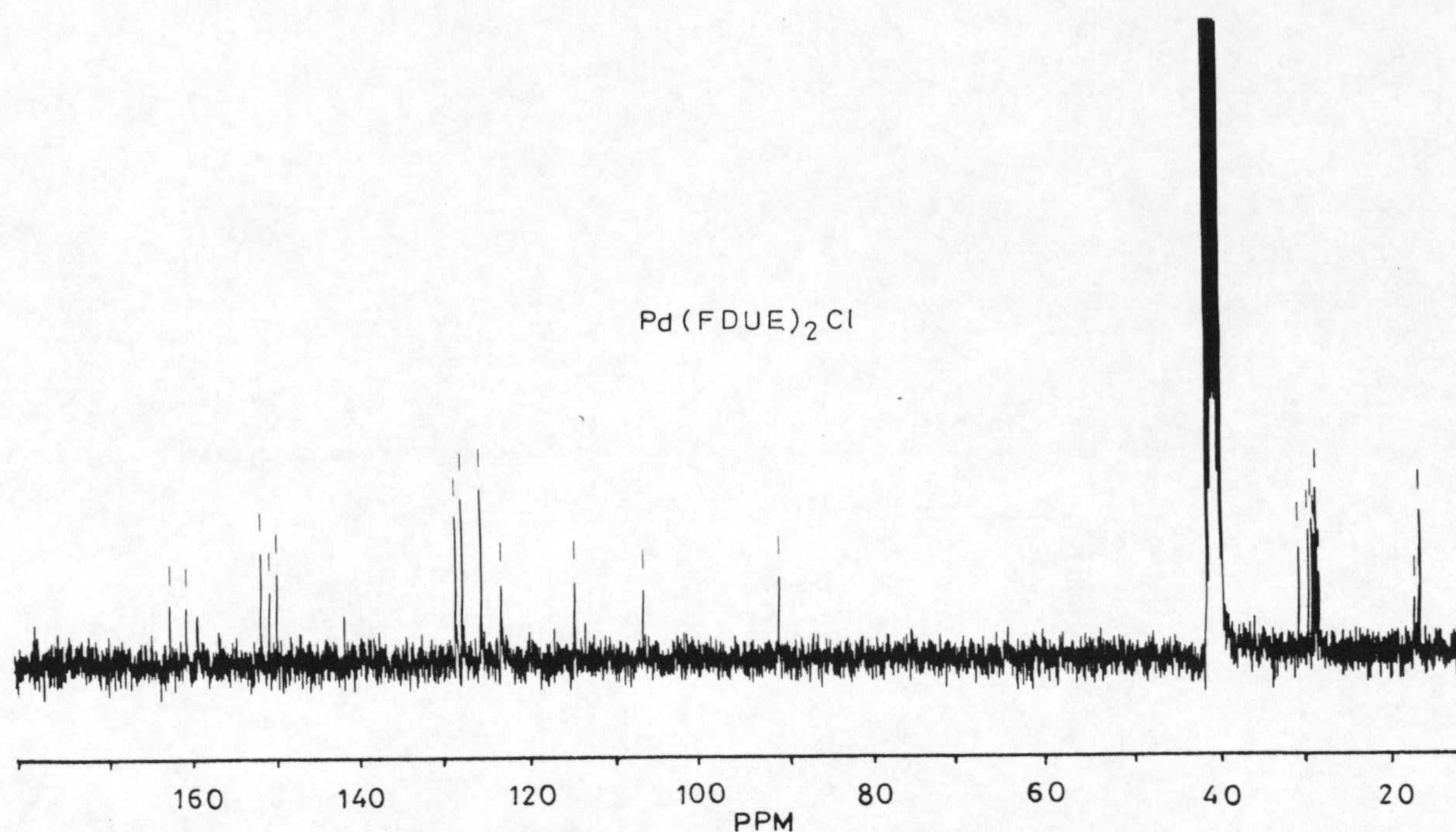


Figura 3.9: Espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 de Pd(FDUE)₂Cl.

El espectro de protón del Pd(FDUE)Cl₂ muestra claramente la existencia de varias especies en disolución, dos de las cuales son mayoritarias y apareciendo el resto en cantidades insignificantes. De esas dos especies, una parece corresponder al FDUE coordinado débilmente en forma molecular, siendo la responsable de las señales que aparecen 1,17 y 2,59 ppm. (metilo y metileno del grupo etilo), 3,15 y 3,30 ppm. (metilos unidos al anillo pirimidínico), 7,22 y 6,98 ppm. (protones aromáticos) y 8,70 ppm. (azome-

tínico). Las posiciones de estas señales varían solo ligeramente respecto al ligando libre.

La segunda especie, a diferencia de la anterior, sí presenta un espectro bastante diferente al ligando libre, destacando en primer lugar la rotura de la equivalencia de los protones aromáticos, los cuales aparecen en el espectro ^1H -RMN del FDUE (y en el de la primera especie mayoritaria) como dos únicos dobletes, debidos a $\text{H}2'+\text{H}6'$ y a $\text{H}3'+\text{H}5'$. Sin embargo, en esta segunda especie aparecen cuatro dobletes claramente diferenciados (ver figura 3.10) a los siguientes valores de desplazamiento químico: 6,47 ($\text{H}2'$), 6,73 ($\text{H}3'$), 7,09 y 7,18 ppm. ($\text{H}5'$ y $\text{H}6'$). Por otra parte, el protón azometínico de esta especie se encuentra fuertemente apantallado (8,00 ppm.) al igual que el $\text{H}2'$; ambos hechos sugieren la coordinación del FDUE al ion Pd(II) a través del átomo de nitrógeno del grupo azometínico. La presencia del catión metálico impediría el libre giro alrededor del enlace $\text{N}-\text{C}1'$ con lo que se rompería la equivalencia entre los protones aromáticos. Por otra parte, el desapantallamiento que experimentan los protones de los metilos unidos a $\text{N}1$ y $\text{N}3$ (que aparecen a 3,34 y 3,59 ppm.) parece indicar que el grupo amino participa en la coordinación, aunque no como tal grupo sino en forma imínica, hecho que viene fuertemente apoyado por la aparición de una nueva señal singlete a 5,91 ppm., que integra por un protón y que podría corresponder al $=\text{N}4-\text{H}$.

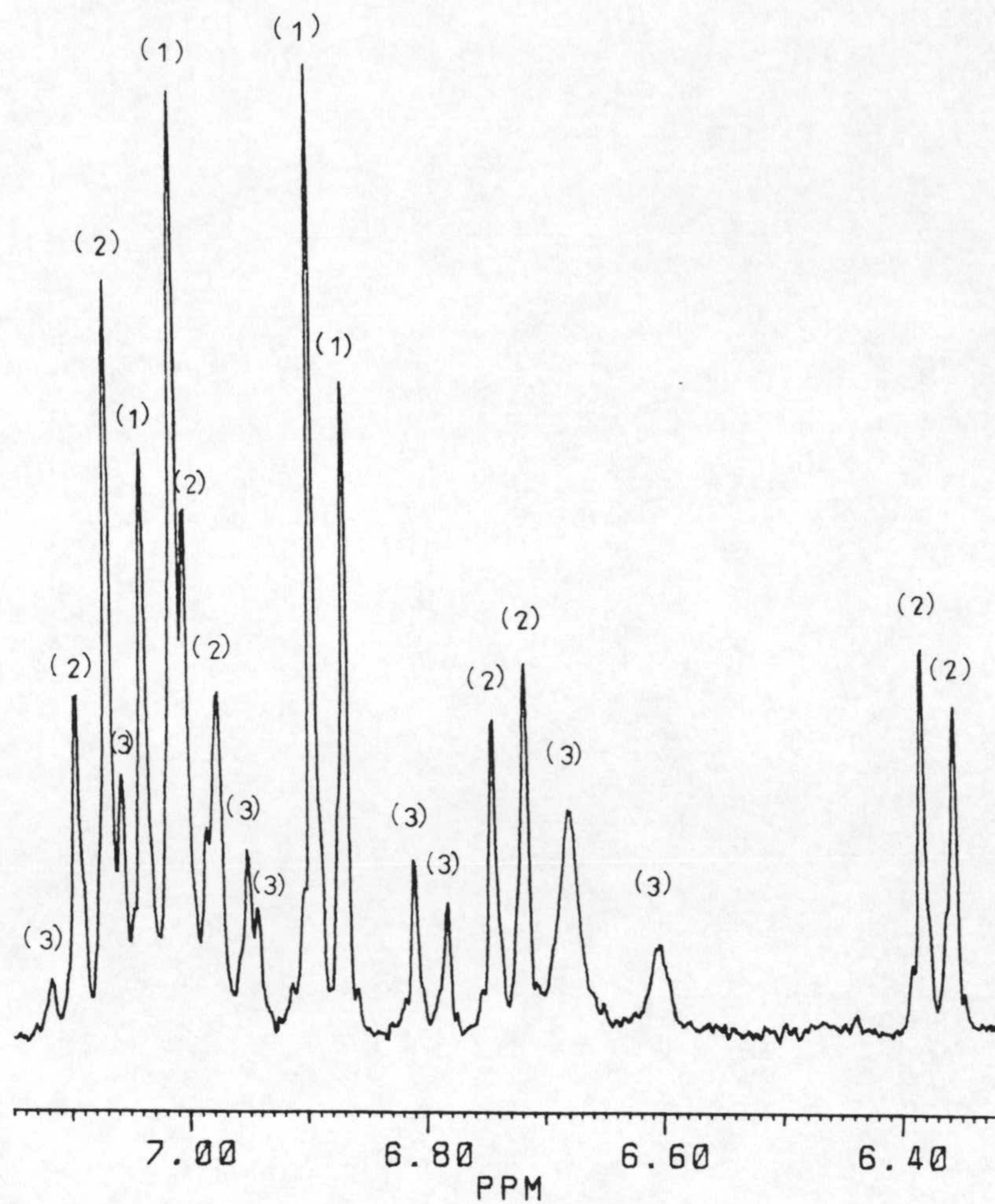
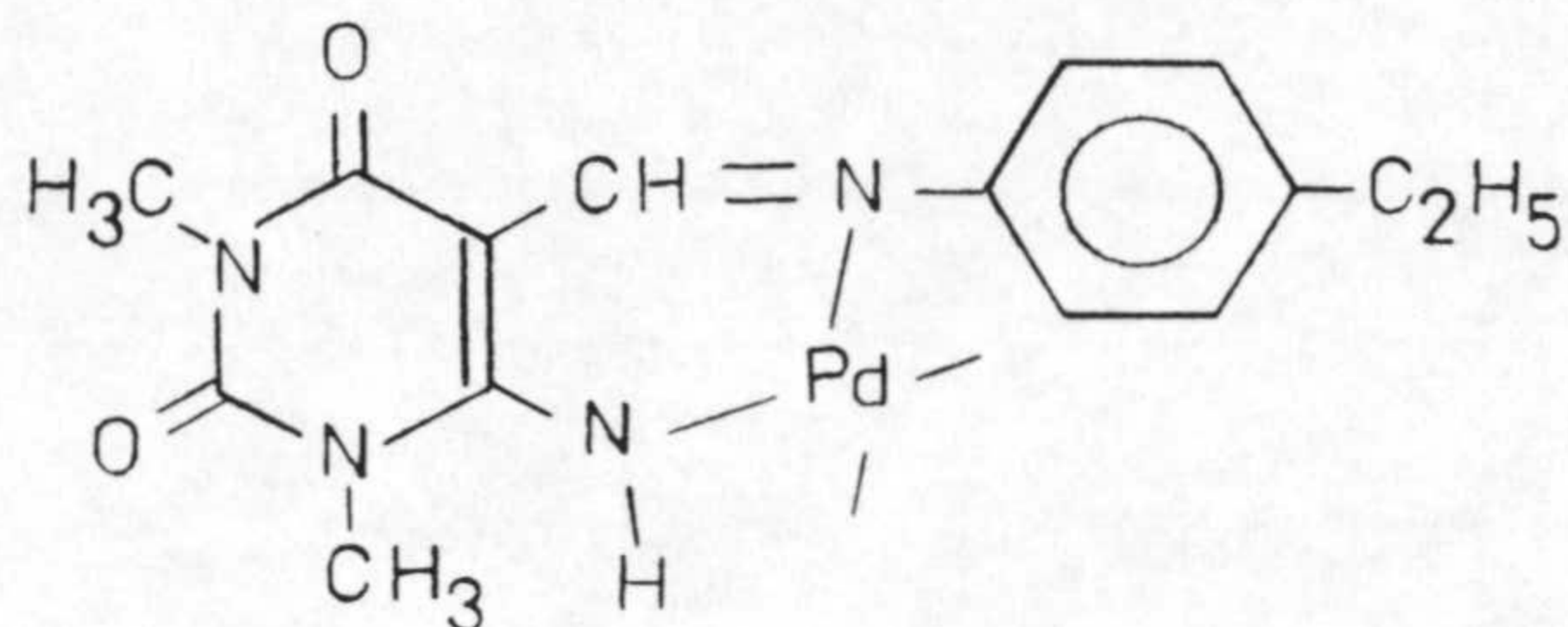


Figura 3.10: Zona comprendida entre 6.3 y 7.1 ppm. del espectro de ^1H -RMN de $\text{Pd}(\text{FDUE})_2\text{Cl}$.

- (1) Ligando débilmente coordinado en forma molecular.
- (2) Ligando coordinado en forma aniónica.
- (3) Especies minoritarias.

A la vista de estos resultados, podría indicarse que esta segunda especie mayoritaria se trata del complejo indicado en el esquema siguiente:



La interpretación del espectro de ^{13}C -RMN de una muestra de este complejo es difícil por la complicación introducida por la presencia de varias especies en disolución como consecuencia de la interacción del complejo con el disolvente. Ahora bien, en él se puede asignar con un grado razonable de fiabilidad las señales correspondientes al carbono C1' de las dos especies mayoritarias presentes, las cuales se encuentran desapantalladas en 4,32 (especie molecular coordinada débilmente) y 20,10 ppm. (especie aniónica), apoyando en ambos casos la intervención del grupo azometínico en la unión al Pd(II).

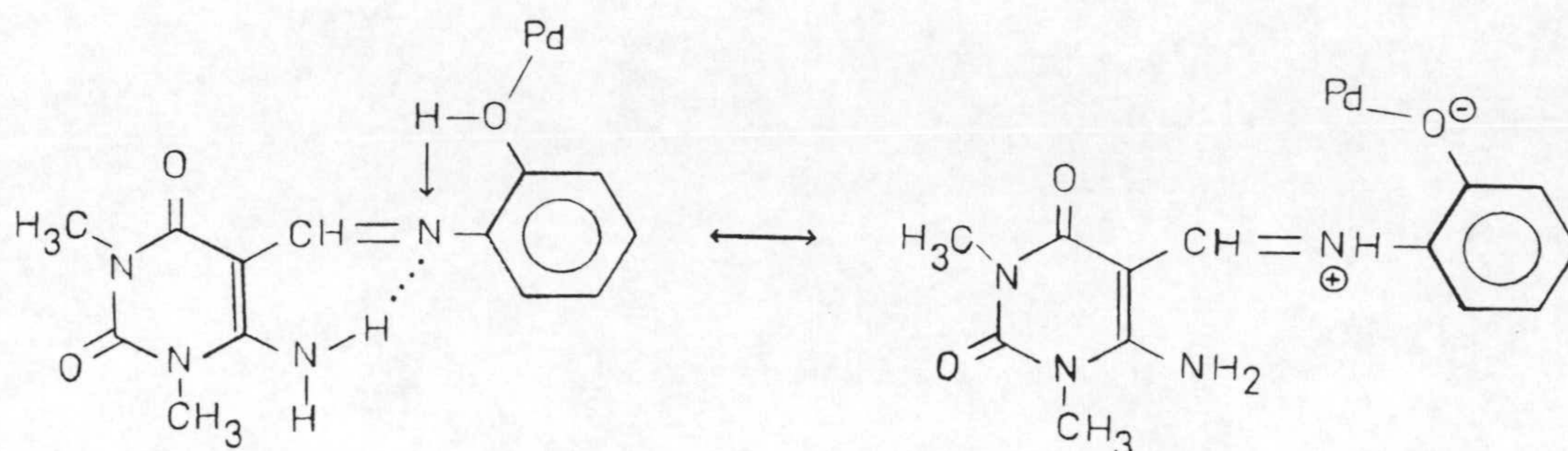
En el caso del complejo Pd(FDUC)Cl₂ se nos ha planteado un hecho bastante curioso; según se indicó en el apartado 2.3, el ligando FDUC no es soluble en DMSO-d⁶ y no pudo, por tanto, registrarse su espectro de protón. Sin embargo, su complejo de paladio sí ha podido registrarse siendo además el único caso donde aparece una sola especie

en disolución de DMSO-d₆. Los valores de desplazamiento químico a los que aparecen las señales de este compuesto son: 3,30 y 3,60 ppm. (metilos unidos a N1 y N3), 6,51 (H4'), 6,77 (H6'), 7,00 (H5'), 7,15 (H3'), 5,38 (NH₂) y 8,71 ppm. (protón azometínico). Estos valores de δ son (excepto los protones aromáticos que no son comparables) parecidos a los que se presentan en ligandos similares al FDUC, no pudiéndose extraer mayor información acerca de la especie presente por carecer del espectro del ligando libre.

El espectro de RMN protónica del Pd(FDUA)Cl₂ muestra claramente la existencia en disolución de dos especies mayoritarias y otras minoritarias producidas por la acción del disolvente. Una de las especies mayoritarias presenta señales a 10,90 (OH), 8,93 y 9,75 (NH₂), 8,62 (azometínico), 7,02 (H6'), 6,97 (H4'), 6,80 (H5') y 6,57 ppm. (H3'). De estas señales, las que experimentan un mayor desplazamiento con relación al espectro del FDUA son las debidas al H3' y al protón del grupo hidroxilo, lo que permite proponer para esta especie complejación monodentada a través del grupo hidroxilo del anillo de fenilo, ya que la aparición de dos señales para los protones del grupo amino elimina la posibilidad de participación de este grupo y del nitrógeno azometínico en la coordinación al paladio, dado que dicho desdoblamiento se atribuye a la formación del enlace de hidrógeno -NH₂ ···· N=C.

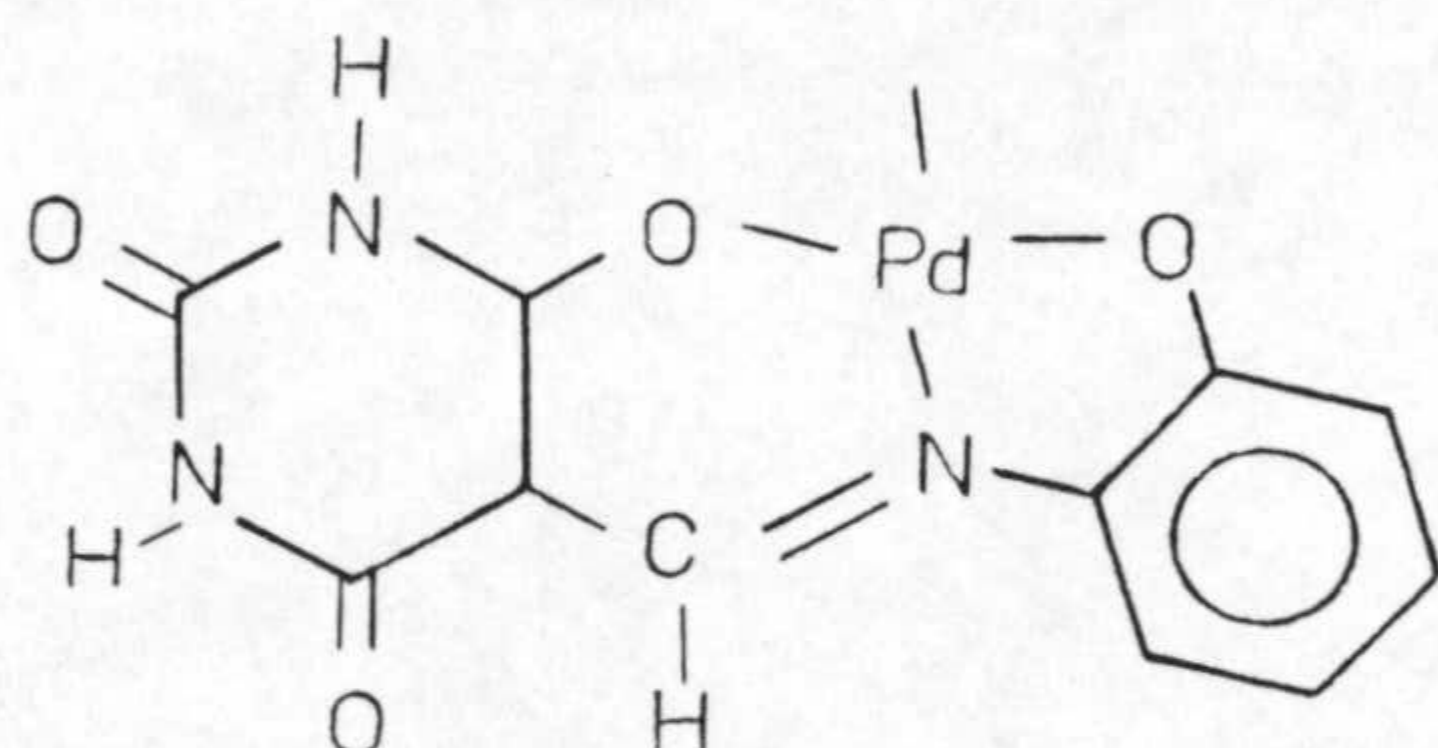
La segunda especie compleja mayoritaria presenta como hecho más llamativo en su espectro de ¹H-RMN la aparición de dos protones acoplados (J=14 Hz.) a 13,04 y 9,29

ppm., cuya existencia debe explicarse considerando la protonación del átomo de nitrógeno del grupo azometínico, que originaría una especie zwitteriónica análoga a las descritas en el apartado 2.3. El resto de las señales asignadas a esta especie aparecen a 8,49 y 7,40 (H6' y H3'), 7,18 y 6,40 (H4' y H5') y 5,66 ppm. (NH₂). Las fuertes variaciones que se dan en las posiciones de los hidrógenos aromáticos sugieren que el grupo hidroxilo debe actuar como posición de coordinación. La presencia de las dos especies complejas mayoritarias puede explicarse admitiendo la existencia del equilibrio indicado en el siguiente esquema:

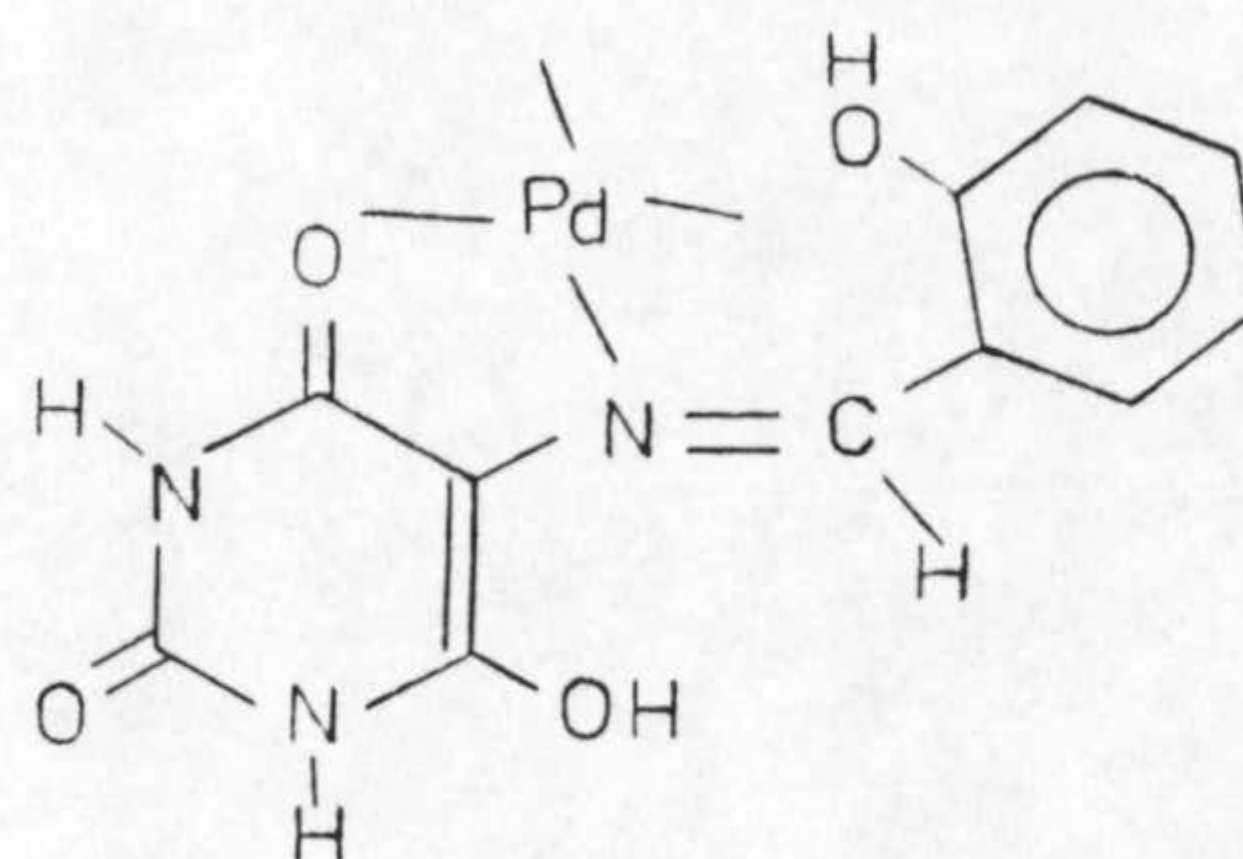
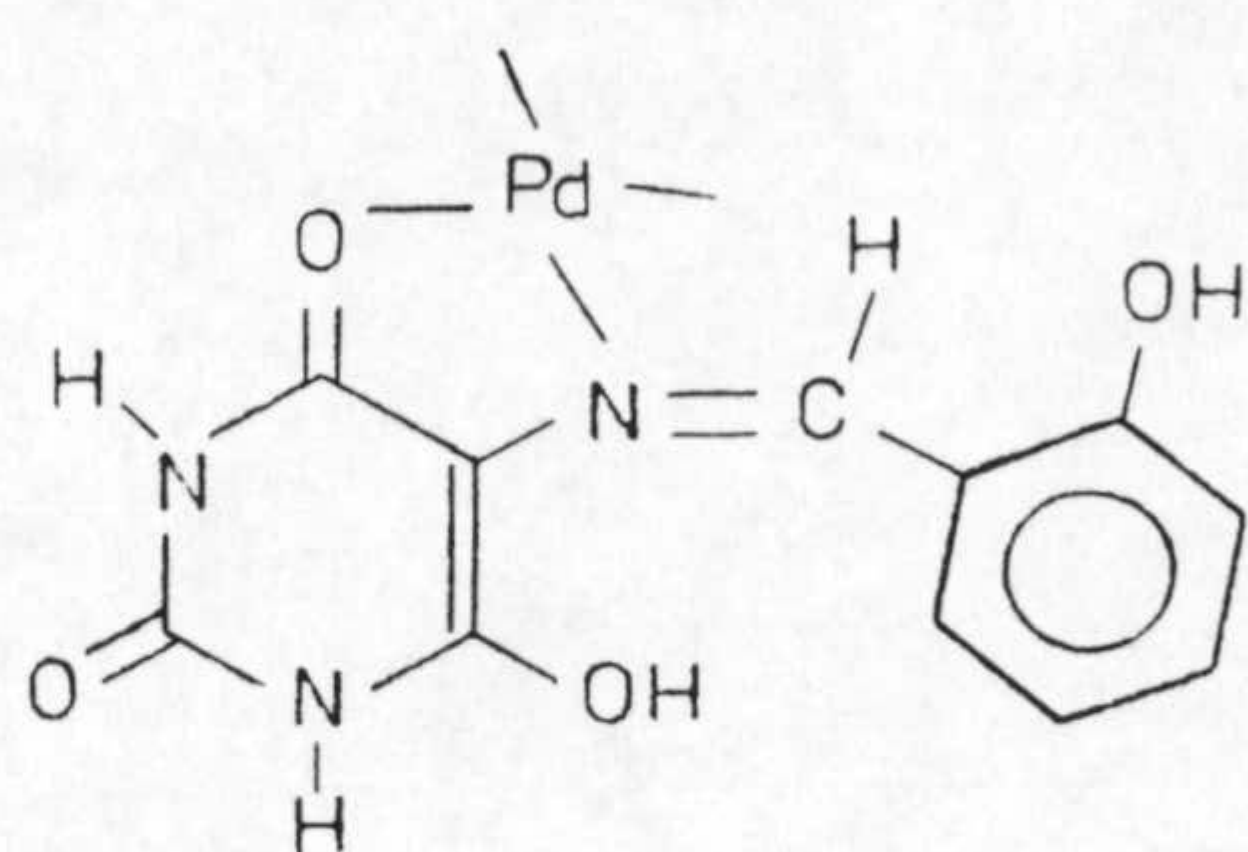


El estudio del espectro de protón del complejo Pd(FBA)Cl nos indica que, al igual que en los casos anteriores, la acción del disolvente origina la aparición de dos especies mayoritarias y un número indeterminado de especies minoritarias. De las mayoritarias, una es claramente el ligando libre, presentando la segunda señales a 11,33 (N1-H), 10,80 (N3-H), 8,31 (protón azometínico), 7,48 (H6'), 6,82 (H4'), 6,58 (H3') y 6,42 ppm. (H5'), des-

tacando las variaciones apreciables que experimentan los protones unidos a nitrógenos endocíclicos en relación al espectro del ligando libre. Las señales del anillo bencénico también sufren acusadas modificaciones, lo que permitiría proponer una actuación tridentada del tipo que se indica en el esquema:



Los espectros de ^1H -RMN de los complejos $\text{Pd}(\text{AUA})\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{ABA})\text{Cl}_2$ son muy complejos, apareciendo al igual que en los anteriores diversas especies. En el caso del $\text{Pd}(\text{AUA})\text{Cl}_2$, la especie mayoritaria es el ligando libre, mientras que en el caso del $\text{Pd}(\text{ABA})\text{Cl}_2$, se aprecia la presencia de al menos tres especies, una de las cuales es el ligando libre siendo las otras dos muy similares entre sí, con la consiguiente dificultad para discernir qué señales corresponden a cada una de ellas: 11,41 y 11,16 (N1-H), 10,71 y 10,47 (N3-H), 9,23 (azometínico), 7,20 y 7,26 (H6'), 7,42 y 7,14 (H4'), 7,05 y 6,82 (H5') y 6,70 y 6,55 ppm. (H3'). No obstante, para ambas, se rompe la equivalencia entre los protones N1-H y N3-H, posiblemente por la formación de un quelato N9-O6, pudiéndose tratar de los isómeros que se indican en el esquema:



Finalmente nos referiremos al complejo $\text{Pd}(\text{BN}_2\text{A})\text{Cl}_2$, único de los complejos con 5-fenilazo derivados de pirimidinas algo soluble en DMSO-d_6 . En su espectro de $^1\text{H-RMN}$ se observa asimismo, y como consecuencia del proceso de disolución y posterior interacción con el disolvente, la presencia de dos especies mayoritarias (una en proporción doble a la otra) y, al menos, una especie minoritaria, ninguna de las cuales es el ligando libre. El BN_2A debe actuar en forma aniónica en los complejos originados, ya que la señal debida al protón unido al grupo diazo se ha perdido.

3.3.5. Actividad biológica.

Se ha podido ensayar la actividad biológica de los complejos $\text{Pd}(\text{FDUA})\text{Cl}_2$ y $\text{Pd}(\text{ADUA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ frente al conjunto de bacterias gran(-) y gran(+) ya indicado en el capítulo 2 y frente al hongo *Cándida*. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3.13 en la que se puede observar que de los dos complejos, el más activo es el $\text{Pd}(\text{ADUA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ el cual presenta una CMI de 10 $\mu\text{g/ml}$ frente al hongo *Cándida albicans* y de 100 $\mu\text{g/ml}$ frente a *Micrococcus*; mientras que

el complejo Pd(FDUA)Cl₂ solamente presenta una cierta actividad frente a esta última bacteria (CMI = 500 µg/ml).

Tabla 3.13: Concentración de sustancia necesaria (µg/ml)
para inhibir el crecimiento de los microor-
ganismos.

<u>Compuesto</u>	<u>(1)</u>	<u>(2)</u>	<u>(3)</u>	<u>(4)</u>	<u>(5)</u>	<u>(6)</u>	<u>(7)</u>	<u>(8)</u>
Pd(FDUA)Cl ₂	>500	>500	>500	>500	500	>500	>500	>500
Pd(ADUA) ₂ · 2H ₂ O	>200	>200	>200	>200	100	>200	>200	10

(1) *Pseudomonas*. (2) *E. Coli*. (3) *Proteus*. (4) *Salmonella*. (5) *Micrococcus*.
(6) *Staphylococcus*. (7) *Bacillus*. (8) *Candida*.

4.- COMPLEJOS DE COBRE (II)

El presente capítulo está dedicado a la exposición de los resultados obtenidos en la caracterización de los compuestos que forman las bases de Schiff y azoderivados estudiados con el ion Cu(II).

4.1. SINTESIS DE LOS COMPLEJOS.

Los diferentes complejos de Cu(II) aislados se han preparado según se indica a continuación.

Cu(FDUA_n)₂: Se disuelven 0,516 gr. de FDUA_n en 20 ml. de DMF en caliente y bajo agitación; a la disolución resultante se añaden 0,241 gr. de Cu(NO₃)₂·3H₂O, observándose de inmediato un oscurecimiento del color de la disolución que se torna casi negra. Se mantiene la agitación durante unos minutos y posteriormente se deja reposar la disolución al aire. Transcurridas 24 horas se filtra el precipitado de color gris-verdoso obtenido, y se lava y seca con etanol y éter respectivamente.

Cu(FDUE)₂: Se preparó de igual forma que el anterior complejo, partiendo de 0,572 gr. de FDUE, obteniéndose un precipitado de color verde.

Cu(FDUC)₂: Se prepara de forma análoga al anterior, partiendo de 0,584 gr. de FDUC, obteniéndose un precipitado de color verde-grisáceo.

Cu(FDUA): Su síntesis se llevó a cabo de forma similar a las anteriores, partiendo de 0,548 gr. de FDUA. El sólido aislado es de color verde.

Cu(FTUA)(NO₃)₂; **Cu(FTUA)₂Cl₂·H₂O**; **Cu(FTUA)₂Br₂·2H₂O**;
Cu(FTUA)(AcO); **Cu(FTUA)(SO₄)·2H₂O**: El proceso seguido para la síntesis de estos cinco complejos ha sido el mismo. Se parte de 0,524 gr. de FTUA disueltos en 100 ml. de etanol absoluto. A la disolución resultante se le adicionan las cantidades adecuadas de las correspondientes sales metálicas hasta alcanzar una relación estequiométrica 2:1. Se mantiene a reflujo la disolución resultante con agitación y se deja reposar a temperatura ambiente, apareciendo los complejos en forma de sólidos pulverulentos que se filtran, se lavan con etanol y se secan con éter.

Cu(FBA)₂·3H₂O: Se prepara siguiendo un procedimiento análogo al descrito para los cinco complejos anteriores pero partiendo de 0,492 gr. y utilizando como sal metálica Cu(NO₃)₂·3H₂O. Se obtiene un sólido de color verde claro.

Cu(FTBA)₂(NO₃)₂: Se sintetiza de forma similar al anterior, partiendo de 0,520 gr. de FTBA. El sólido que se obtiene es de color marrón.

Cu(AUA_n)·2H₂O: Se disuelven en caliente y con agitación 0,430 gr. de AUA_n en 20 ml. de DMF. A la disolución resul-

tante se le adicionan 0,241 gr. de $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 20 ml. de DMF, adquiriendo la disolución resultante un color verde claro, que se oscurece a medida que pasa el tiempo. Se mantiene la agitación y calefacción que se observa la aparición de precipitado, momento en el que se deja reposar y enfriar. El precipitado se filtra y se lava posteriormente con etanol.

$\text{Cu}(\text{AUA})_2(\text{NO}_3)_2$: Se preparó de forma análoga al anterior, pero se partió de 0,462 gr. de AUA.

$\text{Cu}(\text{ADUA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Se obtiene de forma similar al anterior, partiendo de 0,528 gr. de ADUA.

$\text{Cu}(\text{ABA})_2(\text{NO}_3)_2$: Se prepara de forma análoga al anterior, pero a partir de 0,492 gr. de ABA.

$\text{Cu}(\text{AMUS})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Se obtiene de forma análoga al anterior, pero utilizando en este caso etanol como disolvente y 0,520 gr. de AMUS.

$\text{Cu}(\text{AMTUS})(\text{NO}_3)_2$: Se prepara en forma similar al anterior, utilizando 0,554 gr. de AMTUS.

$\text{Cu}(\text{BN}_2\text{A}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Se disuelven 0,496 gr. de BN_2A en 100 ml de agua caliente. A la disolución así obtenida se le adiciona otra conteniendo 0.483 gr. de $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disueltos en la menor cantidad de agua posible, produciéndose instantáneamente la precipitación de un sólido de color marrón que se recoge por filtración y se lava con etanol y éter, siendo posteriormente secado bajo una lámpara de infrarrojos.

Cu(TBN₂A)₂·H₂O: Se prepara igual que el complejo anterior, pero partiendo en este caso de 0,528 gr. de TBN₂A. El sólido que se obtiene es de color marrón-rojizo.

Cu(BN₂C)(NO₃)₂·6H₂O: Se suspenden a 5°C y con agitación 0,552 gr. de BN₂C en 200 ml. de una mezcla etanol-agua (50% V/V). A esta suspensión se le adiciona un exceso de Cu(NO₃)₂·3H₂O y se mantiene a 5°C durante una hora. Transcurrido este tiempo se filtra el ligando que no ha reaccionado y se deja reposar la disolución resultante. En esta, al cabo de 24 horas, aparecen unos cristales de color verde oscuro que se filtraron y se secaron al aire.

Cu(BN₂C)·4H₂O: Se prepara de forma análoga al anterior, pero trabajando en caliente y utilizando como disolvente una mezcla dioxano-agua al 50% (V/V). El precipitado se aísla en forma de agujas de color verde oscuro.

Cu(BN₂C)·3H₂O: Se preparó de forma análoga al anterior pero trabajando en medio etanólico. El precipitado, en este caso, presenta aspecto pulverulento y color verde claro.

Cu(TBN₂C)(NO₃)₂·6H₂O: Se prepara de forma similar al complejo Cu(BN₂C)(NO₃)₂·6H₂O pero partiendo de 0,584 gr. de TBN₂C obteniéndose cristales de color verde oscuro.

Cu(TBN₂C)·2H₂O: Se prepara en forma análoga al Cu(BN₂C)·3H₂O, pero partiendo de 0,584 gr. de TBN₂C.

Cu(DTBN₂A)(NO₃)·H₂O: El método de síntesis es similar al anterior pero utilizando como disolvente una mezcla metanol-agua al 50% (V/V) y 0,640 gr. de DTBN₂A. El precipitado se obtiene en forma pulverulenta y presenta color marrón.

Cu(DTBN₂C)·2H₂O: Se prepara de forma análoga al Cu(TBN₂C)·2H₂O, pero partiendo de 0,696 gr. de DTBN₂C. El precipitado que se obtiene es de color marrón-amarillento y aspecto pulverulento.

El carácter no electrolito de estos complejos, a excepción de Cu(BN₂C)(NO₃)₂·6H₂O, Cu(BN₂C)·4H₂O y Cu(TBN₂C)(NO₃)₂·6H₂O, ha sido puesto de manifiesto mediante medidas de conductividad molar a partir de disoluciones 10⁻³ M en dimetilformamida.

4.2. METODOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS EN LA CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS DE Cu(II).

Los análisis elementales, espectros de absorción en la zona infrarroja, diagramas termogravimétricos y diagramas de calorimetría diferencial de barrido se han realizado en los mismos equipos y condiciones experimentales que las utilizadas en el estudio de la caracterización de los complejos de Pd(II), ya descritos en el capítulo anterior.

Los espectros de reflectancia difusa se han registrado en un equipo "Kontro-Spectrophotometer" mod. Uvikon

800, en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga. El intervalo de longitudes de onda estudiado fue el comprendido entre 850 y 200 nm; como referencia se utilizó BaSO₄.

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente se han realizado en un equipo Faraday compuesto por una electrobalanza mod. Cahn 2000 acoplada a un electroimán Oxford mod. N100, disponible en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga. Como patrón se utilizó Hg[Co(SCN)₄].

El estudio de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura se ha llevado a cabo en la Universidad Autónoma de Barcelona, utilizando un equipo Faraday. El intervalo de temperatura estudiado ha sido el comprendido entre 80 y 300 K.

4.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION.

En la Tabla 4.1 se han recogido los resultados de los análisis químicos, así como las fórmulas deducidas de los mismos, pesos moleculares y color de los complejos aislados. Como se puede observar, los datos de análisis químico están en buen acuerdo con los calculados para las fórmulas empíricas propuestas (valores entre paréntesis).

Tabla 4.1: Datos de análisis elemental

Compuesto	Fórmula	P.M.	Color	% C	% H	% N
Cu(FDUA) ₂	CuC ₂₆ H ₂₆ N ₆ O ₄	579,5	Gris verdoso	53,62 (53,84)	4,01 (4,49)	19,23 (19,33)
Cu(FDUE) ₂	CuC ₃₀ H ₂₄ N ₆ O ₄	633,5	Verde	55,93 (56,83)	4,98 (5,37)	17,02 (17,68)
Cu(FDUC) ₂	CuC ₂₆ H ₂₄ N ₆ O ₄ Cl ₂	646,5	Verde grisáceo	47,98 (48,26)	3,52 (3,71)	16,91 (17,32)
Cu(FDUA)	CuC ₁₃ H ₁₂ N ₃ O ₂	335,5	Verde	46,01 (46,50)	3,25 (3,58)	16,91 (16,69)
Cu(FTUA)(NO ₃) ₂	CuC ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₅ S	449,5	Marrón	30,42 (29,36)	2,54 (2,22)	17,98 (18,45)
Cu(FTUA) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	CuC ₂₂ H ₂₂ N ₆ O ₆ S ₂ Cl ₂	676,5	Marrón anaranjado	39,14 (39,02)	3,16 (3,25)	16,29 (16,56)
Cu(FTUA) ₂ Br ₂ ·2H ₂ O	CuC ₂₂ H ₂₄ N ₆ O ₆ S ₂ Br ₂	783,3	Marrón rojizo	33,58 (33,70)	2,96 (3,06)	14,27 (14,30)
Cu(FTUA)(AcO)	CuC ₁₃ H ₁₂ N ₄ O ₄ S	383,5	Ocre	40,75 (40,68)	3,29 (3,13)	15,14 (14,60)
Cu(FTUA)(SO ₄)·3H ₂ O	CuC ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₉ S ₂	475,5	Marrón	27,50 (27,76)	2,70 (3,03)	10,45 (11,07)
Cu(FBA) ₂ ·2,5H ₂ O	CuC ₂₂ H ₂₁ N ₆ O _{10,5}	600,5	Verde	43,19 (43,90)	2,77 (3,10)	12,94 (13,90)
Cu(FTBA) ₂ (NO ₃) ₂	CuC ₂₂ H ₁₈ N ₆ O ₁₂ S ₂	713,5	Marrón	36,01 (35,22)	2,52 (2,93)	15,10 (14,94)
Cu(AUA) ₂ ·2H ₂ O	CuC ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₄	312,5	Marrón	41,89 (42,24)	3,02 (3,52)	12,99 (13,44)
Cu(AUA) ₂ (NO ₃) ₂	CuC ₂₂ H ₁₈ N ₆ O ₁₂	649,5	Verde	41,52 (40,64)	2,52 (2,77)	16,85 (17,24)
Cu(ADUA) ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O	CuC ₂₆ H ₂₀ N ₆ O ₁₃	753,5	Verde	42,03 (41,41)	4,58 (3,98)	18,84 (18,58)
Cu(ABA) ₂ (NO ₃) ₂	CuC ₂₂ H ₁₇ N ₇ O ₁₁	618,5	Verde	42,12 (42,68)	2,90 (2,74)	15,08 (15,84)
Cu(AMUS) ₂ (NO ₃) ₂ ·7H ₂ O	CuC ₂₄ H ₂₀ N ₆ O ₁₉	805,5	Verde	35,82 (35,75)	4,91 (4,71)	13,64 (13,90)
Cu(AMTUS)(NO ₃) ₂	CuC ₁₂ H ₁₂ N ₆ O ₈ S	463,5	Marrón verdoso	31,92 (31,06)	3,01 (2,58)	18,57 (18,12)
Cu(BN ₂ A)·2H ₂ O	CuC ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₆	345,5	Marrón	34,71 (34,73)	2,68 (2,89)	16,06 (16,21)
Cu(TBN ₂ A) ₂ ·H ₂ O	CuC ₂₀ H ₁₆ N ₆ O ₇ S ₂	607,5	Marrón rojizo	39,45 (39,50)	2,73 (2,63)	18,17 (18,43)
Cu(BN ₂ C)(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	CuC ₁₁ H ₂₀ N ₆ O ₁₇	571,5	Verde oscuro	21,83 (23,09)	2,62 (3,49)	14,69 (14,69)
Cu(BN ₂ C)·4H ₂ O	CuC ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₉	409,5	Verde oscuro	32,94 (32,23)	3,12 (3,41)	14,06 (13,67)
Cu(BN ₂ C)·3H ₂ O	CuC ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₈	391,5	Verde claro	34,23 (33,71)	2,98 (3,06)	15,04 (14,30)
Cu(TBN ₂ C)(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	CuC ₁₁ H ₂₀ N ₆ O ₁₆ S	587,5	Verde oscuro	20,86 (22,46)	2,66 (3,40)	14,30 (14,29)
Cu(TBN ₂ C)·2H ₂ O	CuC ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₆ S	389,5	Verde	33,00 (33,88)	2,76 (2,56)	15,03 (14,37)
Cu(DTBN ₂ A)(NO ₃)·H ₂ O	CuC ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₇ S	466,5	Marrón	36,81 (36,01)	4,07 (3,85)	15,74 (15,00)
Cu(DTBN ₂ C)·2H ₂ O	CuC ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₆ S	449,5	Marrón amarillento	40,16 (40,04)	3,34 (4,00)	12,59 (12,45)

4.3.1. Análisis térmico.

En las Tablas 4.2 y 4.3 se han recogido las condiciones de registro utilizadas para la obtención de los diferentes termogramas y diagramas de calorimetría diferencial de barrido, los cuales se han recogido en la figura 4.1.

El contenido en agua de los diferentes complejos ha sido determinado además de por el análisis elemental, por métodos termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido. Dichas técnicas nos han permitido, asimismo, obtener información sobre la descomposición térmica que experimentan estos complejos.

En la Tabla 4.4 se recogen los datos obtenidos a partir de los diagramas de TG y DSC . De los valores de esta Tabla y del análisis detallado de estos diagramas se llega a la conclusión de que el agua que presentan los complejos $\text{Cu}(\text{FTUA})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{FTUA})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{FBA})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{TBN}_2\text{A})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{DTBN}_2\text{A})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, es inespecífica, resultado de un mal proceso de secado o bien de una posterior absorción de agua por el complejo. El resto de los complejos presentan el agua mejor definida, en especial los complejos de Cu(II) que contienen como ligandos los 5-fenilazo derivados de pirimidina, en los cuales las moléculas de agua parecen estar ligadas al metal o interaccionando fuertemente por enlace de hidrógeno con los ligandos, dada la temperatura a la cual se eliminan.

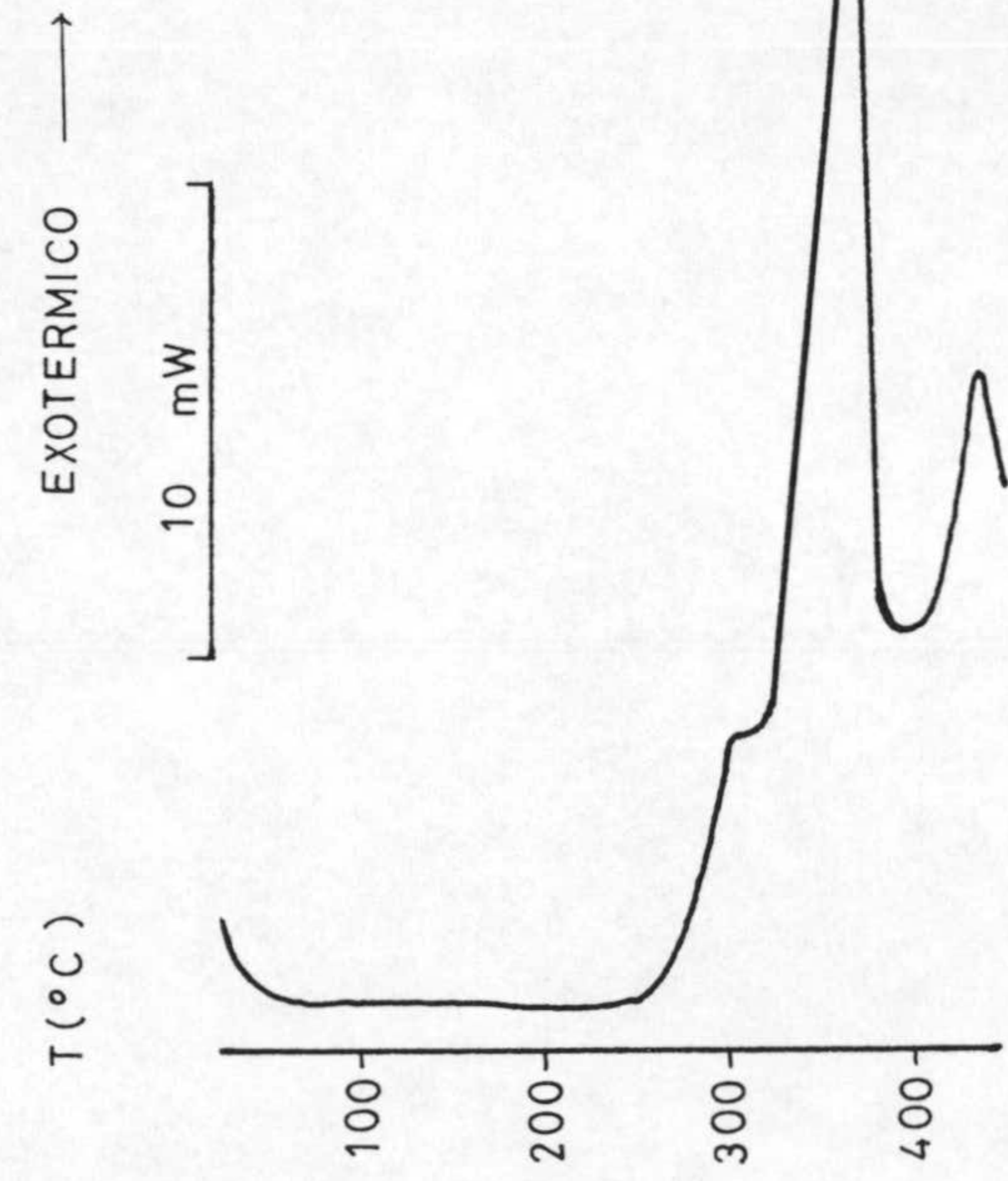
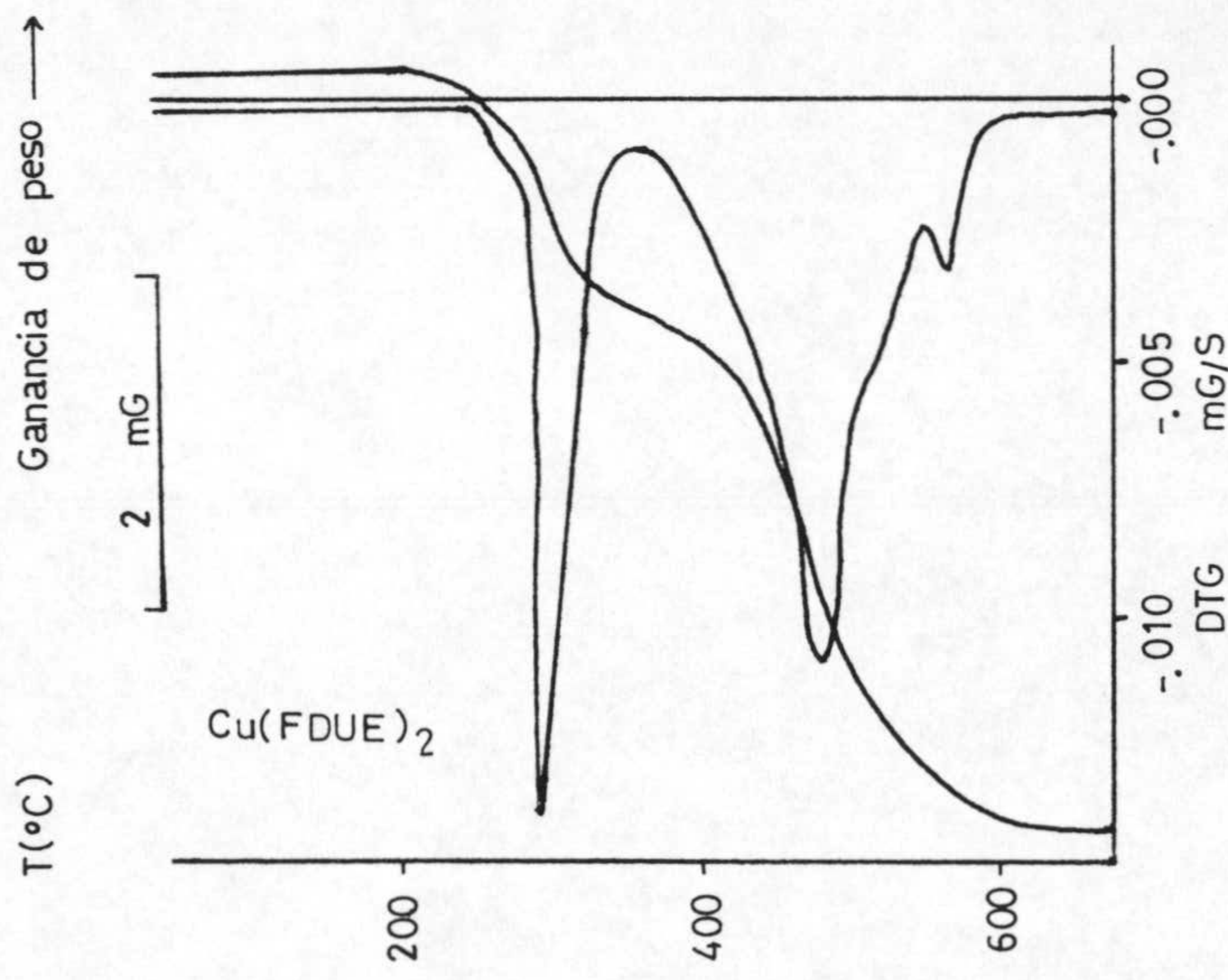
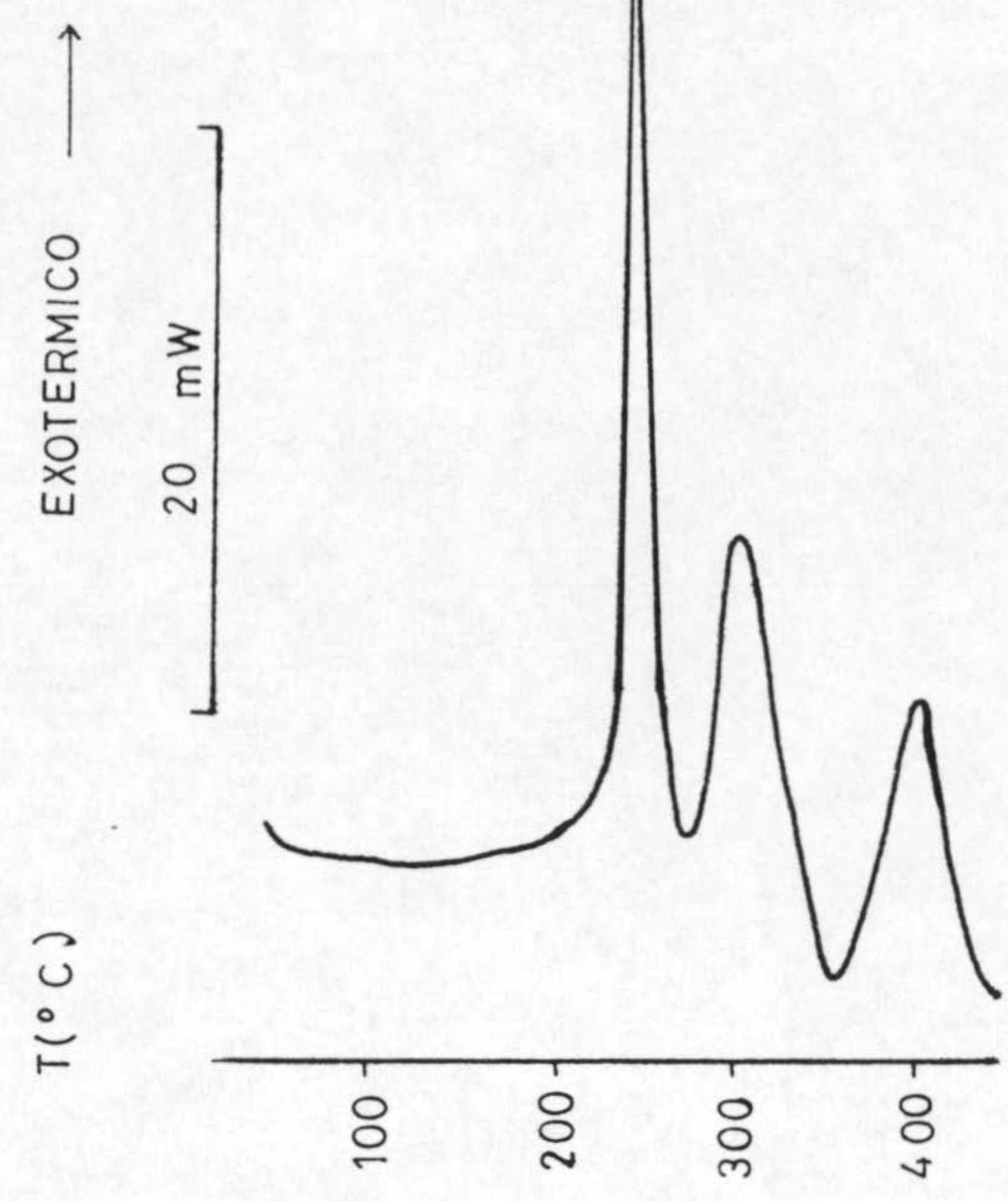
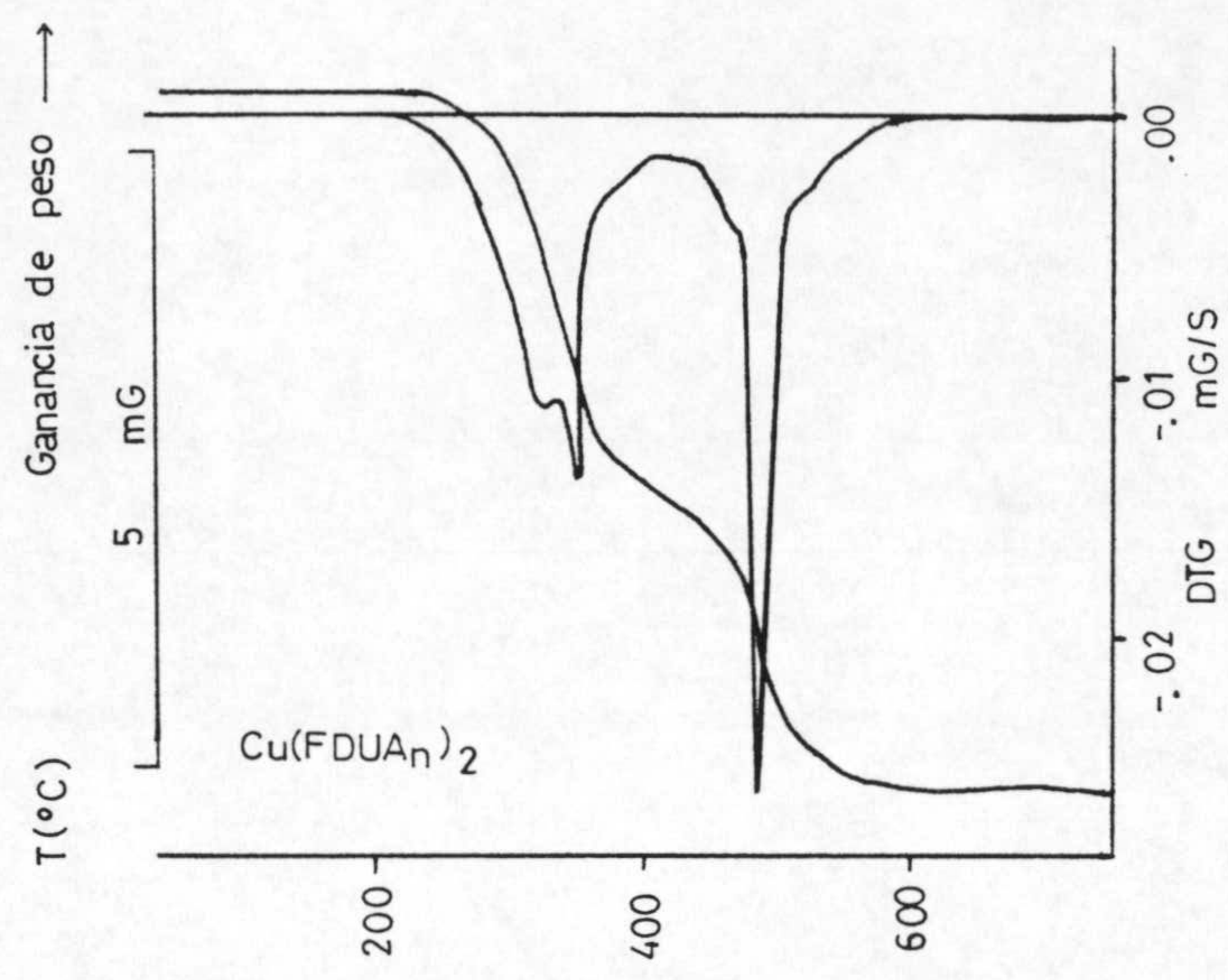


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

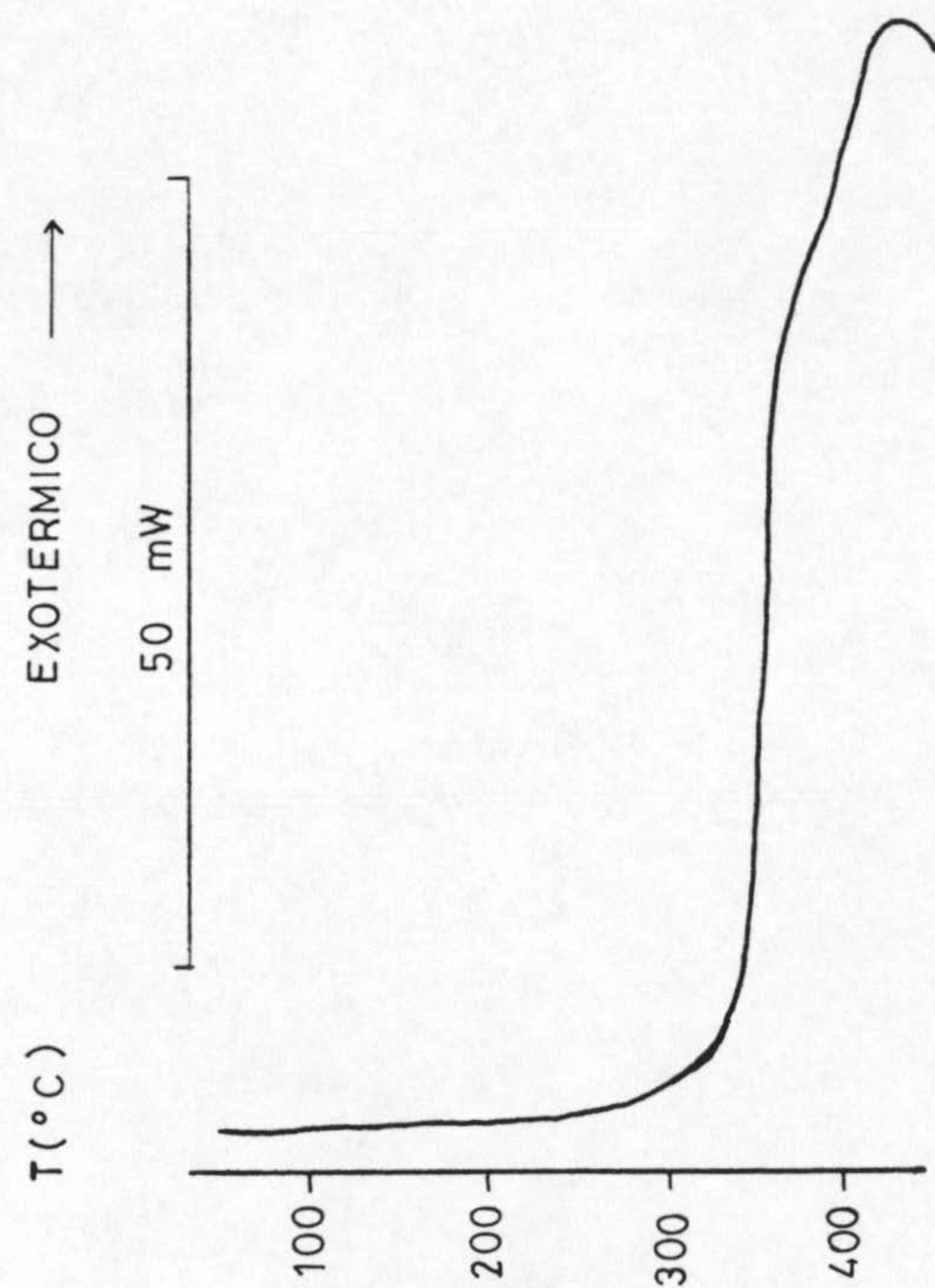
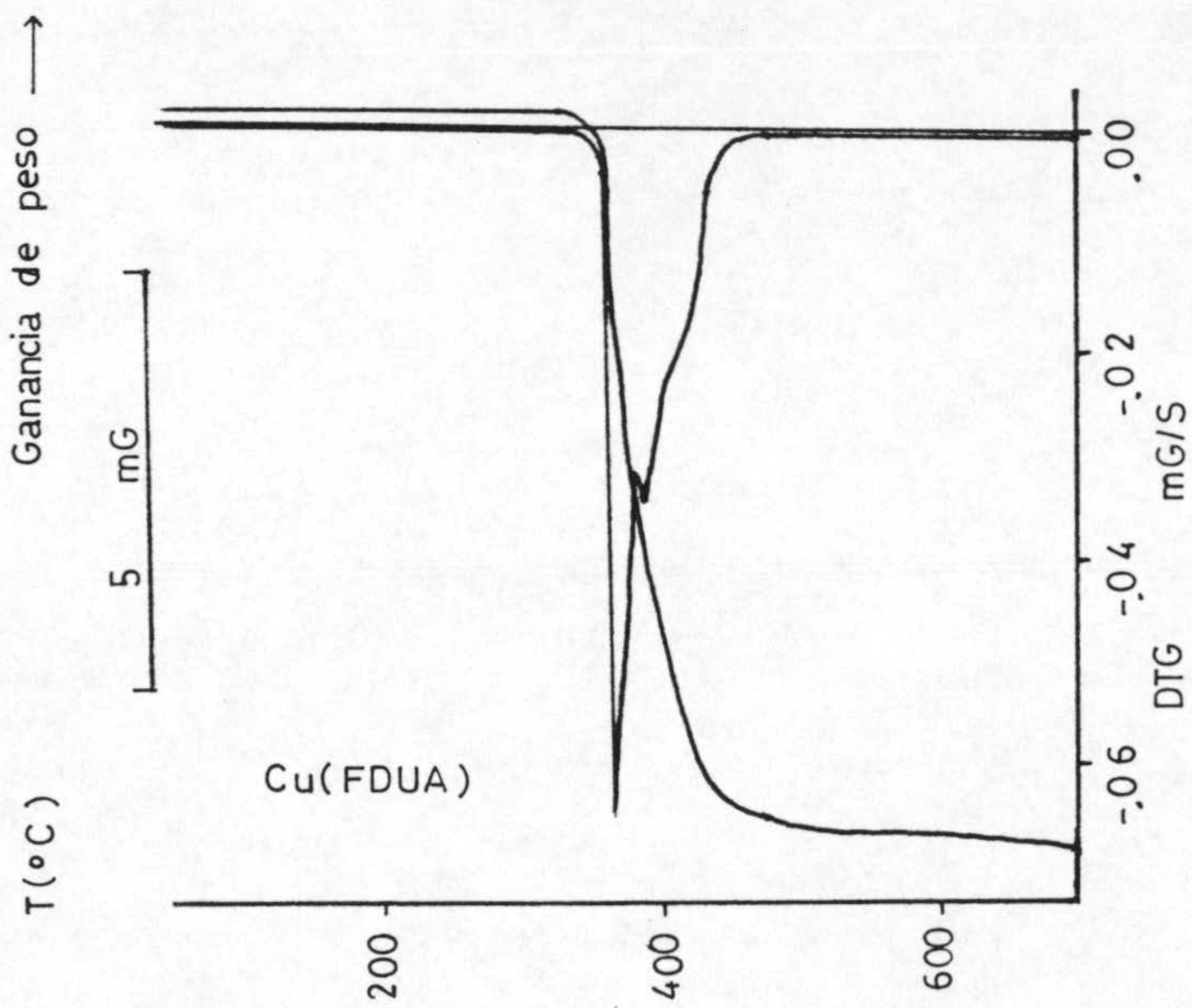
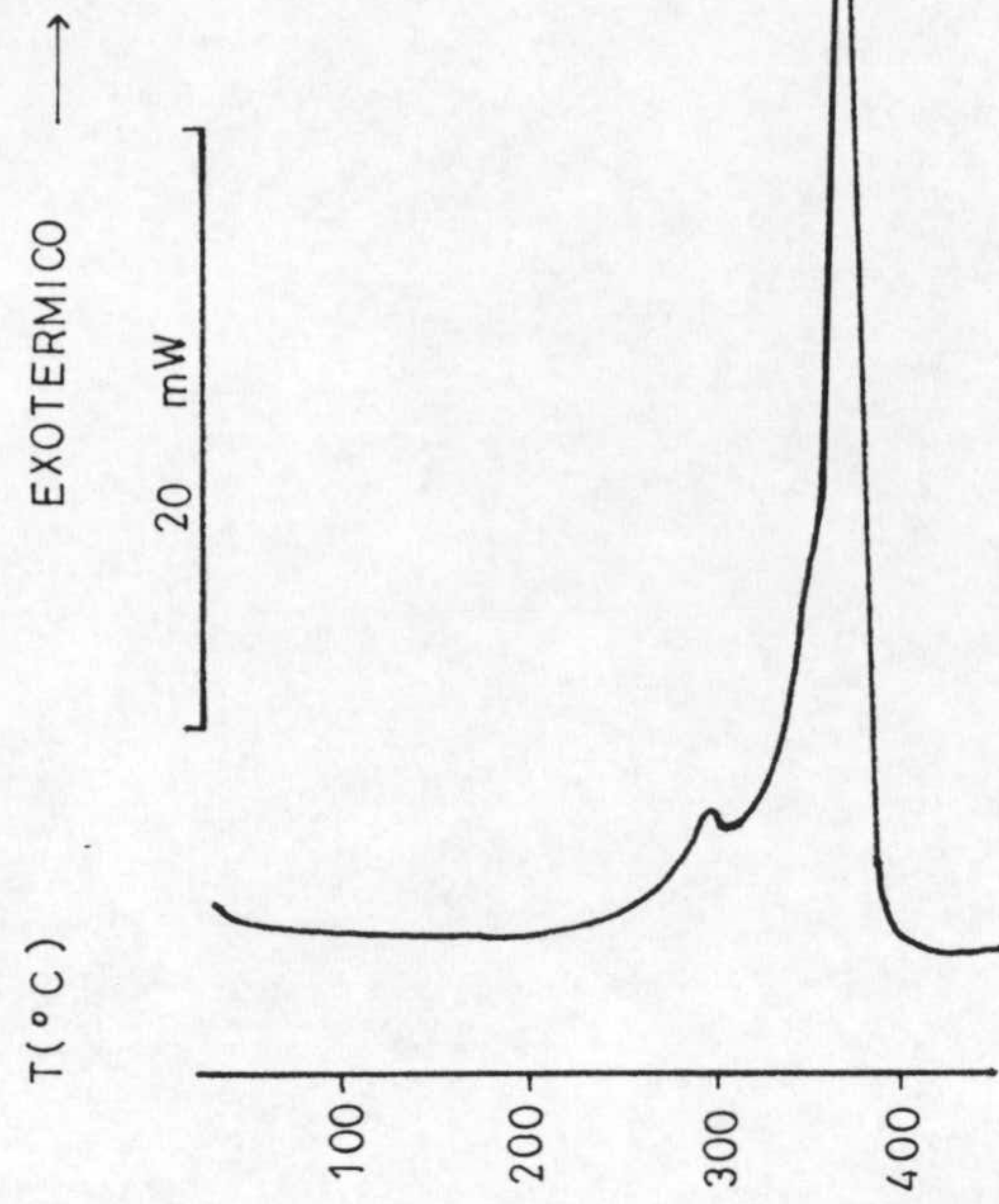
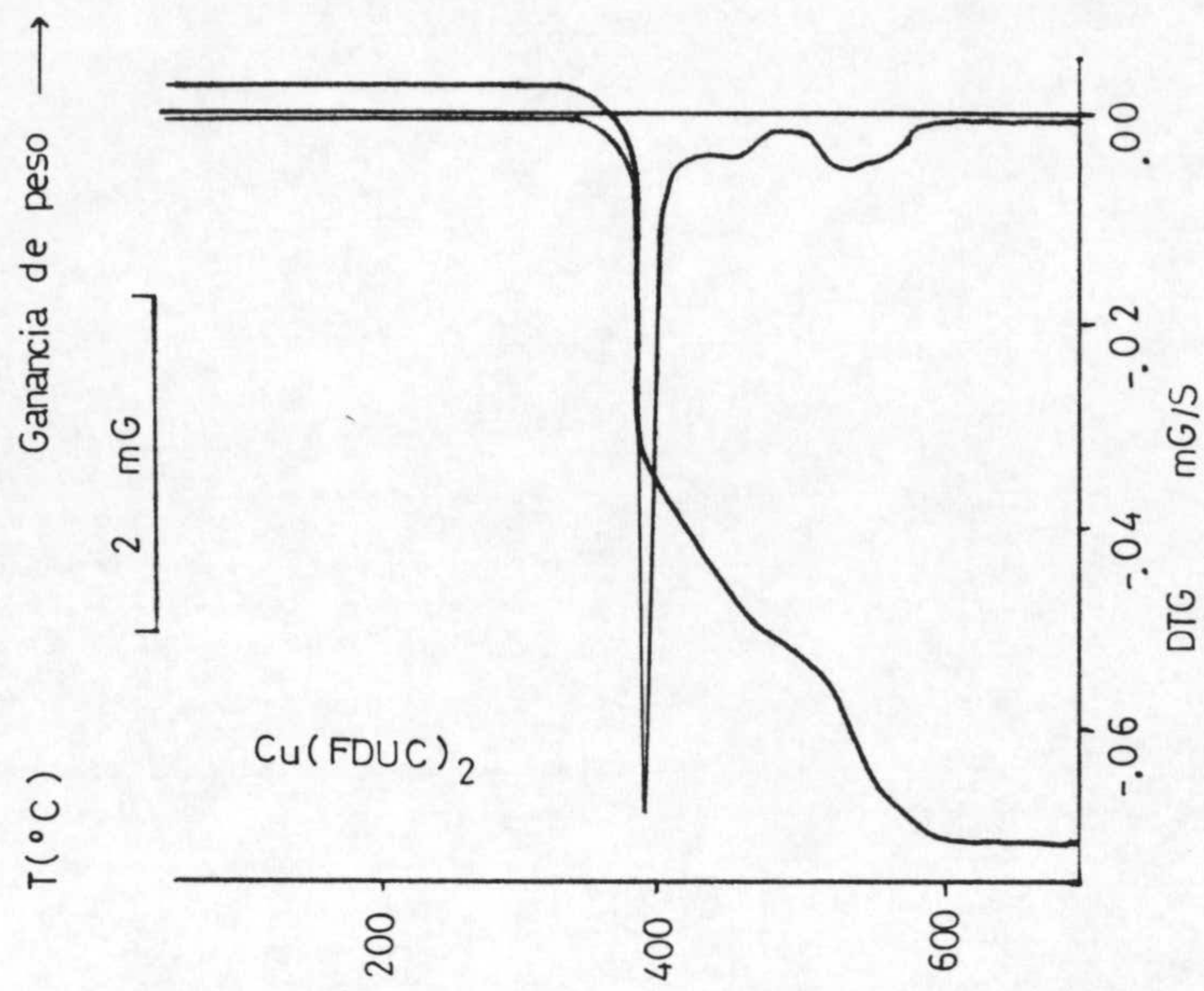


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

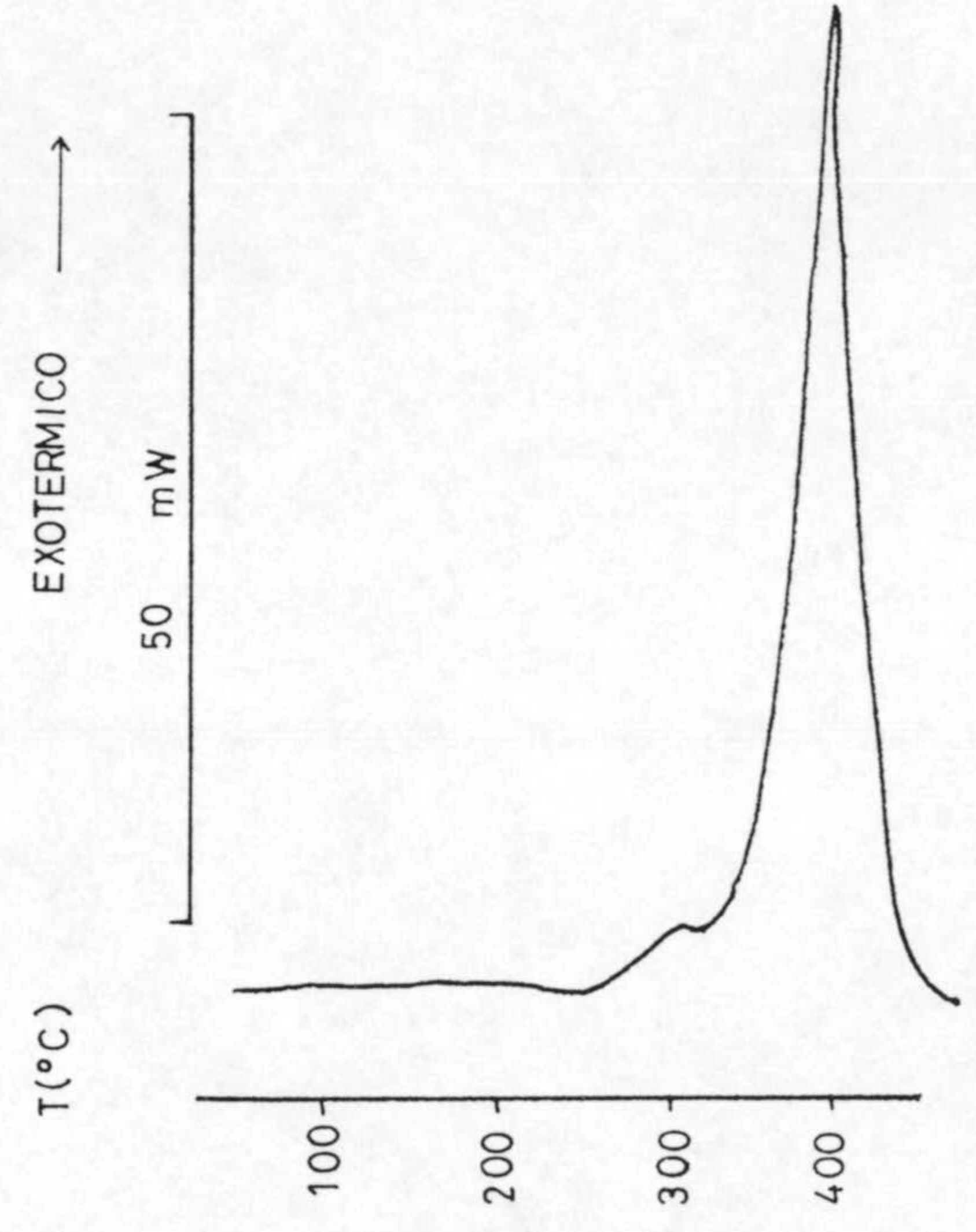
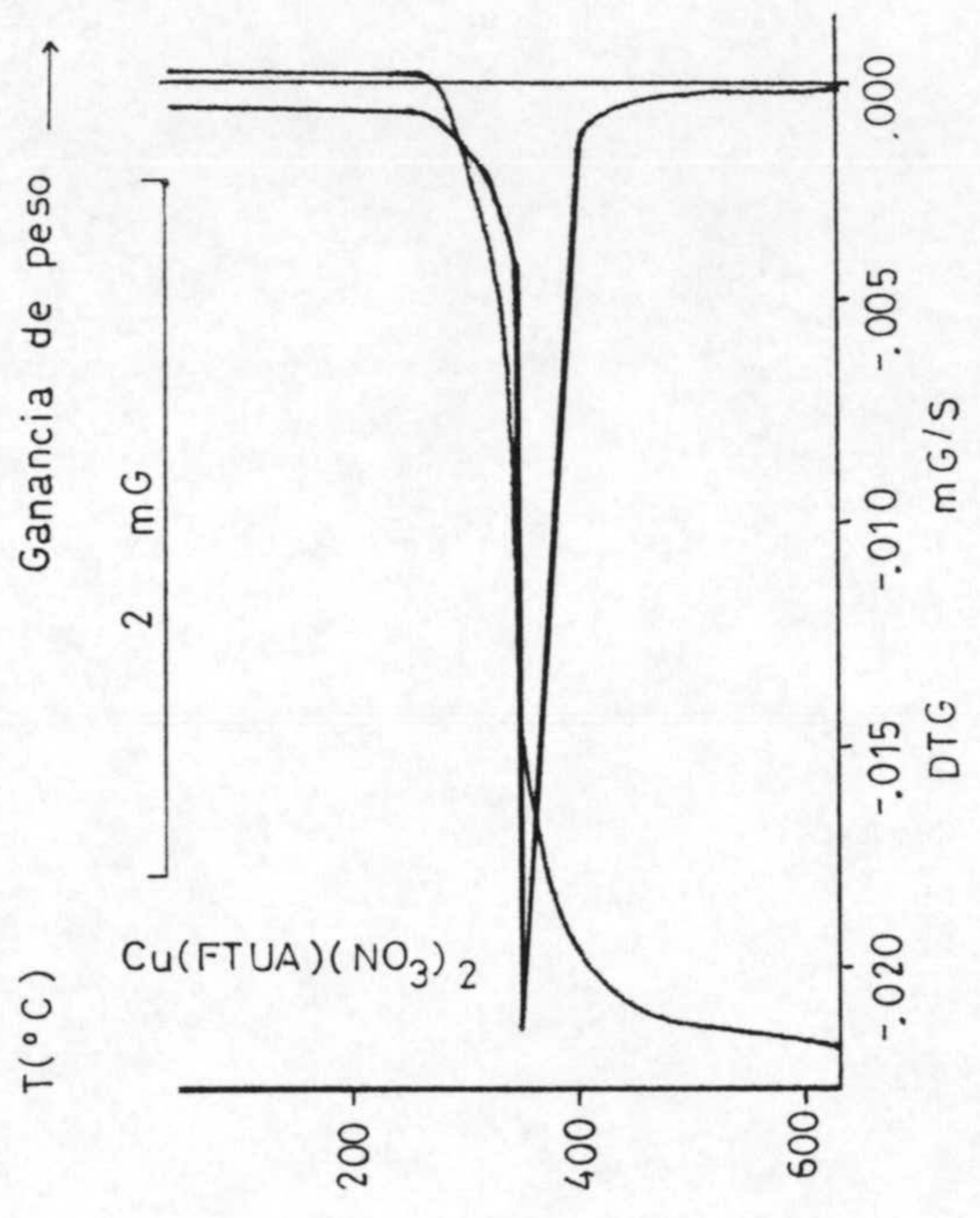
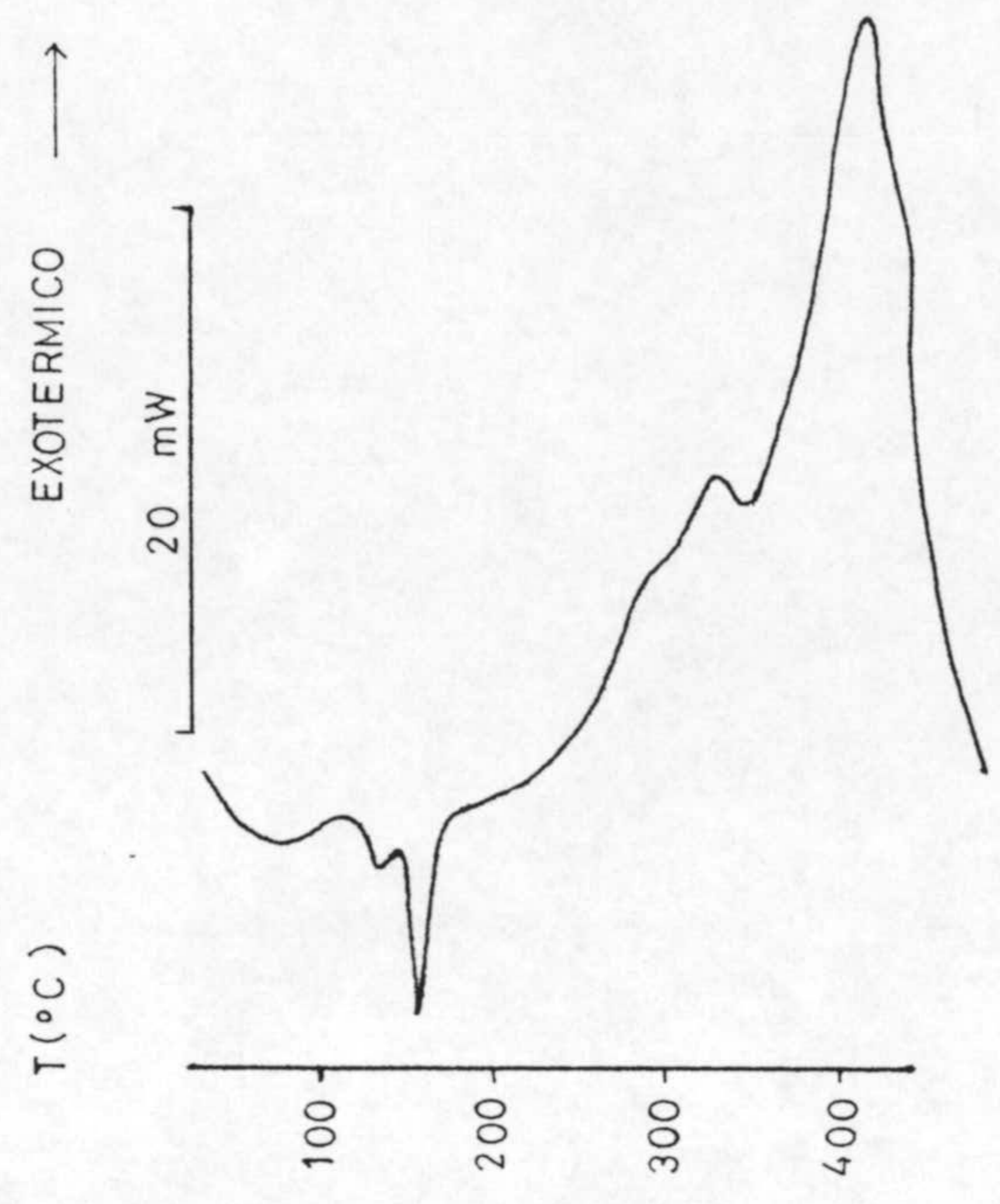
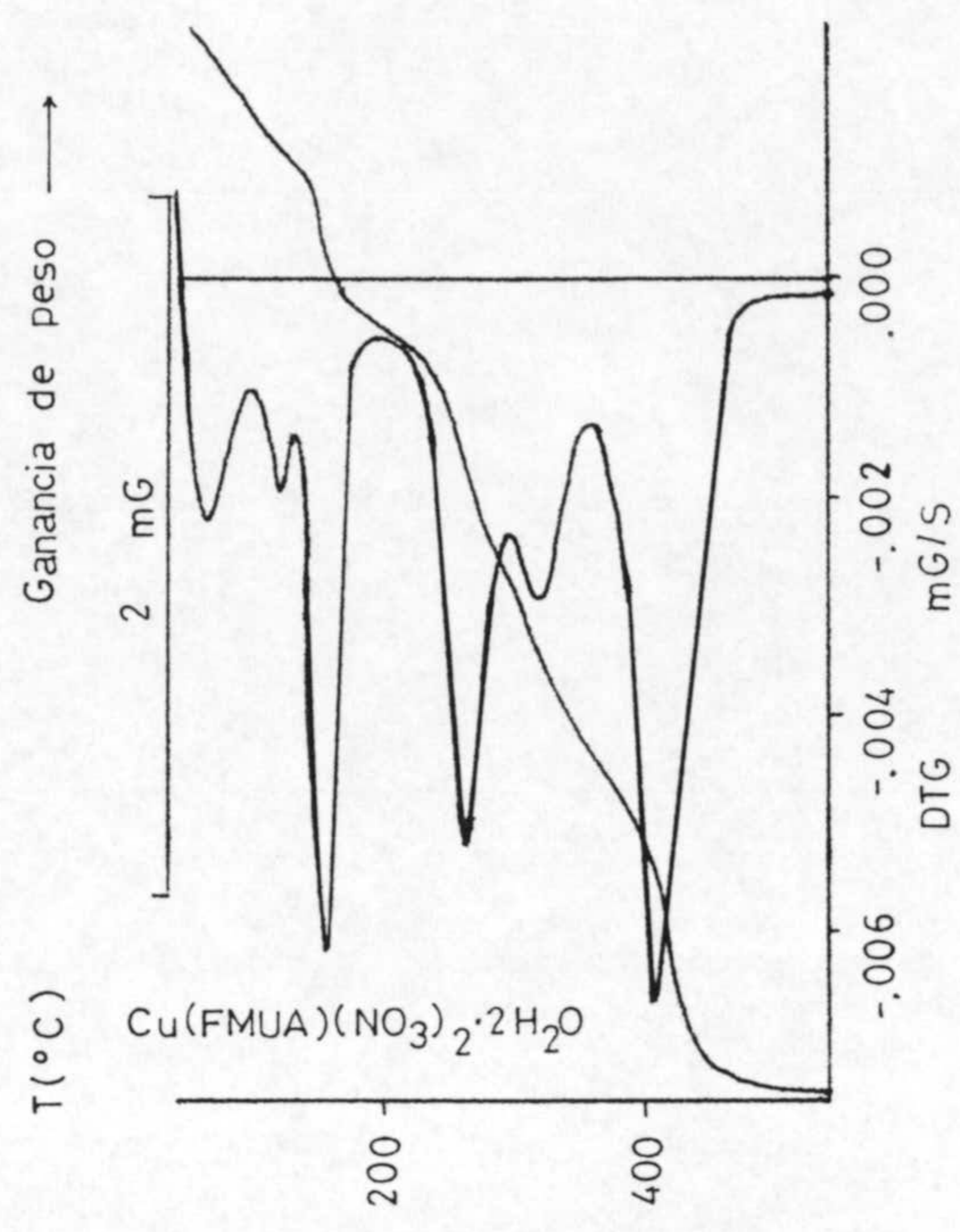


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

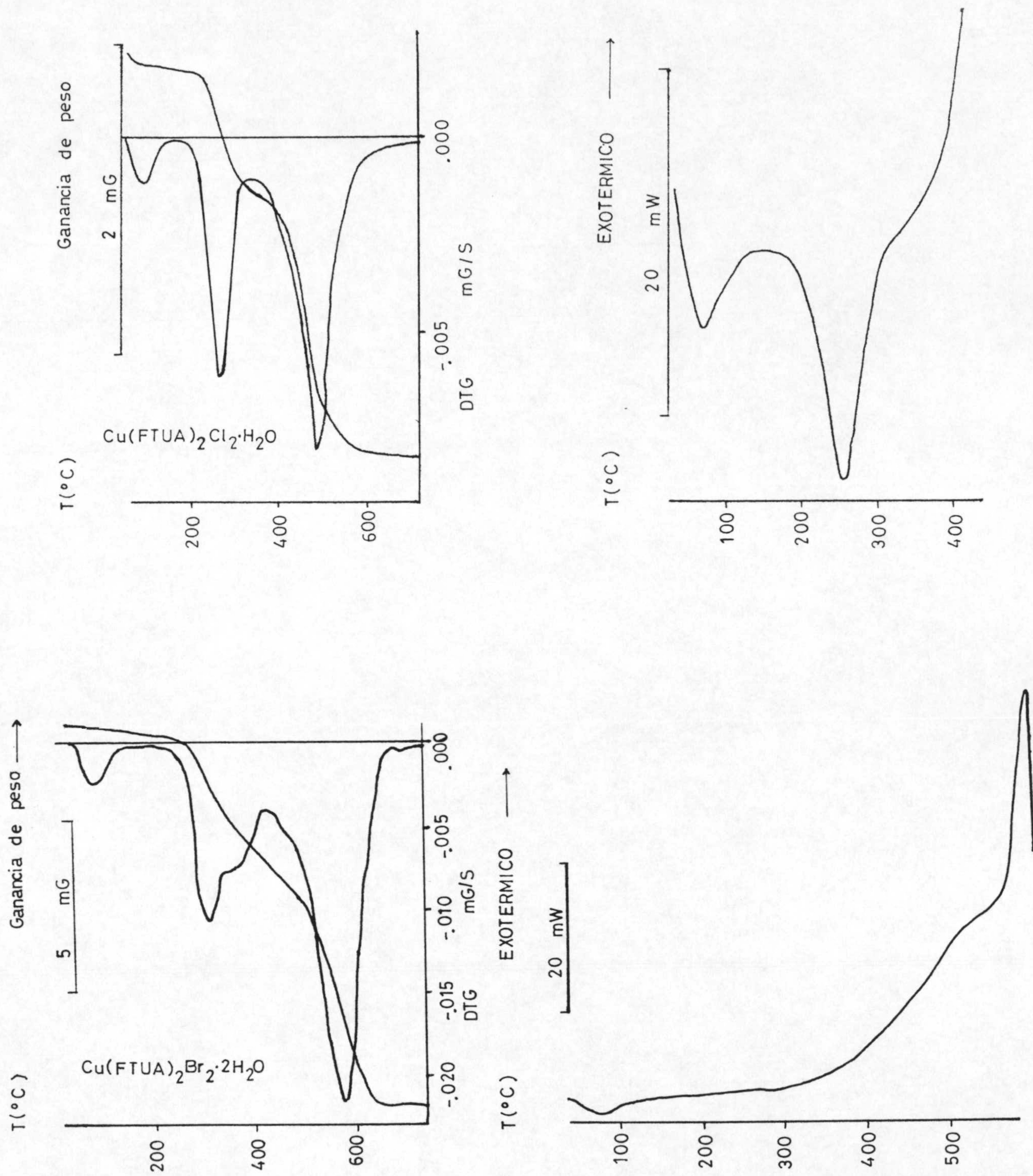


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

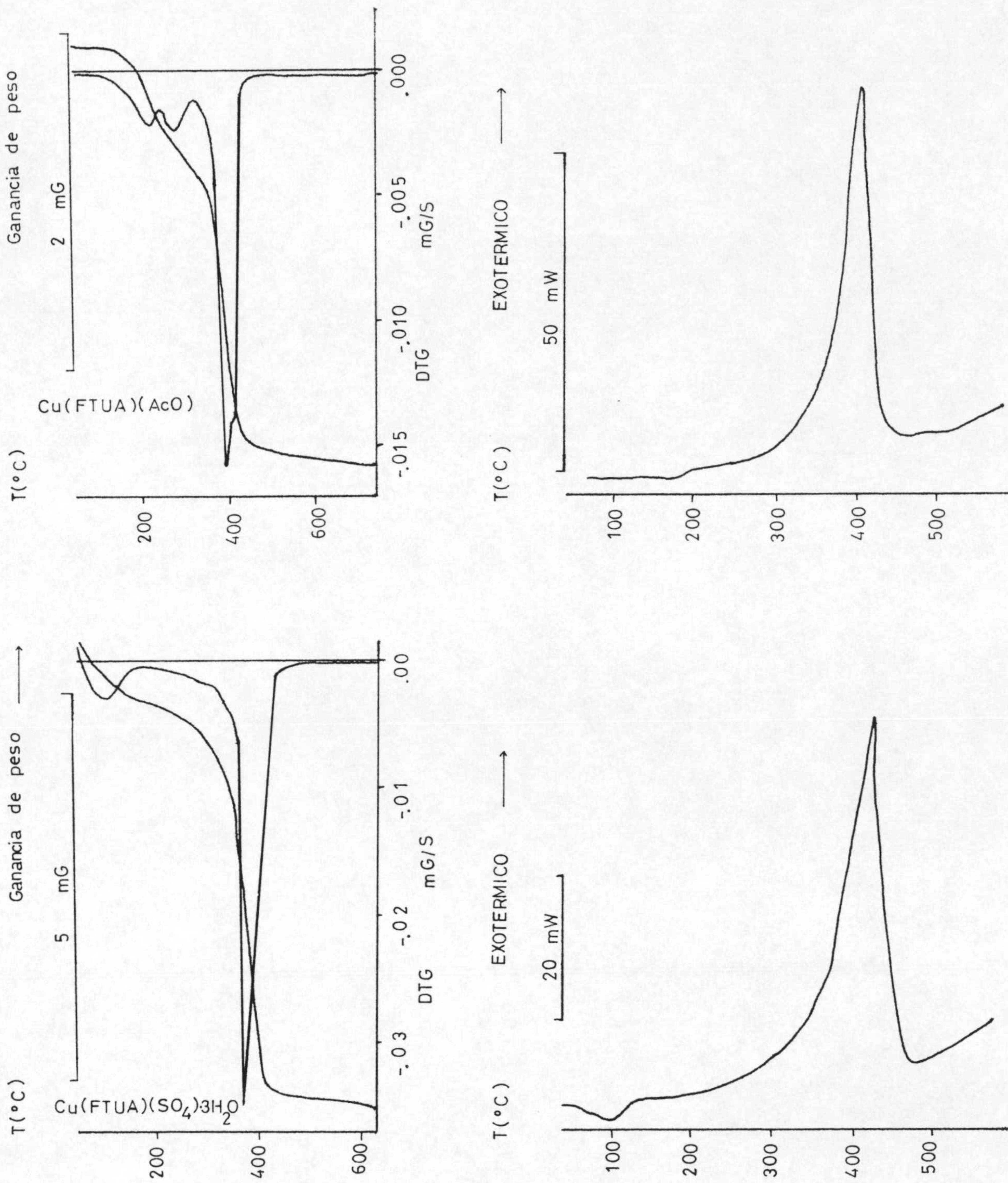


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

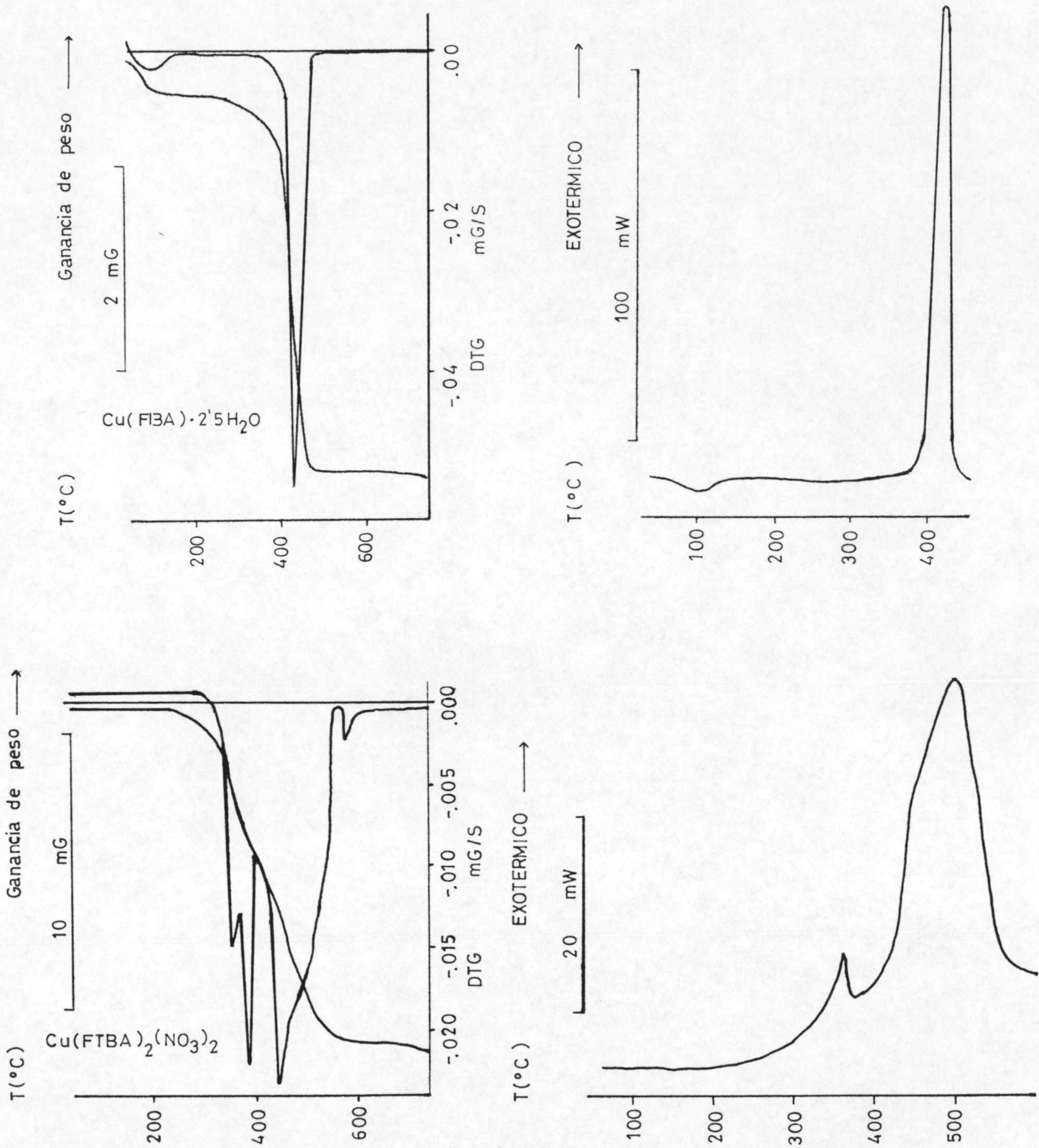


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

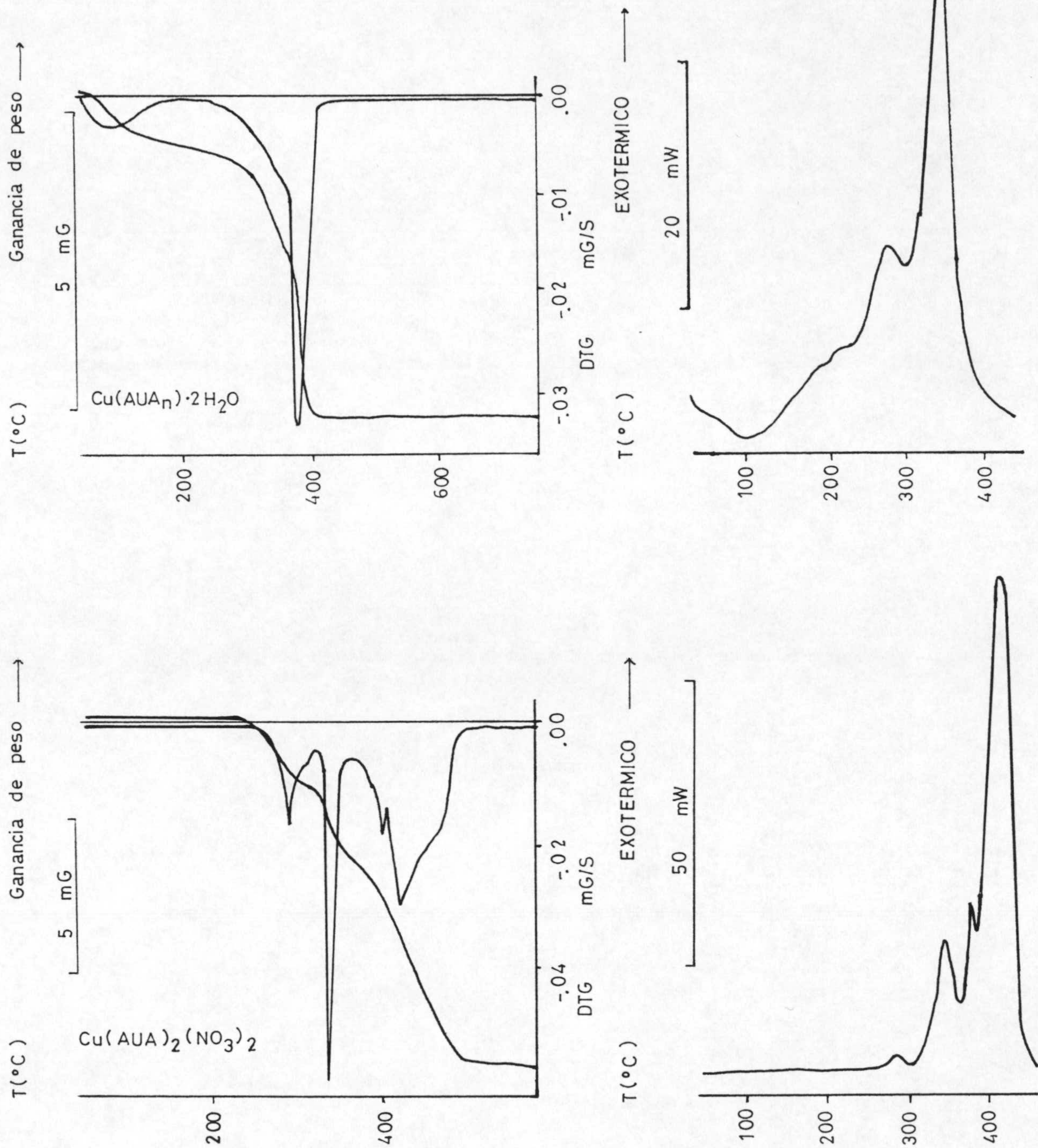


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

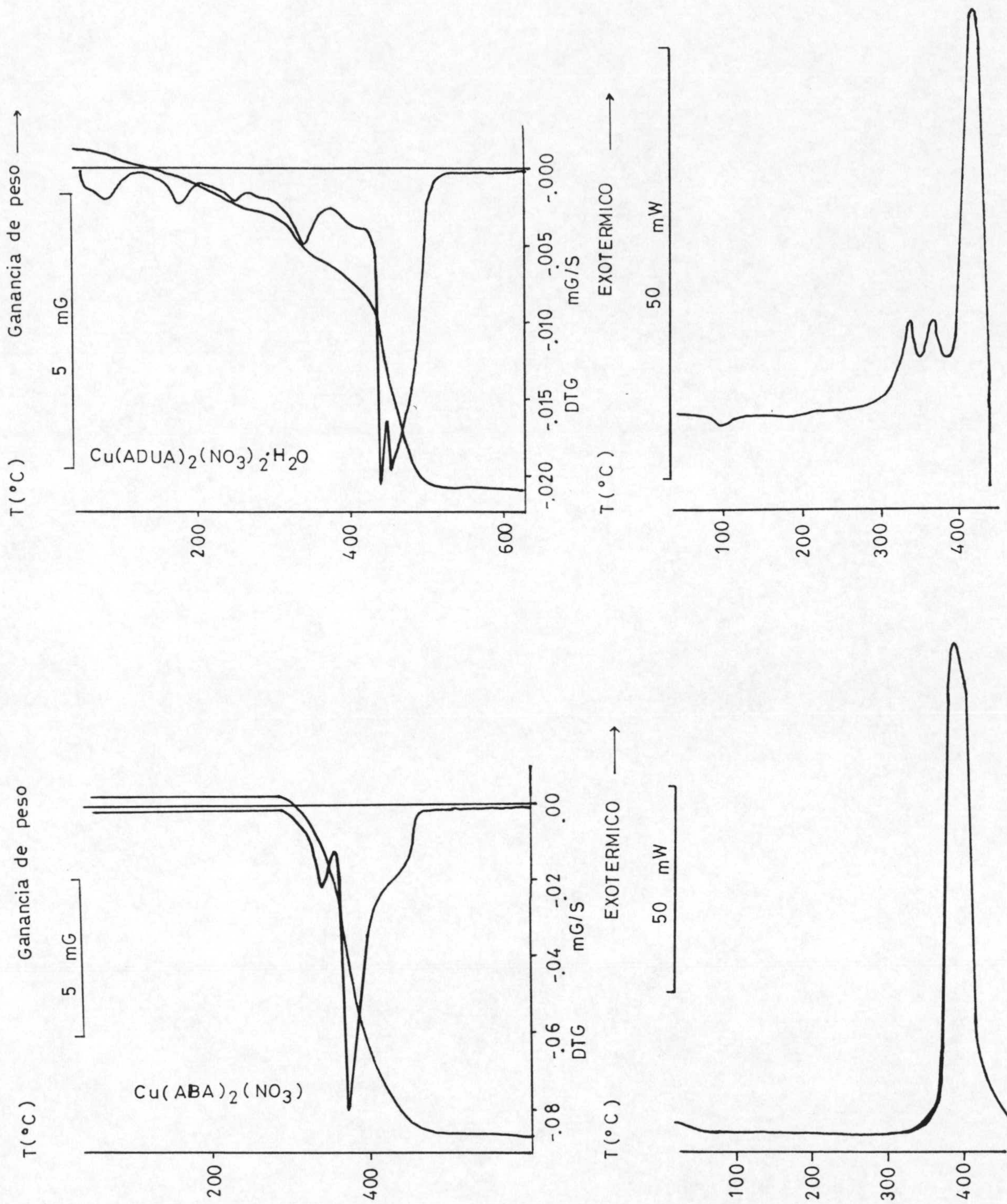


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

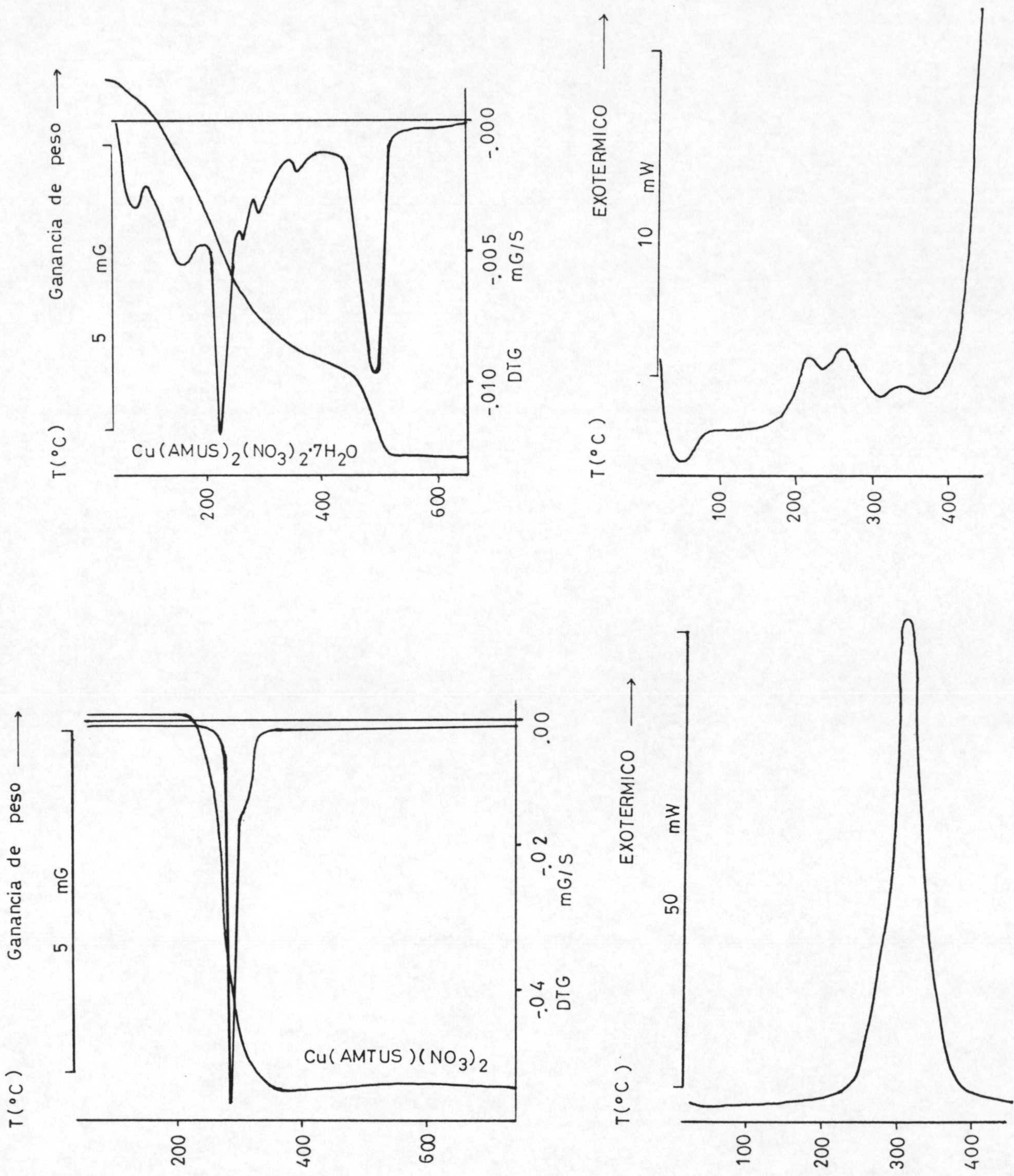


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

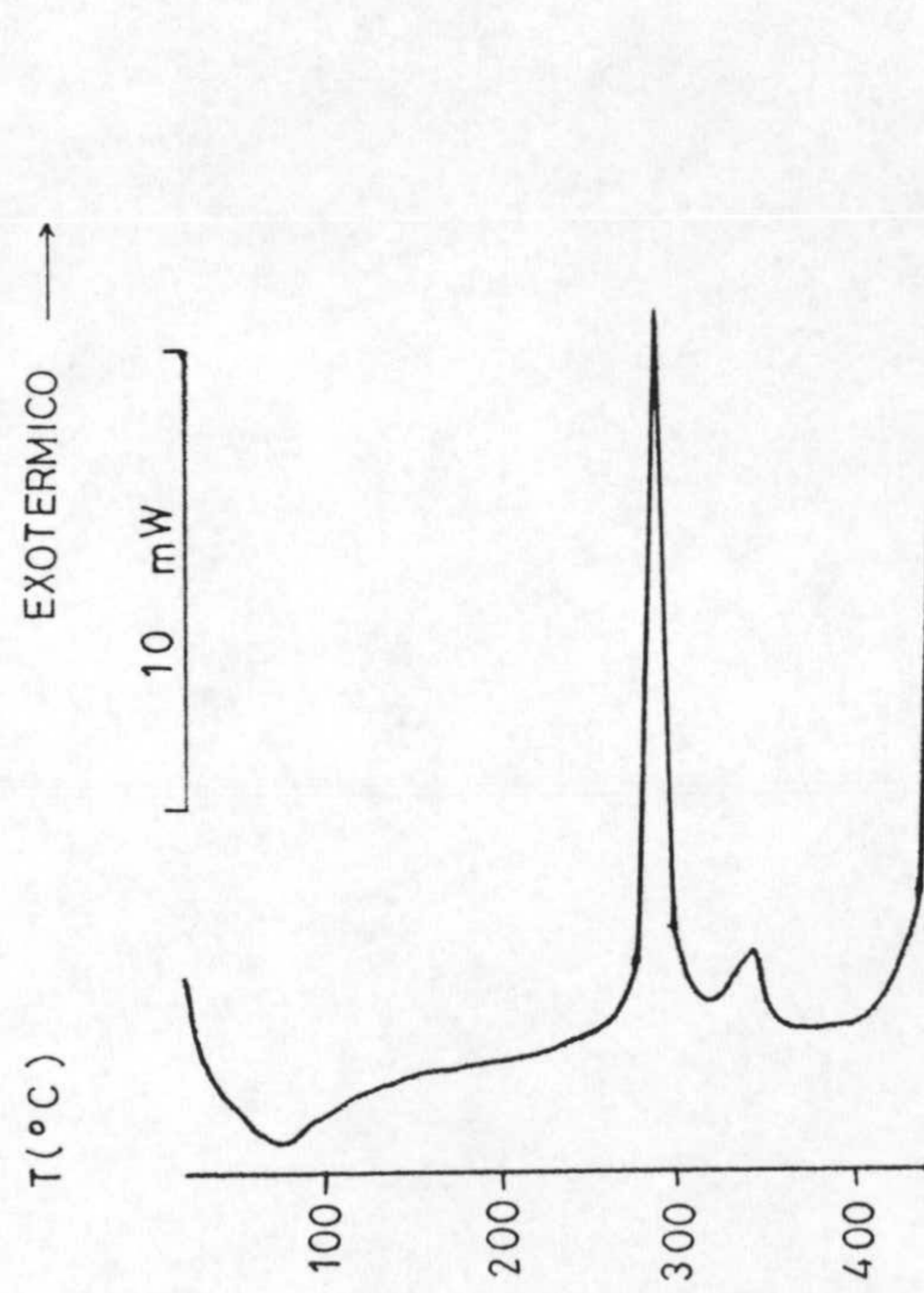
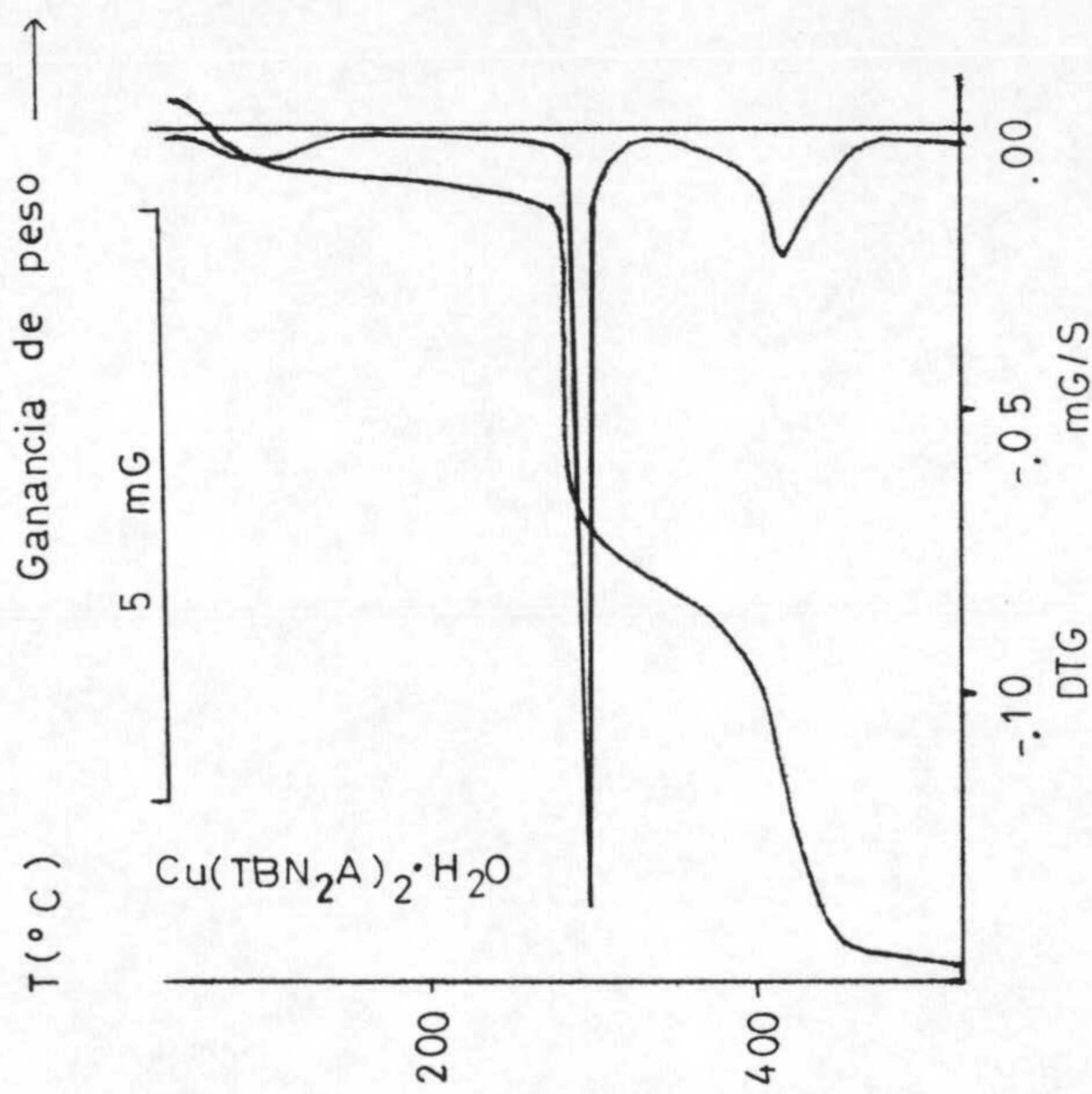
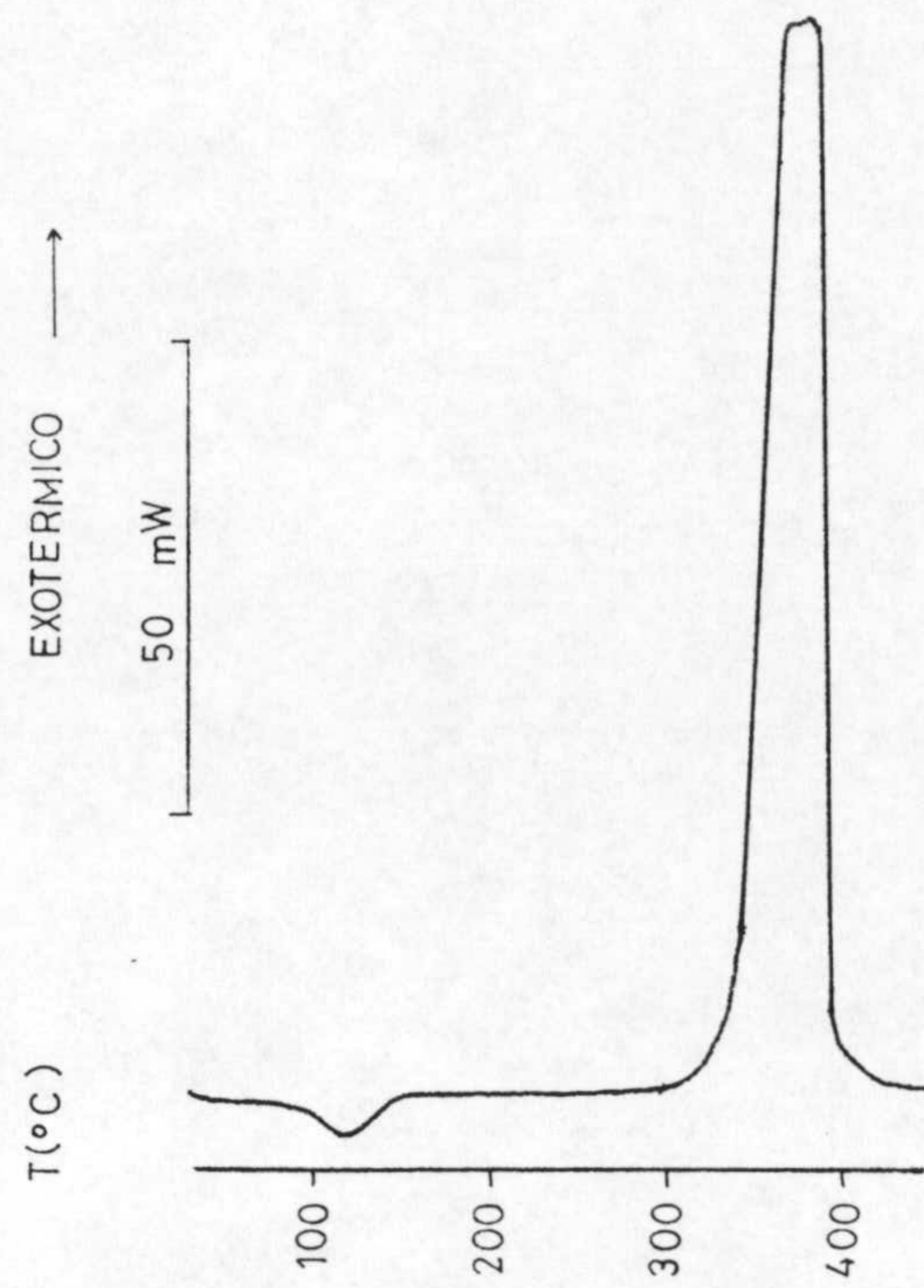
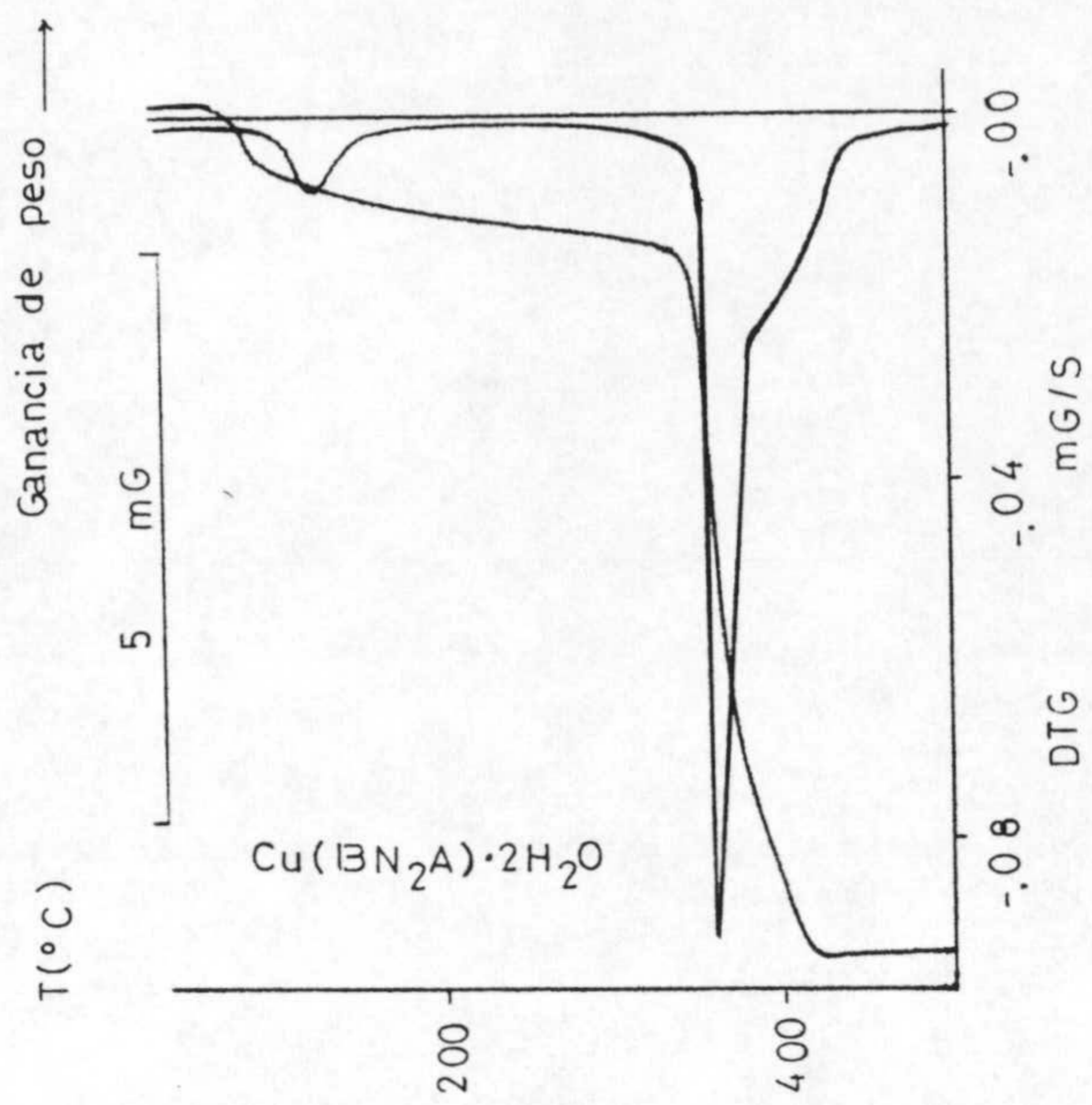


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

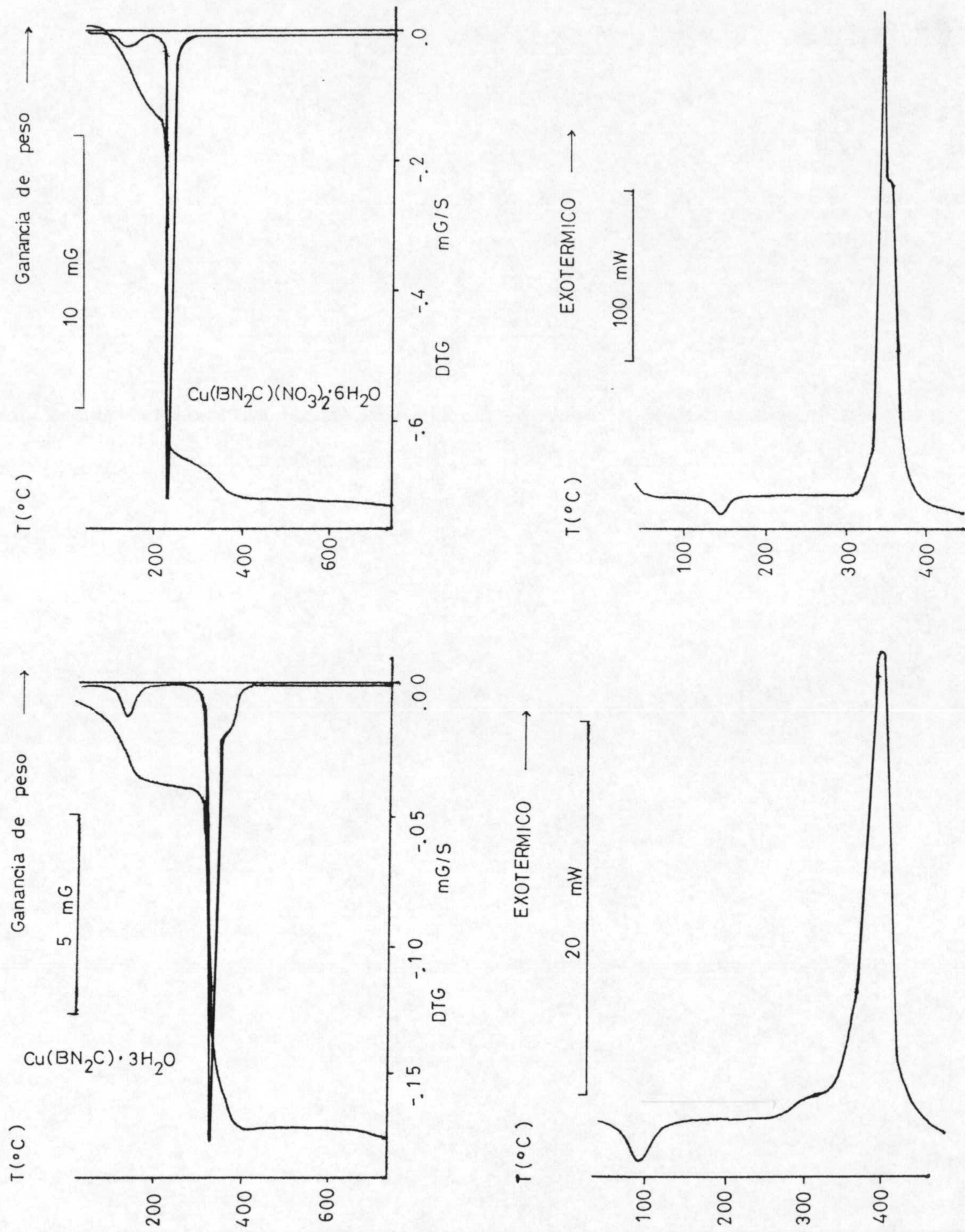


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

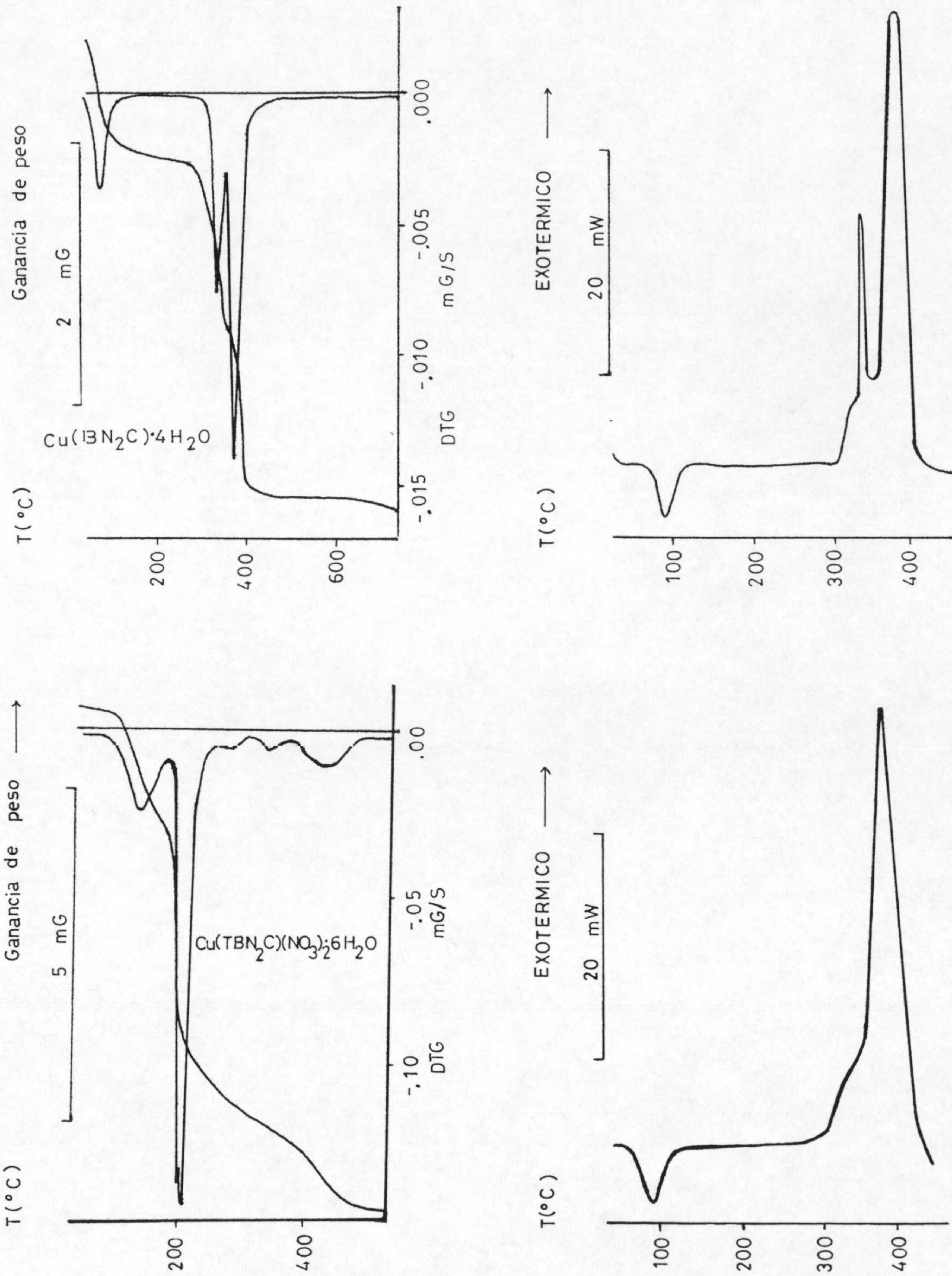


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

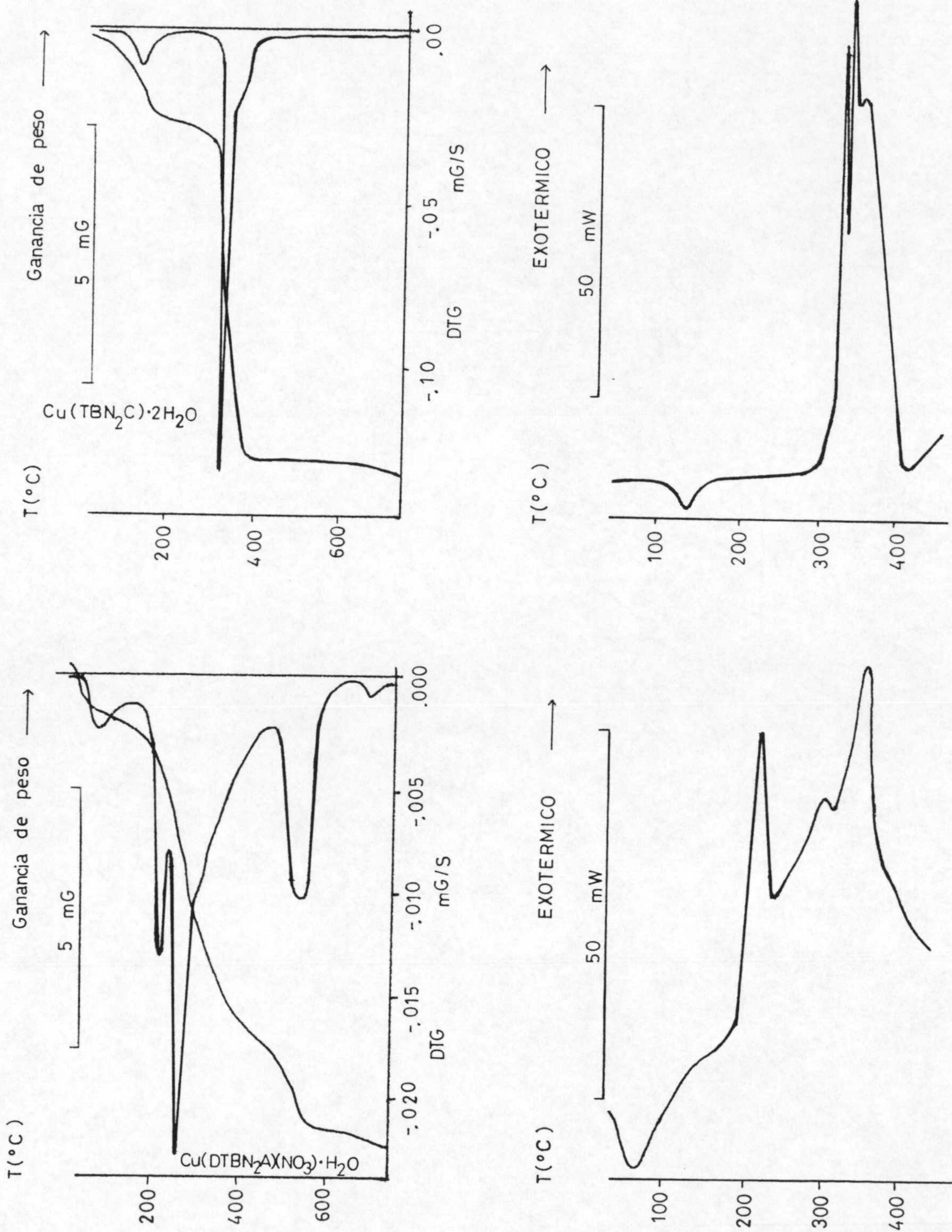


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

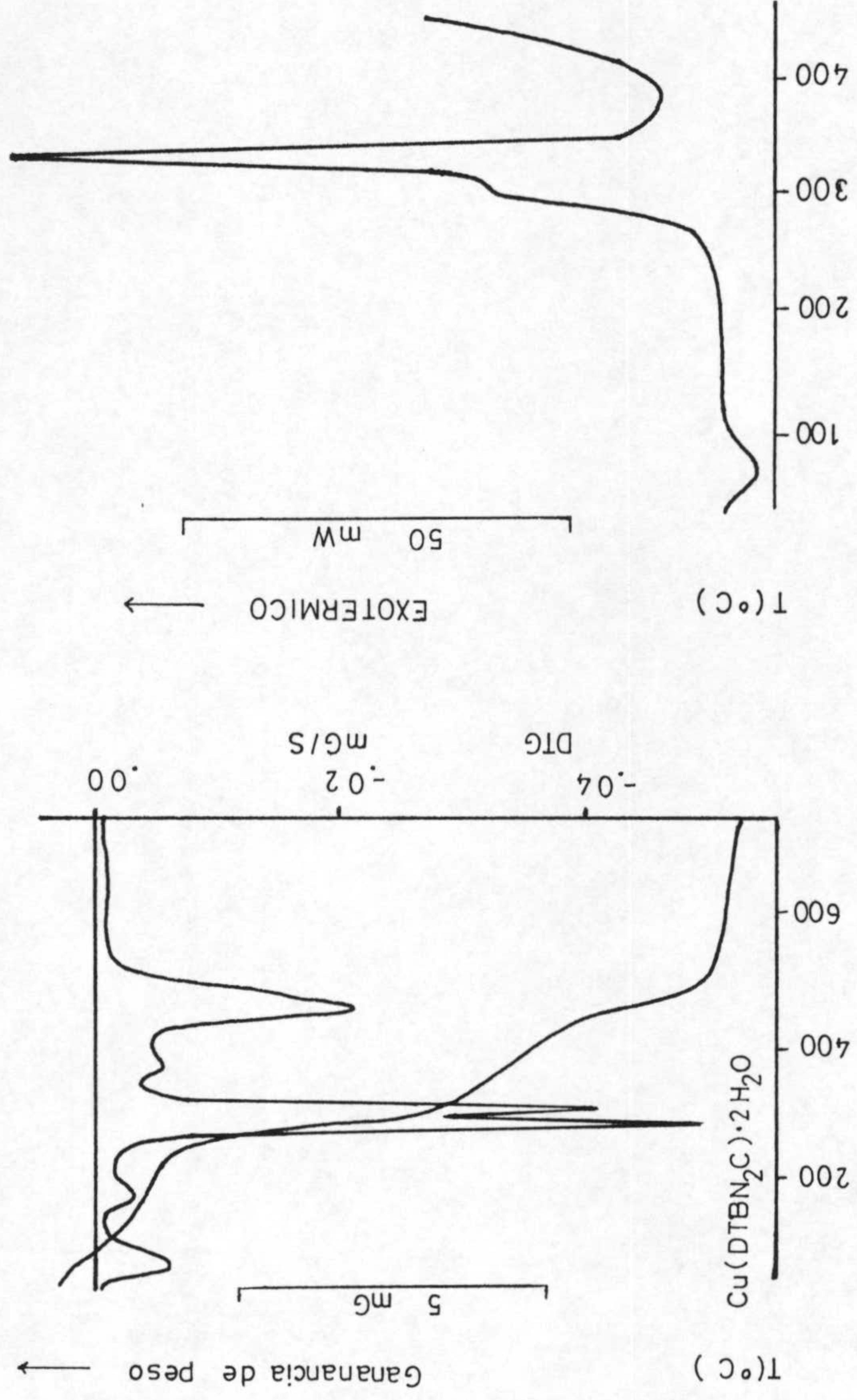


Figura 4.1: Diagramas termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido.

Tabla 4.2: Condiciones de registro de los diagramas TG.

<u>Compuesto</u>	<u>Peso (mg.)</u>	<u>Ti (°C)</u>	<u>Tf (°C)</u>
Cu (FDUA _n) ₂	6,101	35	592,0
Cu (FDUE) ₂	5,340	35	639,0
Cu (FDUC) ₂	9,221	35	400,0
Cu (FDUA)	11,430	35	580,3
Cu (FTUA) (NO ₃) ₂	3,660	35	493,6
Cu (FTUA) ₂ Cl ₂ · H ₂ O	4,402	35	607,6
Cu (FTUA) ₂ Br ₂ · 2H ₂ O	11,825	35	675,6
Cu (FTUA) (AcO)	3,921	35	458,3
Cu (FTUA) (SO ₄) · 3H ₂ O	7,208	35	459,6
Cu (FBA) ₂ · 2,5H ₂ O	4,740	35	458,3
Cu (FTBA) ₂ (NO ₃) ₂	16,620	35	560,3
Cu (AUA _n) · 2H ₂ O	7,725	35	435,6
Cu (AUA) ₂ (NO ₃) ₂	12,045	35	513,6
Cu (ADUA) ₂ (NO ₃) ₂ · H ₂ O	6,280	35	577,6
Cu (ABA) ₂ (NO ₃)	13,050	35	491,0
Cu (AMUS) ₂ (NO ₃) ₂ · 7H ₂ O	8,540	35	520,3
Cu (AMTUS)	10,670	35	374,3
Cu (BN ₂ A) · 2H ₂ O	9,551	35	424,3
Cu (TBN ₂ A) ₂ · H ₂ O	10,758	35	526,3
Cu (BN ₂ C) (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	19,950	35	600,0
Cu (BN ₂ C) · 4H ₂ O	2,012	35	409,0
Cu (BN ₂ C) · 3H ₂ O	12,950	35	423,0
Cu (TBN ₂ C) (NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	3,406	35	525,0
Cu (TBN ₂ C) · 2H ₂ O	10,141	35	403,0
Cu (DTBN ₂ A) (NO ₃) · H ₂ O	9,730	35	722,3
Cu (DTBN ₂ C) · 2H ₂ O	14,068	35	519,6

Tabla 4.3: Condiciones de registro de los diagramas DSC.

<u>Compuesto</u>	<u>Peso (mg.)</u>	<u>Ti (°C)</u>	<u>Tf (°C)</u>
Cu(FDUA _n) ₂	1,84	17	450
Cu(FDUE) ₂	1,13	17	450
Cu(FDUC) ₂	2,41	20	450
Cu(FDUA)	2,980	30	450
Cu(FTUA)(NO ₃) ₂	4,231	20	450
Cu(FTUA) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	4,235	20	450
Cu(FTUA) ₂ Br ₂ ·2H ₂ O	1,894	35	600
Cu(FTUA)(AcO)	1,275	35	600
Cu(FTUA)(SO ₄)·3H ₂ O	1,968	35	600
Cu(FBA) ₂ ·2,5H ₂ O	1,454	19	450
Cu(FTBA) ₂ (NO ₃) ₂	2,133	35	600
Cu(AUA _n)·2H ₂ O	3,53	23	450
Cu(AUA) ₂ (NO ₃) ₂	2,936	30	450
Cu(ADUA) ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O	1,222	30	450
Cu(ABA) ₂ (NO ₃)	2,41	20	450
Cu(AMUS) ₂ (NO ₃) ₂ ·7H ₂ O	1,312	18	450
Cu(AMTUS)	1,973	18	450
Cu(BN ₂ A)·2H ₂ O	2,533	18	450
Cu(TBN ₂ A) ₂ ·H ₂ O	2,137	18	450
Cu(BN ₂ C)(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,151	18	450
Cu(BN ₂ C)·4H ₂ O	1,058	18	450
Cu(BN ₂ C)·3H ₂ O	2,159	18	450
Cu(TBN ₂ C)(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,238	20	450
Cu(TBN ₂ C)·2H ₂ O	1,838	20	450
Cu(DTBN ₂ A)(NO ₃)·H ₂ O	1,588	30	450
Cu(DTBN ₂ C)·2H ₂ O	2,147	30	450

Tabla 4.4 Datos termoanalíticos correspondientes a la
deshidratación de los complejos de Cu(II).

<u>Compuesto</u>	<u>% pérdida de peso</u>		<u>T pico</u>	<u>ΔH</u>
	<u>exp.</u>	<u>teór.</u>	<u>(°C)</u>	<u>(kJ/mol)</u>
Cu(FTUA) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	3,1	2,66	59	----
Cu(FTUA) ₂ Br ₂ ·2H ₂ O	4,8	4,60	67	----
Cu(FTUA)(SO ₄)·3H ₂ O	8,9	11,36	95	----
Cu(FBA) ₂ ·2,5H ₂ O	3,8	7,49	90	----
Cu(AUA _n)·2H ₂ O	11,1	11,52	90	47,6
Cu(ADUA) ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O	3,1	2,39	94	33,3
Cu(AMUS) ₂ (NO ₃) ₂ ·7H ₂ O	15,5	15,64	46	----
Cu(BN ₂ A)·2H ₂ O	9,8	10,42	118	28,7
Cu(TBN ₂ A) ₂ ·H ₂ O	3,8	2,96	63	----
Cu(BN ₂ C)(NO ₃)·6H ₂ O	17,5	18,90	140	27,0
Cu(BN ₂ C)·4H ₂ O	18,1	17,58	92	59,9
Cu(BN ₂ C)·3H ₂ O	14,8	13,79	90	51,5
Cu(TBN ₂ C)(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	19,9	18,38	98	35,1
Cu(TBN ₂ C)·2H ₂ O	13,8	9,24	138	50,5
Cu(DTBN ₂ A)(NO ₃)·H ₂ O	3,8	3,86	57,5	31,7
Cu(DTBN ₂ C)·2H ₂ O	9,4	8,01	65	----

Una vez deshidratados, los complejos muestran un margen variable de estabilidad térmica, descomponiéndose en una, dos o tres etapas, que conducen en último extremo a la formación de CuO o mezclas de CuSO_4 y CuO (en algunos de los complejos que contienen azufre en su composición). La descomposición de los compuestos que poseen aniones nitrato parece comenzar con la pirólisis de este grupo, continuando con la combustión del resto orgánico; en los que contienen halógenos, parece ser que el primer paso es la deshalogenación; este hecho se puede ver claramente en el caso del complejo $\text{Cu}(\text{FTUA})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cuyo diagrama de DSC presenta un efecto endotérmico centrado a 256°C característico de un proceso de deshalogenación.

En la Tabla 4.5 aparecen recogidos los datos termoanalíticos correspondientes a los residuos de la pirolisis; en todos los casos, la naturaleza del residuo se determinó registrando el espectro infrarrojo del mismo. A título de ejemplo en las figuras 4.2 a 4.4, se recogen los espectros infrarrojos de los residuos pirolíticos de los complejos $\text{Cu}(\text{FBA})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{FTUA})(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{TBN}_2\text{A})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

De los datos de la Tabla 4.5, hay que indicar que las anomalías encontradas en los porcentajes de residuo de los complejos $\text{Cu}(\text{FTUA})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{FTUA})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{FTUA})(\text{AcO})$, $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pueden deberse a un arrastre de parte de la muestra con los gases de la pirólisis, hecho que puede darse en procesos fuertemente exotérmicos.

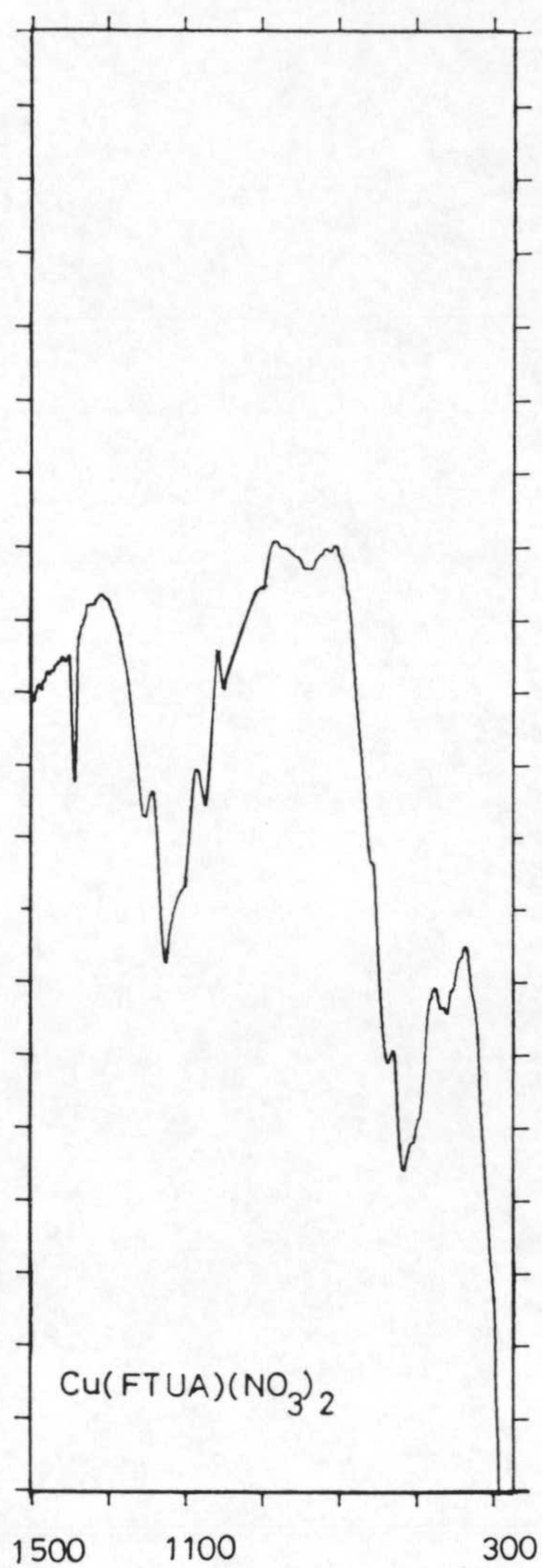


Figura 4.2

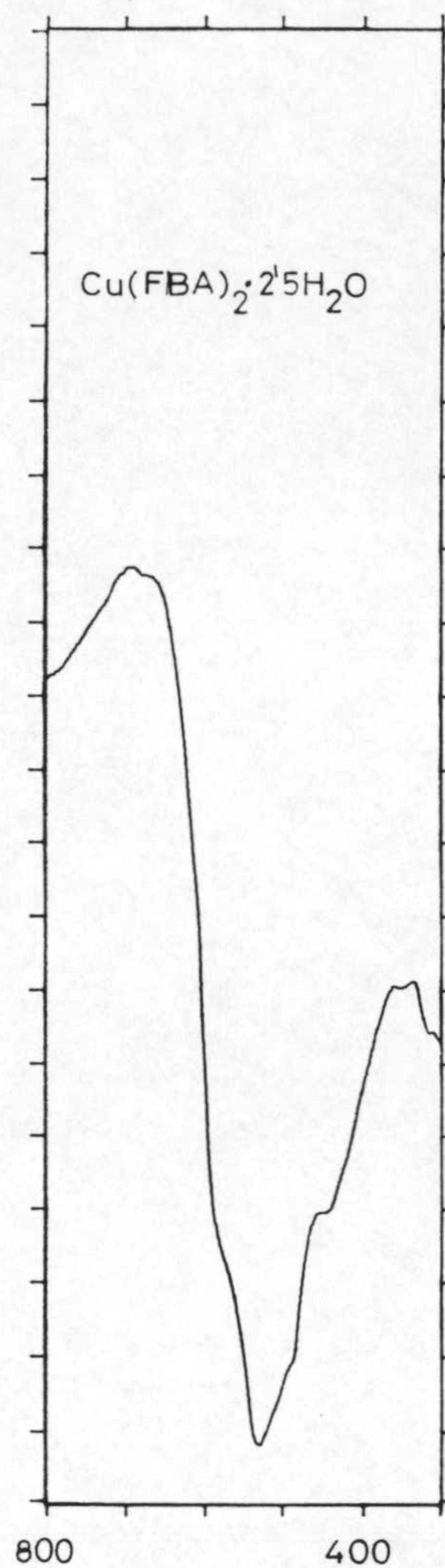


Figura 4.3

Espectros infrarrojos de los residuos de la pirólisis de los complejos $\text{Cu(FTUA)(NO}_3)_2$ (4.2) y $\text{Cu(FBA)}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (4.3).

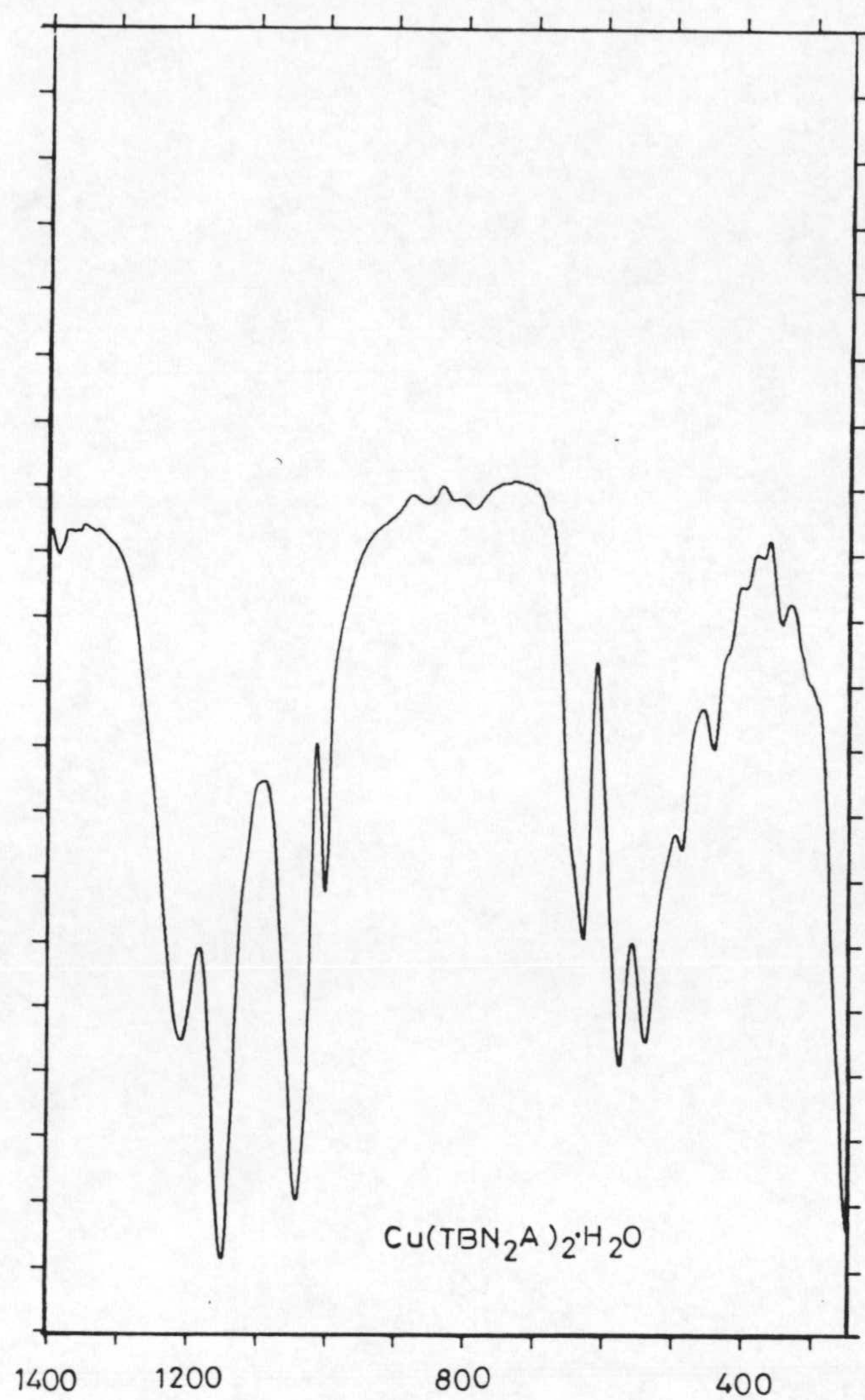


Figura 4.4: Espectro infrarrojo del residuo de la pirólisis del complejo $\text{Cu}(\text{TBN}_2\text{A})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabla 4.5: Residuos de la pirolisis de los complejos de Cu(II) con bases de Schiff y 5-fenilazo derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>% exp.</u>	<u>% teór.</u>	<u>Naturaleza</u>
Cu(FDUA _n) ₂	13,0	13,72	CuO
Cu(FDUE) ₂	12,2	12,55	CuO
Cu(FDUC) ₂	12,0	12,30	CuO
Cu(FDUA)	24,0	23,70	CuO
Cu(FTUA)(NO ₃) ₂	18,1	---	CuO+CuSO ₄
Cu(FTUA) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	6,1	9,39	Cu ⁰
Cu(FTUA) ₂ Br ₂ ·2H ₂ O	3,0	8,11	Cu ⁰
Cu(FTUA)(AcO)	12,3	20,73	CuO
Cu(FTUA)(SO ₄)·3H ₂ O	20,6	---	CuO+CuSO ₄
Cu(FBA) ₂ ·2,5H ₂ O	15,0	13,24	CuO
Cu(AUA _n)·2H ₂ O	26,7	25,44	CuO
Cu(AUA) ₂ (NO ₃) ₂	12,1	12,24	CuO
Cu(ADUA) ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O	10,3	10,55	CuO
Cu(ABA) ₂ (NO ₃)	13,0	12,85	CuO
Cu(AMUS) ₂ (NO ₃) ₂ ·7H ₂ O	30,9	---	CuO+Cu(NO ₃) ₂
Cu(BN ₂ A)·2H ₂ O	21,9	23,01	CuO
Cu(TBN ₂ A) ₂ ·H ₂ O	27,2	---	CuO+CuSO ₄
Cu(BN ₂ C)(NO ₃)·6H ₂ O	9,3	13,91	CuO
Cu(BN ₂ C)·4H ₂ O	14,8	19,85	CuO
Cu(BN ₂ C)·3H ₂ O	19,4	20,78	CuO
Cu(TBN ₂ C)(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	13,1	13,53	CuO
Cu(TBN ₂ C)·2H ₂ O	19,2	20,41	CuO
Cu(DTBN ₂ A)(NO ₃)·H ₂ O	12,5	---	CuO+CuSO ₄
Cu(DTBN ₂ C)·2H ₂ O	20,9	---	CuO+CuSO ₄

4.3.2. Espectroscopía infrarroja.

Los espectros infrarrojos de los complejos de Cu(II) aislados se han recogido en la figura 4.5 y las asignaciones de las bandas más representativas aparecen en las Tablas 4.6 y 4.7.

Al igual que en el capítulo correspondiente a los complejos de Pd(II), para una mejor exposición de los resultados obtenidos, se ha dividido a los complejos de Cu(II) en dos grupos, uno en el que se englobarían a los que poseen como ligandos a bases de Schiff derivadas de pirimidinas y un segundo grupo en el que se incluirían los complejos con 5-arilazo derivados de pirimidina.

En la Tabla 4.6 aparecen indicadas las asignaciones de bandas realizadas para los complejos de Cu(II) con bases de Schiff derivadas de pirimidina. Del estudio comparativo de las posiciones a las que aparecen las bandas más significativas de los espectros infrarrojos de estos complejos, y aquellas a las que aparecían en los espectros infrarrojos de los ligandos libres se han podido extraer las siguientes conclusiones.

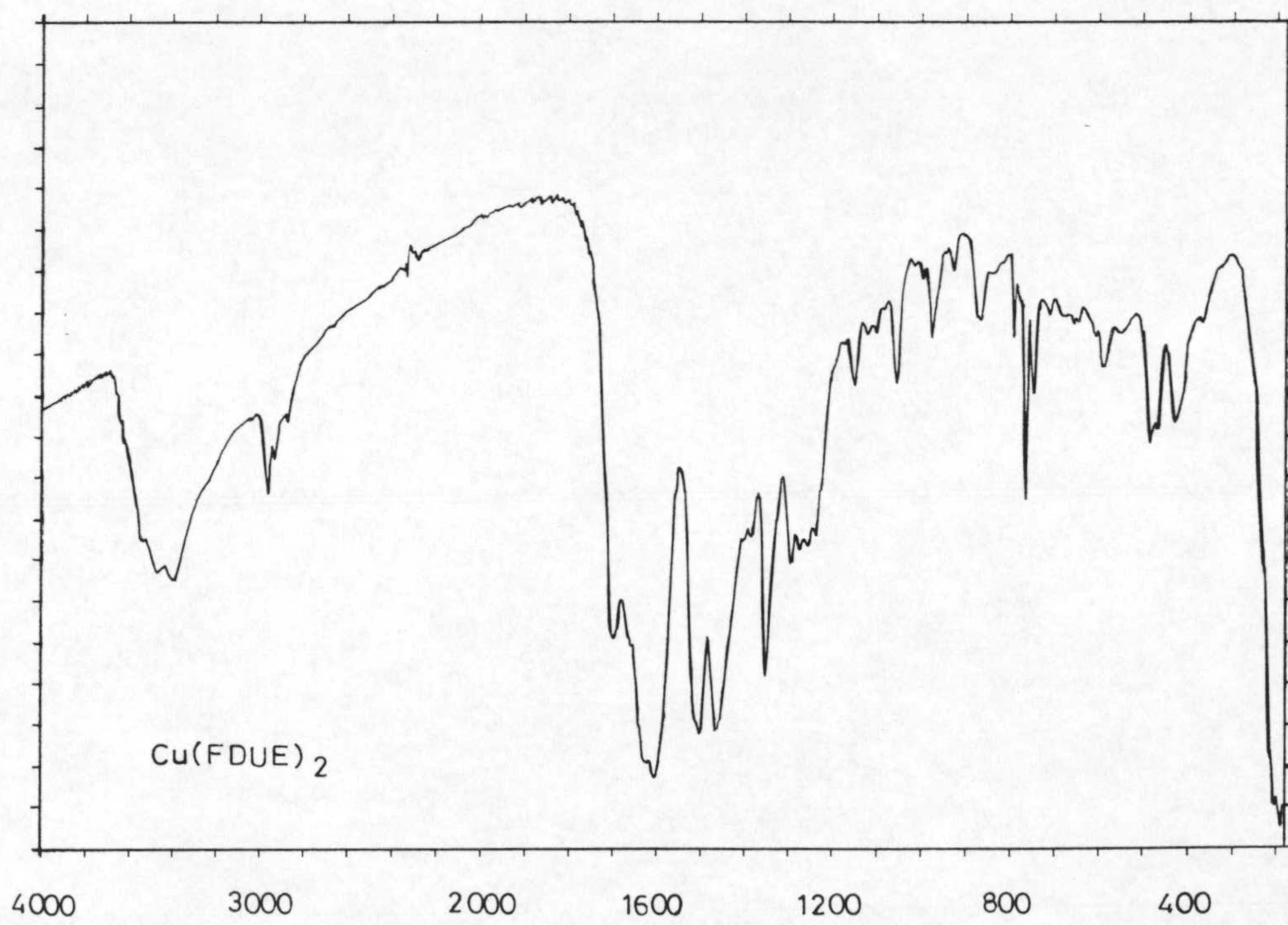
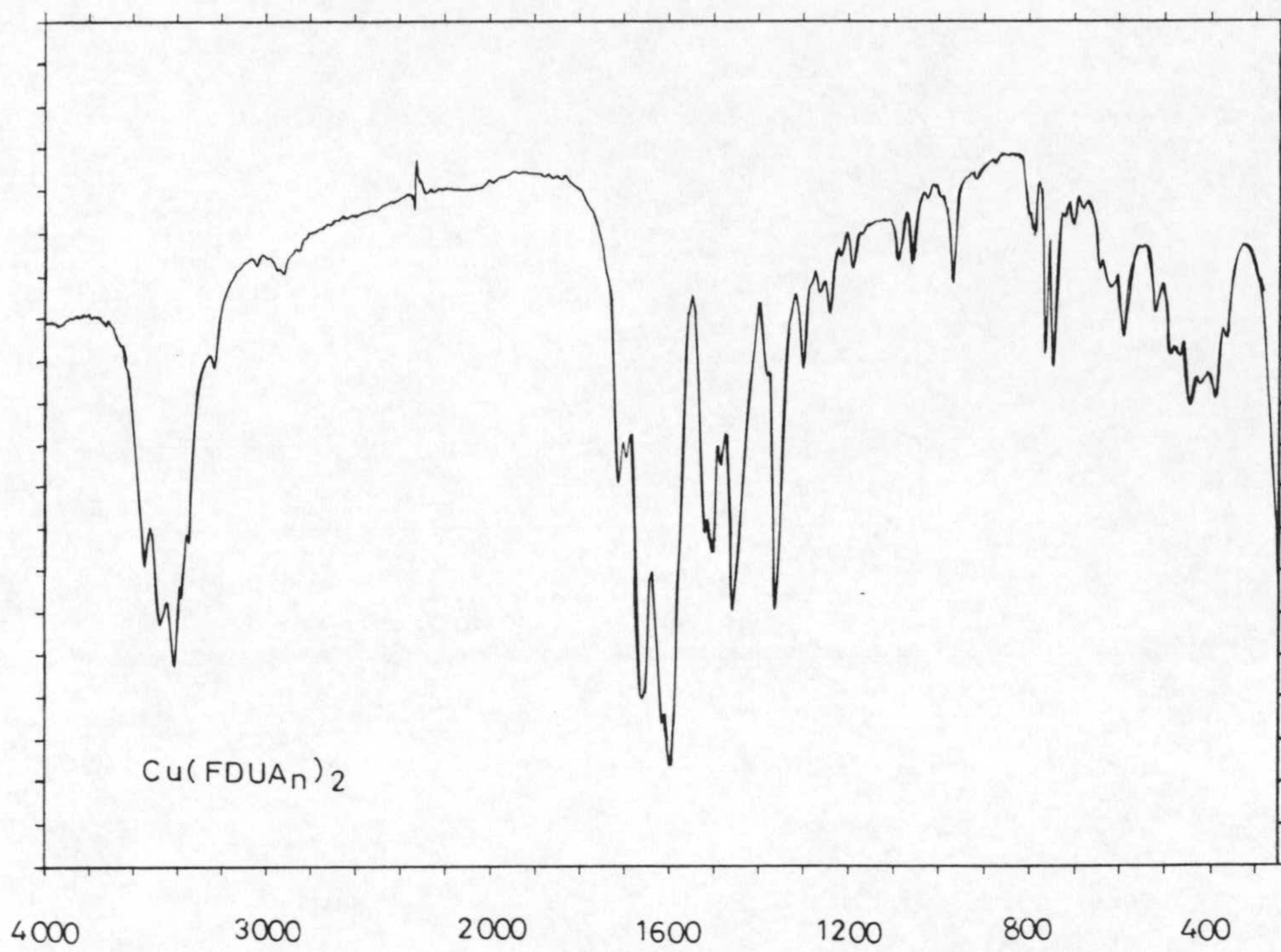


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

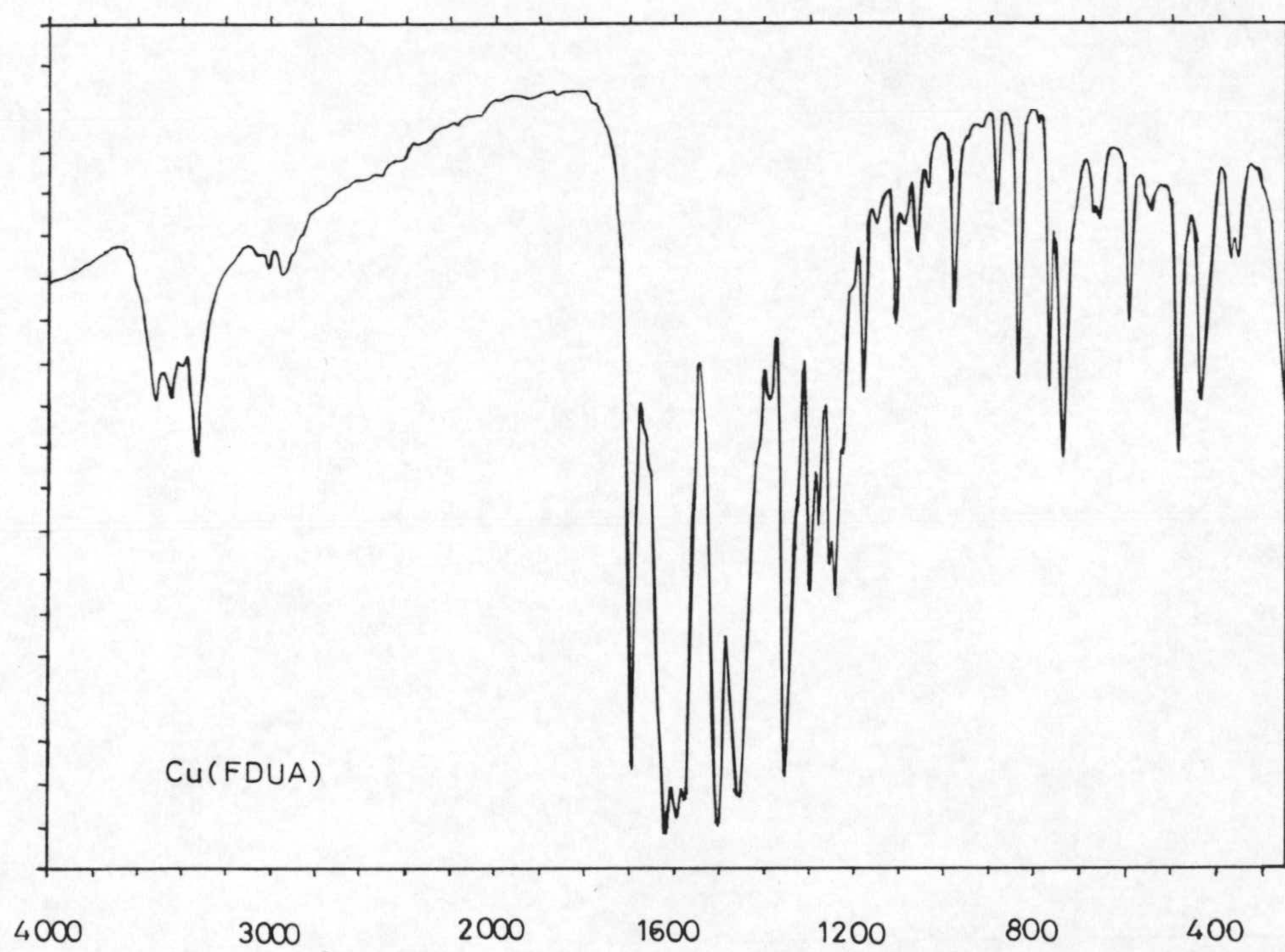
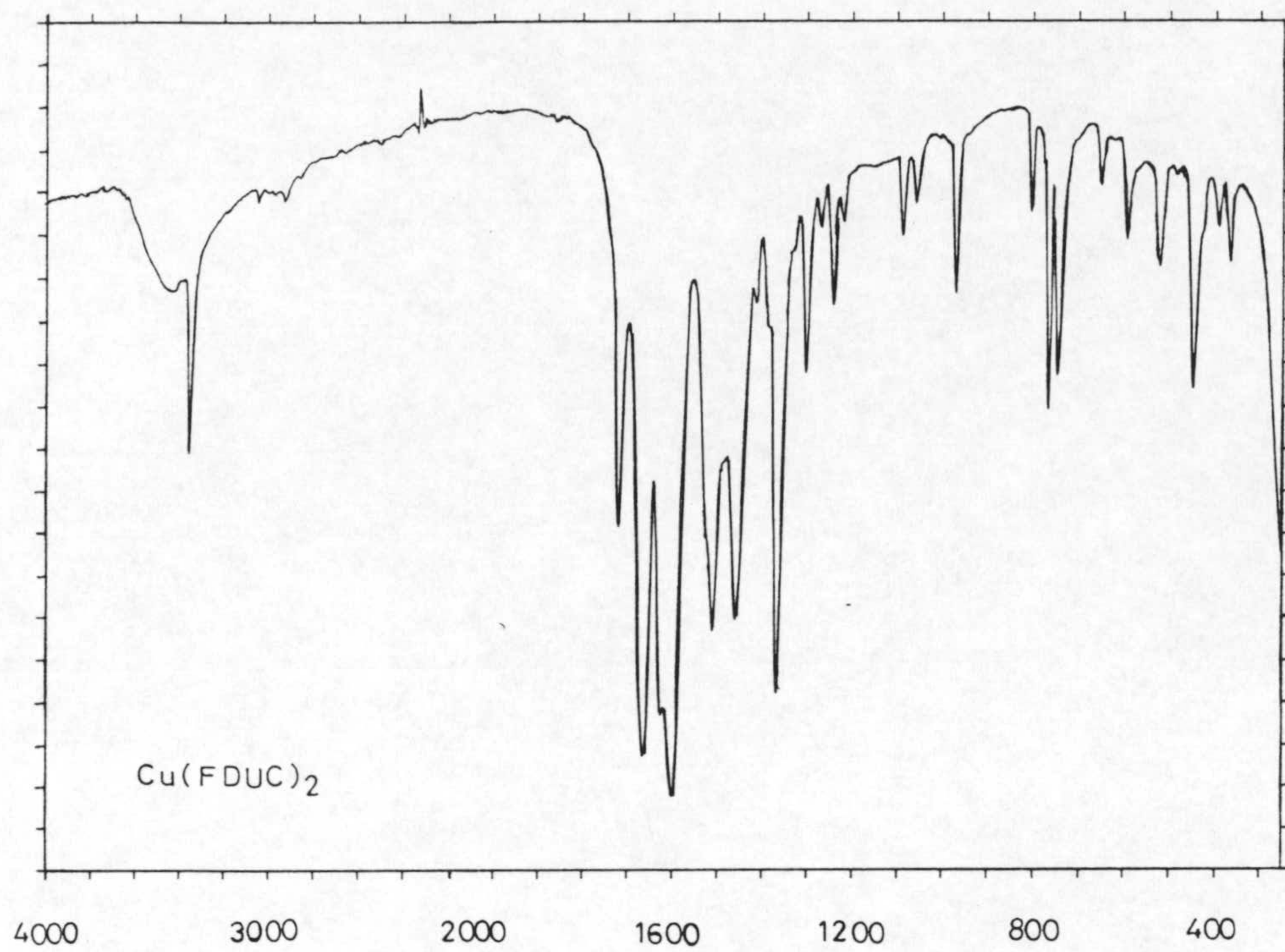


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

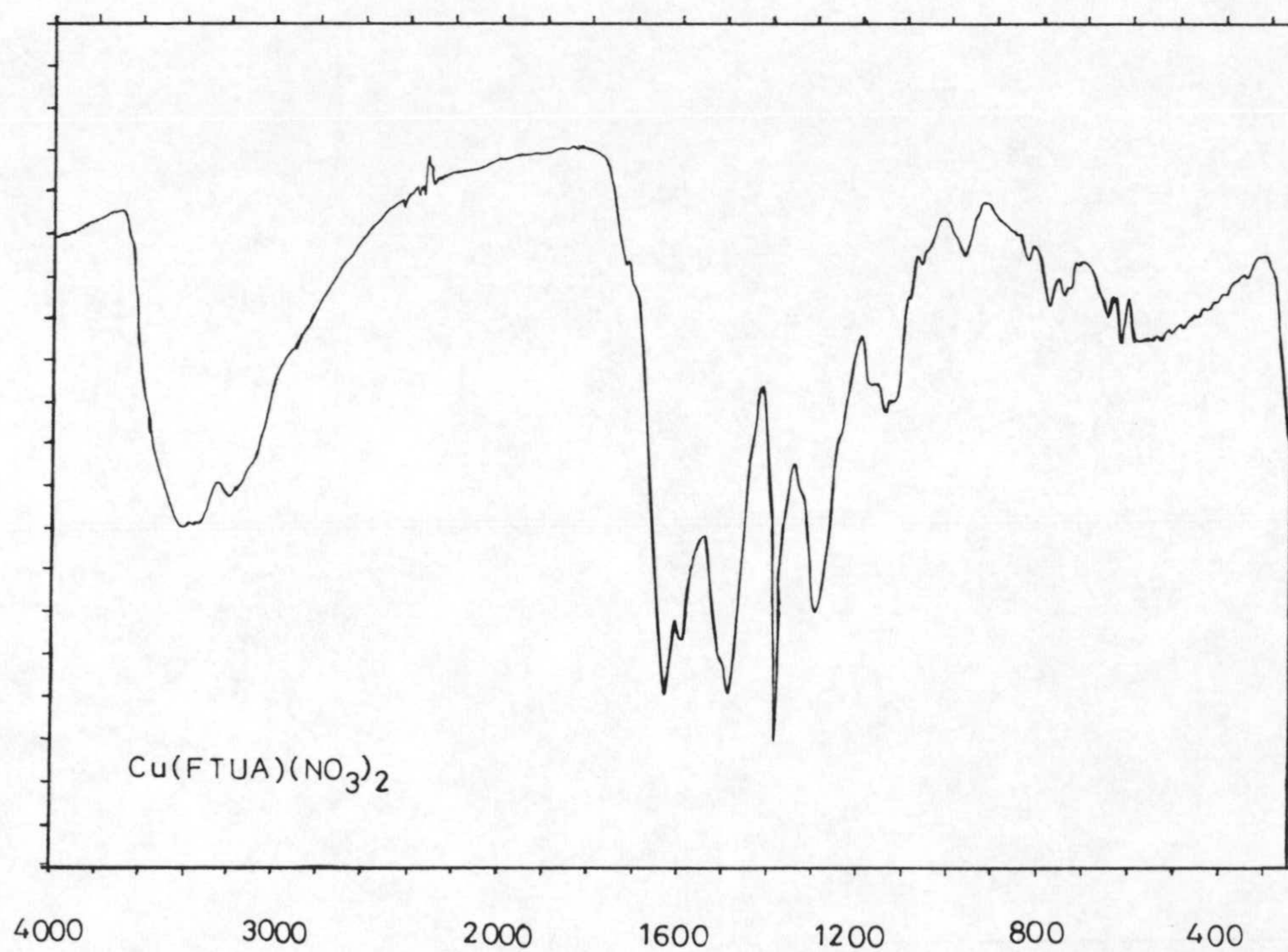
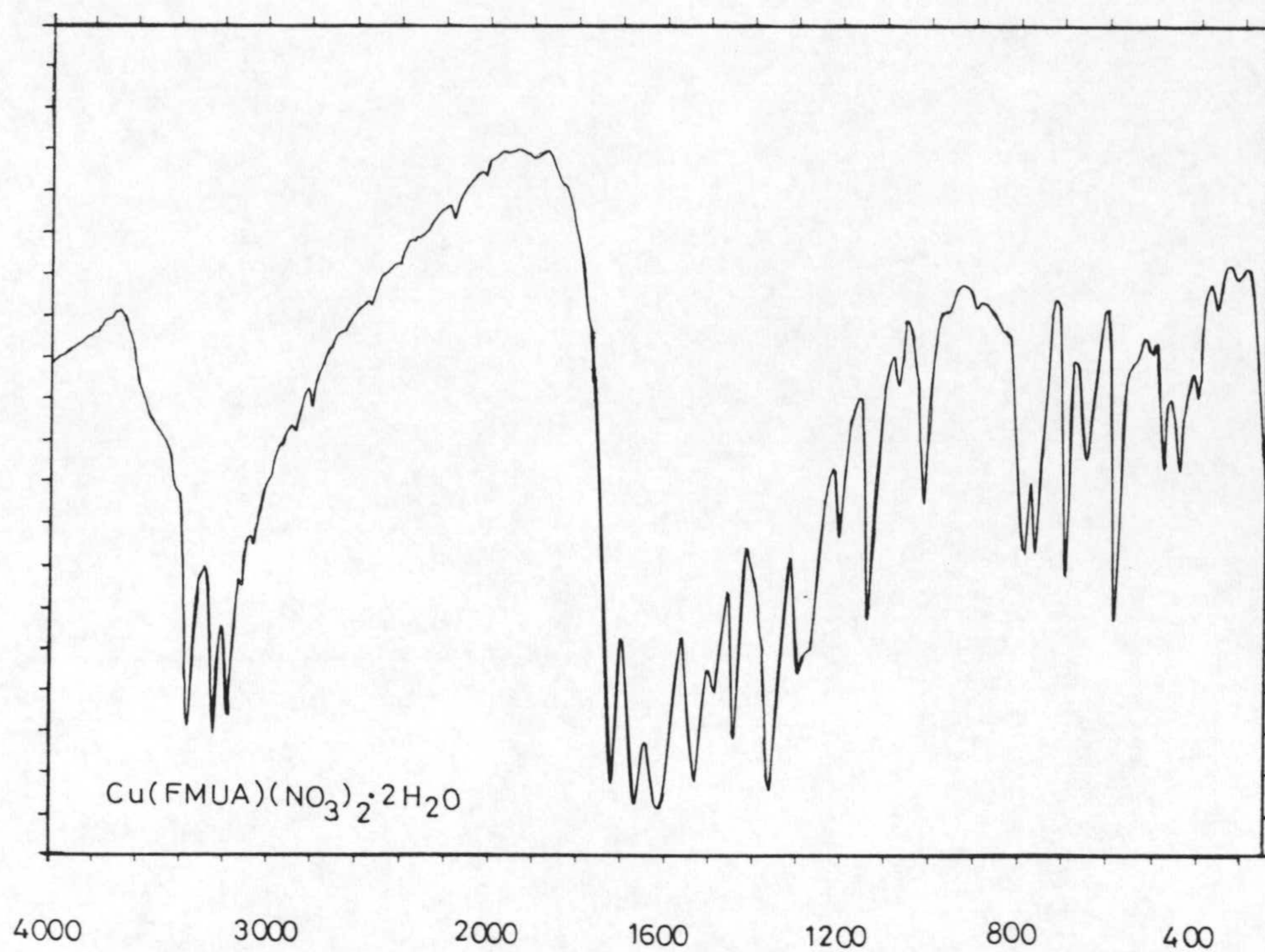


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

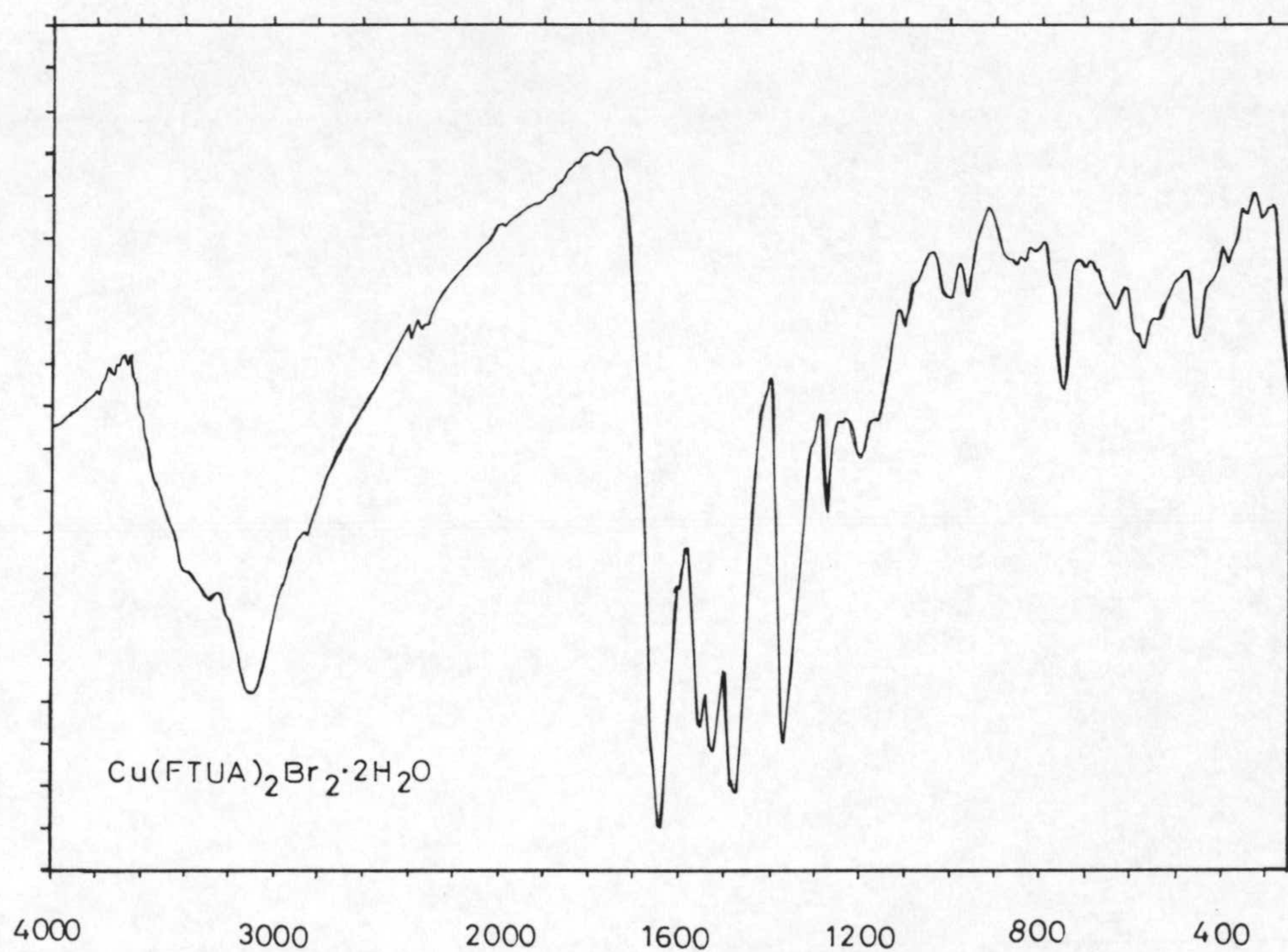
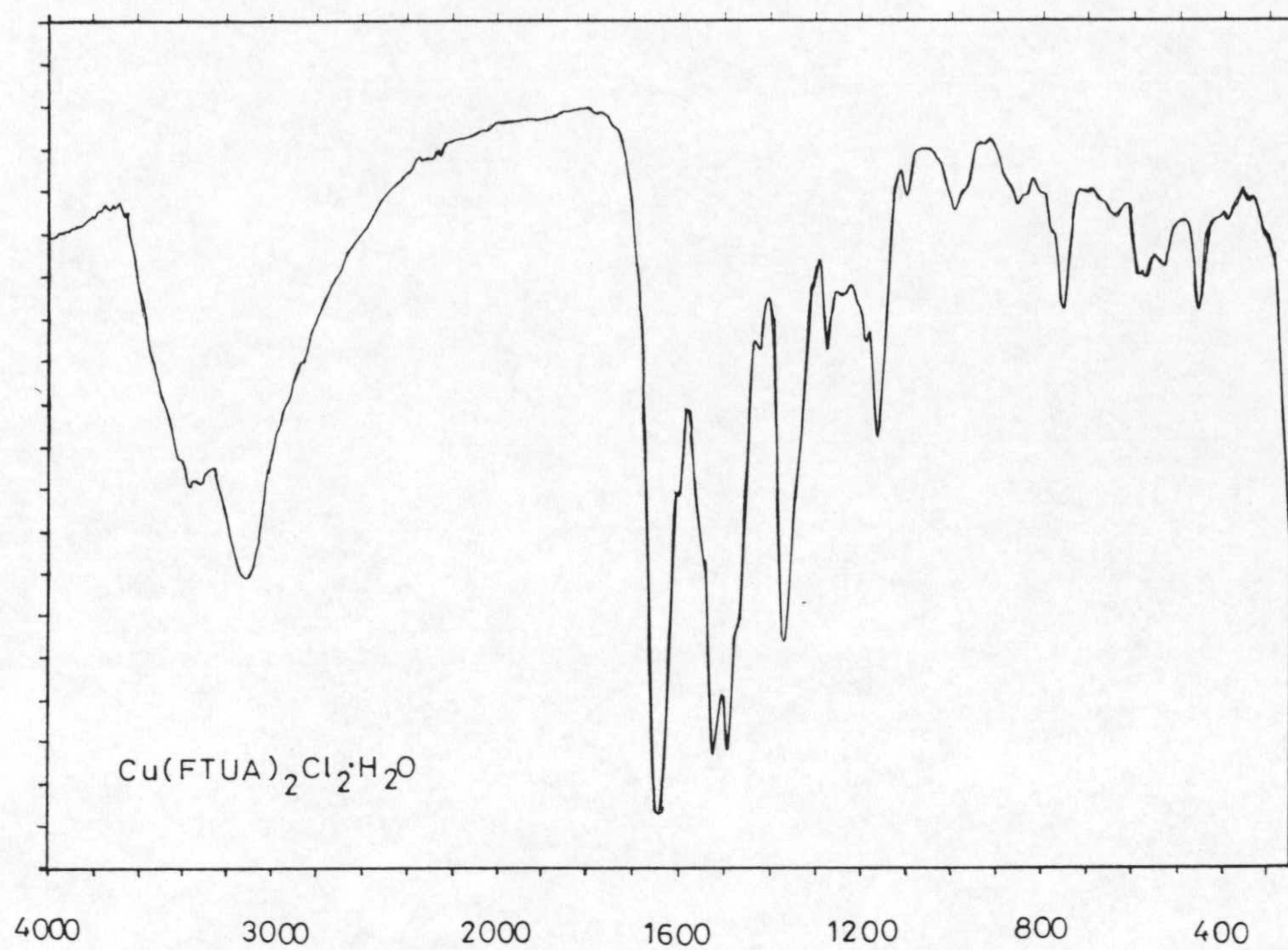


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

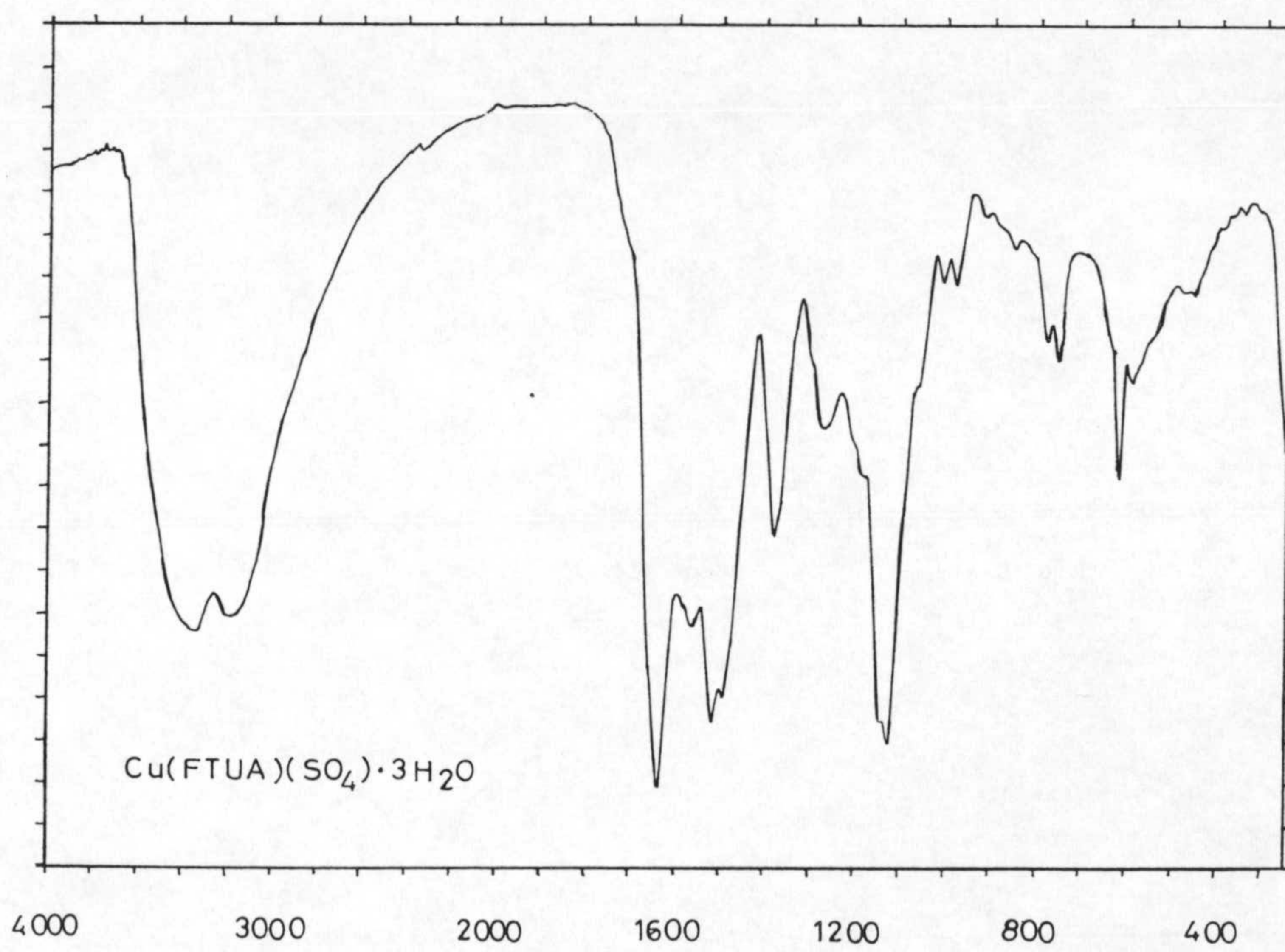
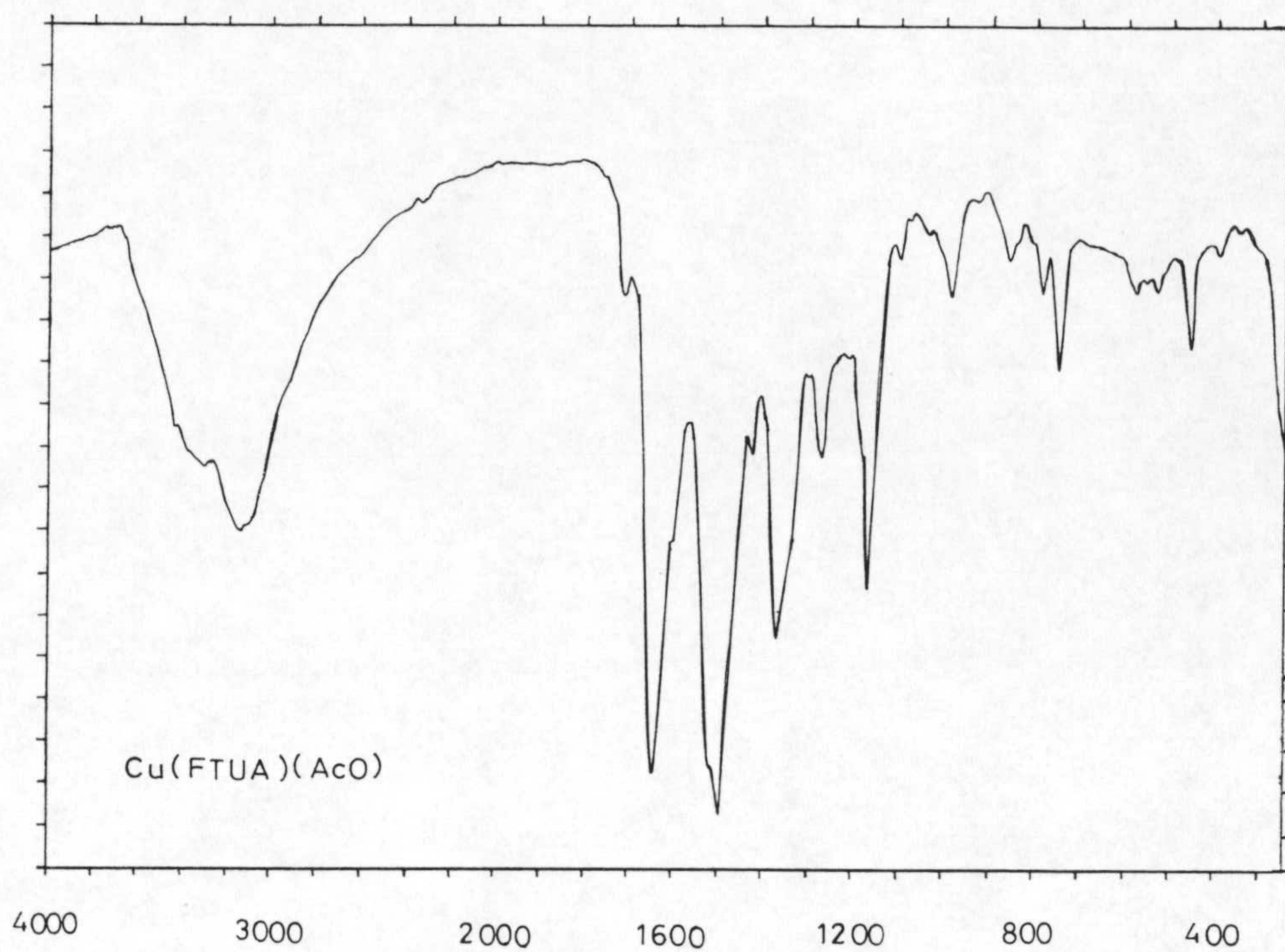


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

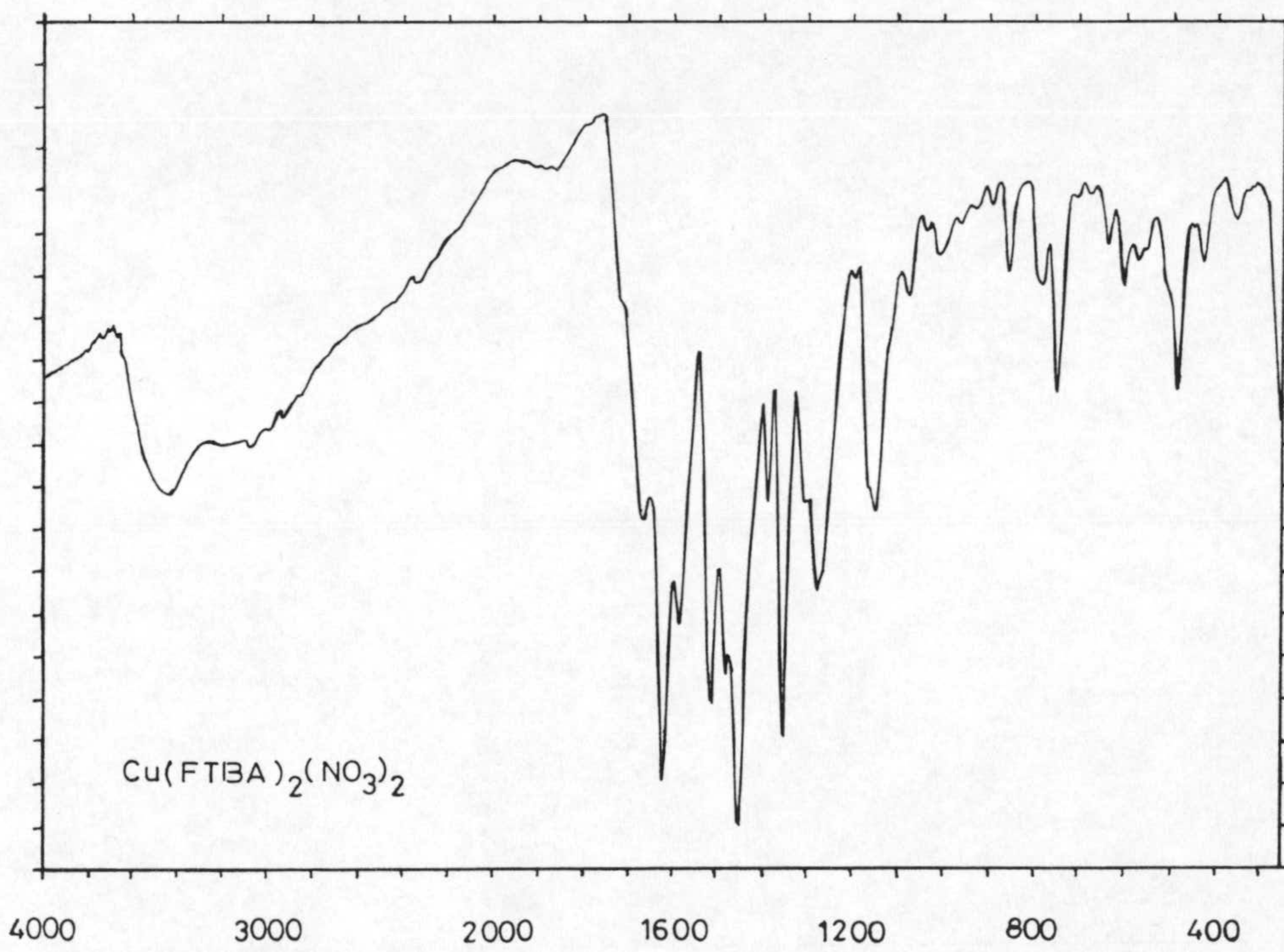
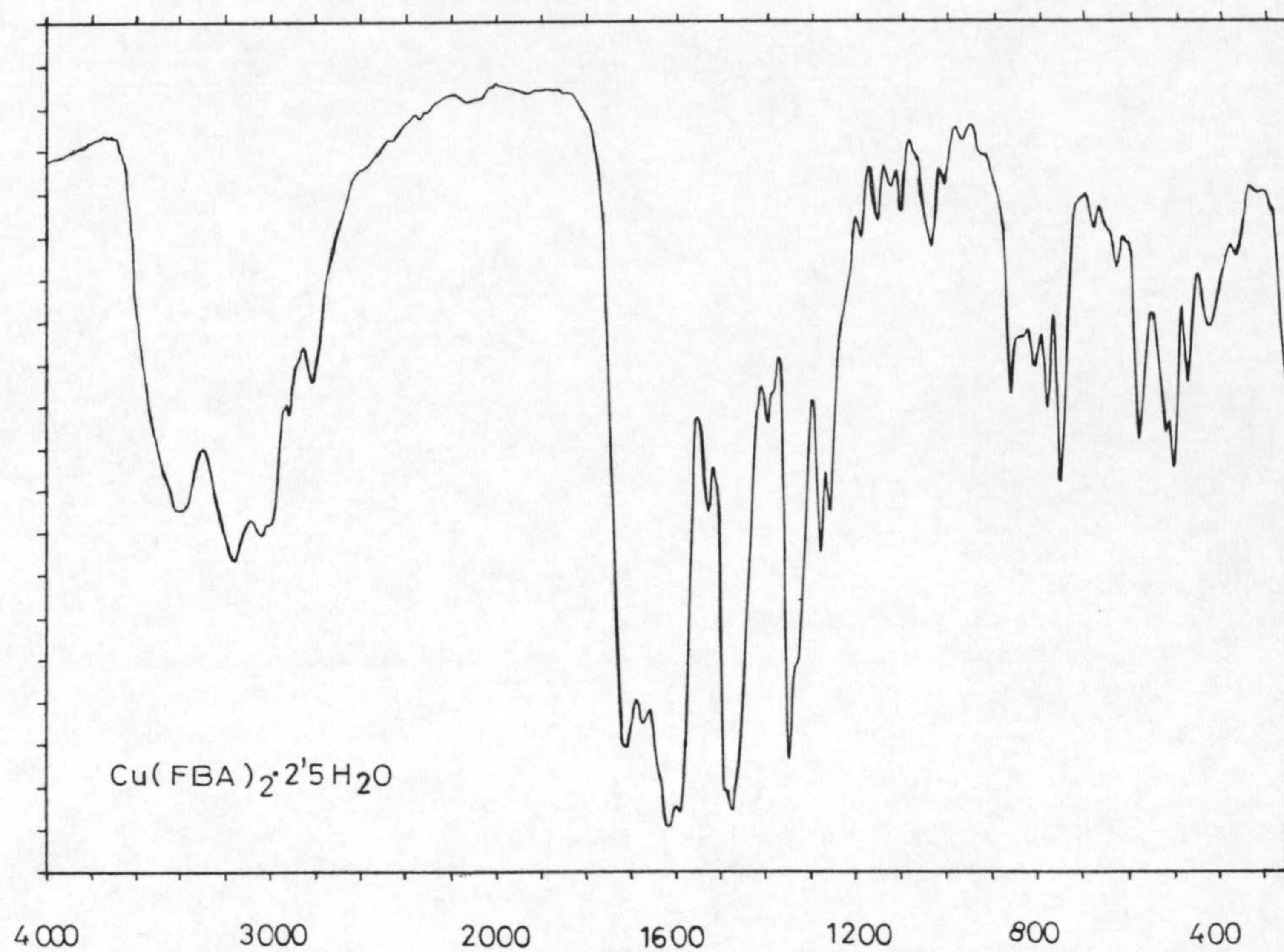


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

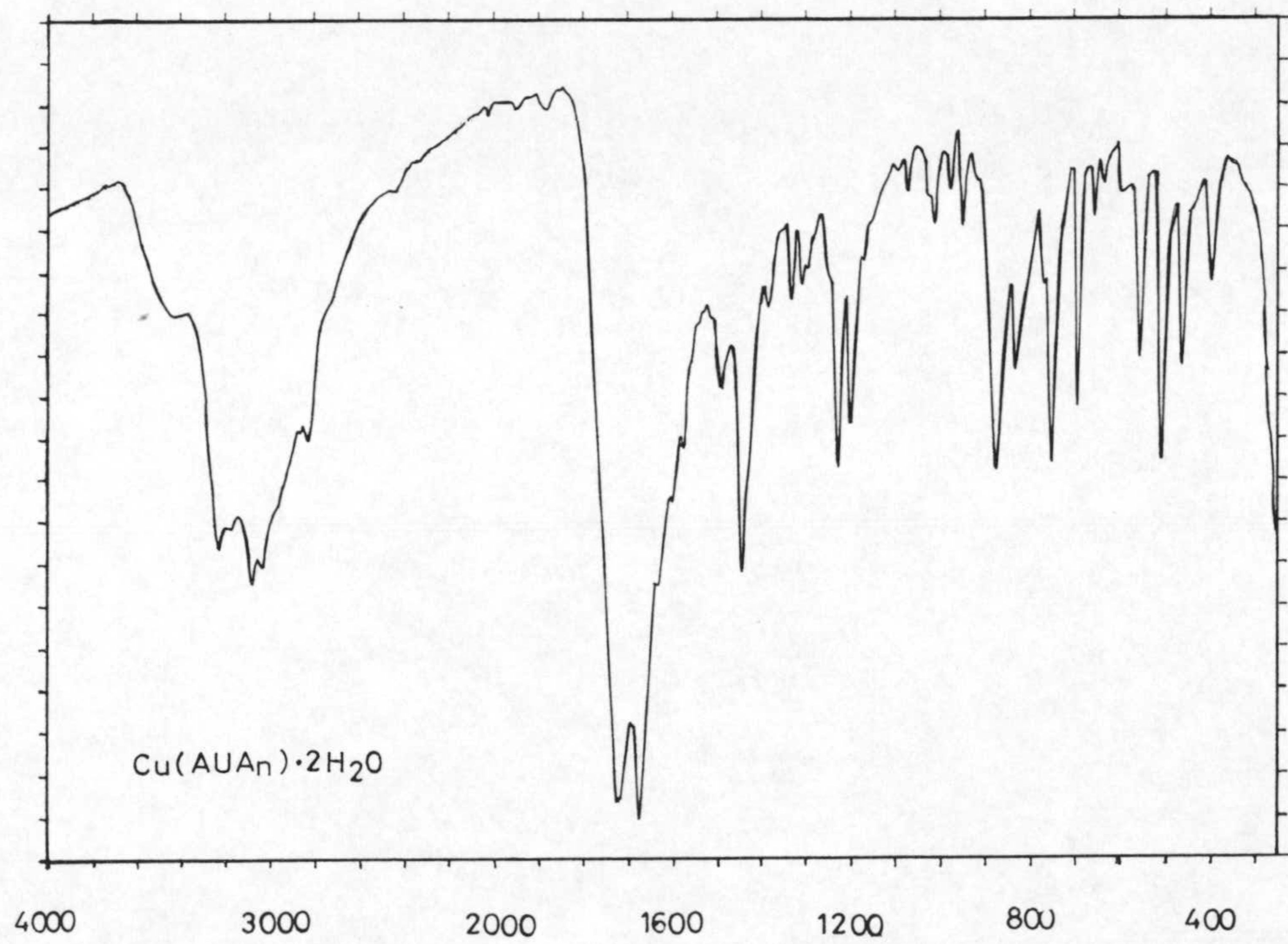
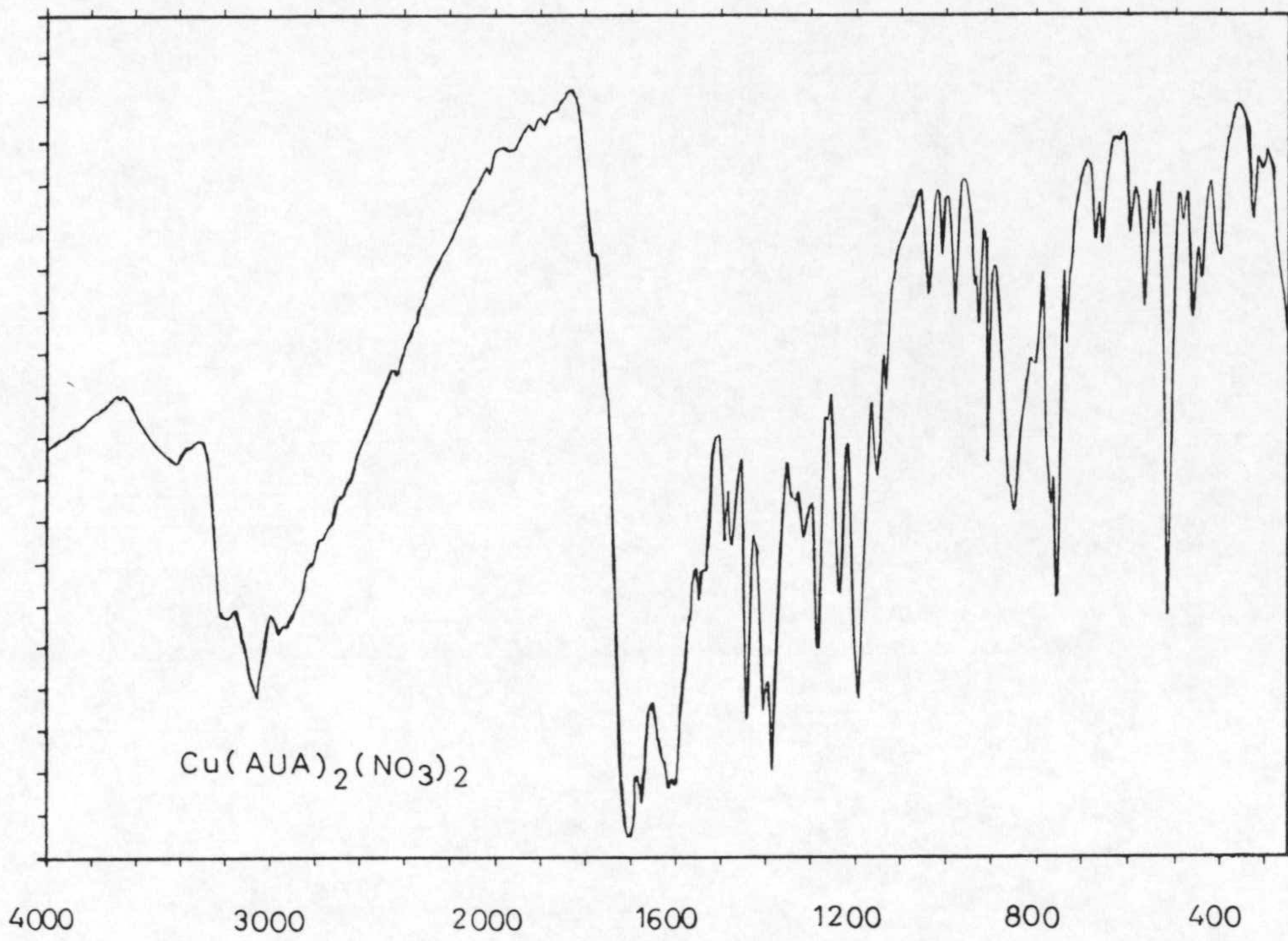


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

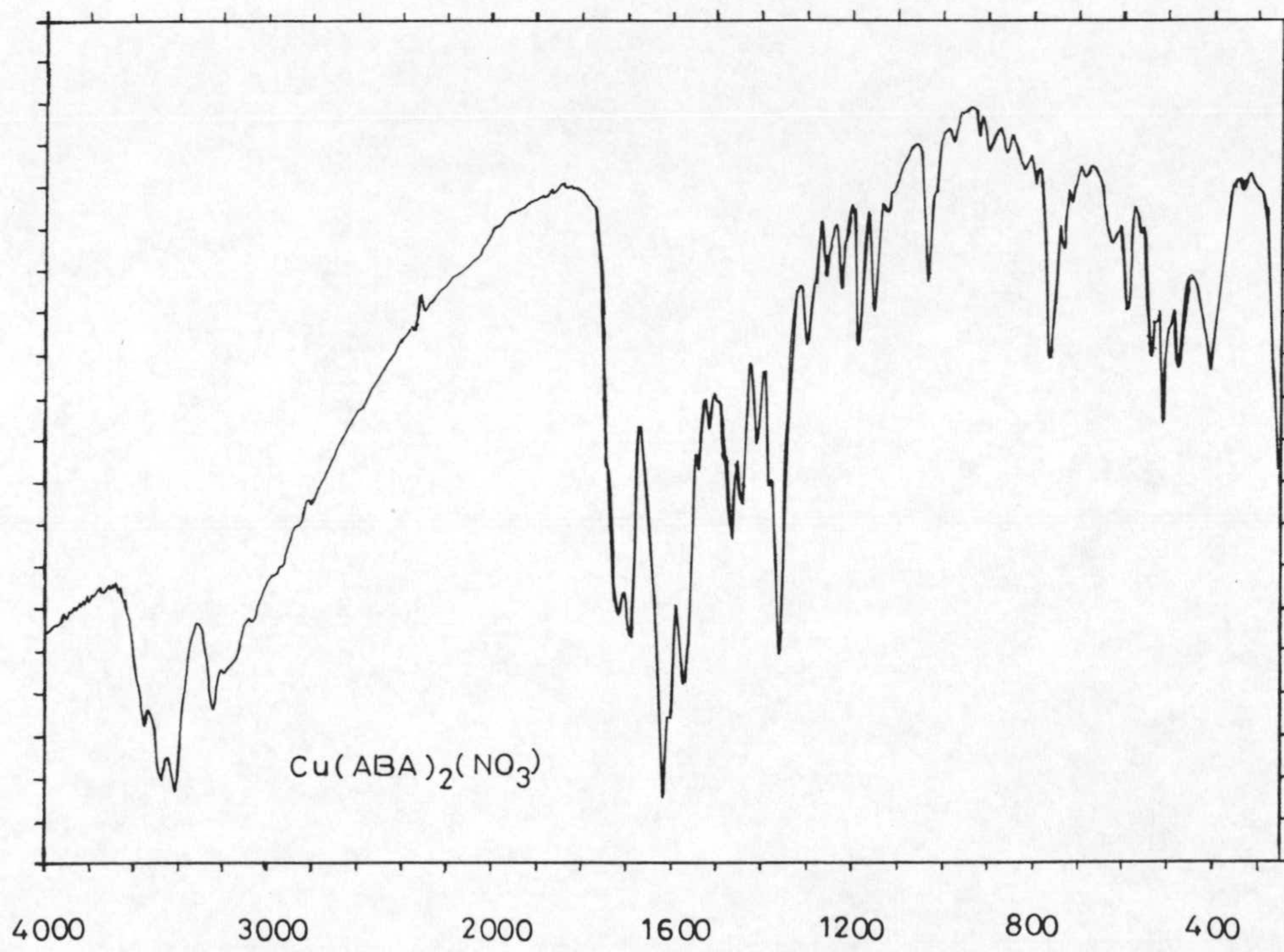
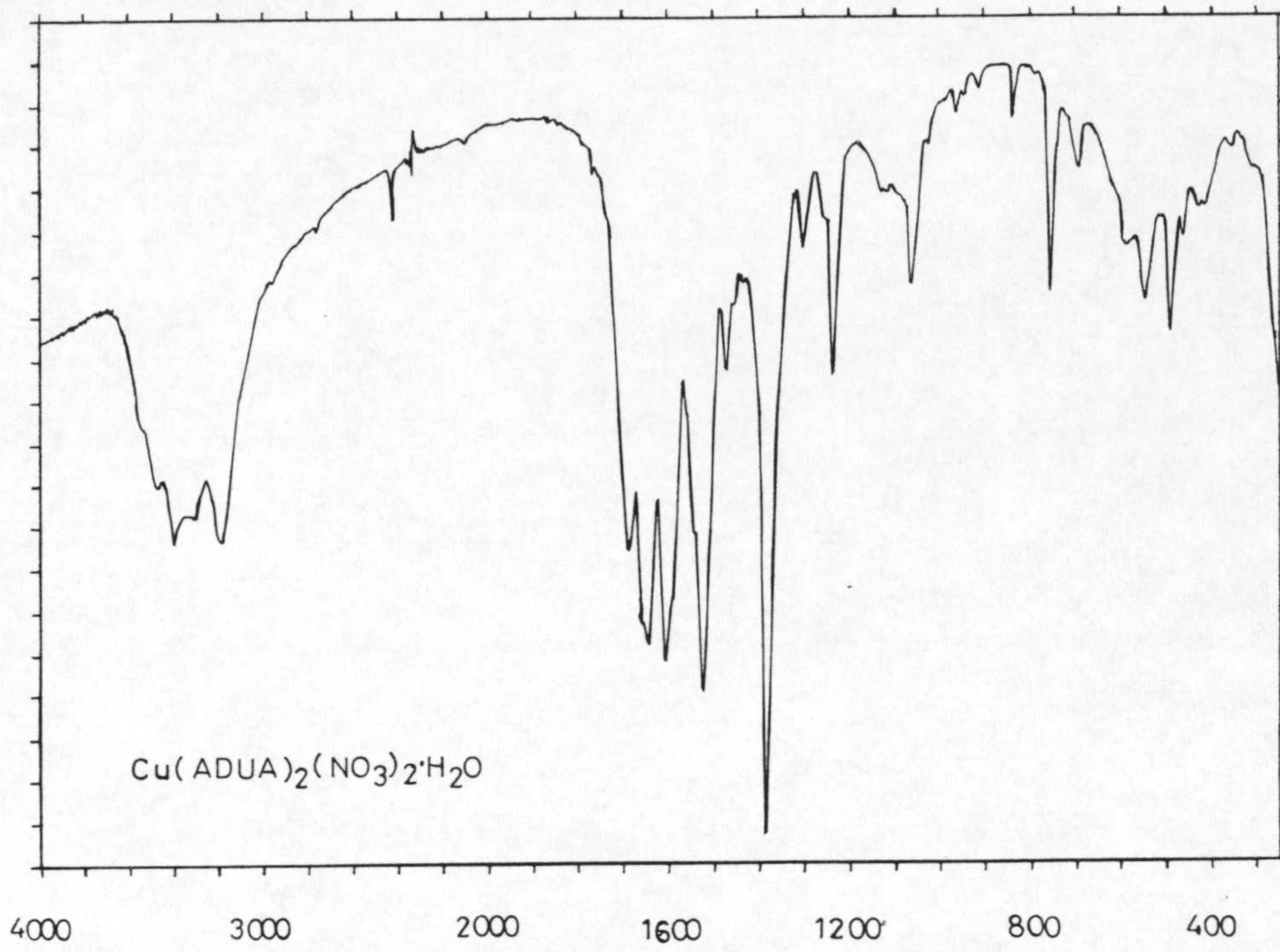


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

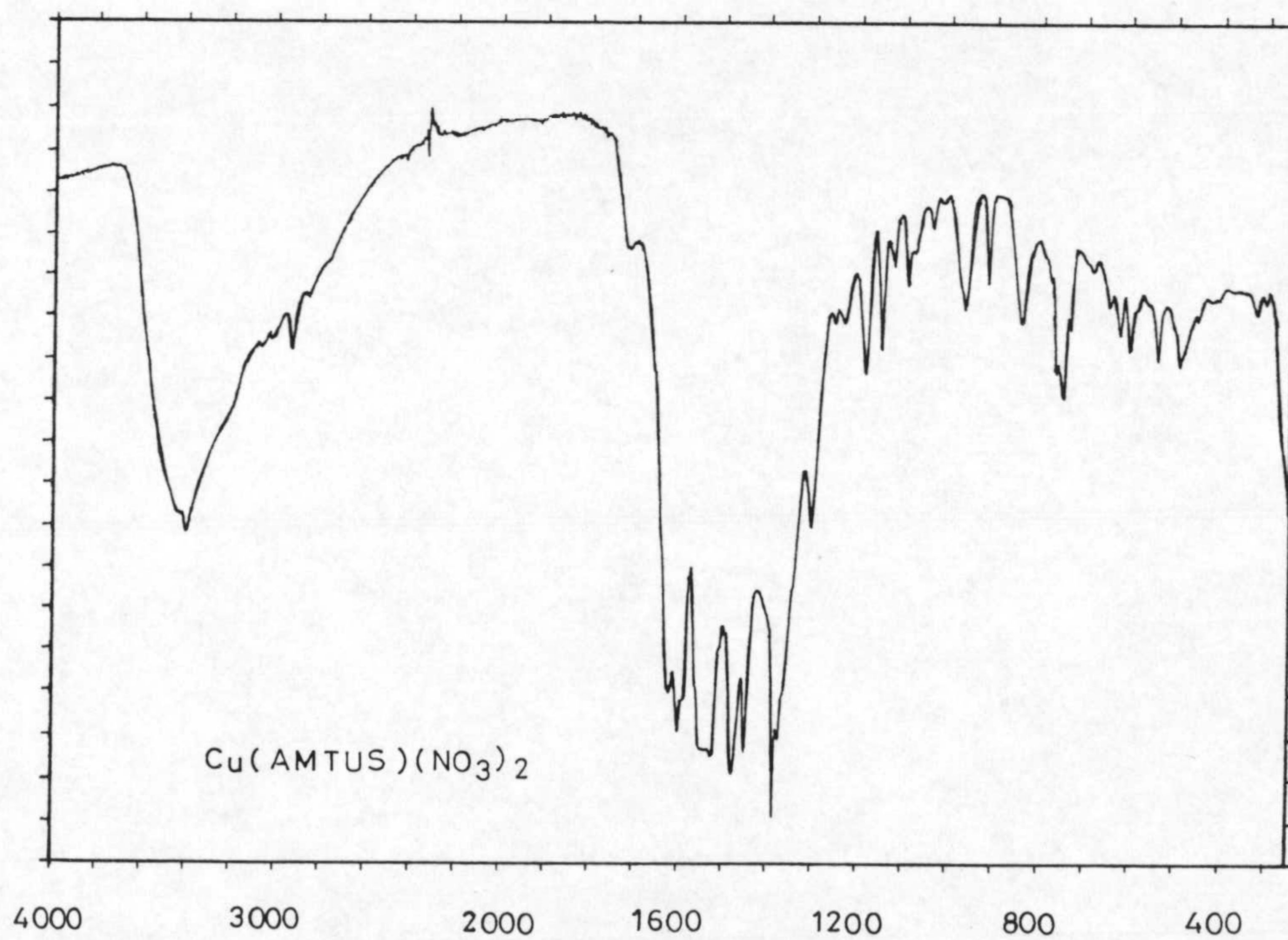
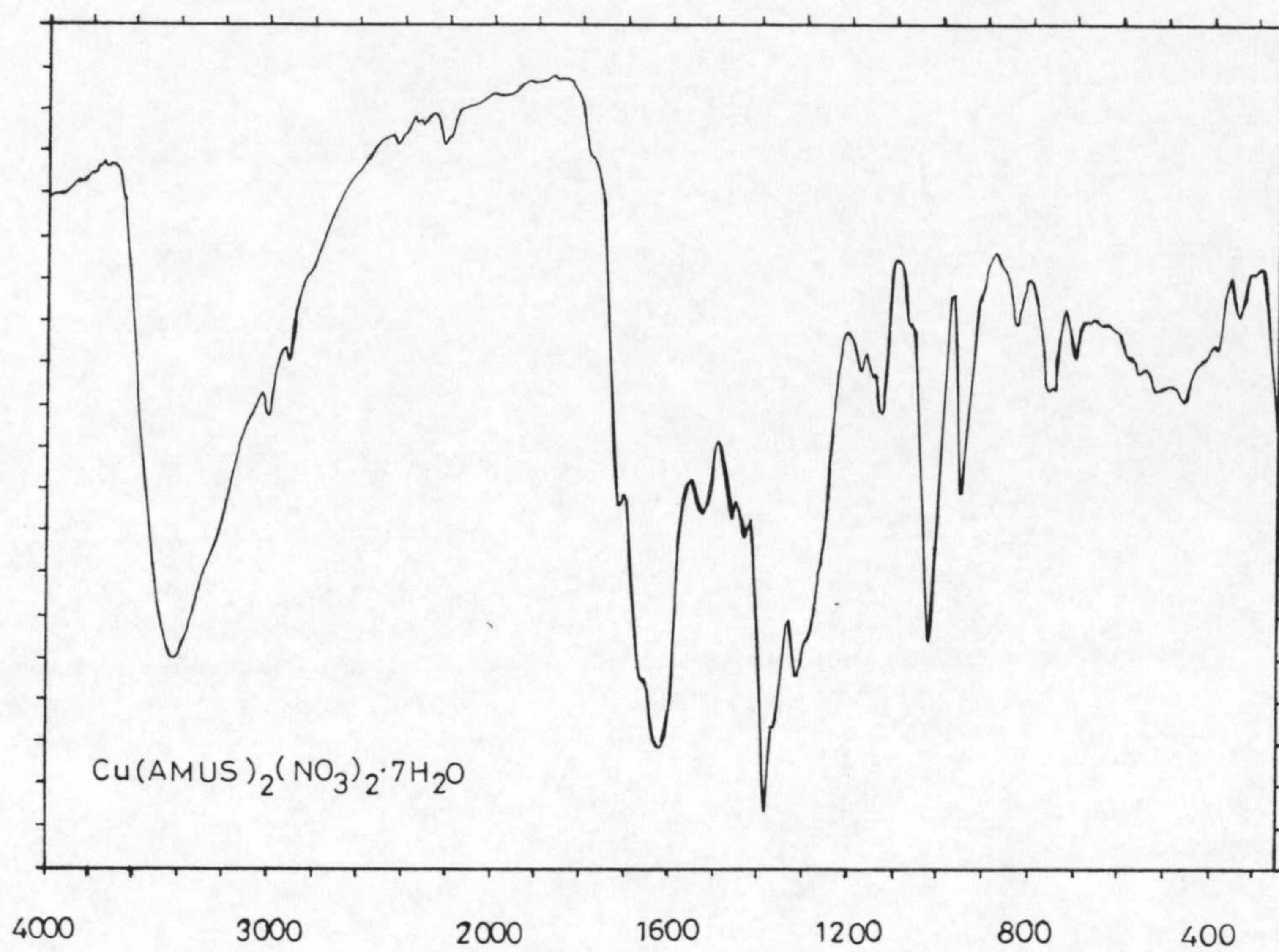


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

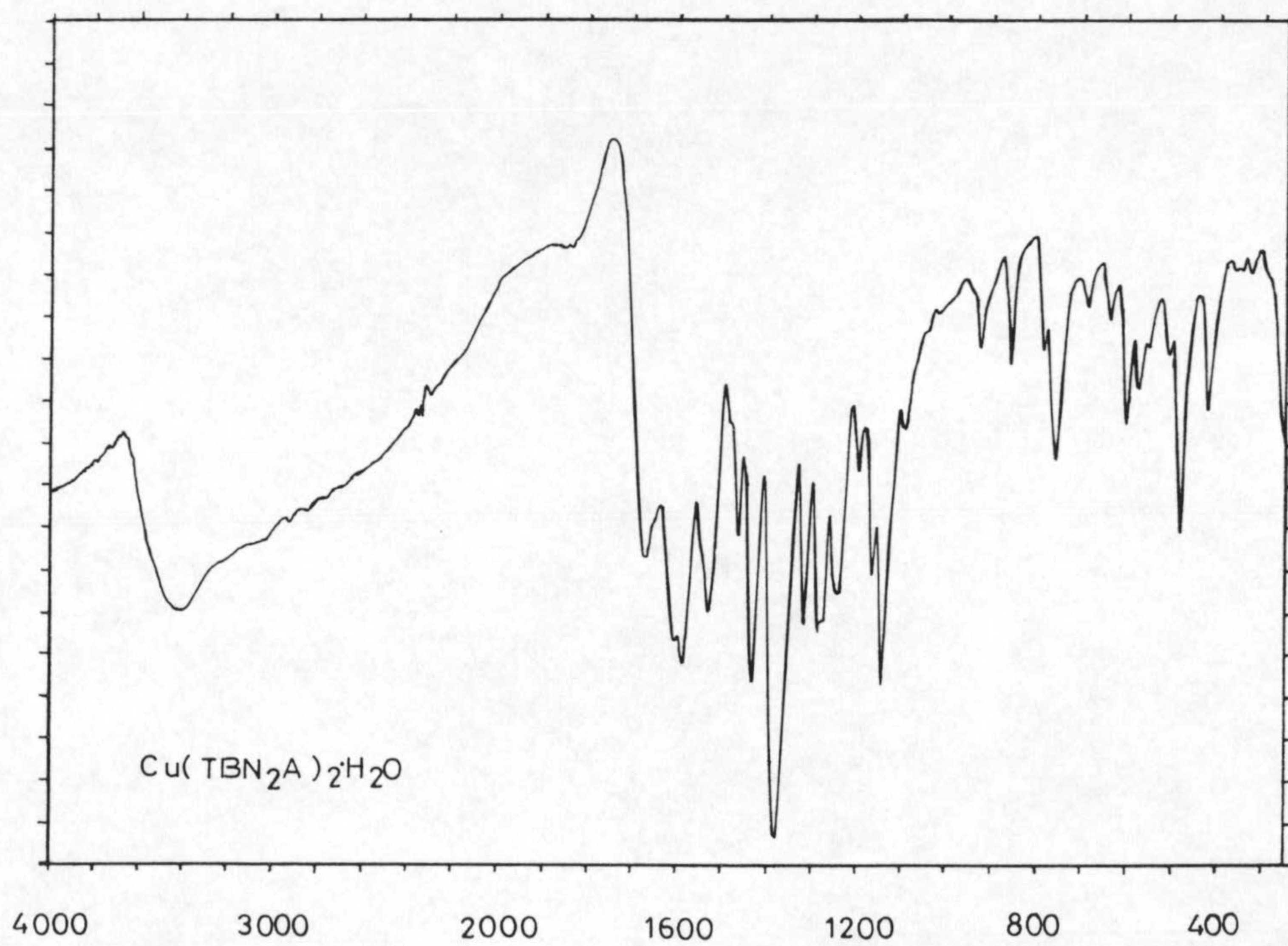
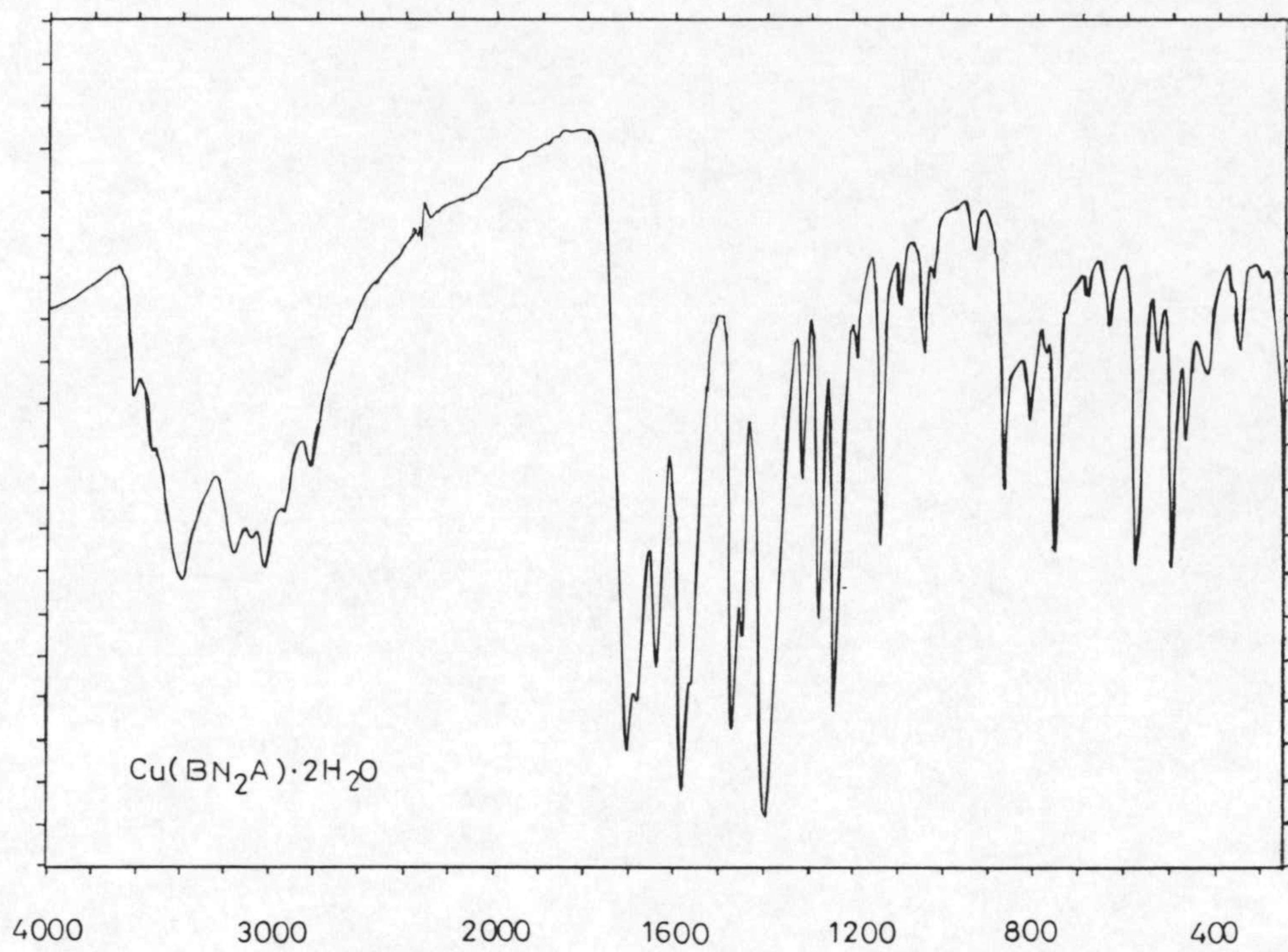


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

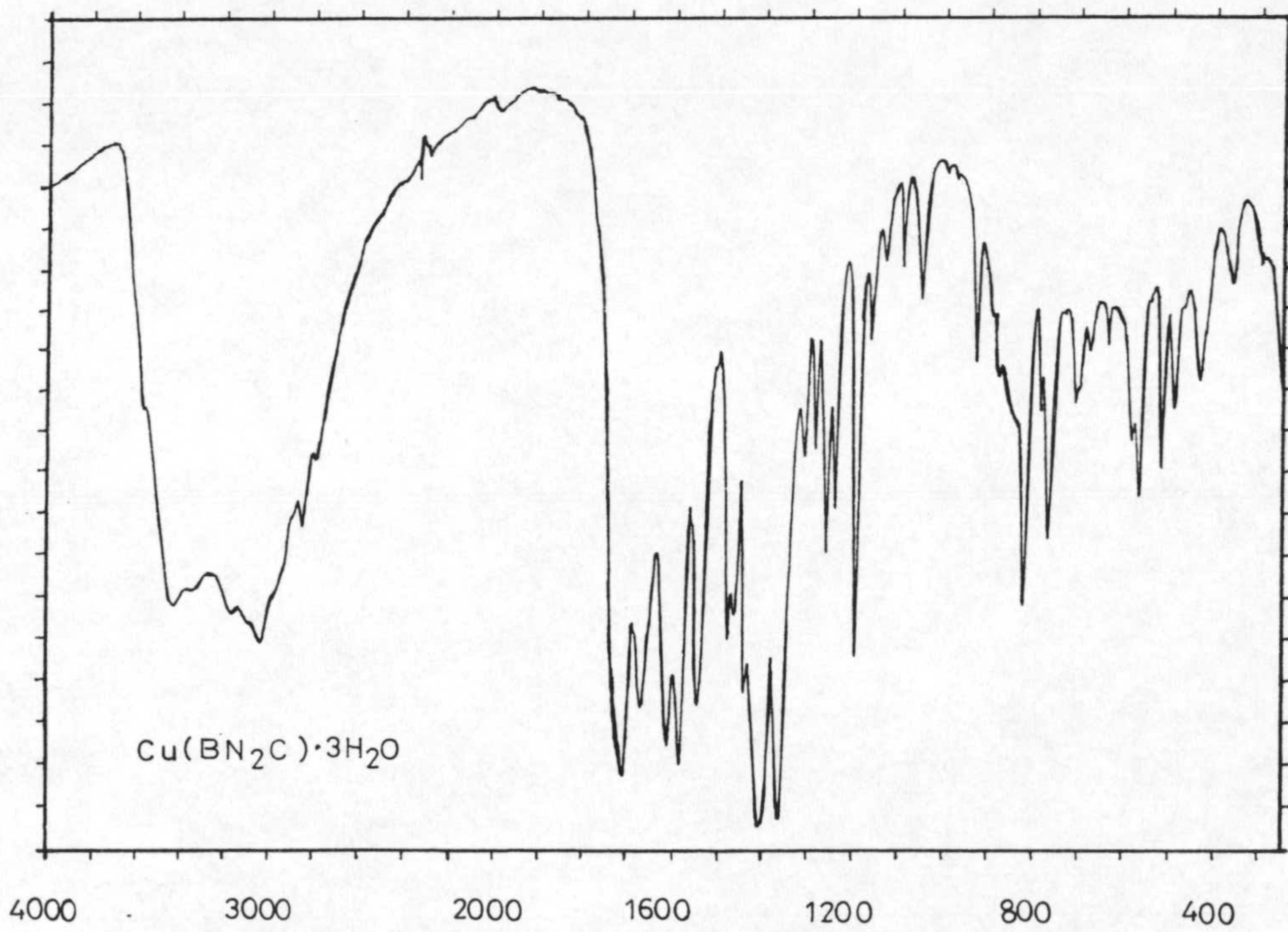
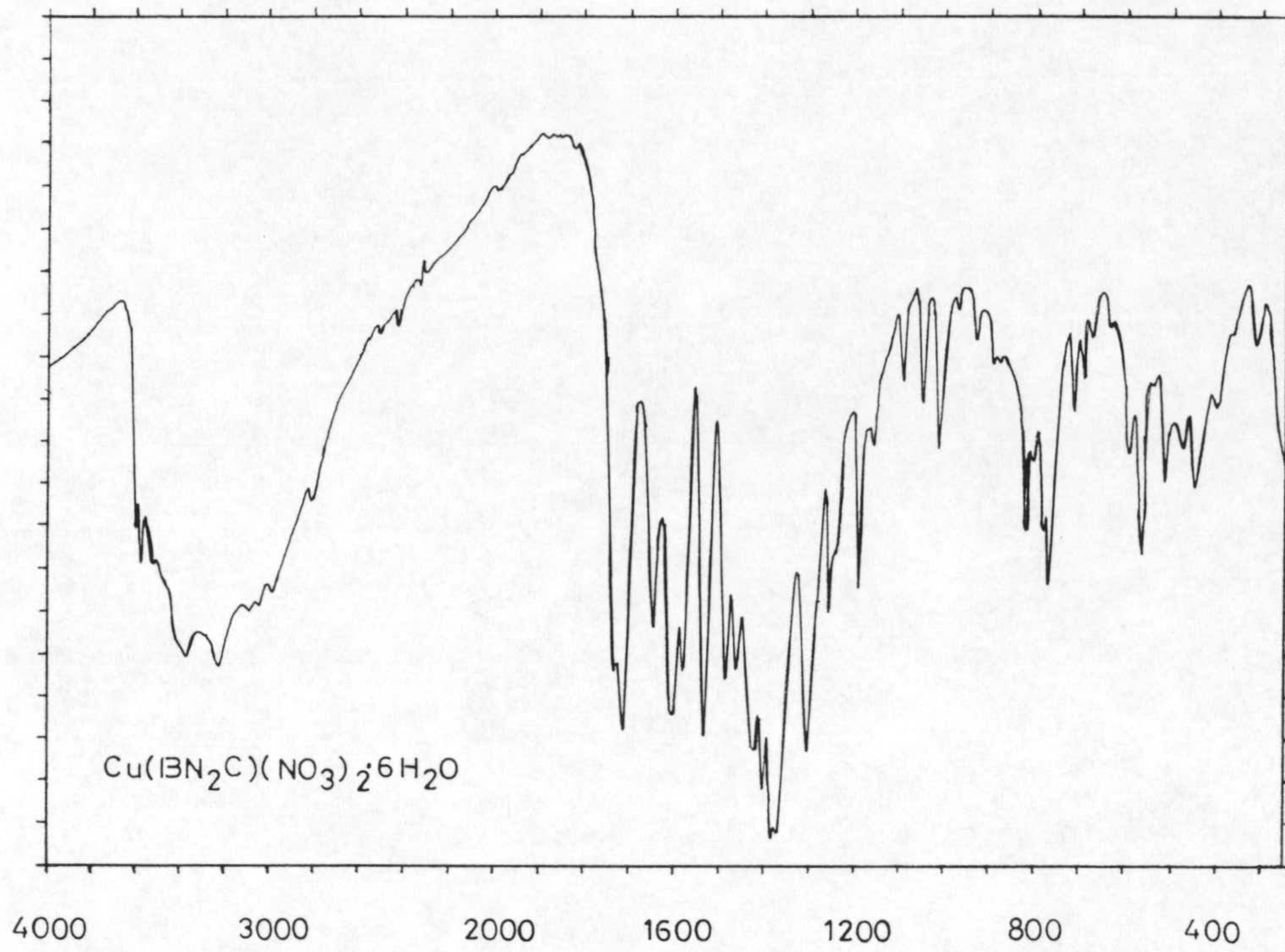


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

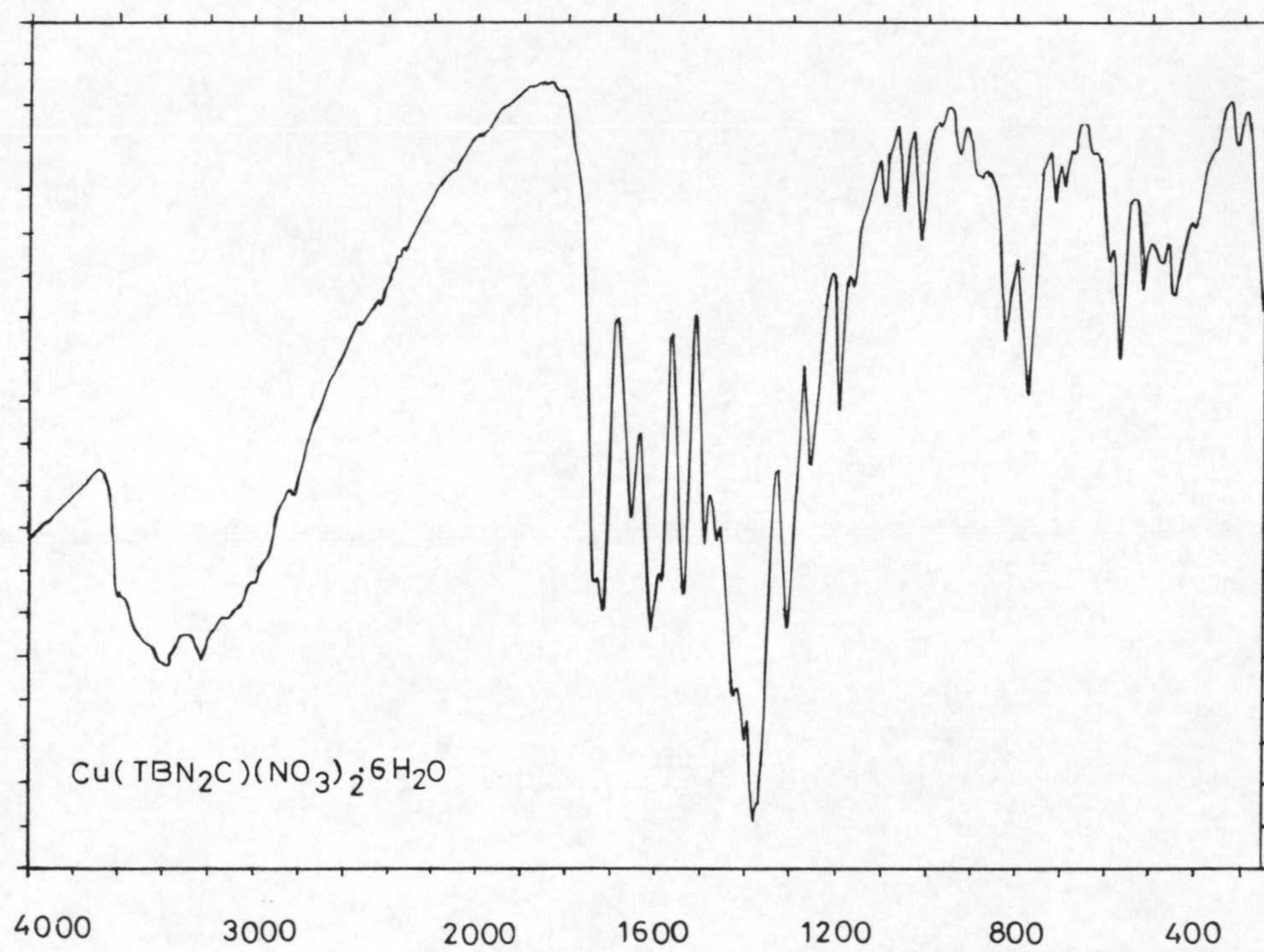
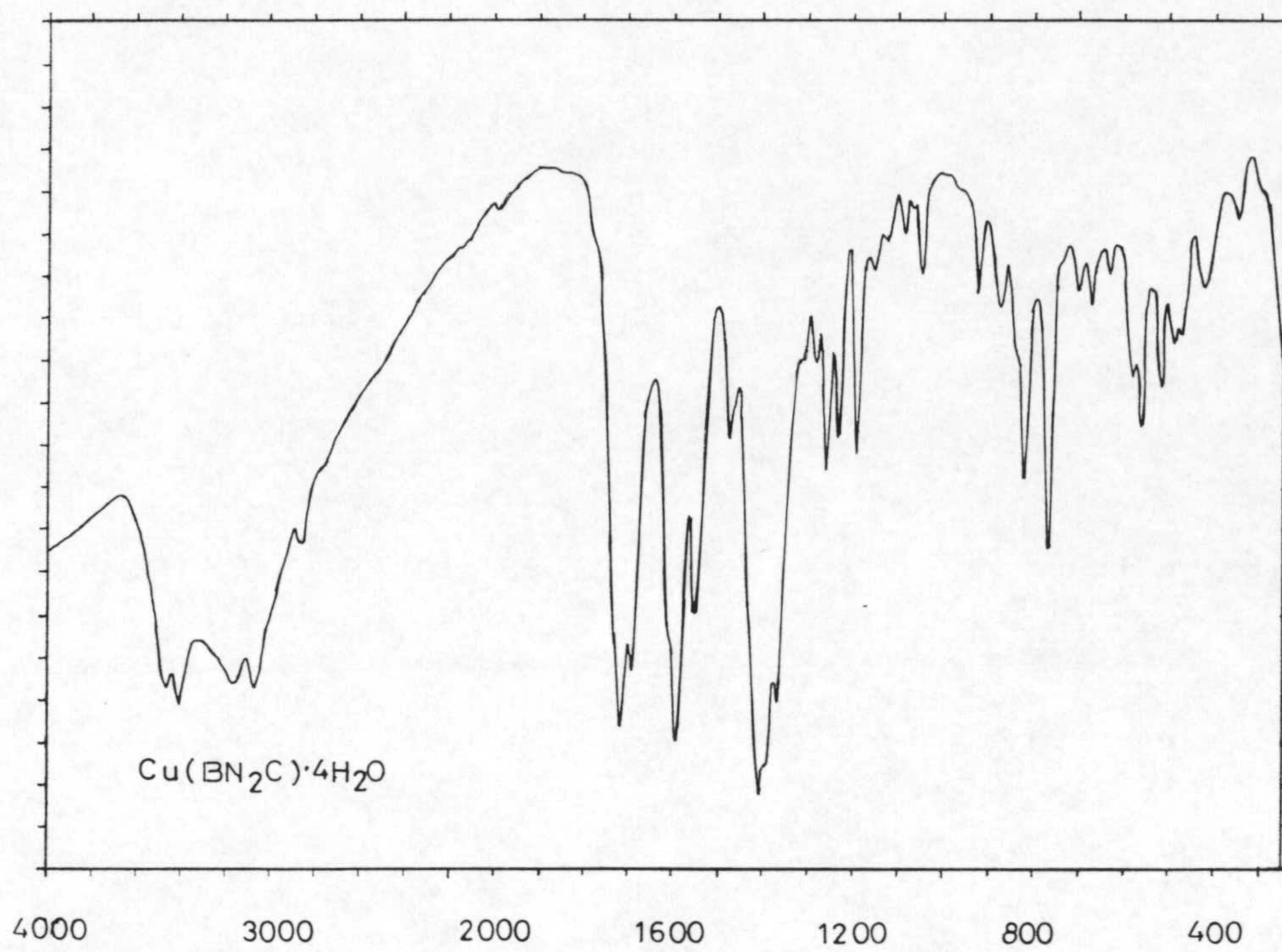


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

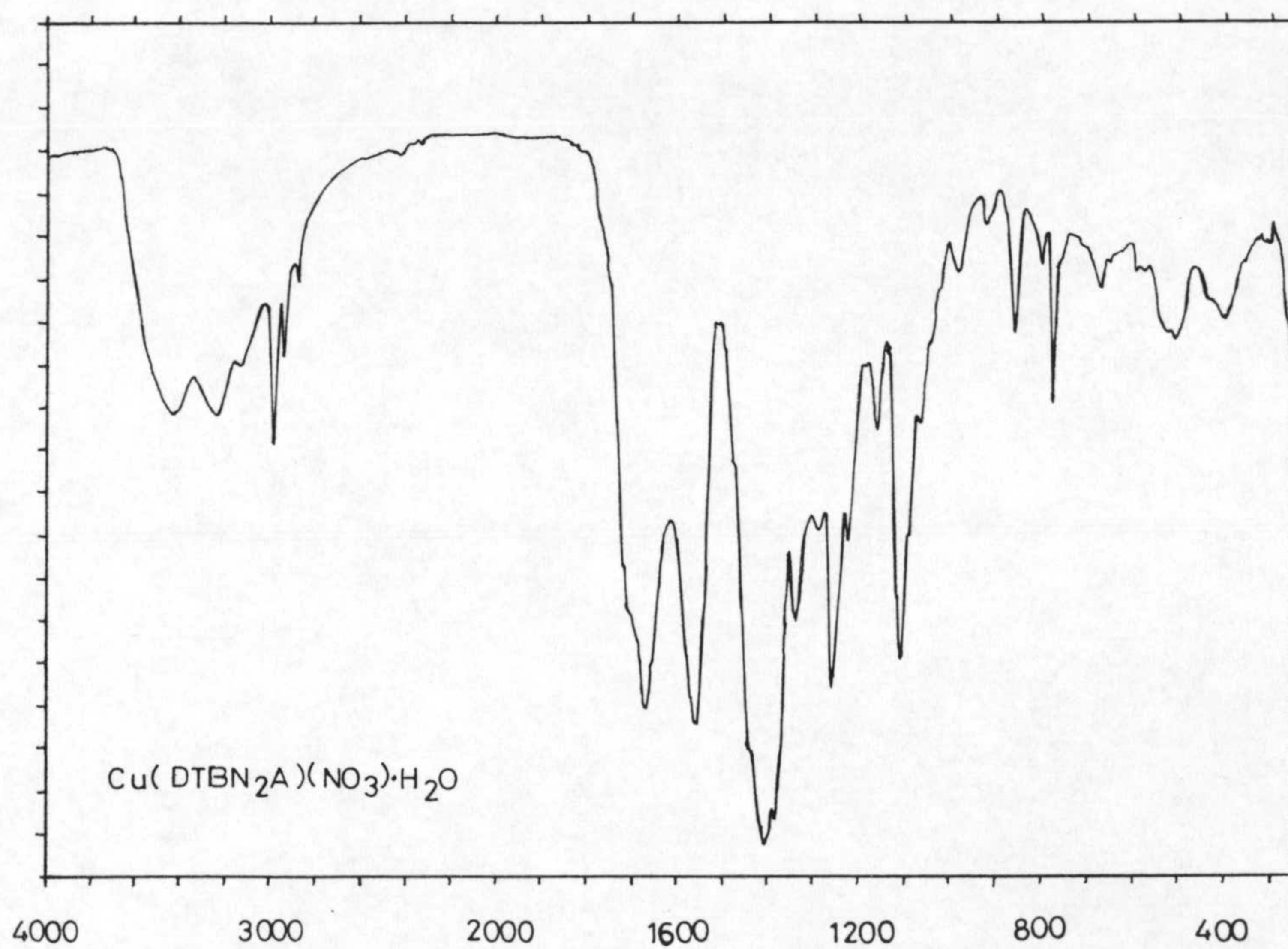
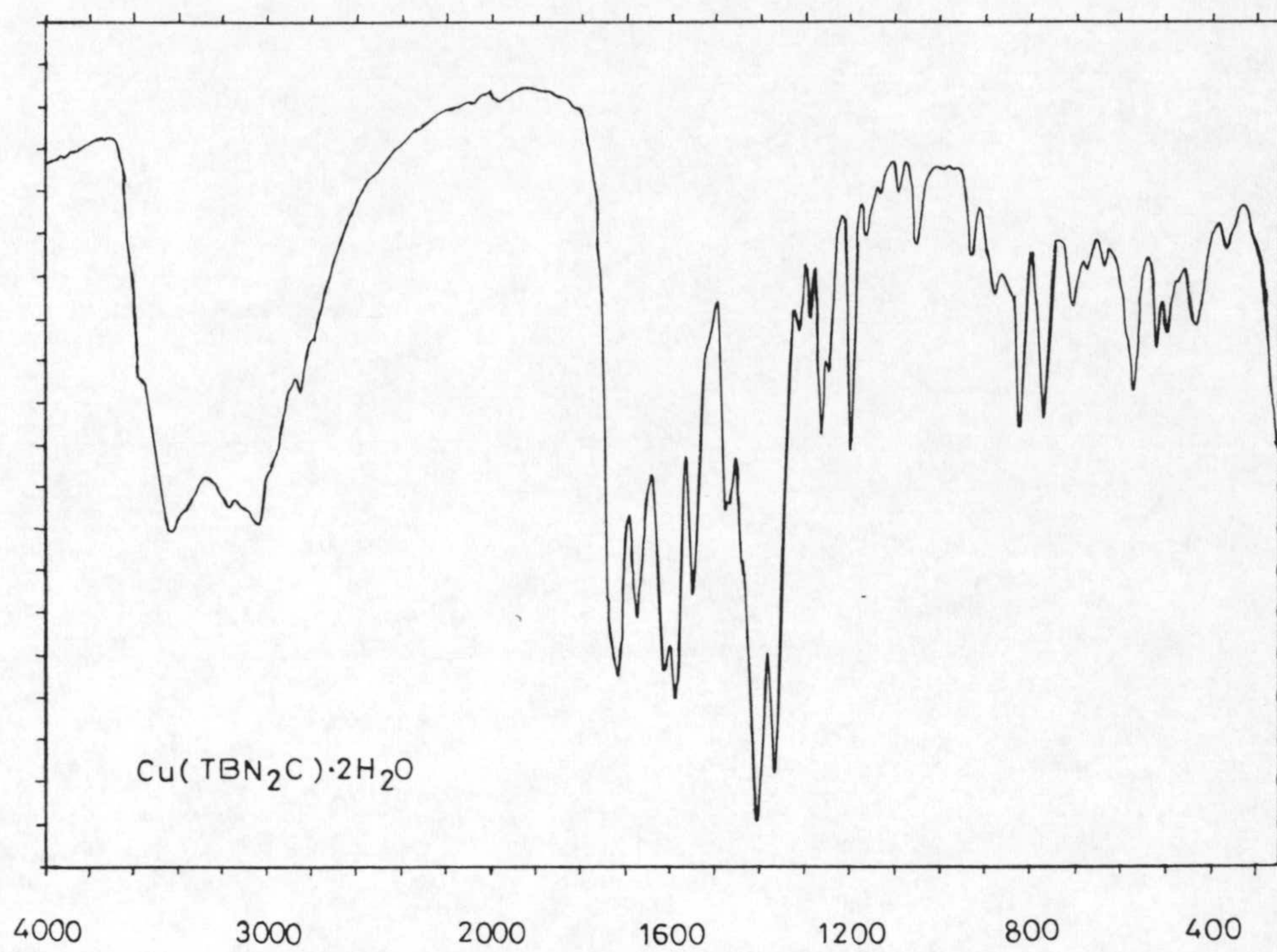


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

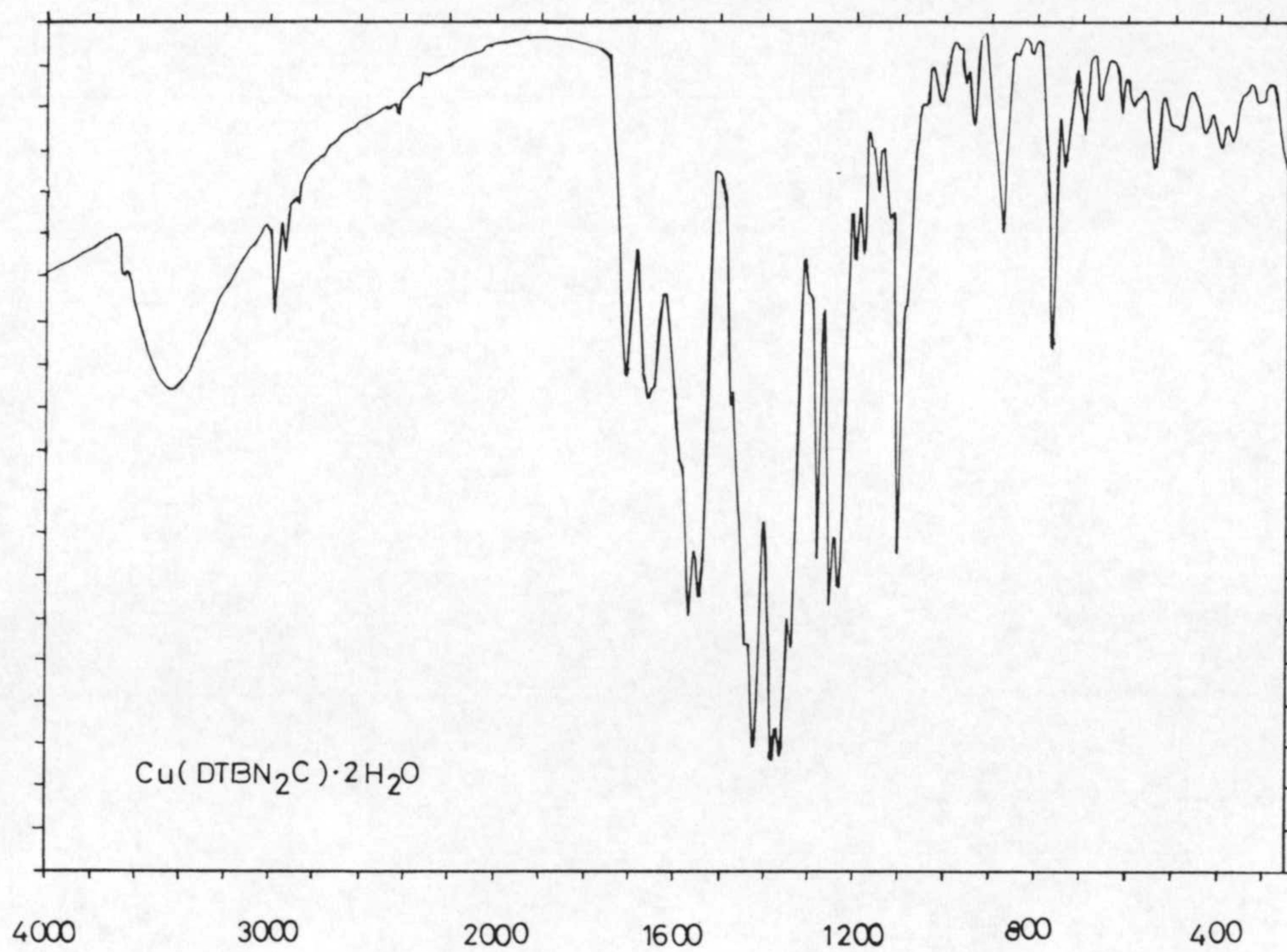


Figura 4.5: Espectros infrarrojos.

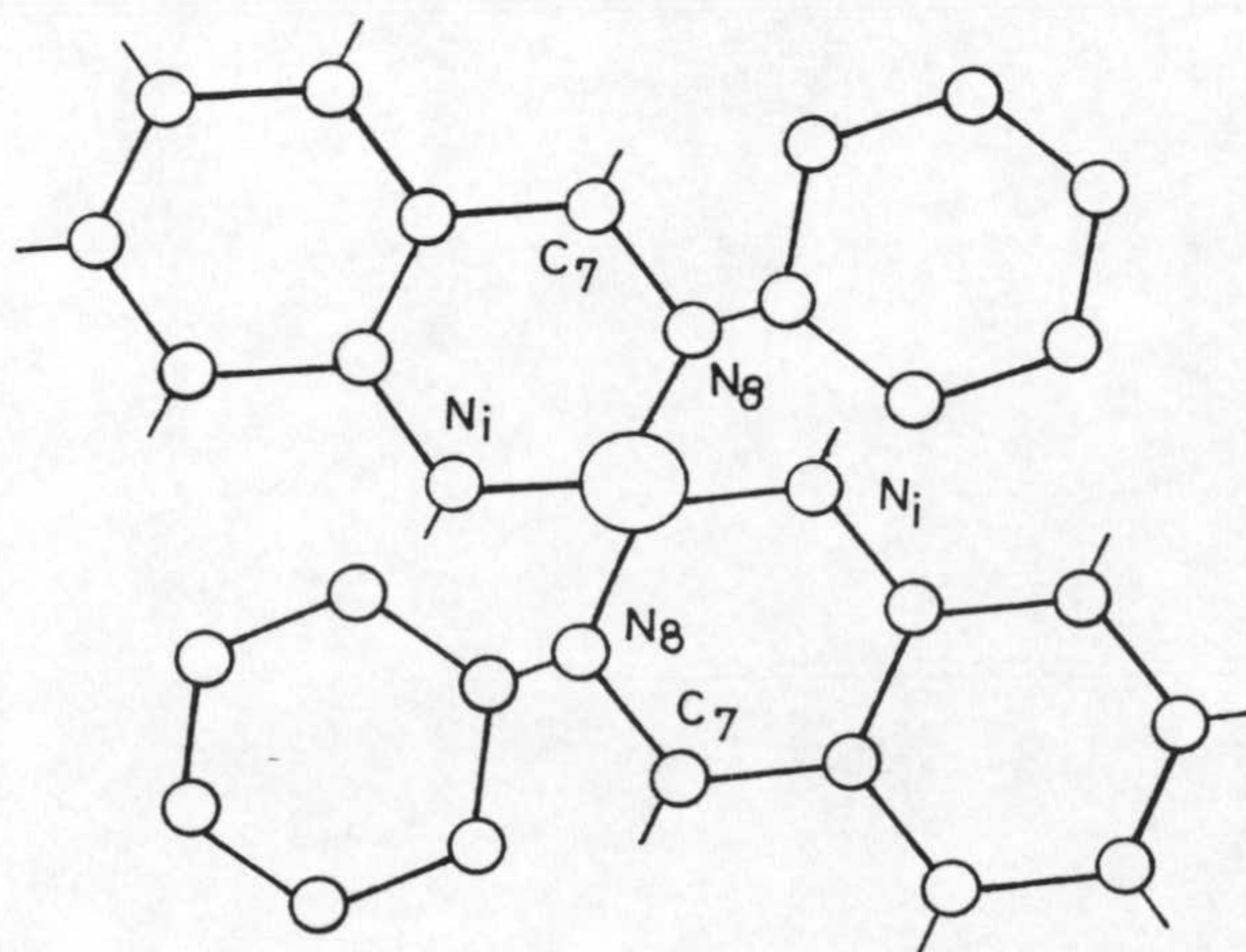
Tabla 4.6: Asignaciones de bandas de los espectros infrarrojos de los complejos de Cu(II) con bases de Schiff derivadas de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>$\nu(\text{O-H})$</u>	<u>$\nu(\text{N-H})$</u>	<u>$\nu(\text{C=C})$</u>	<u>$\nu(\text{C=N})$</u>	<u>$\nu(\text{C=C})$</u>	<u>$\nu(\text{C-N})$</u>	<u>$\nu(\text{NO}_3)$</u>	<u>$\nu(\text{C=S})$</u>
Cu(FDUA) _n ·2	----	3414a	1715,1561	1615a,1597	1506,1547	1302	---	---
Cu(FDUE) ₂	----	3399	1702	1604,1625a	1502,1462	1353	---	---
Cu(FDUC) ₂	----	3350	1717,1563	1623a,1596	1508,1458	1365	---	---
Cu(FDUA)	3521,3450	3339	1695,1516	1594,1580	1501,1454	1353	---	---
Cu(FTUA)(NO ₃) ₂	3420	3190b	1629	1600	1488	1295	1383	1144
Cu(FTUA) ₂ Cl ₂ ·H ₂ O	3320b	3115	1642	1610	1522,1489	1368	---	1165
Cu(FTUA) ₂ Br ₂ ·2H ₂ O	3420,3310	3094b	1637	1552	1522,1473	1366	---	1138
Cu(FTUA)(AcO)	----	3134	1641	e	1492	1357	---	1141
Cu(FTUA)(SO ₄)·3H ₂ O	3336b	3200b	1632	1565	1490	1377	1120h*	1140
Cu(FBA) ₂ ·2,5H ₂ O	3420b	3166,3050	1709,1670	1614	1590,1472	1347	---	---
Cu(FTBA) ₂ (NO ₃) ₂	3434b	c	1665	1619	1511,1451	1351	1384	1147
Cu(AUA) _n ·2H ₂ O	3420	3220,3070	1722,1673	e	1484	1329	---	---
Cu(AUA) ₂ (NO ₃) ₂	3413	3056	1694,1676	1613	1548,1476	1281	1383	---
Cu(ADUA) ₂ (NO ₃) ₂ ·H ₂ O	3397	3188	1686,1645	1605	1522	1304	1383	---
Cu(ABA) ₂ (NO ₃)	----	3240	1710,1690	1615,1570	1465	1299	1358	---
Cu(AMUS) ₂ (NO ₃) ₂ ·7H ₂ O	3427b	d	1710,1660	1625b	1530	1315	1400	---
Cu(AMTUS)(NO ₃) ₂	3391b	d	1621	1595	1527,1474	1300	1383	---

a=grupo imino; b=banda ancha; c=varias bandas en el intervalo 3200-2800 cm⁻¹; d=englobada en $\nu(\text{O-H})$; e=englobada en $\nu(\text{C=C})$; h=banda con hombro.

* Banda de $\nu(\text{SO}_4)$.

En lo que respecta al espectro infrarrojo del complejo $\text{Cu}(\text{FDUA}_n)_2$, destaca el gran desplazamiento hacia mayores valores del número de onda (104 cm^{-1}) de la banda asignada a $\nu(\text{N-H})$ del grupo amina, que pasa ahora a 3414 cm^{-1} lo que parece indicar que en el proceso de complejación se ha producido una transformación del citado grupo en un grupo imino. Apoya esta afirmación el hecho de la aparición de una nueva banda a 1615 cm^{-1} asignada a $\nu(\text{C=N})$ de grupo imino. Las bandas debidas a $\nu(\text{C=O})$ experimentan pequeños desplazamientos hacia menores valores del número de onda, mientras que la banda $\nu(\text{C=N})$ del grupo azometínico sufre un apreciable desplazamiento en el mismo sentido, pasando a 1597 cm^{-1} . Este conjunto de información, unido al hecho de que los ligandos en el complejo actúan en forma aniónica, hace que pueda proponerse para este una estructura del tipo indicado en el siguiente esquema:



Una estructura análoga se propuso para el caso del complejo $\text{Pd(ADUA)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Este modo de coordinación parece ser el que presentan también los complejos Cu(FDUE)_2 y Cu(FDUC)_2 . Así, el espectro infrarrojo del complejo Cu(FDUE)_2 , si se compara con el espectro infrarrojo del ligando libre FDUE, presenta como hechos más reseñables, el desplazamiento hacia mayores valores del número de onda (102 cm^{-1}) de la banda asignada a $\nu(\text{N-H})$ que pasa ahora a 3399 cm^{-1} , lo que podría justificarse de forma análoga a lo indicado para el caso del complejo Cu(FDUA)_2 ; asimismo, aparece una nueva banda a 1625 cm^{-1} que podría asignarse a $\nu(\text{C=N})$ del grupo imino formado. El resto de las señales sufren diferentes modificaciones, menores en el caso de los grupos carbonilo y sensibles en el caso de las bandas debidas a $\nu(\text{C=C})$, lo que parece indicar que, como consecuencia de la coordinación en forma imínica del ligando al ion Cu(II) , se produce un debilitamiento del enlace C5=C6 .

Hechos semejantes a los reseñados para el complejo Cu(FDUE)_2 , se observan en el espectro infrarrojo del complejo Cu(FDUC)_2 , en él, la banda asignada a la vibración de tensión N-H del grupo imino aparece a 3350 cm^{-1} , presentando asimismo, una nueva banda a 1623 cm^{-1} asignada a $\nu(\text{C=N})$ del grupo imino formado. La posición de las bandas asignadas a $\nu(\text{C=O})$ apenas experimenta variación, lo que descarta la actuación de estos grupos como posiciones de coordinación. La coordinación a través del átomo de nitró-

geno azometínico viene apoyada por el desplazamiento de 20 cm^{-1} , hacia menores valores del número de onda, de la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{N})$ del citado grupo. Por otra parte, y a igual que en los dos casos anteriores, como consecuencia de la coordinación se producen cambios apreciables en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$.

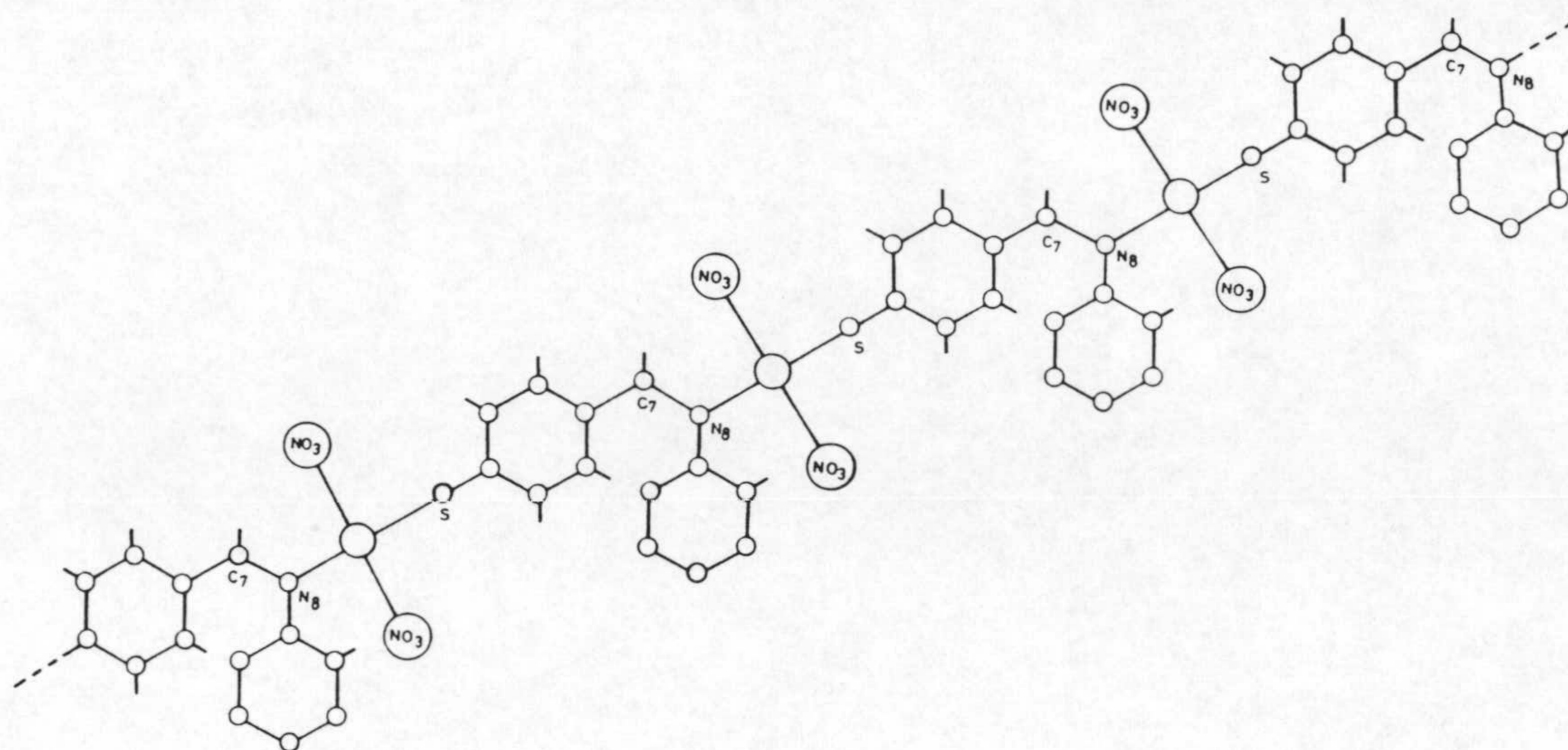
El espectro infrarrojo del complejo **Cu(FDUA)** aparece recogido en la figura 4.5. De él se deduce que el grupo amino sustituyente en posición seis del anillo de pirimidina no parece participar en la coordinación ya que la posición de la banda asignada a $\nu(\text{N}-\text{H})$ no experimenta variación apreciable (6 cm^{-1} , hacia menores valores del número de onda). Por otra parte, en dicho espectro aparecen dos bandas a 3521 y 3450 cm^{-1} que pueden asignarse a $\nu(\text{O}-\text{H})$. Las posiciones de las bandas asignadas a los grupos carbonilos experimentan variaciones muy diferentes; así, mientras que una (la centrada a 1695 cm^{-1}) apenas experimenta variación, mientras que la centrada a 1641 cm^{-1} en el espectro infrarrojo del ligando, aparece en el espectro infrarrojo del complejo a 1616 cm^{-1} . Un desplazamiento de igual magnitud se produce en la posición de la banda asignada al modo de vibración $\text{C}=\text{N}$ del grupo azometínico, que ahora se observa a 1594 cm^{-1} . Ambos hechos apoyarían la actuación del ligando FDUA en forma bidentada, a través de los átomos de oxígeno y de nitrógeno de un grupo carbonilo y el grupo azometínico, respectivamente.

Ahora bien, en una situación de este tipo el ligando actuaría como ligando monoaniónico y no se neutralizaría

la carga del Cu(II); para que esto sucediera debería desprotonarse el grupo hiroxilo en posición dos del anillo bencénico, hecho que pensamos muy difícil que se produzca atendiendo a las condiciones empleadas en la síntesis de este complejo. En la actualidad estamos estudiando este complejo con vistas a establecer su posible estructura.

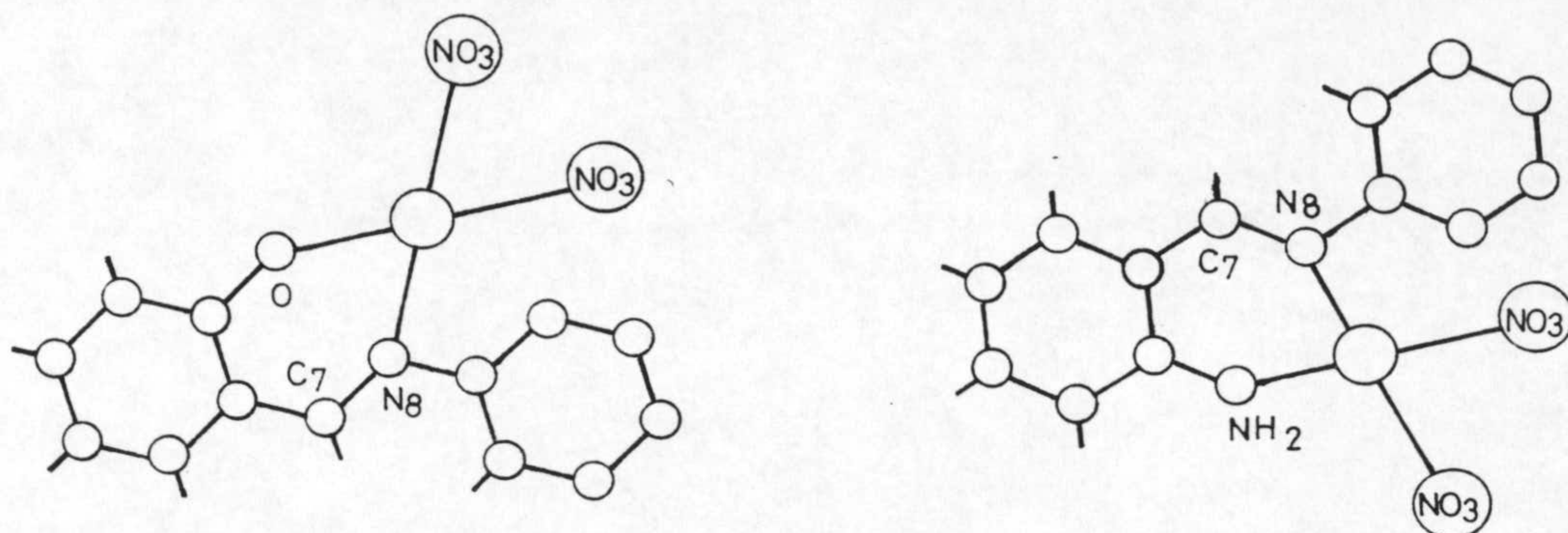
Con el ligando FTUA se han aislado cinco complejos en fase sólida, en cuatro de los cuales el ligando actúa en forma molecular y en uno en forma aniónica. Los espectros infrarrojos de estos complejos aparecen recogidos en la figura 4.5 y a partir de los mismos se han asignado las bandas de la Tabla 4.6. Como puede observarse, el espectro del complejo $\text{Cu}(\text{FTUA})(\text{NO}_3)_2$ presenta dos bandas anchas centradas a 3420 y 3190 cm^{-1} en las que estarían englobadas las bandas debidas a $\nu(\text{O-H})$ y $\nu(\text{N-H})$. Por otra parte la banda asignada a $\nu(\text{C=O})$ aparece a 1629 cm^{-1} , desplazada 11 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda en relación con su posición en el espectro infrarrojo del ligando libre. Análogo desplazamiento se observa en la banda asignada a $\nu(\text{C=N})$ del grupo azometínico. Por lo demás, los dos restantes hechos más significativos del espectro son la aparición de una banda intensa a 1383 cm^{-1} fácilmente asignable a la vibración de tensión de los grupos nitrato (83) y la práctica desaparición de la intensa banda que presentaba el ligando a 1170 cm^{-1} y que se asignó a $\nu(\text{C=S})$. Ambos hechos sugieren que en este complejo, la coordinación podría tener lugar en forma monodentada a través del átomo de azufre de la posición dos, estando los dos grupos nitrato directamente coordinados al metal. Ahora bien, en una situación de este tipo se cubrirían, si los dos nitra-

tos actúan en forma monodentada, tres de las posiciones de coordinación del Cu(II) y puesto que este es un número de coordinación poco frecuente para este ion, no podría descartarse la posibilidad de que se forme una especie polimérica del tipo indicado en el esquema:



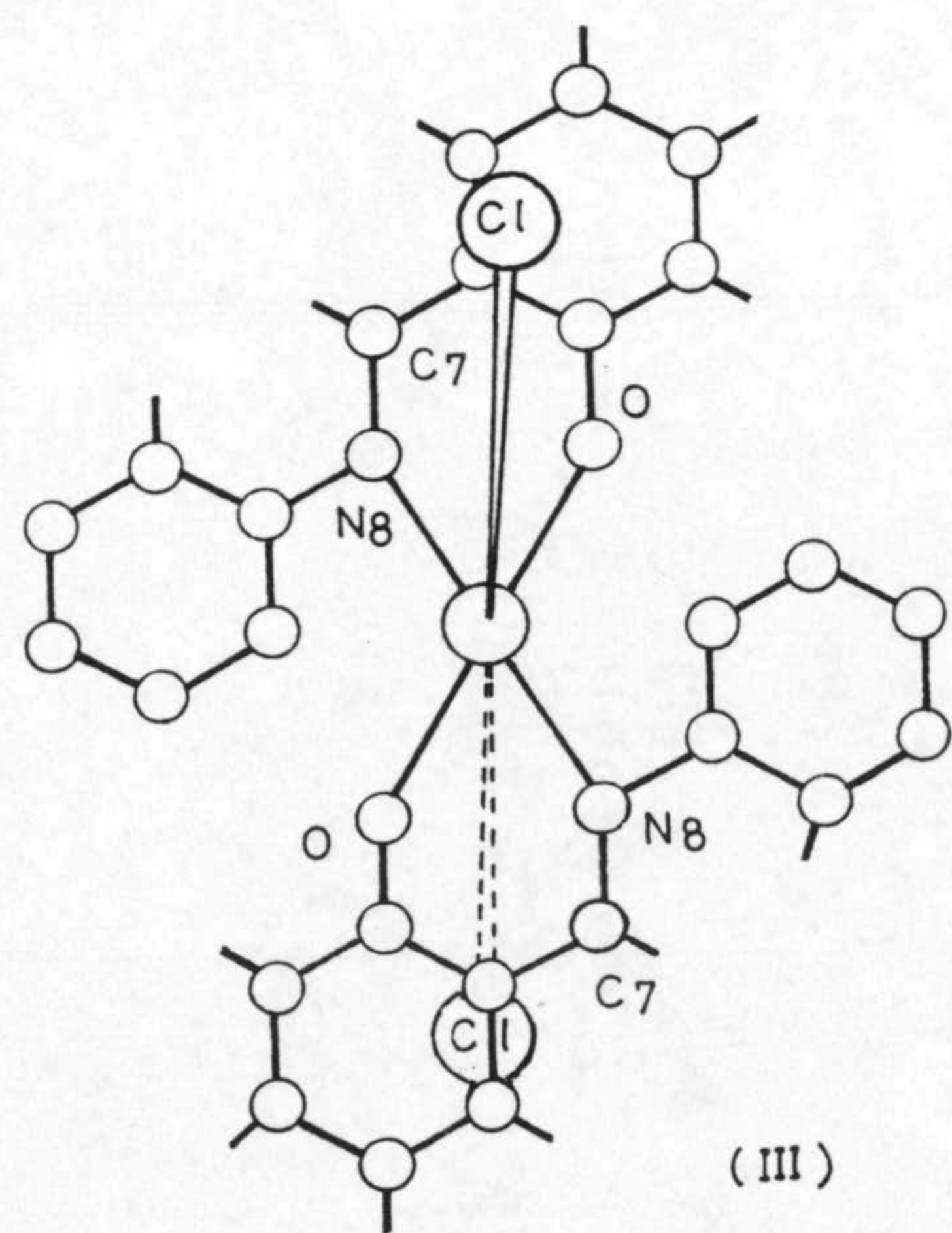
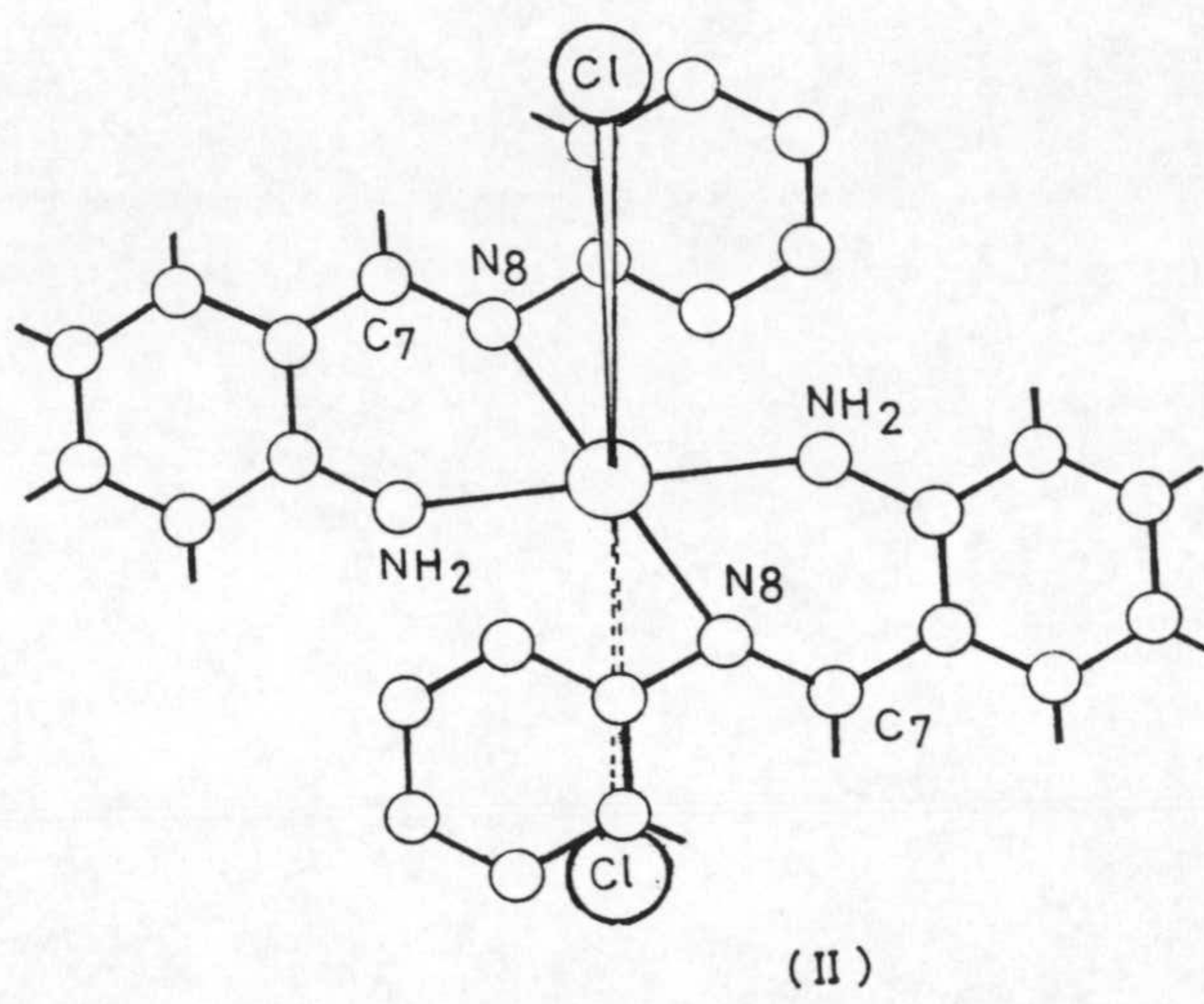
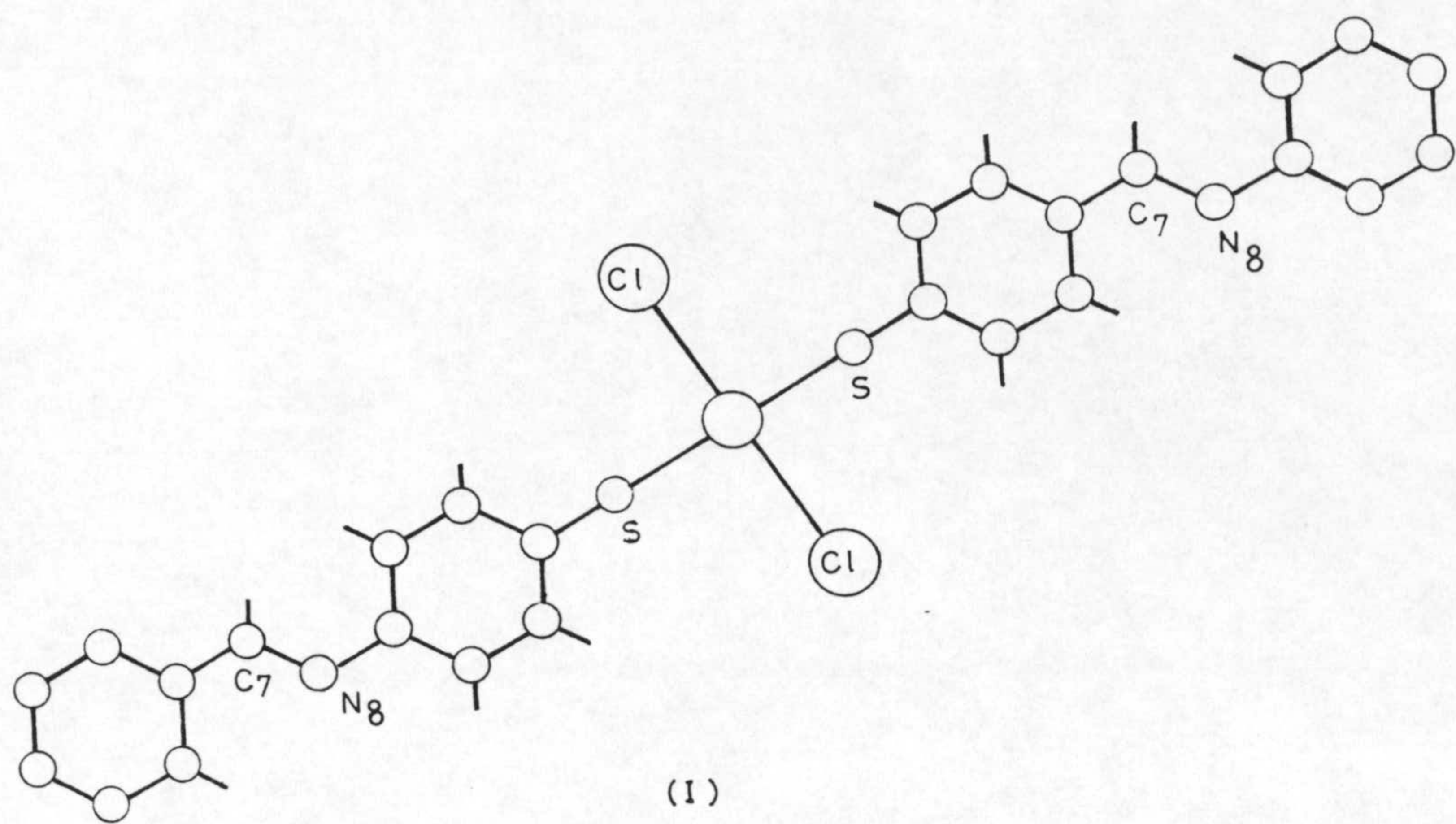
lo que justificaría además el desplazamiento hacia menor valor del número de onda experimentado por la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Por otra parte tampoco cabría descartar la posibilidad de que la coordinación tuviese lugar en las formas:



aunque parecen menos probables sobre todo si se tiene en cuenta que la variación más apreciable del espectro infrarrojo del complejo $\text{Cu}(\text{FTUA})(\text{NO}_3)_2$ es la que afecta a la agrupación $\text{C}=\text{S}$.

El complejo $\text{Cu}(\text{FTUA})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presenta a diferencia del anterior dos ligandos FTUA, en lugar de uno. Su espectro infrarrojo es muy parecido al del ligando libre, mostrando como diferencias más significativas, una nueva banda a 3320 cm^{-1} debida a $\nu(\text{O}-\text{H})$ de agua, una disminución apreciable en la intensidad de la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{S})$ (que a su vez aparece desplazada 5 cm^{-1} hacia menor valor del número de onda) y ligeros desplazamientos hacia menores valores del número de onda de las bandas asignadas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$. Este conjunto de información no permite el decantarse por un modo de coordinación determinado, pudiéndose proponer para el complejo alguna de las estructuras recogidas en los esquemas siguientes:



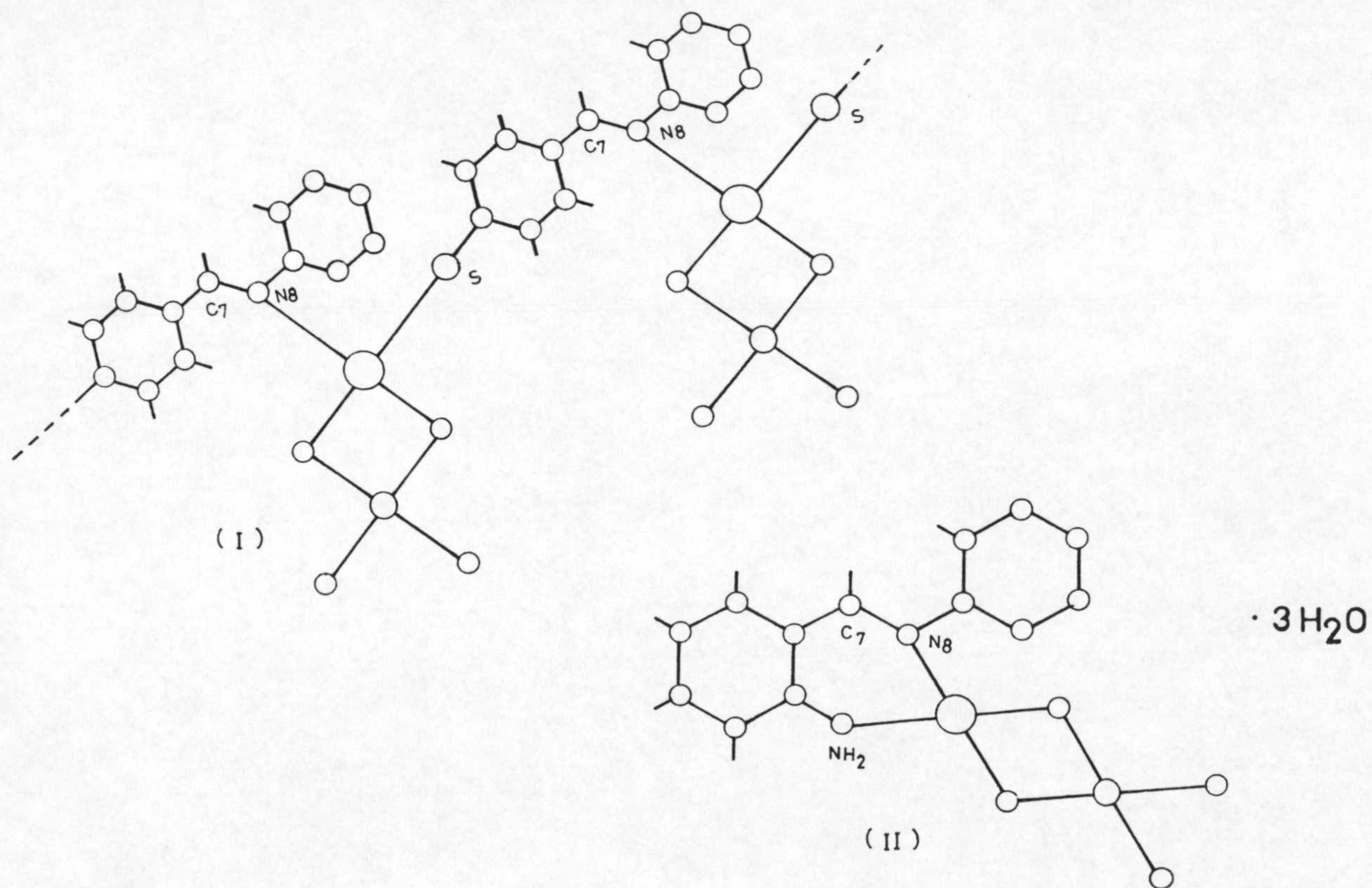
Al no haberse detectado en el espectro infrarrojo banda alguna debida a $\nu(\text{Cu-Cl})$ y ser el complejo no electrolito, se infiere que los enlaces Cu-Cl no son muy fuertes y por tanto la posición de la banda debida a $\nu(\text{Cu-Cl})$ puede aparecer por debajo del rango de registro del equipo utilizado, o estar englobada en alguna de las muchas bandas que presenta el ligando en su zona baja del espectro.

A igual conclusión se puede llegar en el caso del complejo $\text{Cu}(\text{FTUA})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para el que serían válidas las indicaciones hechas en el párrafo anterior, aunque en este caso la señal debida a $\nu(\text{C=S})$ desaparece prácticamente, lo que podría apoyar a la estructura (I) del anterior esquema, como la más probable para este complejo, con las moléculas de agua interaccionando débilmente con grupos adecuados de los ligandos.

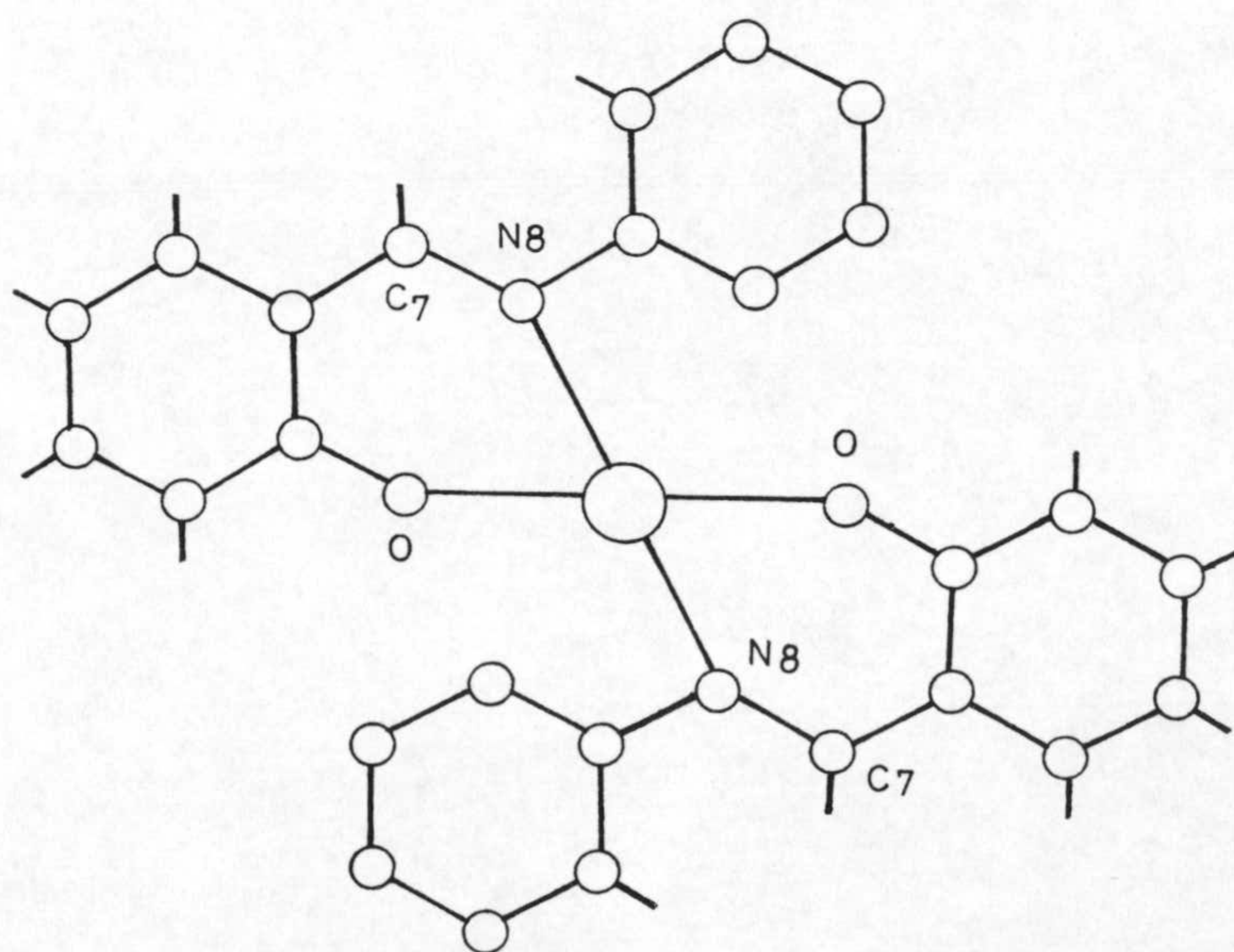
En lo que respecta al complejo $\text{Cu}(\text{FTUA})(\text{AcO})$, su espectro infrarrojo es muy parecido al del ligando, con la única diferencia del ensanchamiento que presenta la banda centrada a 1492 cm^{-1} , hecho que puede atribuirse a la inclusión en la misma de la banda debida al modo de vibración asimétrica del ligando acetato coordinado en forma bidentada (83). Debido a esta escasa modificación del espectro no parece conveniente postular un avance sobre la estructura de este complejo hasta no poseer otro tipo de información.

Finalmente, en la figura 4.5 aparece recogido el espectro infrarrojo del complejo $\text{Cu}(\text{FTUA})(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el

cual presenta a 3336 cm^{-1} una banda ancha que engloba a las vibraciones de tensión de los grupos OH (agua y fenólico). El resto del espectro presenta notables variaciones con respecto al del ligando libre; así, las bandas debidas a $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C=S})$ se desplazan 14 cm^{-1} y 30 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda respectivamente, apareciendo nuevas bandas a 1565 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} y 619 cm^{-1} , la primera de estas podría deberse a la vibración de flexión de la molécula de agua, mientras que las dos últimas se deben a la presencia del grupo sulfato, posiblemente actuando como bidentado (83), originando una estructura polimérica del tipo indicado en el esquema (I), sin que pueda descartarse el modo (II), no encontrándose en ninguno de los casos, las moléculas de agua coordinadas al ion Cu(II) .



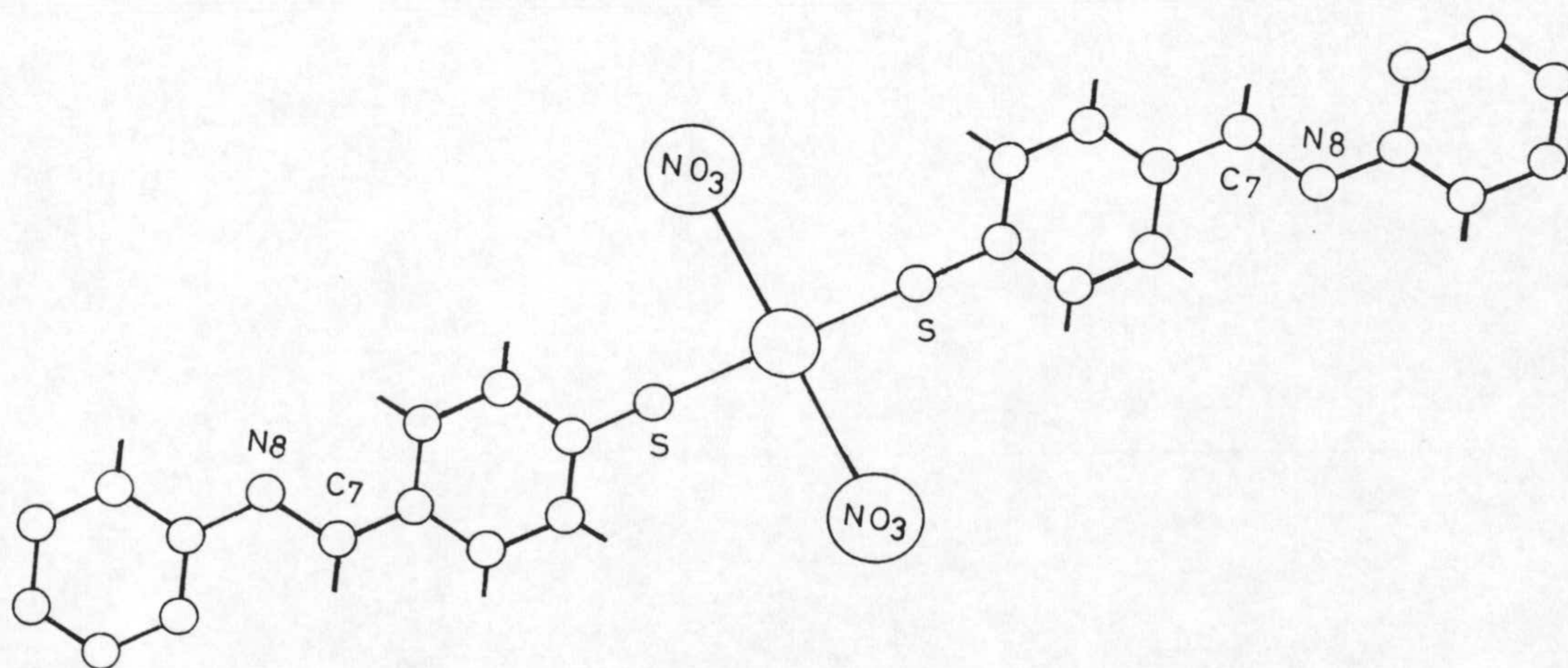
El espectro infrarrojo del complejo $\text{Cu}(\text{FBA})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ presenta como hechos más significativos con respecto al del ligando libre, la desaparición de la banda centrada a 1750 cm^{-1} y asignada a $\nu(\text{C}=\text{O})$ de uno de los grupos carbonilo del barbitúrico, lo que estaría de acuerdo con la actuación del ligando en forma aniónica. En cuanto al resto de las bandas, sufren ligeras modificaciones, en especial la debida a $\nu(\text{C}=\text{N})$ que experimenta un desplazamiento de 6 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda. Desplazamientos análogos experimentan las bandas asignadas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$. Dada la composición del complejo y teniendo en cuenta que el agua no se encuentra coordinada al metal, ya que se elimina a 89°C , cabría proponer para este complejo, en una primera tentativa, una estructura del tipo indicado en el siguiente esquema:



· 2,5·H₂O

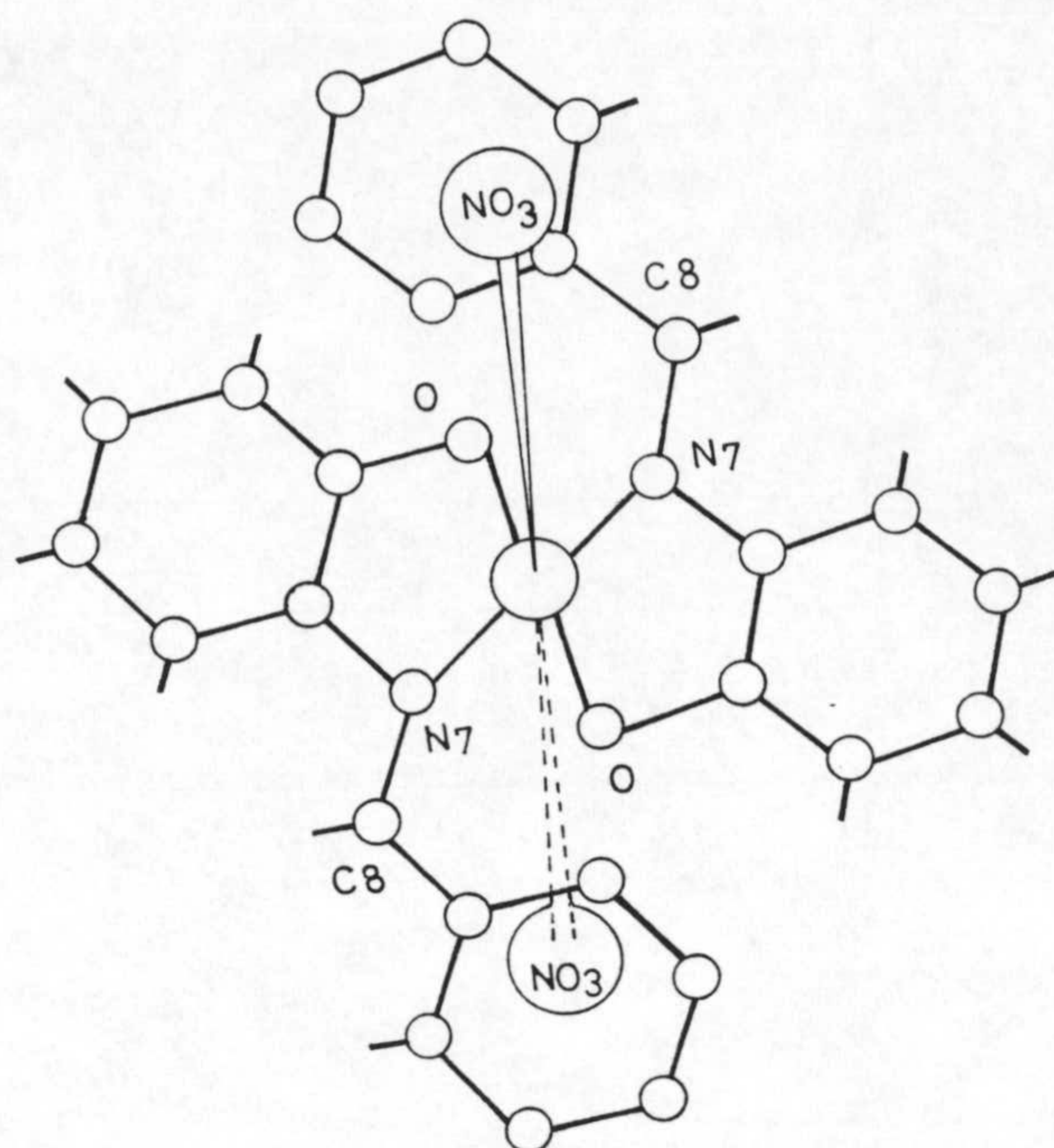
Finalmente, el espectro infrarrojo del complejo $\text{Cu}(\text{FTBA})_2(\text{NO}_3)_2$ presenta, como hechos más significativos, la disminución en la intensidad de la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{O})$, que aparece a 1665 cm^{-1} , desplazándose solo 3 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda, en relación con su posición en el espectro del ligando libre; el desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{N})$ 4 cm^{-1} hacia mayores valores del número de onda, y la aparición de una nueva banda a 1351 cm^{-1} , asignada a $\nu(\text{NO})$ de los grupos nitrato. Asimismo el espectro presenta una gran modificación en la zona en donde aparecen las vibraciones de las uniones $\text{C}=\text{C}$ y un fuerte desplazamiento hacia menores valores del número de onda (36 cm^{-1}) de la señal debida a $\nu(\text{C}=\text{S})$.

Este conjunto de información parece sugerir que la coordinación del ligando FTBA al $\text{Cu}(\text{II})$ tiene lugar a través del átomo de azufre en posición dos del anillo pirimidínico, dando lugar a una estructura del tipo indicado en el esquema, actuando los dos iones nitrato como ligandos monodentados:



En lo que respecta a los complejos de Cu(II) que contienen como ligandos a diferentes fenilidenamino derivados de pirimidina, sus espectros infrarrojos aparecen recogidos en la figura 4.5 y sus asignaciones en la Tabla 4.6.

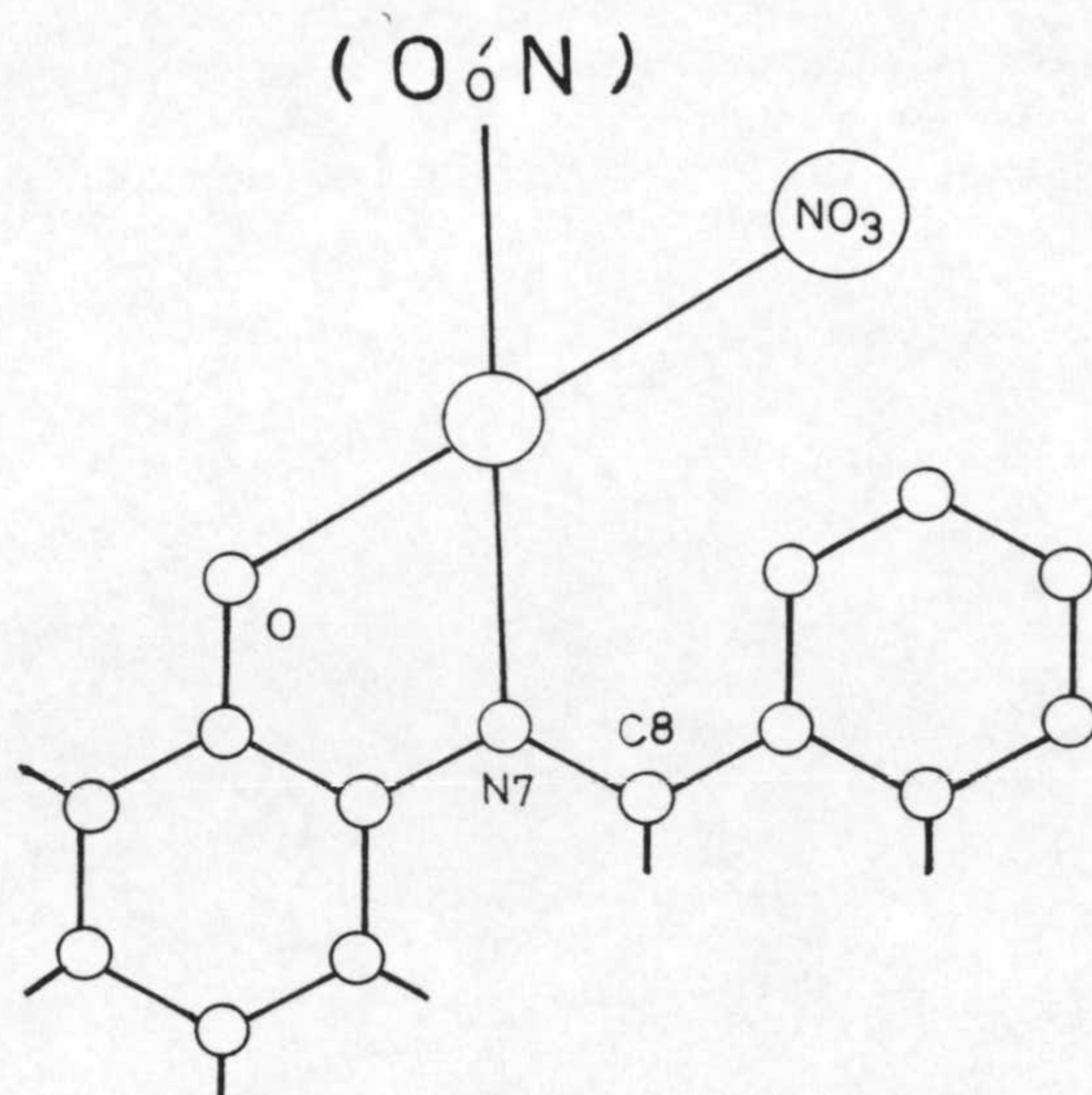
De los seis complejos aislados, tres responden a una formulación del tipo $\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (donde L= AUA (n=0); ADUA (n=1) y AMUS (n=7)). Los espectros de estos complejos presentan como hechos más significativos la presencia de una banda ancha sobre 3400 cm^{-1} , debida a $\nu(\text{O-H})$ del agua presente (complejos $\text{Cu}(\text{ADUA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{AMUS})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ligeras modificaciones en las bandas debidas a $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C=N})$ y la presencia de una nueva banda, en todos los casos, a 1383 cm^{-1} [$\text{Cu}(\text{AUA})_2(\text{NO}_3)_2$], 1358 cm^{-1} [$\text{Cu}(\text{ADUA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] y 1400 cm^{-1} [$\text{Cu}(\text{AMUS})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$]. Estos hechos vienen a confirmar la actuación de los tres derivados pirimidínicos como ligandos moleculares. Dada la naturaleza de estos y las modificaciones que se observan en los espectros infrarrojos de los tres complejos, cabría proponer para los mismos, en una primera tentativa, la estructura que se indica seguidamente, sin que sean descartables estructuras en las que los derivados pirimidínicos actuen en forma monodentada.



En el caso del complejo $\text{Cu}(\text{AUA}_n) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, su formulación indica claramente que el ligando AUA_n debe actuar en forma dianiónica; ahora bien, las posibilidades de que este tipo de actuación del ligando se restringen a la disociación de los protones unidos a los átomos de nitrógeno endocíclicos N1-H y N2-H, lo que conllevaría una modificación sustancial en la zona del espectro infrarrojo en la que aparecen las bandas debidas a $\nu(\text{N-H})$ hecho que no se observa en el espectro.

En lo que concierne al complejo $\text{Cu}(\text{ABA})_2(\text{NO}_3)$ su formulación requiere la coexistencia de un ligando en forma molecular y otro en forma aniónica. El espectro infrarrojo de dicho complejo parece estar de acuerdo con esta afirmación, ya que en él se observa un desdoblamiento de las bandas asociadas con los modos de vibración $\nu(\text{C=O})$ y

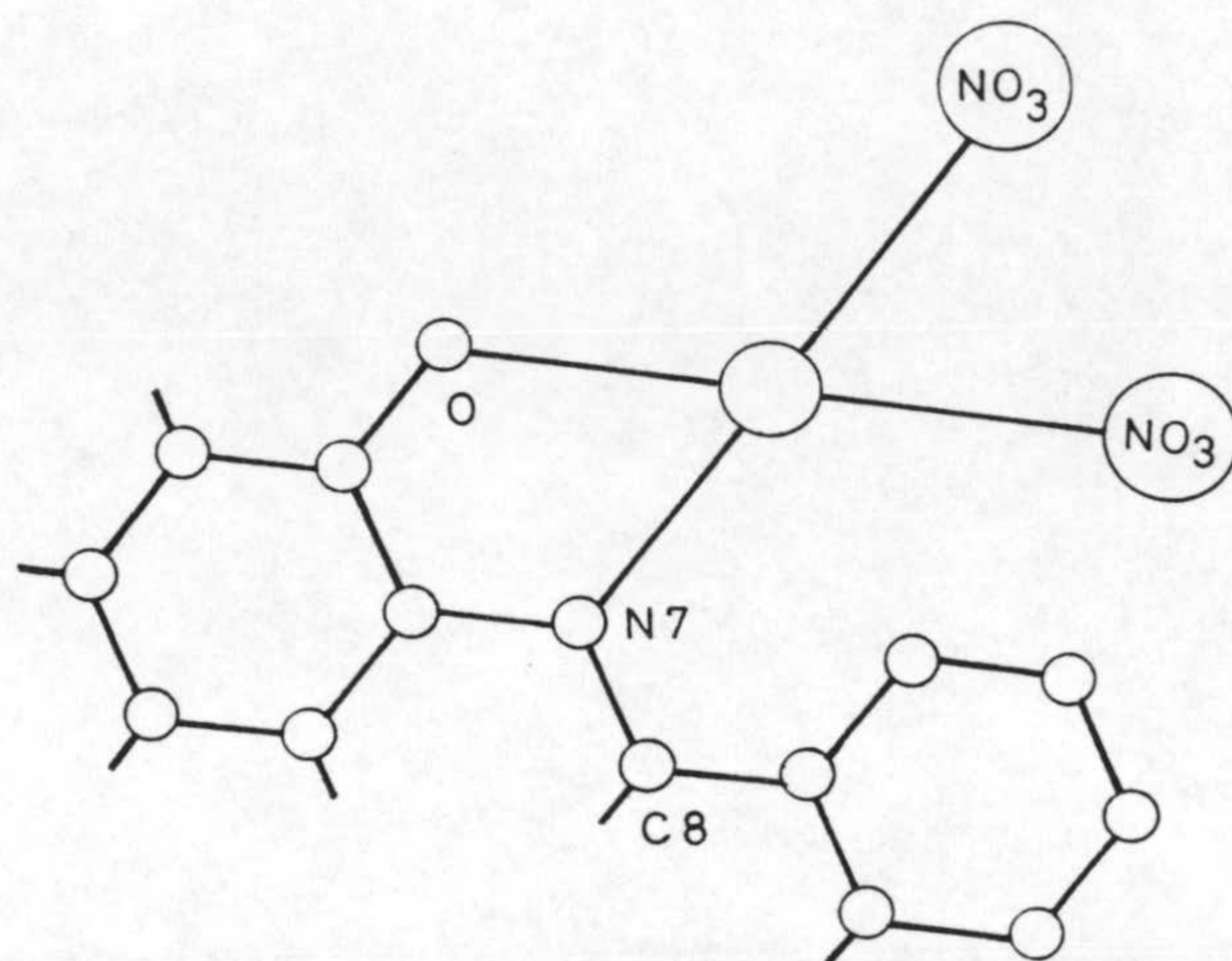
$\nu(\text{C}=\text{N})$ y la aparición de una nueva banda a 1358 cm^{-1} asignable a la vibración de tensión del grupo nitrato; pudiéndose proponer para el mismo una estructura del tipo que se indica en el esquema, sin que sea posible establecer, a priori, el posible punto de coordinación del ligando en forma molecular.



Finalmente el espectro infrarrojo del complejo $\text{Cu}(\text{AMTUS})(\text{NO}_3)_2$ presenta claras diferencias con respecto al espectro infrarrojo del ligando libre, en especial en la posición de las bandas correspondientes a $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}=\text{N})$ que experimentan desplazamientos hacia menores valores del número de onda de 9 y 18 cm^{-1} , respectivamente, lo que estaría de acuerdo con una coordinación bidentada del ligando a través del grupo carbonilo de la posición seis y el átomo de nitrógeno del grupo azometínico.

El átomo de azufre en posición dos no participa en la coordinación, ya que la posición de la banda asignada al modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{S})$ no experimenta variación alguna cuando el ligando libre se coordina al $\text{Cu}(\text{II})$.

Por otra parte, el espectro del complejo presenta una nueva e intensa banda a 1383 cm^{-1} , fácilmente asignable a la presencia de iones nitrato. A la vista de estos datos, podría proponerse como posible estructura para el complejo la que se indica en el esquema:



Los espectros infrarrojos de los complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ con 5-fenilazo derivados de pirimidina, aparecen recogidos en la figura 4.5, habiéndose efectuado las asignaciones que se recogen en la Tabla 4.7.

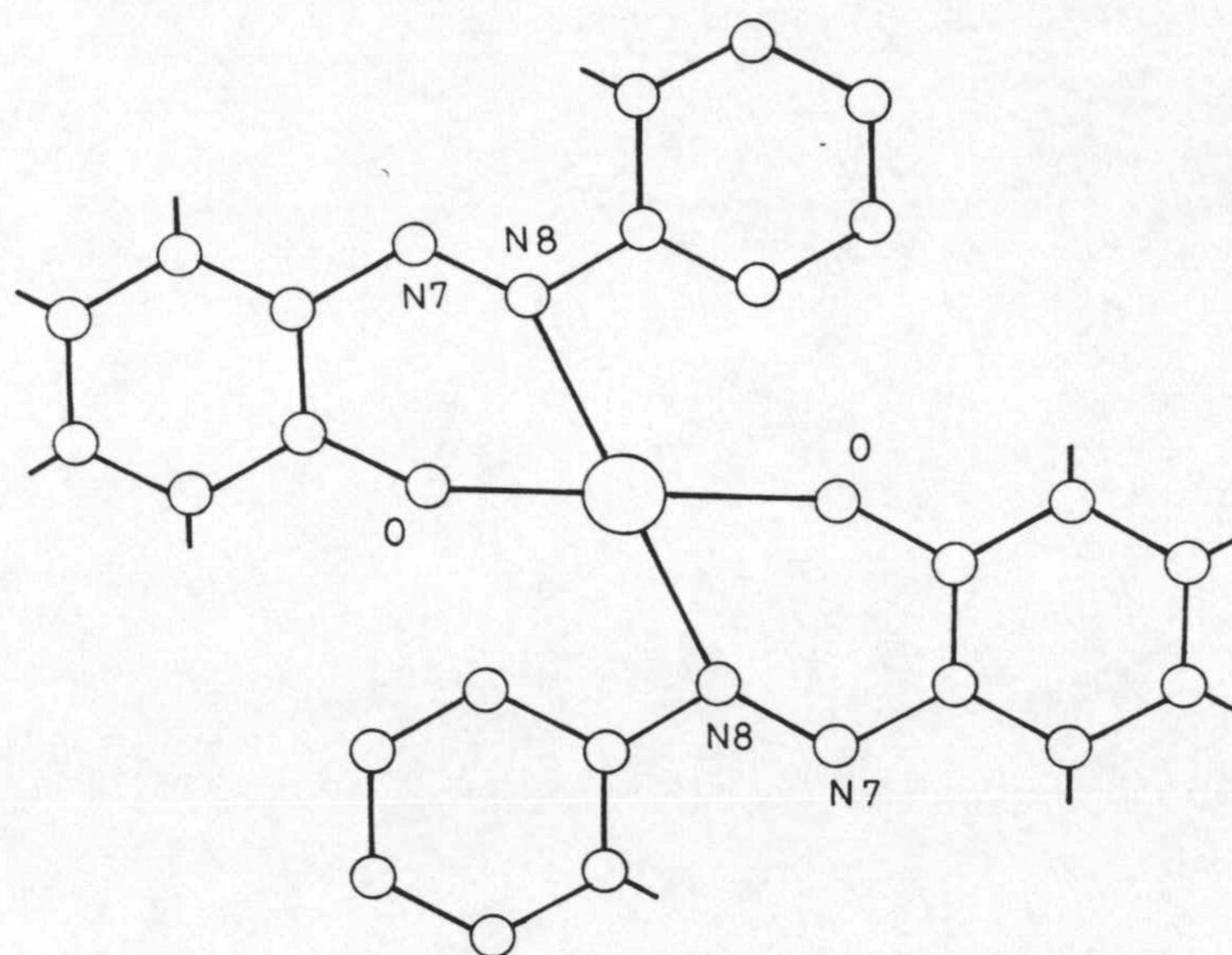
Tabla 4.7: Asignaciones de bandas de los espectros infrarrojos de los complejos de Cu(II) con 5-fenilazo derivados de pirimidinas.

<u>Compuesto</u>	<u>$\nu(\text{O-H})$</u>	<u>$\nu(\text{C=O})$</u>	<u>$\nu(\text{N=N})$</u>	<u>$\nu(\text{C=S})$</u>	<u>$\nu(\text{NO}_3)$</u>
$\text{Cu}(\text{BN}_2\text{A}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3620, 3395a	1701, 1680, 1638	1471	----	----
$\text{Cu}(\text{TBN}_2\text{A})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3415b	1672, 1586	1467	1243	----
$\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3601c, 3573c, 3371a	1711, 1646, 1606	1421	----	1380
$\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3460, 3401a	1713, 1689, 1591	1404	----	----
$\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3420a	1710, 1670	1407	----	----
$\text{Cu}(\text{TBN}_2\text{C})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3600c, 3381a	1713, 1649, 1605	1370	1189	1378
$\text{Cu}(\text{TBN}_2\text{C}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3429a	1712, 1670, 1584	1403	1194	----
$\text{Cu}(\text{DTBN}_2\text{A})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$	3428a	1666	d	1161	1404, 1385
$\text{Cu}(\text{DTBN}_2\text{C}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3434a	1710, 1660	1420	1105	----

a=banda debida al agua; b=banda ancha; c=banda debida a $\nu(\text{O-H})$ del ácido carboxílico; d=englobada en $\nu(\text{NO}_3)$.

En lo que se refiere al complejo $\text{Cu}(\text{TBN}_2\text{A})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, su espectro infrarrojo presenta a 3415 cm^{-1} una banda ancha debida a la presencia de agua en el complejo; este agua, de acuerdo con los datos termoanalíticos, se encuentra interaccionando muy débilmente con el complejo (no coordinada). El espectro, además, presenta una notable variación en la zona correspondiente a las vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$, habiendo desaparecido la banda ancha que presentaba el espectro del ligando libre a 3188 cm^{-1} , asignada a la vibración de tensión de los grupos N-H del anillo de pirimidina y notables variaciones en la zona donde aparecen las vibraciones de los grupos carbonilo y azo. En lo que se refiere a los grupos carbonilo, de las dos bandas que presentaba el espectro infrarrojo del ligando libre (1681 y 1659 cm^{-1}), al coordinarse este al ion $\text{Cu}(\text{II})$, la banda que aparecía a mayor frecuencia se desplaza 9 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda, mientras que la segunda experimenta un desplazamiento más acusado (73 cm^{-1}) en el mismo sentido. Este último hecho estaría de acuerdo con una notable disminución del carácter de doble enlace de uno de los grupos carbonilo, debido probablemente a su coordinación al ion $\text{Cu}(\text{II})$. Un desplazamiento de parecida magnitud (45 cm^{-1}) se produce en la posición de la banda $\nu(\text{N=N})$ lo que podría explicarse fácilmente si se supone, como ha podido comprobarse en otros compuestos análogos (84), que dicho grupo participa activamente en la coordinación. Por otra parte, la no modificación que se produce en la posición de la banda asignada a $\nu(\text{C=S})$ descarta al átomo de azufre de la posición dos como punto de coordinación al $\text{Cu}(\text{II})$.

Con este conjunto de información, se podría proponer para este complejo una estructura del tipo:



en donde el ligando TBN_2A actuaría en forma bidentada a través de los átomos de nitrógeno y oxígeno de los grupos azo y carbonilo, respectivamente. Estructuras parecidas a esta han sido descritas por J. Ruiz y col., al estudiar por difracción de rayos X los complejos $\text{Cu}(\text{DZ})_2 \cdot \text{DMSO}$ y $\text{Cu}(\text{DZ})_2 \cdot \text{Py}$ (43), donde DZ es el 6-amino-1,3-dimetil-5fenilazouracilo.

Con el ligando BN_2C se han podido aislar, dependiendo de las condiciones utilizadas en el proceso de síntesis (ver apartado 4.1), tres complejos diferentes que responden a las formulaciones: $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Los dos primeros han podido aislarse en forma cristalina, mientras que el tercero se obtiene en

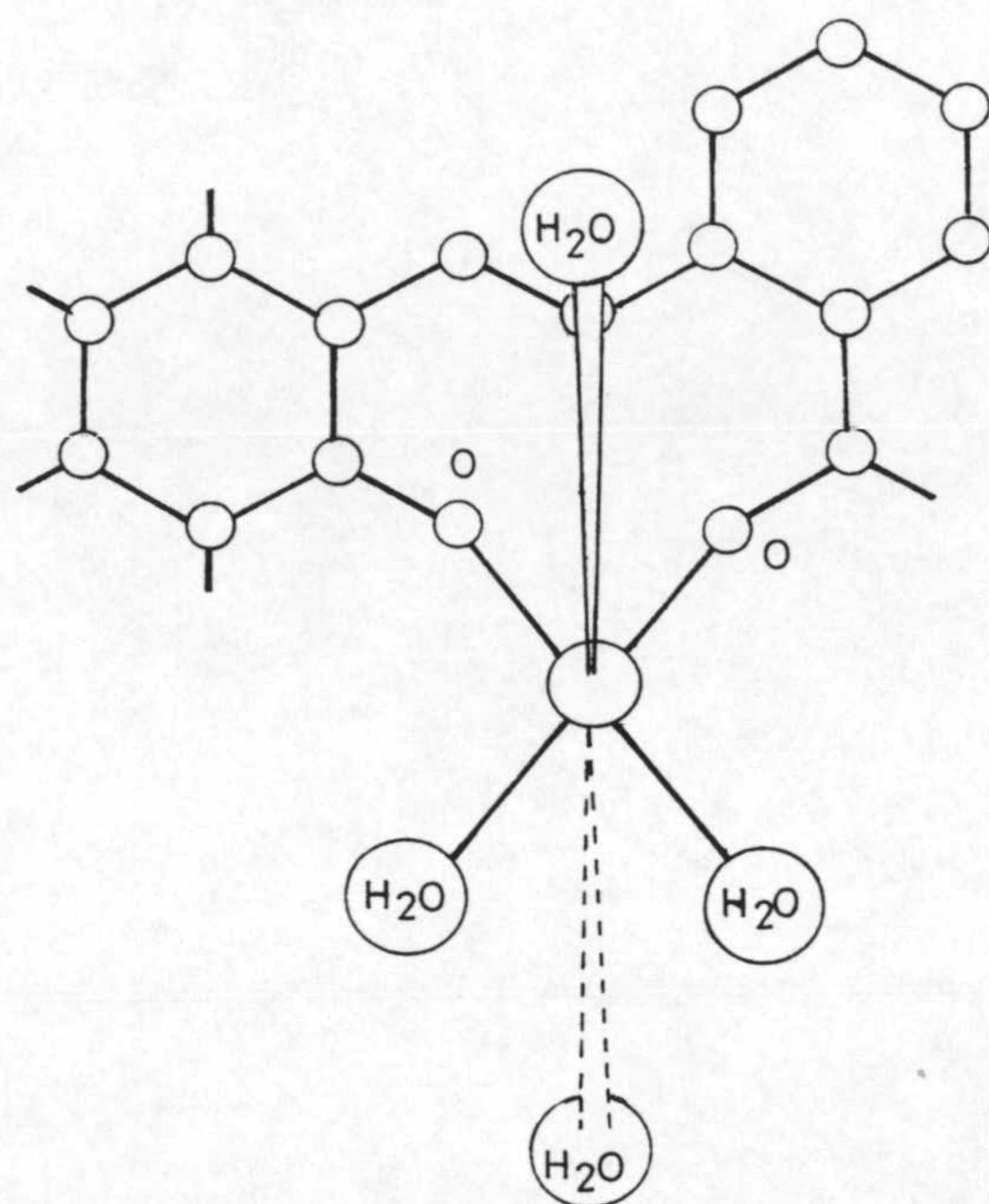
Las moléculas de agua se encuentran estabilizando la estructura por interacciones de enlace de hidrógeno, no existiendo diferencias apreciables entre ellas, según indican los diagramas TG y DSC de dicho complejo.

La estructura cristalina del $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se pretende resolver por difracción de rayos X con objeto de comprobar nuestras suposiciones estructurales.

Como ya hemos indicado, los dos restantes complejos de Cu(II) con el ligando BN_2C , solo se diferencian, en base a los datos analíticos, en una molécula de agua; pero en su aspecto externo, uno es cristalino $[\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ mientras que el $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenta aspecto pulverulento. Los espectros infrarrojos de ambos complejos son bastantes parecidos entre sí como cabría esperar, presentando mejor resolución el que corresponde a la muestra cristalina. El espectro infrarrojo de esta, a igual que el del complejo $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, no presenta la banda debida a $\nu(\text{O-H})$ del grupo ácido carboxílico, lo que indica, que en la formación de ambos complejos el grupo ácido carboxílico actúa como anión carboxilato. Por otra parte, la presencia de agua en ambos complejos se pone de manifiesto por la presencia de bandas a 3460 y 3401 cm^{-1} $[\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ y 3420 cm^{-1} $[\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$.

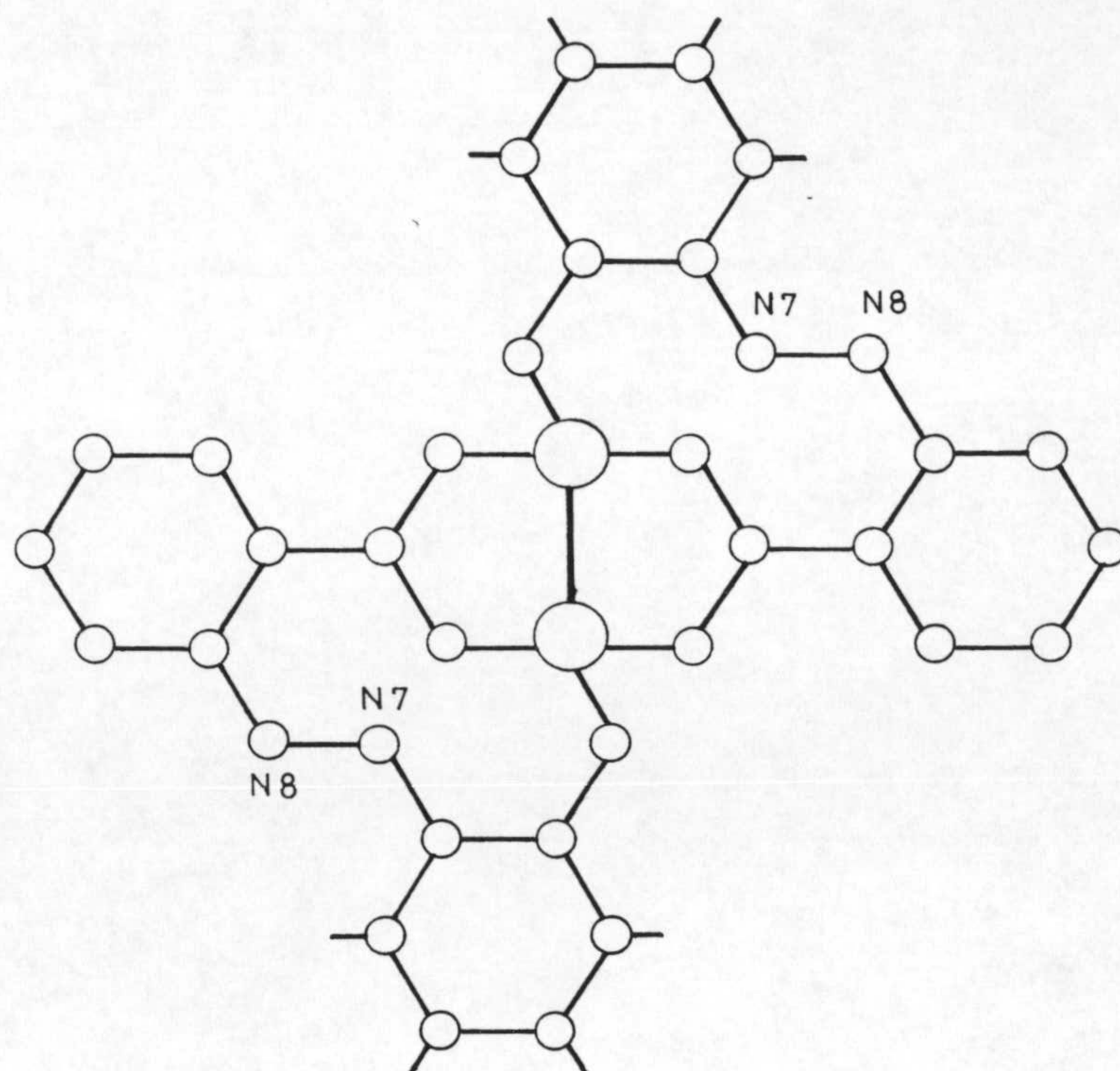
En lo que respecta a la zona en donde aparecen las bandas debidas a $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{N=N})$ se observan variaciones muy significativas. Así, mientras que una de las bandas asignadas al modo de vibración $\nu(\text{C=O})$ apenas experimenta

variación (la que aparece sobre 1710 cm^{-1} , asignada a $\nu(\text{C}=\text{O})$), las otras sufren desplazamientos acusados hacia menores valores del número de onda, que llegan a ser del orden de 85 cm^{-1} . Todo este conjunto de información, permite realizar un primer apunte sobre la posible estructura que pueden presentar estos complejos. Esta podría ser para el complejo $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ del tipo que se indica en el esquema:



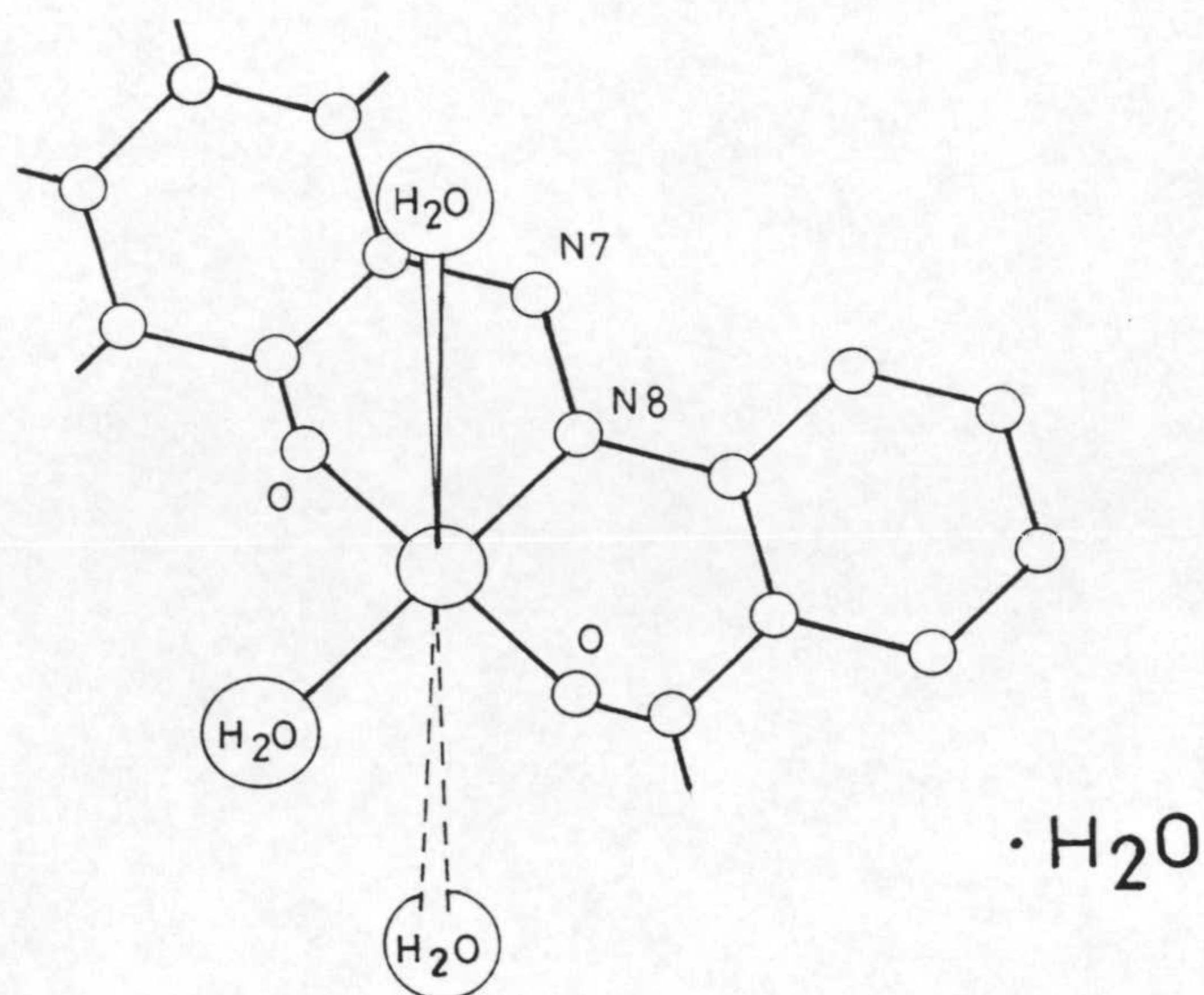
donde la coordinación del ligando se establece en forma bidentada (O,O) a través de un átomo de oxígeno del grupo carboxilato, y un átomo de oxígeno exocíclico del anillo pirimidínico. Las cuatro moléculas de agua completarían en este caso la esfera de coordinación del $\text{Cu}(\text{II})$. Ahora bien, tampoco podría descartarse, dada la tendencia que

tienen los grupos carboxilato a actuar como ligandos bidentados, que el complejo fuera un dímero, presentando una estructura del tipo:

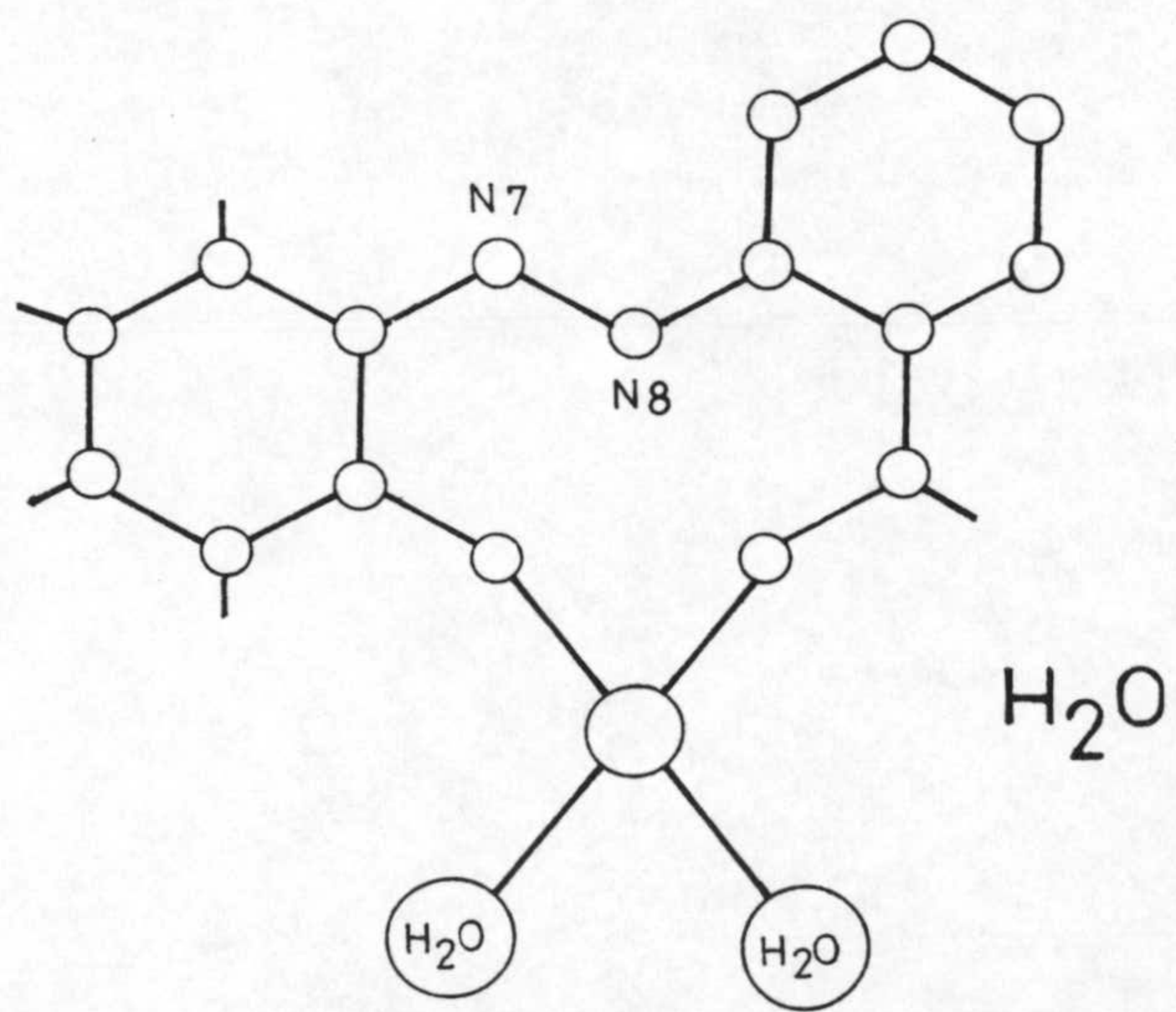
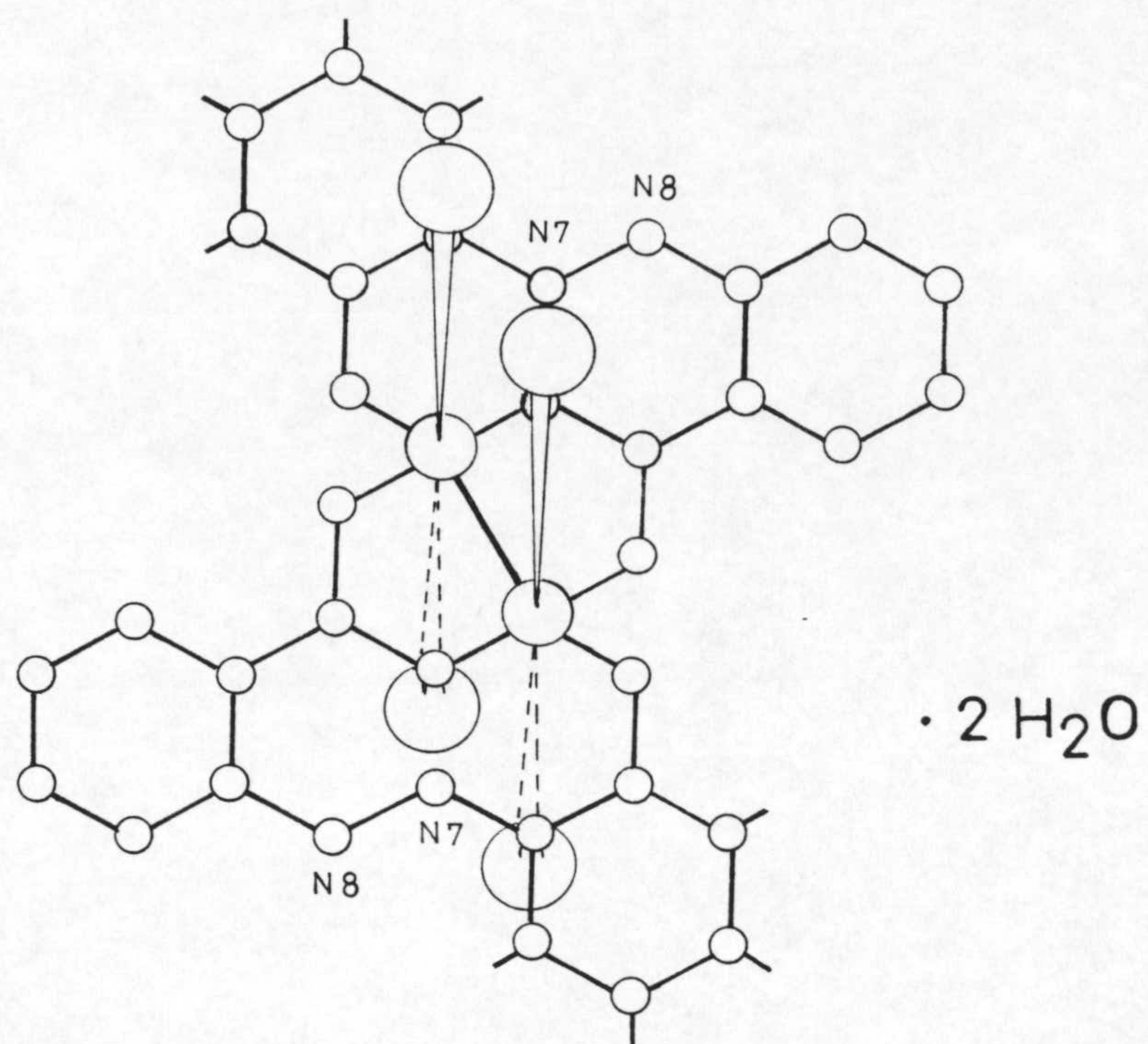


en la que las cuatro moléculas de agua no estarían coordinadas al Cu(II), ya que los estudios termoanalíticos llevados a cabo sobre este complejo (ver apartado 4.3.1) indican claramente la equivalencia entre las cuatro moléculas de agua.

Finalmente, tampoco podría descartarse la posibilidad de que el ligando BN_2C actuase en forma tridentada, participando además de los dos átomos anteriormente reseñados, uno de los átomos de nitrógeno del grupo azo.



En el caso del complejo $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la diferencia entre las moléculas de agua (una de cristalización y dos de coordinación) podría explicarse si se suponen estructuras del tipo:



De los dos complejos de Cu(II) aislados con el ligando TBN₂C (análogo al BN₂C pero sustituyendo el átomo de oxígeno de la posición dos del anillo pirimidínico, por un átomo de azufre), uno presenta una formulación totalmente análoga al Cu(BN₂C)(NO₃)₂·6H₂O, mientras que en el otro el ligando TBN₂C actúa en forma dianiónica.

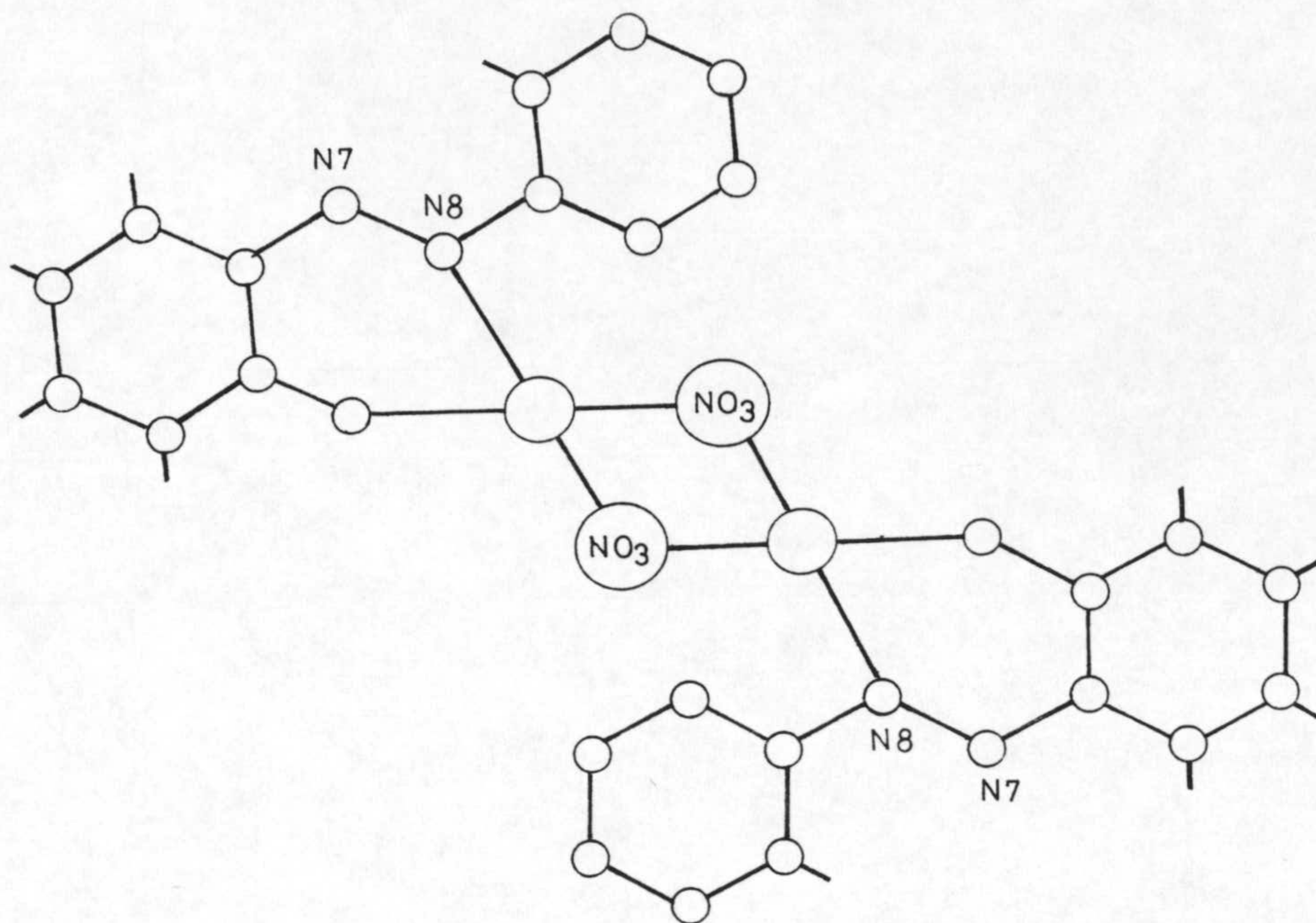
El espectro infrarrojo del complejo Cu(TBN₂C)(NO₃)₂·6H₂O indica claramente la actuación del ligando en forma molecular, mostrando las bandas asignadas a $\nu(\text{O-H})$ del grupo ácido carboxílico libre. En lo que respecta a las posiciones de las restantes bandas significativas, sus asignaciones se han recogido en la Tabla 4.7, observándose que experimentan, en todos los casos, variaciones análogas a las descritas para el complejo Cu(BN₂C)(NO₃)₂·6H₂O, por lo que no creemos conveniente repetir de nuevo las indicaciones realizadas anteriormente para el citado complejo. De acuerdo con esto la estructura que podría presentar este complejo sería análoga a la del Cu(BN₂C)(NO₃)₂·6H₂O.

En el caso del complejo Cu(TBN₂C)·2H₂O, su espectro infrarrojo presenta la desaparición de la banda asignada a $\nu(\text{O-H})$ del grupo ácido carboxílico. Asimismo, presenta un ligero desplazamiento hacia mayores valores del número de onda de una de las bandas asignadas a $\nu(\text{C=O})$ que aparece ahora centrada a 1712 cm⁻¹, y un fuerte desplazamiento hacia menores valores del número de onda (119 cm⁻¹) de la banda asignada a $\nu(\text{N=N})$; todos estos hechos estarían de acuerdo con estructuras de tipo análogo a las sugeridas

para los complejos $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pero en ambos casos (situación monómera o dímica) se mantendría el número de coordinación cuatro.

Del estudio comparado de los espectros infrarrojos del complejo $\text{Cu}(\text{DTBN}_2\text{C}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y del ligando DTBN_2C (véanse asignaciones en Tablas 4.7 y 2.3) se puede llegar a establecer que la estructura de aquel debe ser semejante a la dímica propuesta para el $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{C}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dado que el agua que presenta no se encuentra, coordinada al $\text{Cu}(\text{II})$.

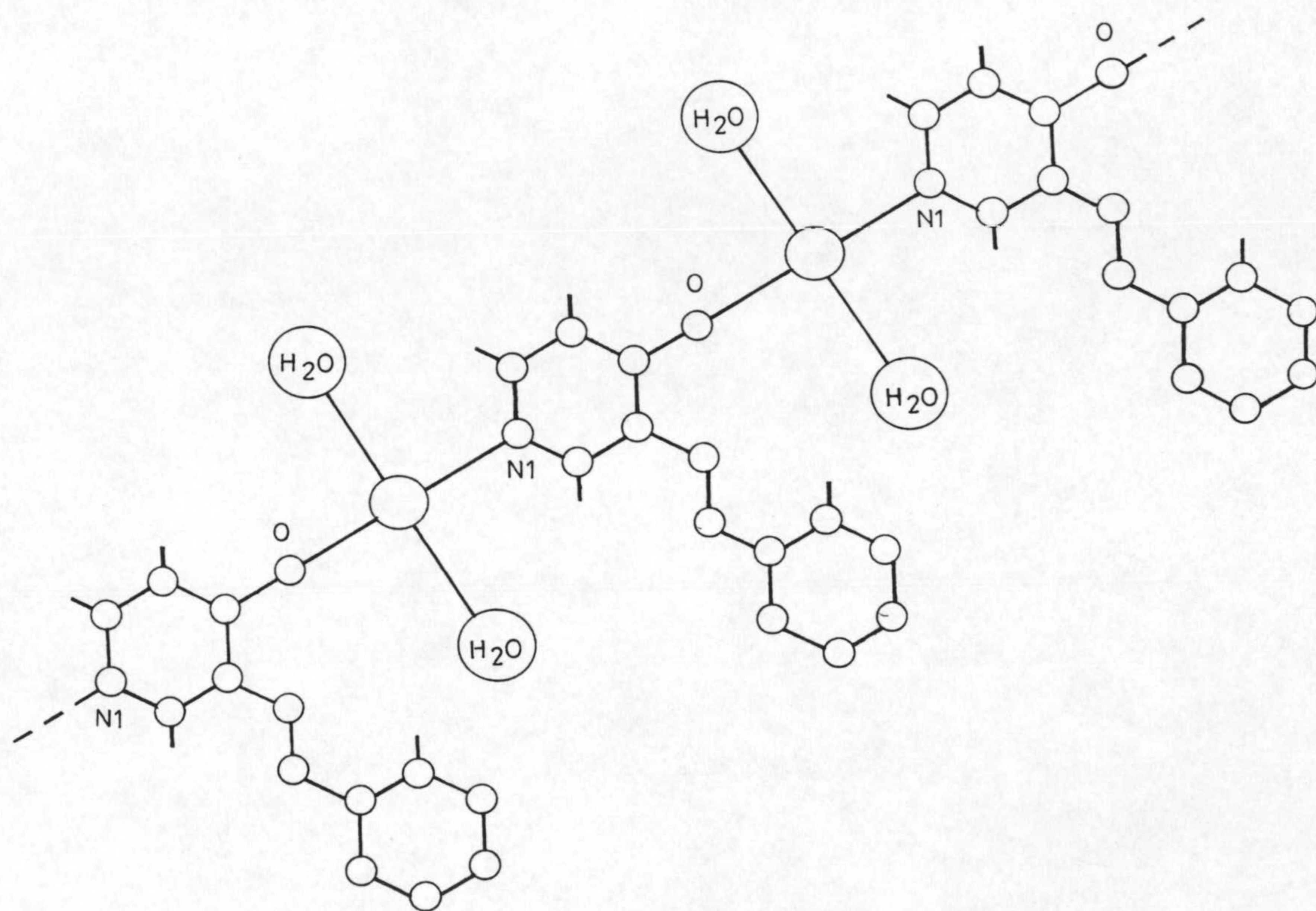
El espectro infrarrojo del complejo $\text{Cu}(\text{DTBN}_2\text{A})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, indica claramente la presencia de agua (banda a 3428 cm^{-1}) y un desplazamiento acusado hacia menores valores del número de onda de las bandas asignadas a $\nu(\text{C}=\text{O})$. La banda asignada a la vibración $\nu(\text{N}=\text{N})$, que en el ligando aparecía a 1514 cm^{-1} , se encuentra en el espectro del complejo englobada en una banda ancha creada por la presencia de iones nitrato en el complejo (banda a 1404 cm^{-1}). La presencia de un grupo nitrato por mol de compuesto a diferencia de los complejos anteriores, hace que en este caso, pueda proponerse una estructura en la que el grupo nitrato actuaría como ligando puente (esquema en la página siguiente). Al igual que en casos anteriores, la banda asignada a $\nu(\text{C}=\text{S})$ no experimenta variación que sugiera la participación del átomo de azufre en la coordinación al $\text{Cu}(\text{II})$.



Finalmente, y en lo que respecta al complejo $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{A}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hemos de indicar que su formulación requiere la actuación del ligando BN_2A como dianión, lo que conllevaría la disociación de uno de los hidrógenos unido a un átomo de nitrógeno endocíclico. El espectro infrarrojo de este complejo presenta la señal correspondiente a $\nu(\text{O-H})$ del grupo fenólico a 3620 cm^{-1} y una banda ancha centrada a 3395 cm^{-1} asignable a $\nu(\text{O-H})$ de agua coordinada (las dos moléculas de agua se eliminan de forma simultánea a 116°C). La zona donde aparecen las vibraciones $\nu(\text{N-H})$ experimenta ligeras variaciones, a diferencia de lo que sucede en la zona comprendida entre 1700 y 1400 cm^{-1} , en la que la mayor variación parece darse en la posición de la banda asignada a $\nu(\text{N=N})$ que experimenta un desplazamiento de 127 cm^{-1} hacia menores valores del número de onda. Des-

plazamientos menos acusados se producen en las posiciones de las bandas asignadas a $\nu(\text{C}=\text{O})$.

El conjunto de información suministrado por las diferentes técnicas empleadas en el estudio del complejo $\text{Cu}(\text{BN}_2\text{A}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permite, en una primera aproximación, proponer para el complejo en cuestión, una estructura polimérica del tipo indicado en el esquema:



4.3.3. Espectros de reflectancia difusa.

Los espectros electrónicos de los complejos de Cu(II) que contienen como ligandos diferentes fenilmetilideno derivados de pirimidina aparecen recogidos en la figura 4.6. A partir de estos espectros se han realizado las asignaciones indicadas en la Tabla 4.8.

Las bandas que aparecen a valores superiores a los 20kK se deben a bandas de transferencia de carga o a transiciones en los ligandos, mientras que las bandas por debajo del citado valor pueden asignarse a transiciones electrónicas $d \rightarrow d$.

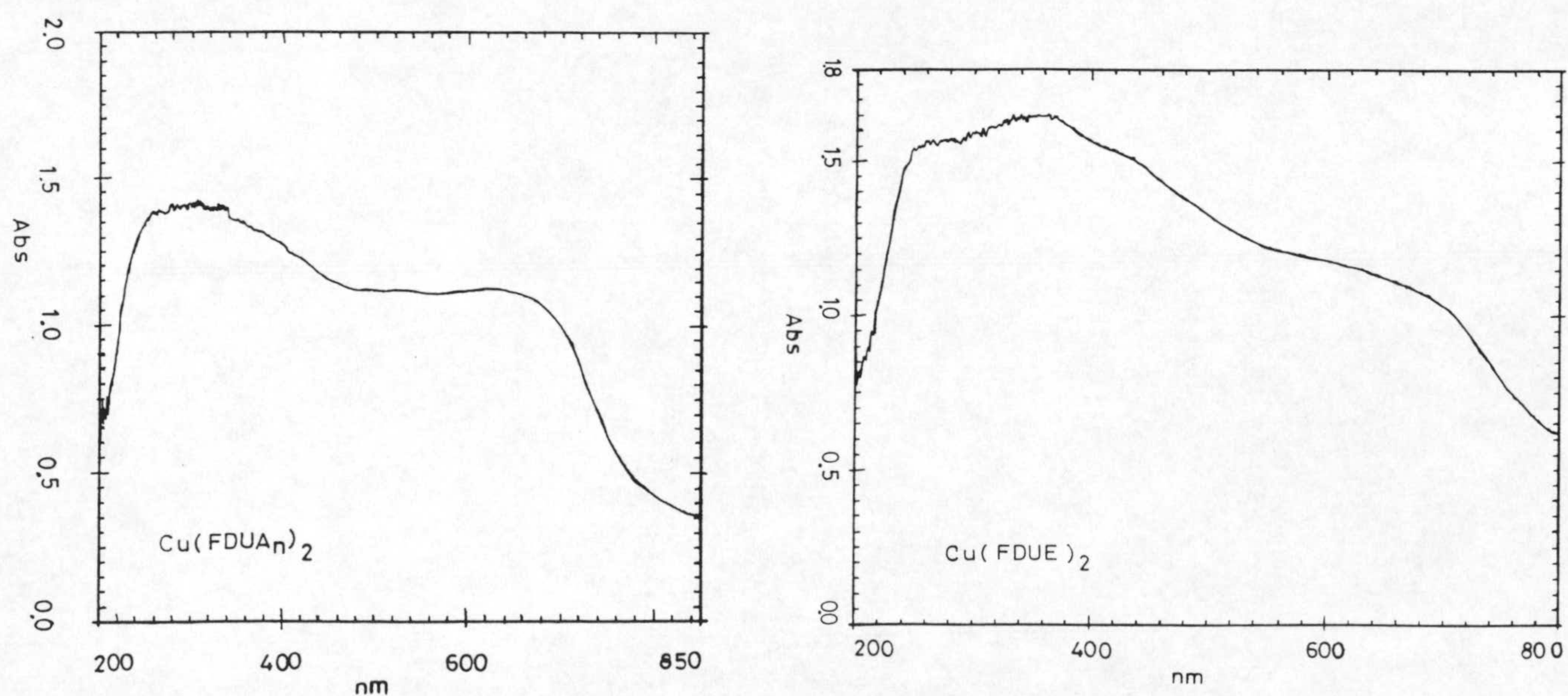


Figura 4.6: Espectros de reflectancia difusa.

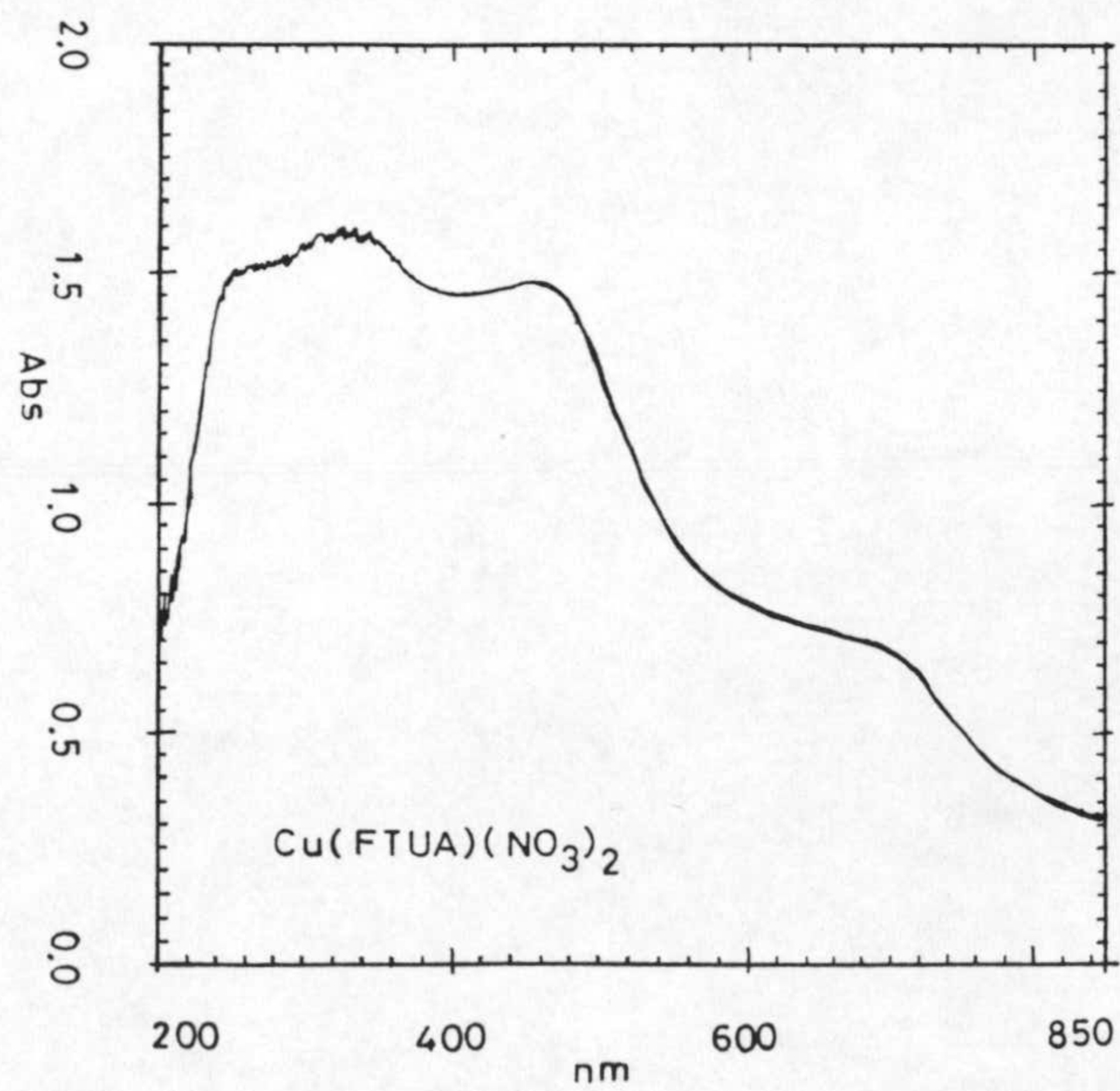
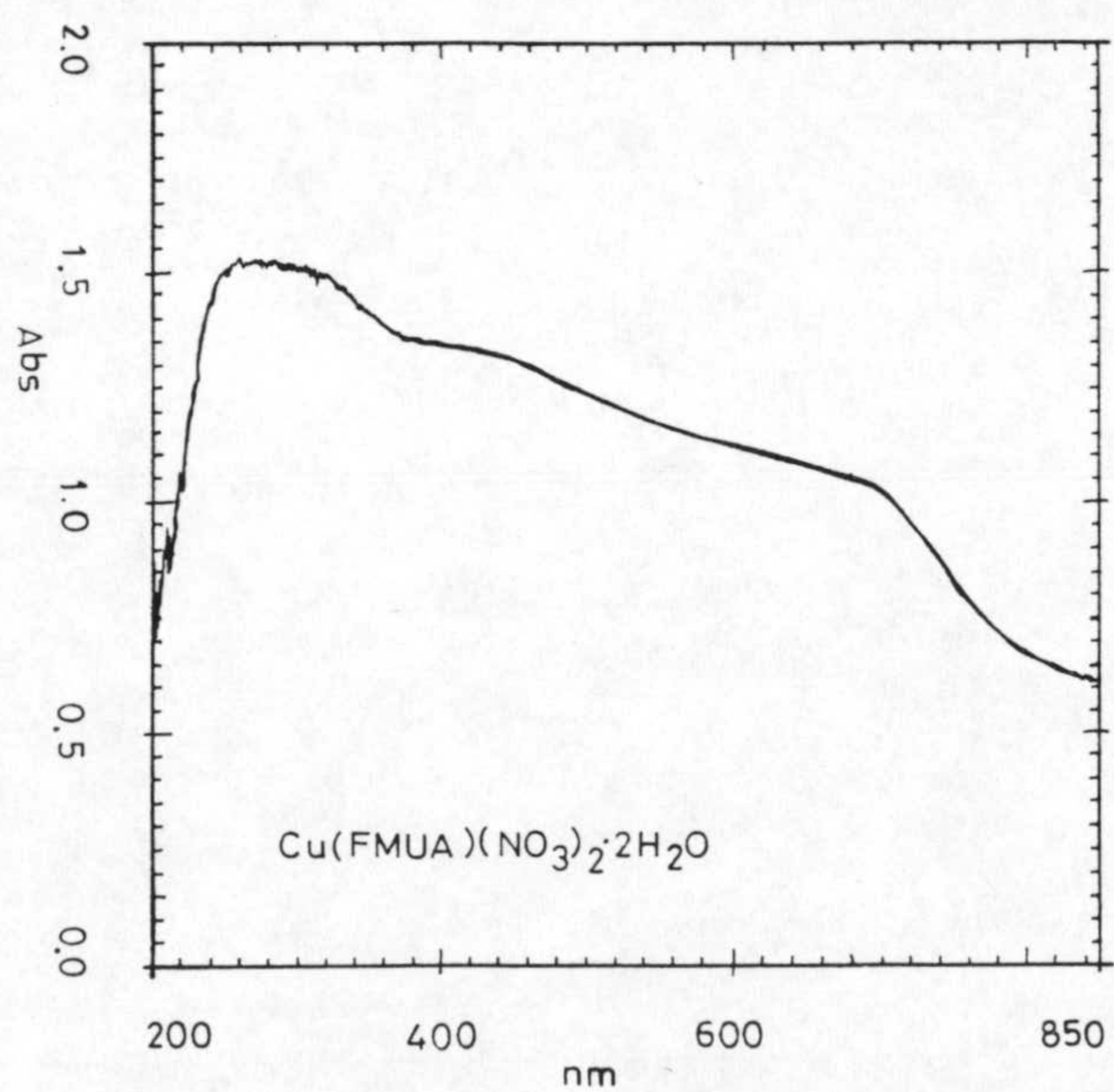
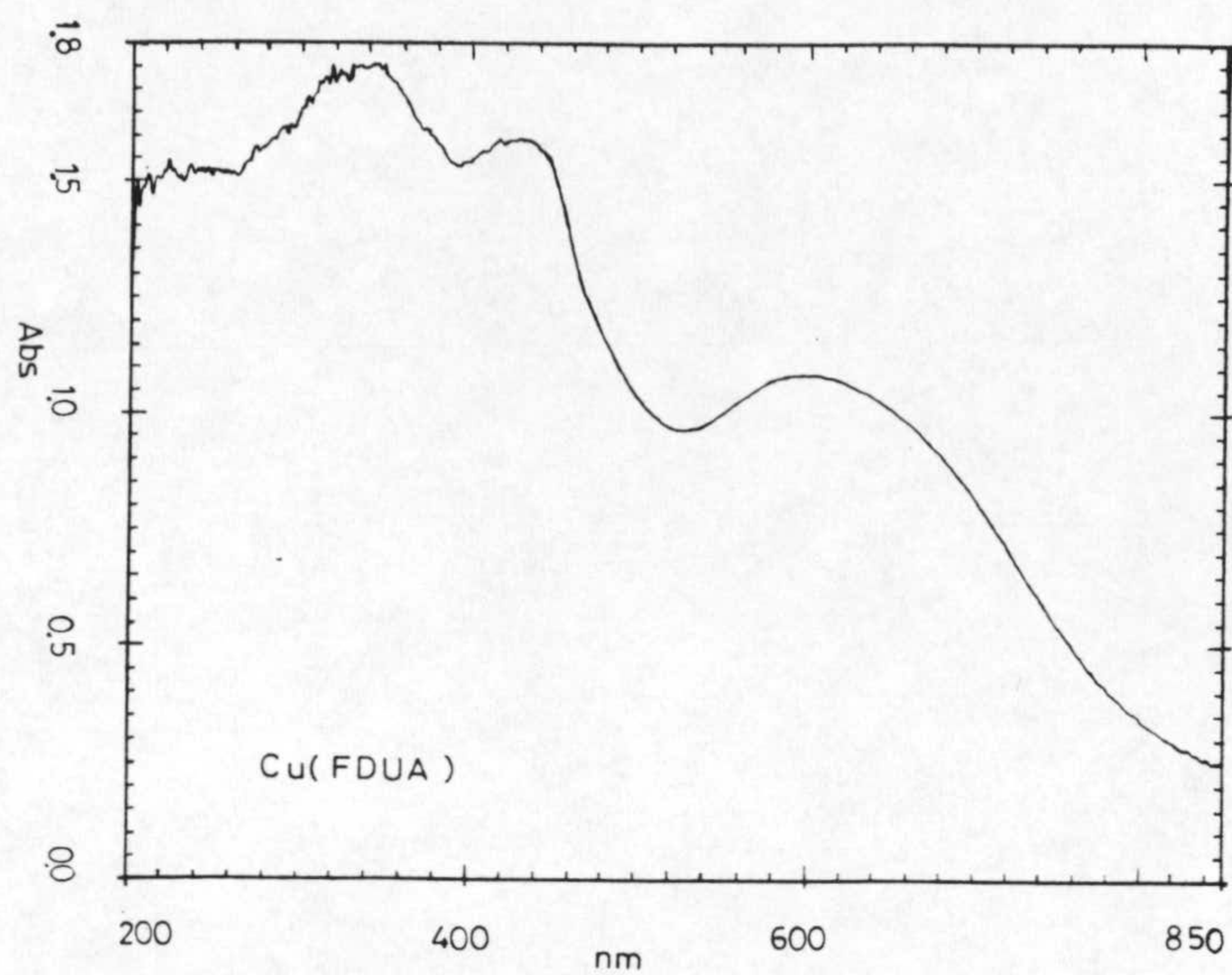
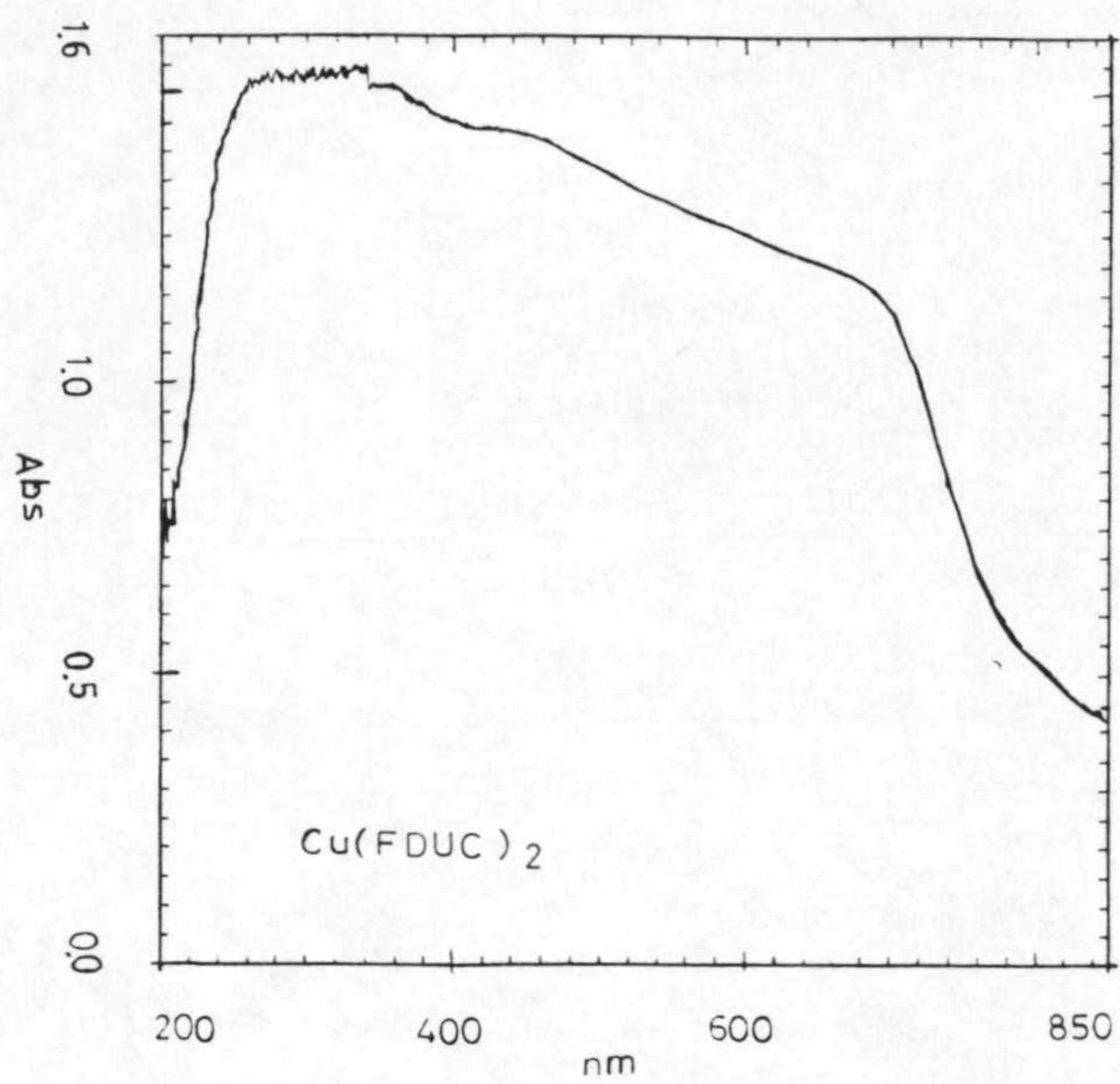


Figura 4.6: Espectros de reflectancia difusa.

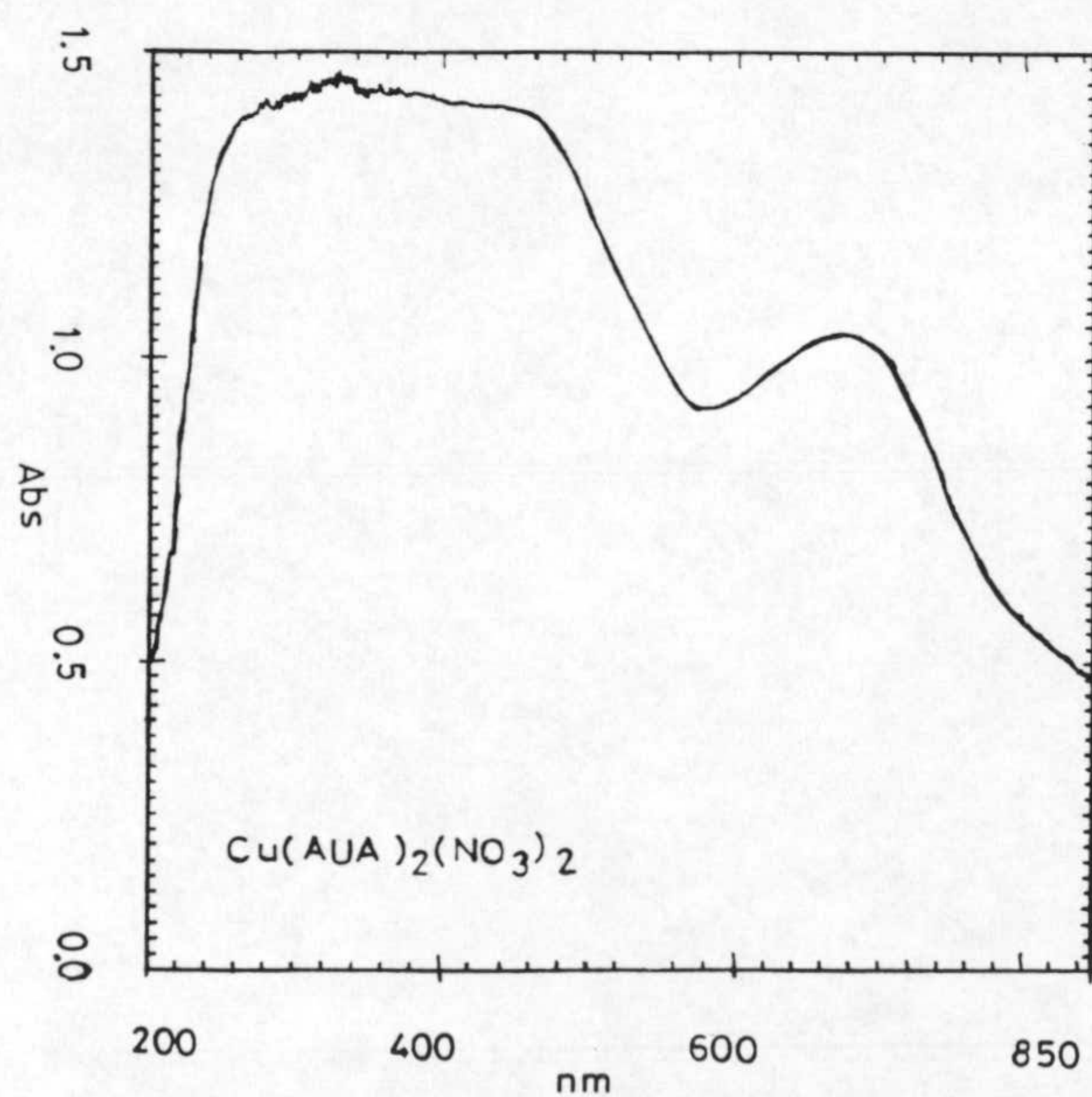
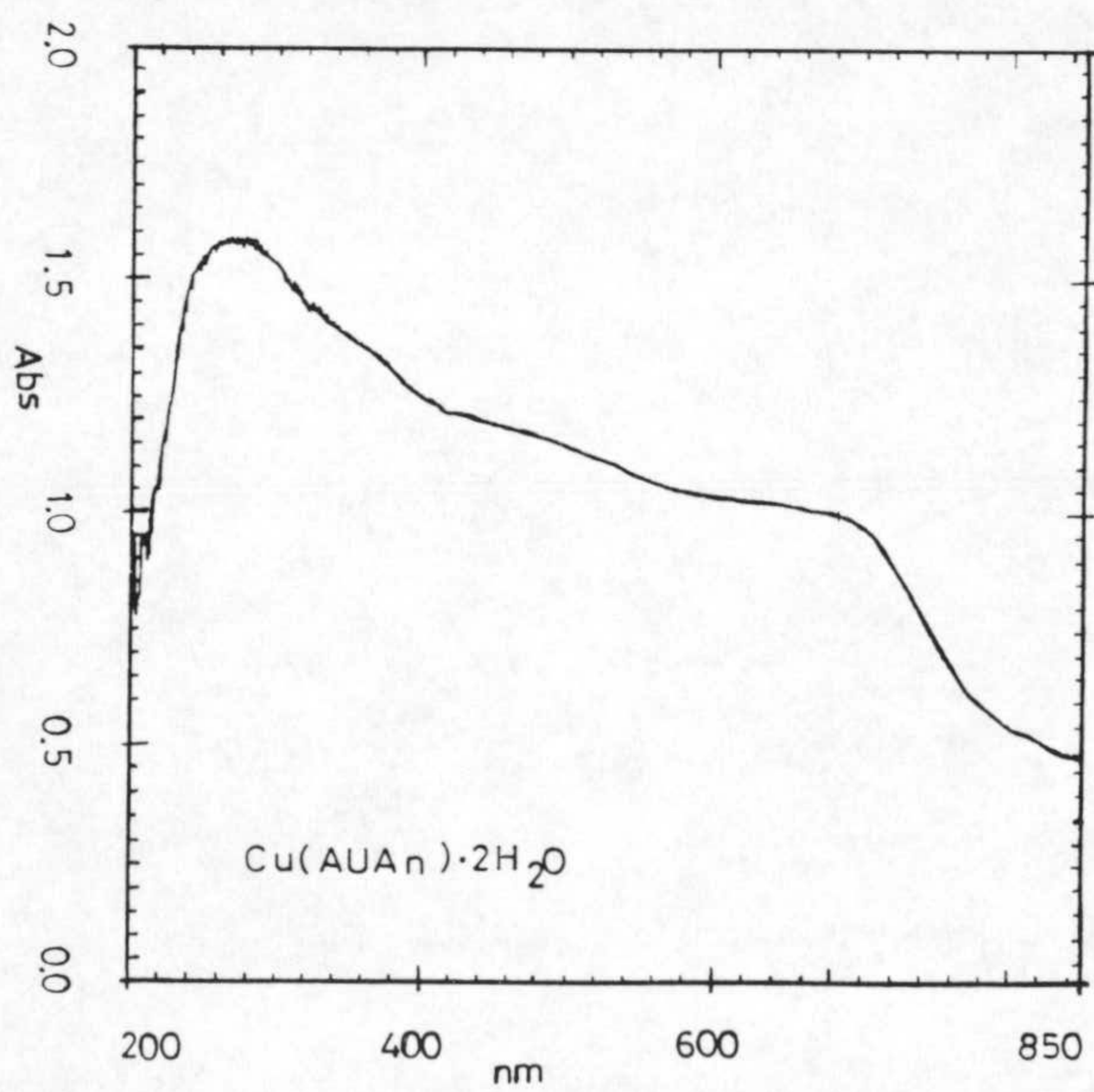
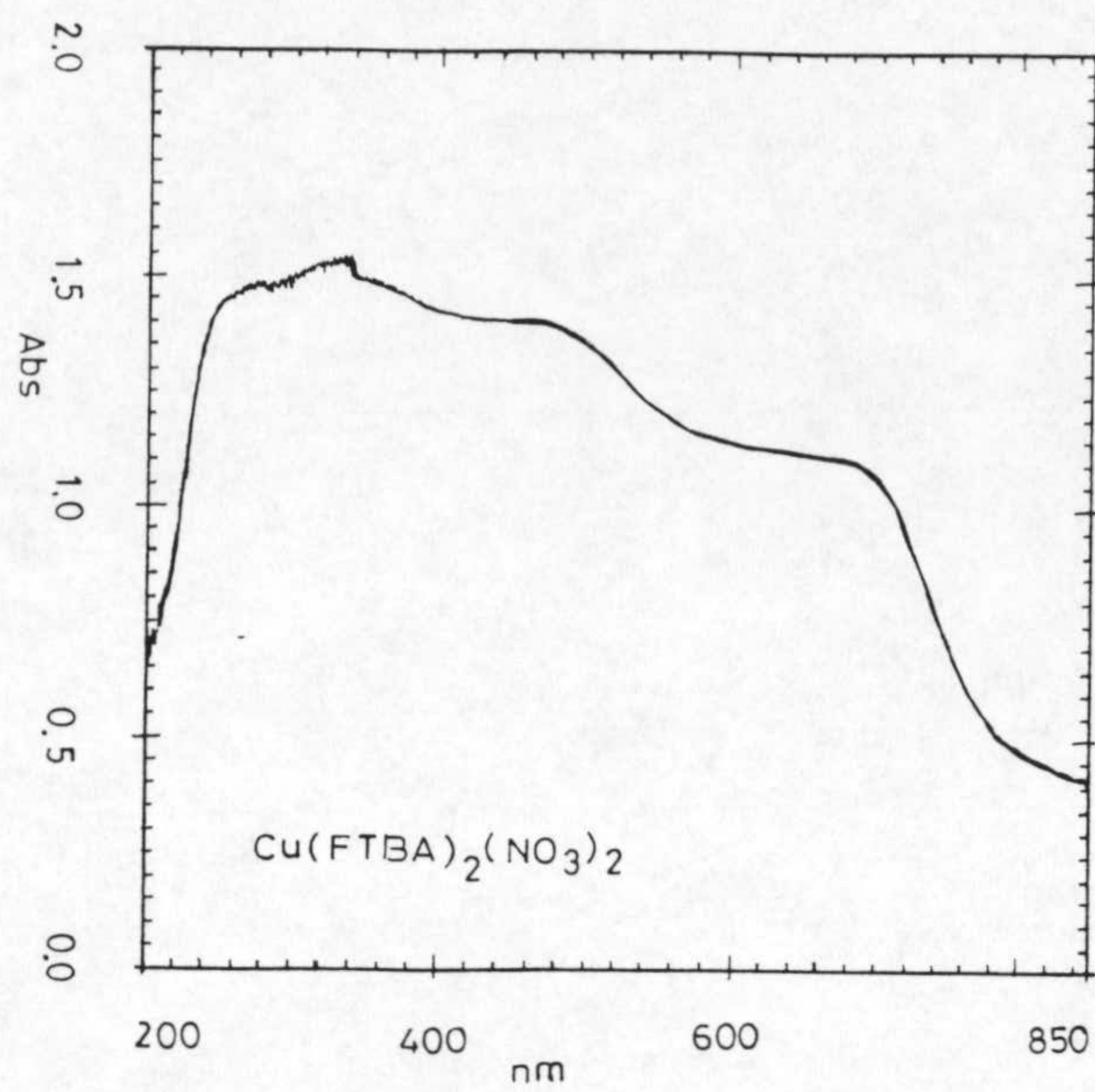
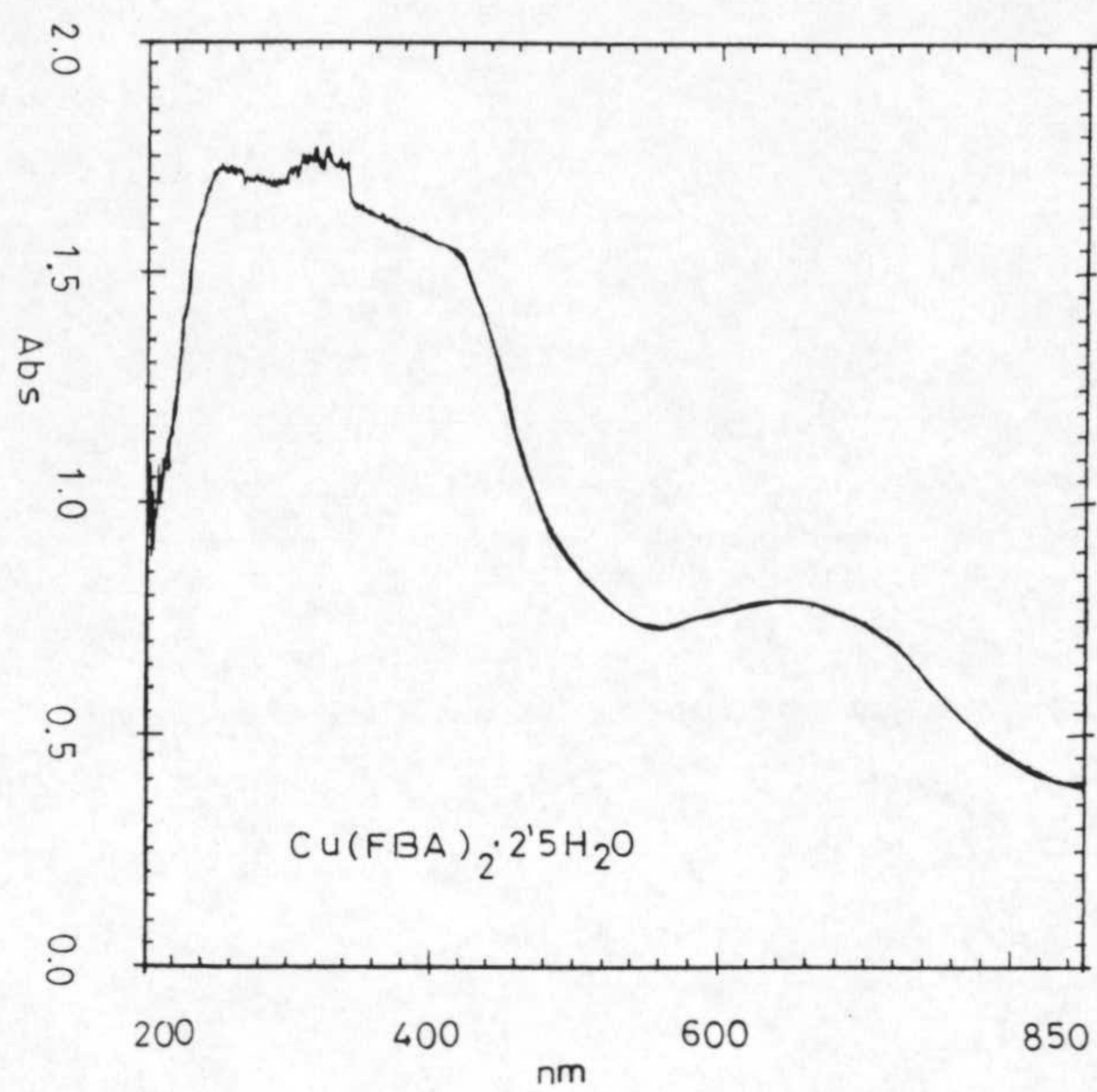


Figura 4.6: Espectros de reflectancia difusa.

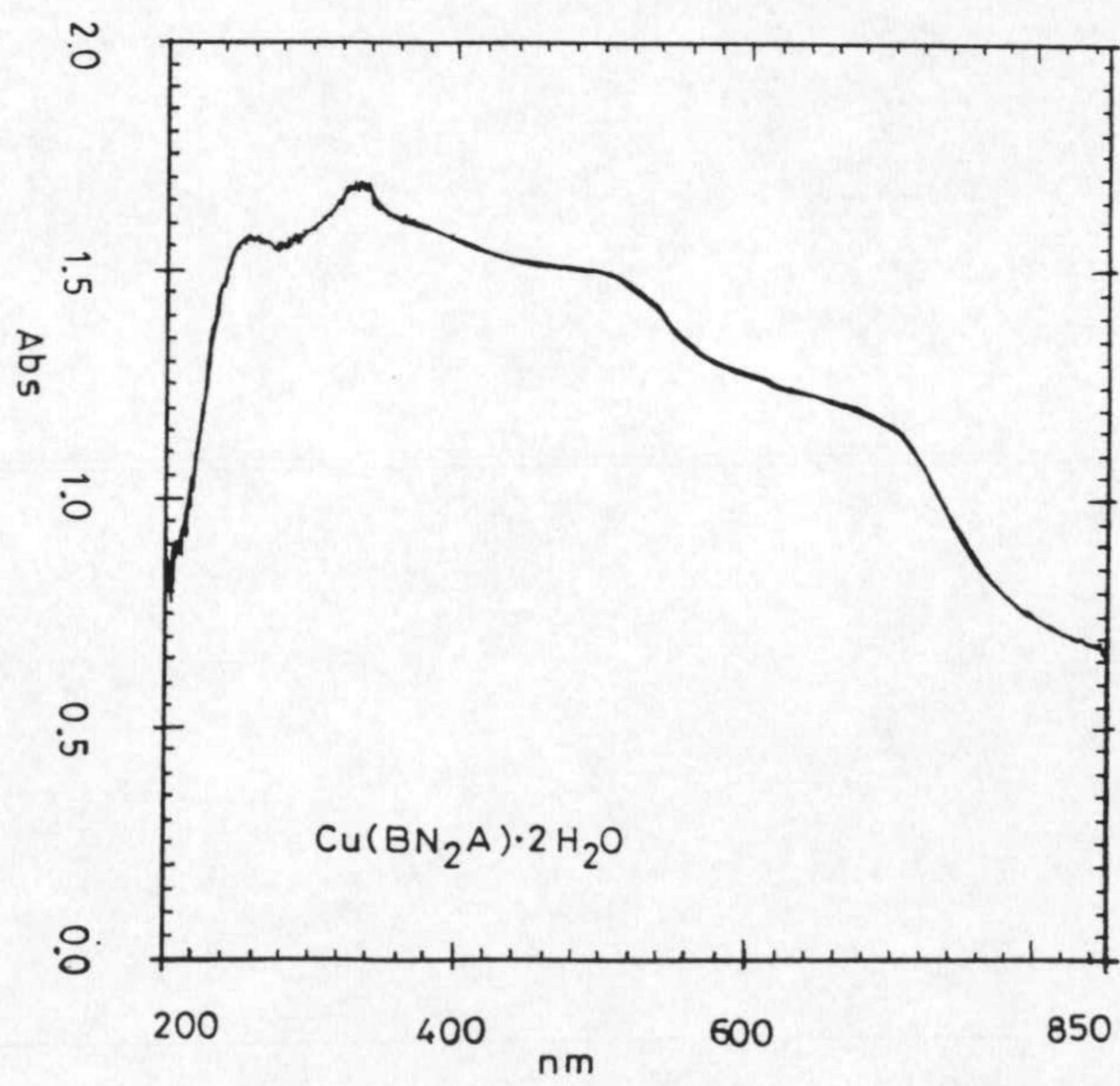
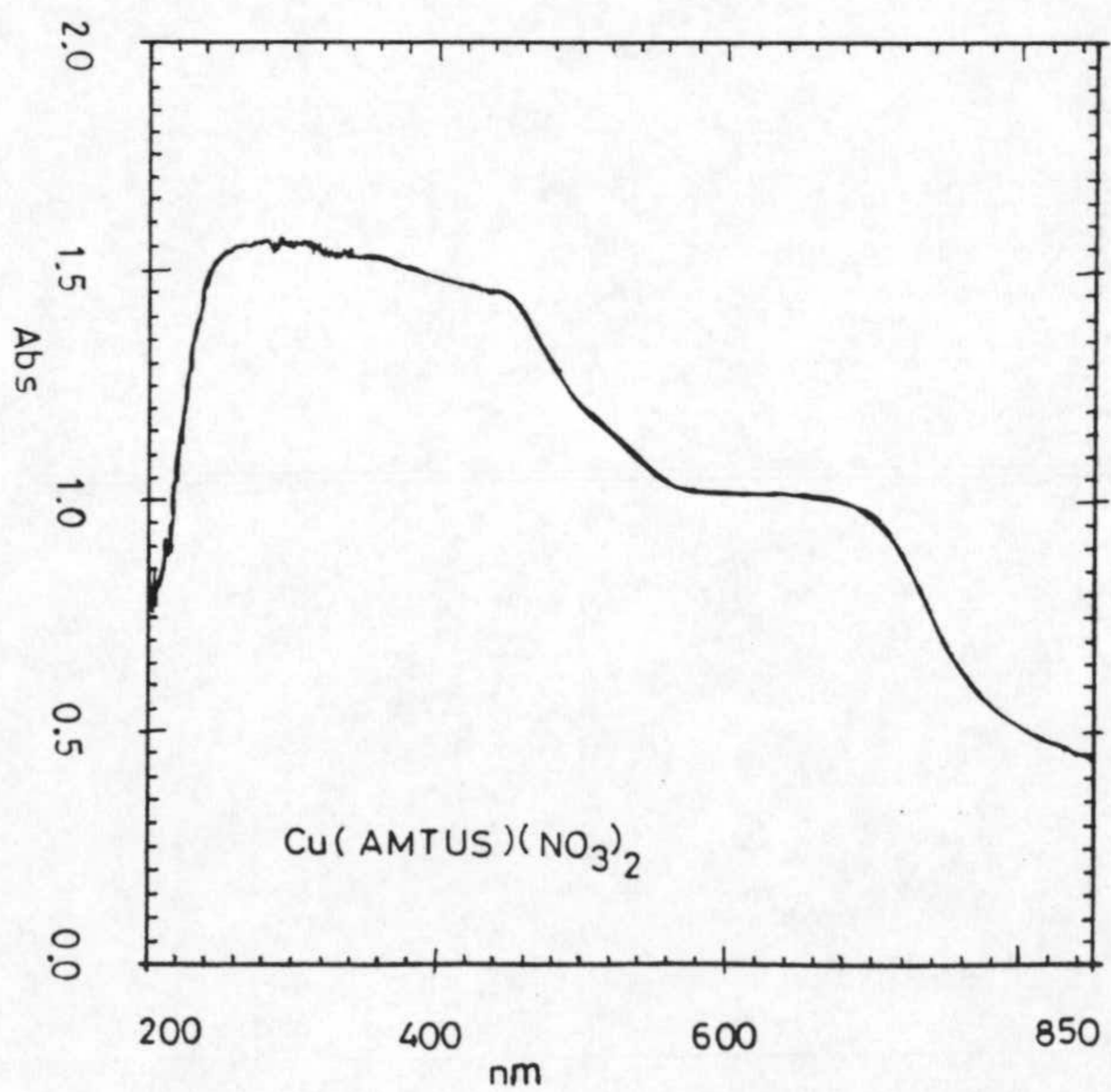
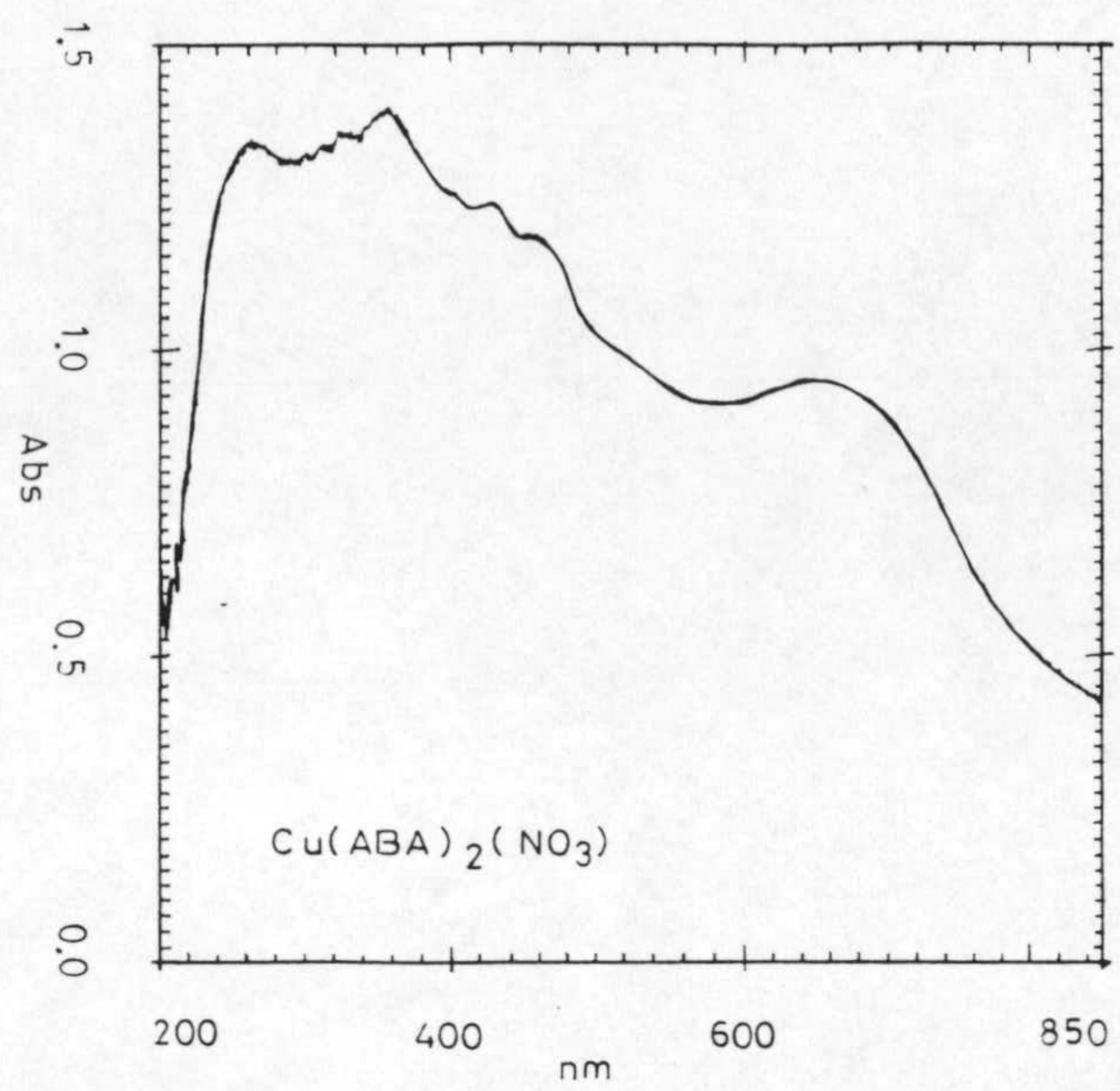
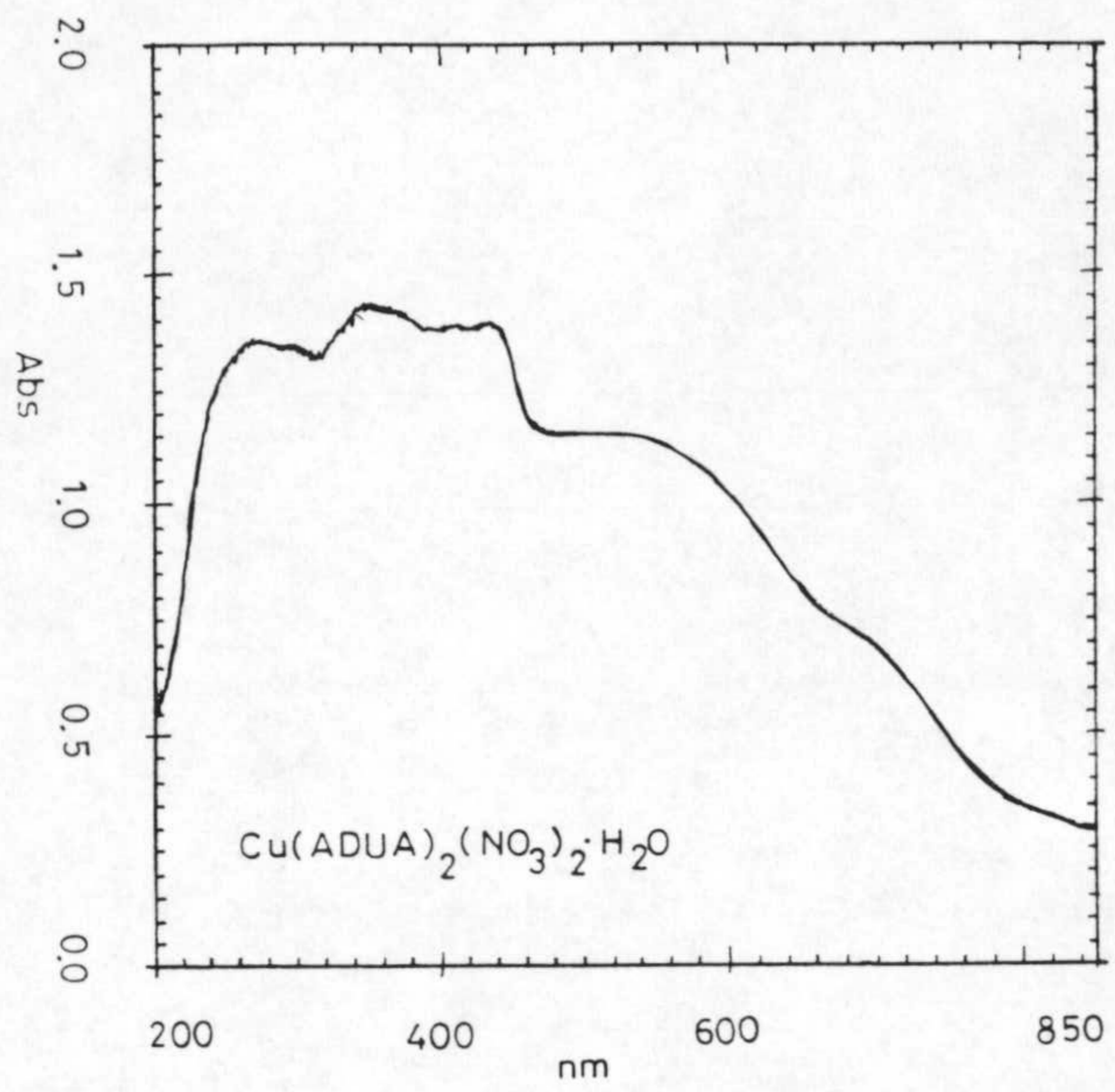


Figura 4.6: Espectros de reflectancia difusa.

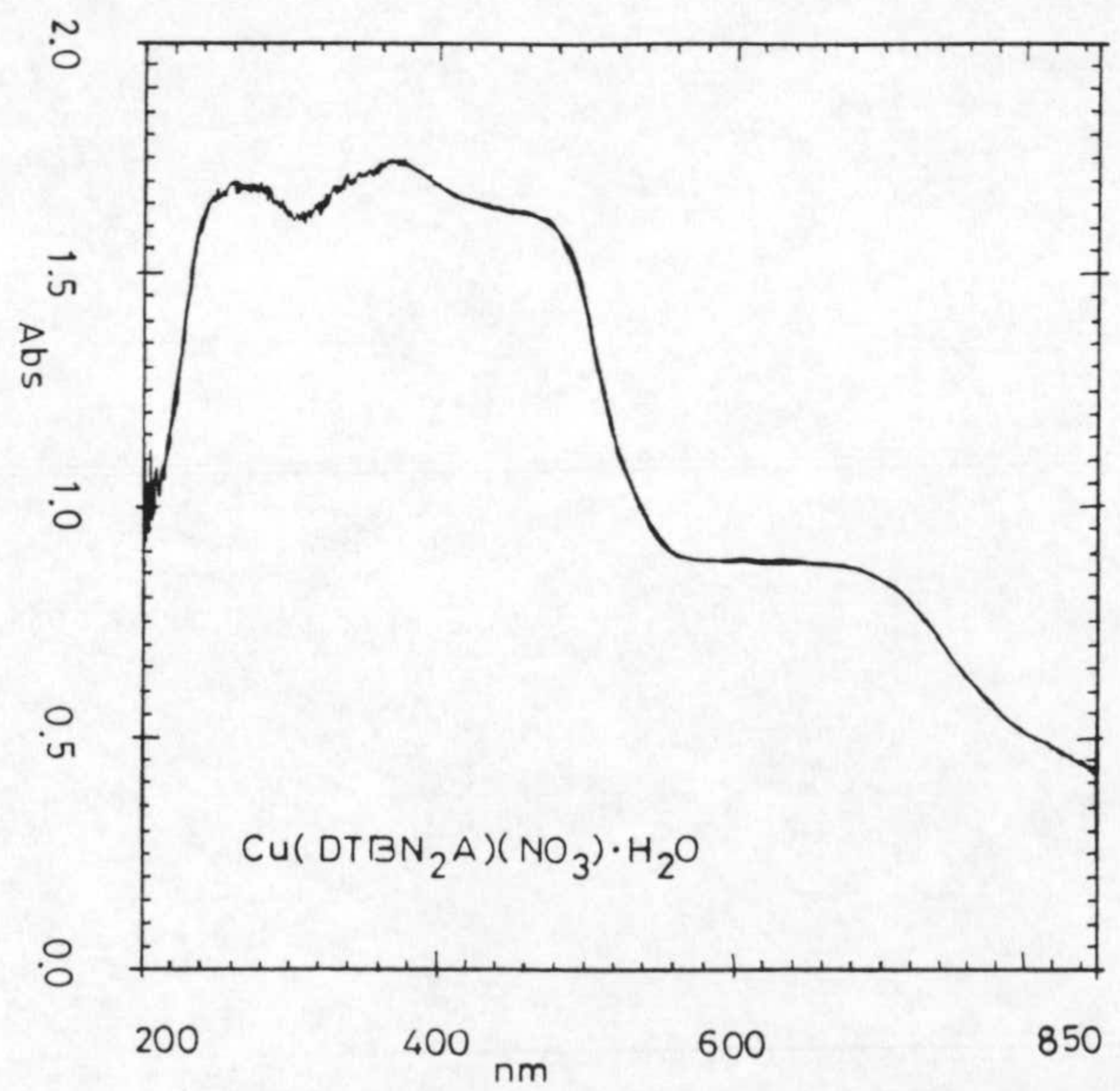
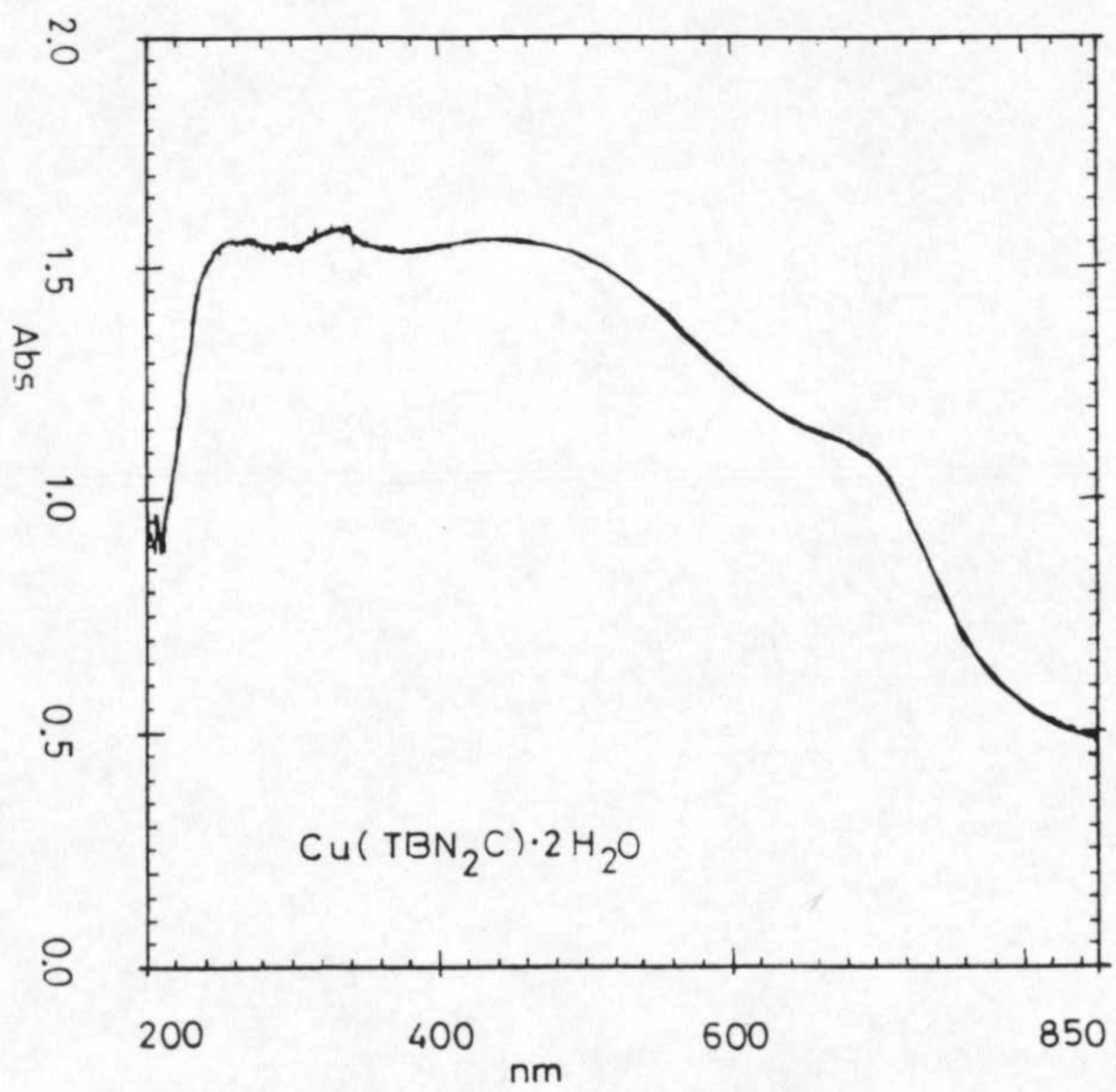
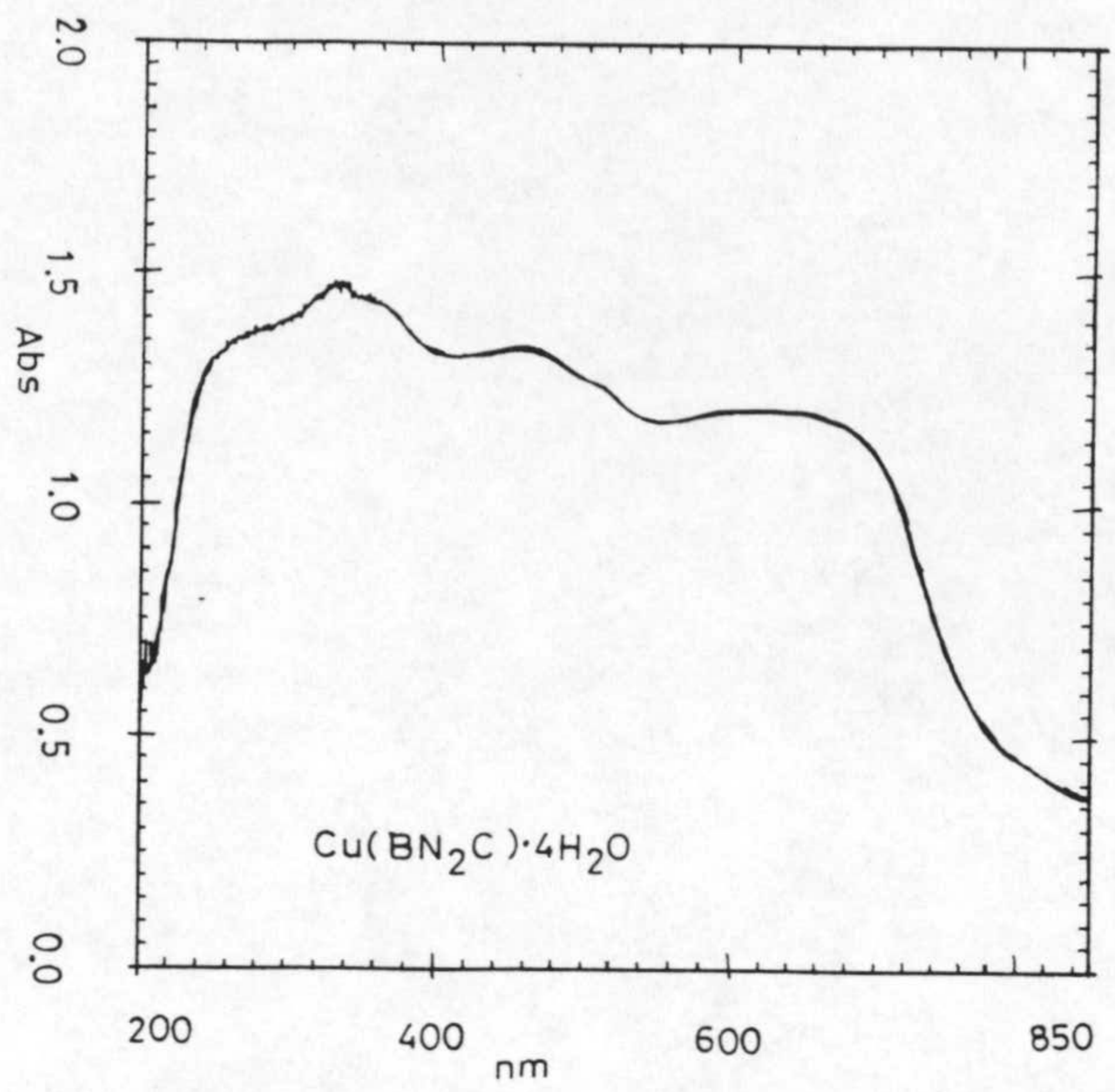
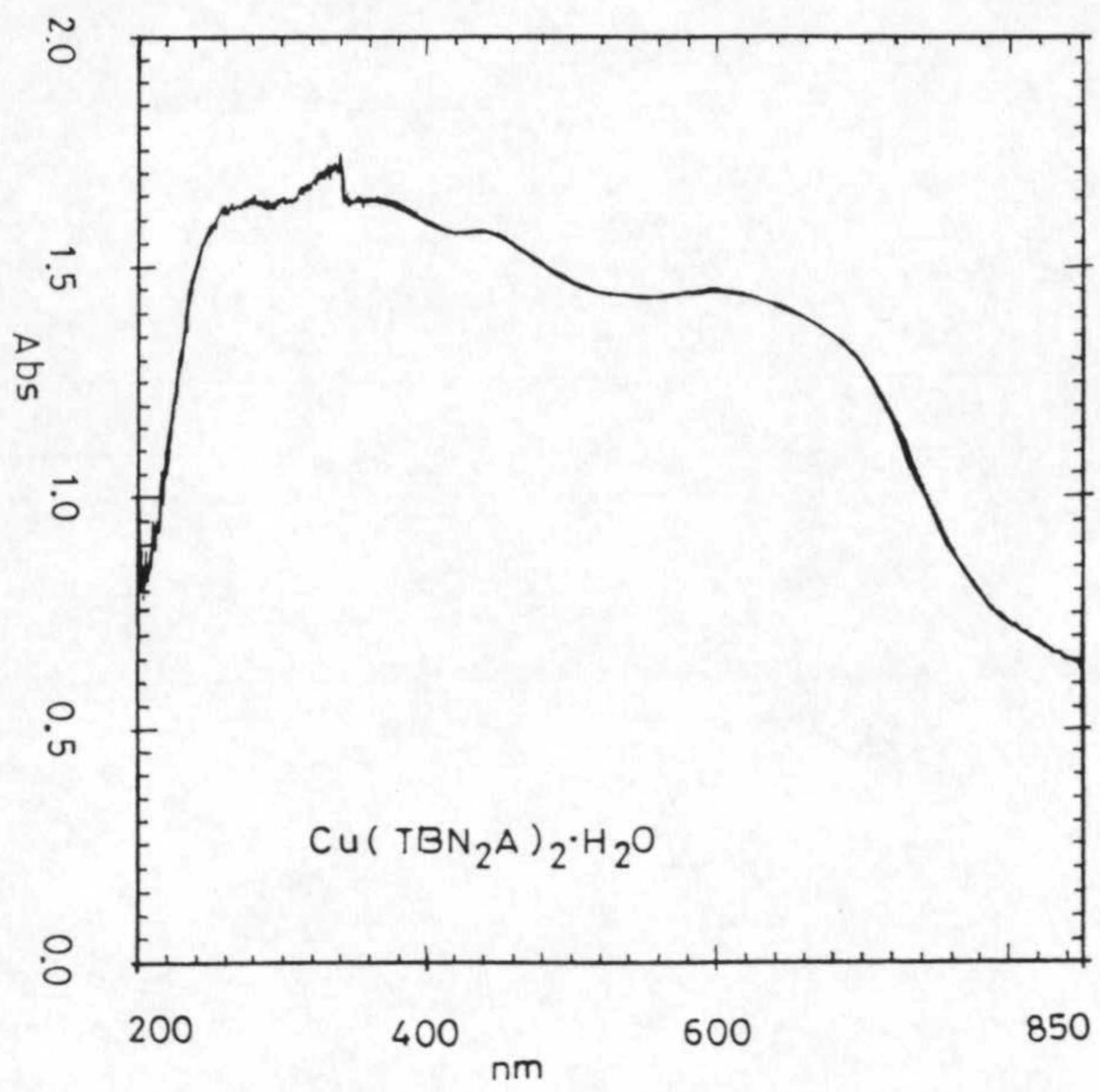


Figura 4.6: Espectros de reflectancia difusa.

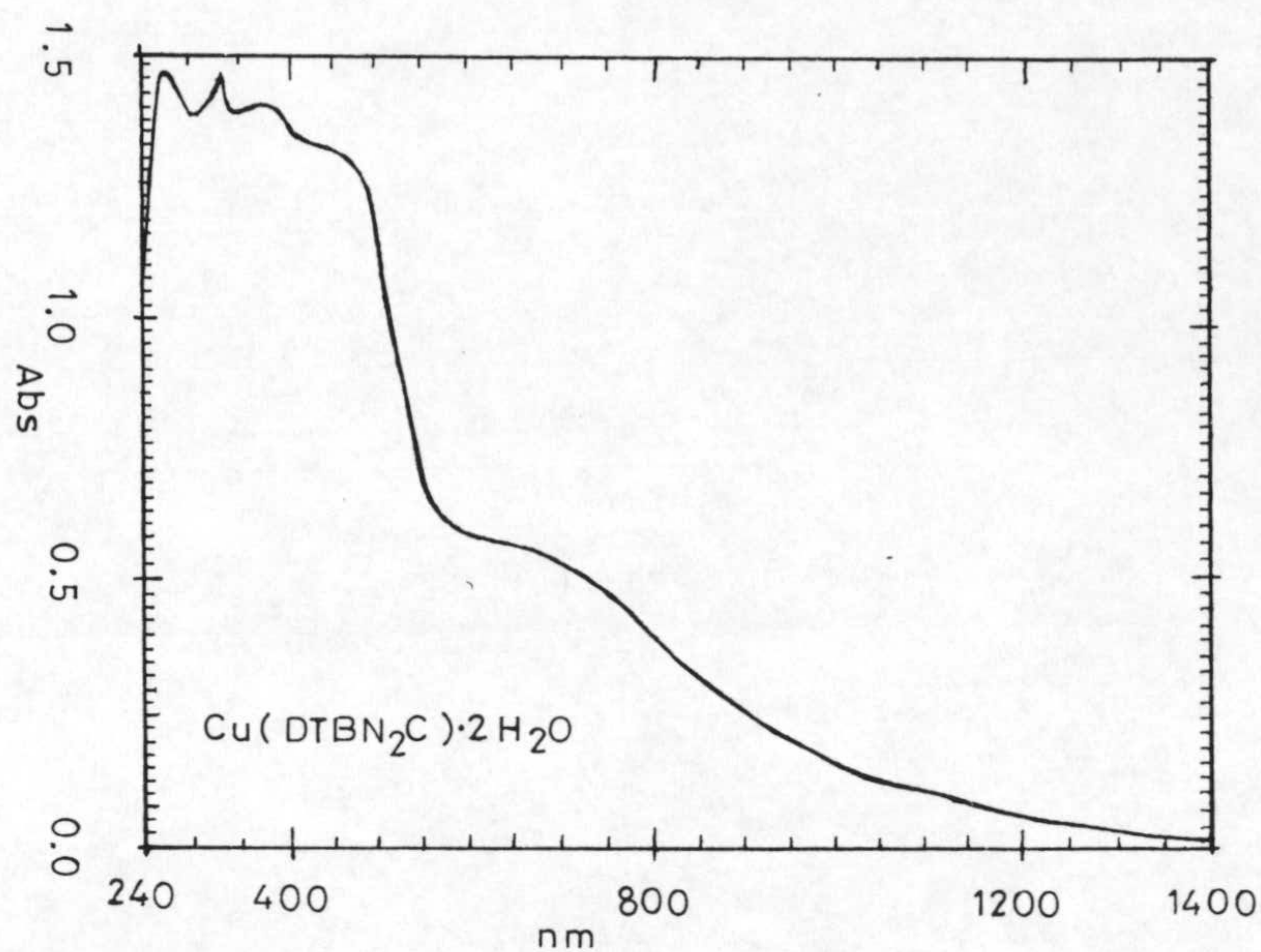


Figura 4.6: Espectros de reflectancia difusa.

Tabla 4.8: Bandas de los espectros de reflectancia difusa (kaiser) de los complejos de Cu(II) con fenilmetilidén derivados de pirimidina.

<u>Complejo</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
Cu(FDUA _n) ₂	15,15	---	---	32,63
Cu(FDUE) ₂	15,15	22,98	27,03	35,71
Cu(FDUC) ₂	14,70	21,74	27,03	35,71
Cu(FDUA)	16,75	23,36	29,03	---
Cu(FTUA)(NO ₃) ₂	14,70	22,00	30,30	39,22
Cu(FBA) ₂ · 2,5H ₂ O	15,15	25,48	30,77	39,84
Cu(FTBA) ₂ (NO ₃)	15,15	21,05	30,30	37,73

Como puede observarse, los espectros electrónicos de los siete complejos son muy parecidos, a excepción del $\text{Cu}(\text{FDUA}_n)_2$, lo que sugiere que la geometría alrededor del ion central $\text{Cu}(\text{II})$ debe ser del mismo tipo en todos los casos, excepto el indicado.

La posición del máximo de absorción de la banda asignada a la transición $d \rightarrow d$ está de acuerdo con una geometría tetraédrica distorsionada hacia geometría planocuadrada, ya que, de acuerdo con la bibliografía (85), si el entorno alrededor del $\text{Cu}(\text{II})$ fuese planocuadrado la banda $d \rightarrow d$ debería aparecer a mayores valores de la energía (menor longitud de onda).

En lo que respecta al complejo $\text{Cu}(\text{FDUA}_n)_2$, su distorsión debe ser notablemente mayor, ya que el valor a que aparece la banda debida a la transición $d \rightarrow d$ (16750 cm^{-1}) se encuentra muy próxima al rango de valores comunmente aceptados para geometrías planocuadradas (86-88).

Los datos recogidos en la Tabla 4.8 parecen pues sugerir que la coordinación de los diferentes ligandos del tipo fenilmetiliden derivados de pirimidina, da lugar a geometrías tetraédricas distorsionadas, con cromóforos del tipo CuN_4 (de acuerdo con los resultados de espectroscopía infrarroja) para los complejos $\text{Cu}(\text{FDUA}_n)_2$, $\text{Cu}(\text{FDUE})_2$, $\text{Cu}(\text{FDUC})_2$; CuN_2O_2 [$\text{Cu}(\text{FBA})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$]; CuN_3O [$\text{Cu}(\text{FTUA})(\text{NO}_3)_2$] y CuS_2N_2 [$\text{Cu}(\text{FTBA})_2(\text{NO}_3)_2$].

En lo que respecta a los complejos de Cu(II) con fenilidenamino derivados de pirimidina, las asignaciones de bandas efectuadas en sus espectros de reflectancia difusa (figura 4.6) se han recogido en la Tabla 4.9. A la vista de los valores indicados en la misma se puede observar que, a igual que para el caso de los complejos de Cu(II) que contienen como ligandos fenilmetiliden derivados de pirimidina, se detecta una única banda asignable a transición $d \rightarrow d$, a excepción del complejo $\text{Cu}(\text{ADUA})_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual presenta otra banda bien definida a 19436 cm^{-1} .

Tabla 4.9: Bandas de los espectros de reflectancia difusa (kaiser) de los complejos de Cu(II) con fenilidenamino derivados de pirimidina.

<u>Complejo</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
$\text{Cu}(\text{AUA}_n) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14,70	21,05	---	37,45
$\text{Cu}(\text{AUA})_2(\text{NO}_3)_2$	14,84	21,74	---	35,71
$\text{Cu}(\text{ADUA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,39 19,44	23,07	28,57	37,24
$\text{Cu}(\text{ABA})_2(\text{NO}_3)$	15,74	21,74	26,45	38,46
$\text{Cu}(\text{AMTUS})(\text{NO}_3)_2$	14,71	21,98	---	35,59

La similitud existente entre la posición de la banda asignada a la transición $d \rightarrow d$ en ambos tipos de complejos permitiría proponer, para el conjunto que estamos considerando, estructuras tetraédricas distorsionadas hacia geometrías planocuadradas, análogas a las de los complejos del grupo anterior. Ahora bien, en el caso de los complejos $\text{Cu}(\text{AUA})_2(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{ADUA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ los datos de espectroscopía infrarroja parecen sugerir que la geometría alrededor del ion $\text{Cu}(\text{II})$ es octaédrica, con una coordinación bidentada del ligando. Sin embargo, los espectros electrónicos de ambos complejos parecen decantarse hacia una geometría planocuada en el caso del complejo $\text{Cu}(\text{ADUA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En el caso del complejo $\text{Cu}(\text{AUA})_2(\text{NO}_3)_2$, la posición de la banda asignada a la transición $d \rightarrow d$ es 14,84 kK, dentro del rango de las geometrías tetraédricas distorsionadas, lo que podría interpretarse en el sentido de que el ligando AUA actúe en forma monodentada en lugar de bidentada a través de un átomo de oxígeno del anillo de pirimidina o del átomo de nitrógeno del grupo azometínico. En el resto de los complejos la geometría tetraédrica distorsionada deducida a partir de los espectros electrónicos de los complejos apoya las consideraciones estructurales indicadas en el apartado anterior.

Finalmente los espectros electrónicos de los complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ que contienen como ligandos a diferentes 5-fenilazo derivados de pirimidina presentan como bandas características las que se recogen en la Tabla 4.10. Los resultados indicados en ella sugieren geometrías tetraédricas distorsionadas hacia geometrías planocuadradas, estando dichos valores en buena concordancia con los obte-

nidos por J. Ruiz en sus estudios sobre complejos de Cu(II) con derivados de 6-amino-1,3-dimetil-5-fenilazouracilo (43).

Tabla 4.10: Bandas de los espectros de reflectancia difusa (kaiser) de los complejos de Cu(II) con 5-fenilazo derivados de pirimidina.

<u>Complejo</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
Cu(BN ₂ A) · 2H ₂ O	15,15	19,42	30,12	39,14
Cu(TBN ₂ A) ₂ · H ₂ O	15,62	21,98	29,24	36,36
Cu(BN ₂ C) · 4H ₂ O	15,15	21,74	29,41	37,04
Cu(TBN ₂ C) · 2H ₂ O	14,70	21,98	28,98	38,46
Cu(DTBN ₂ A)(NO ₃) · H ₂ O	14,71	21,05	26,67	37,73
Cu(DTBN ₂ C) · 2H ₂ O	14,30	21,27	27,03	36,10

5.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados expuestos y discutidos en la presente Memoria, se han obtenido las siguientes conclusiones:

Primera:

Se han sintetizado, siguiendo diferentes métodos descritos en bibliografía, siete bases de Schiff, por reacción entre diferentes 5-amino derivados del uracilo con salicilaldehído y benzaldehído, y ocho bases de Schiff por reacción entre 5-formil derivados del uracilo con anilina, o-hidroxi anilina, o-cloro anilina y 4-etil anilina. Las quince bases de Schiff han sido analizadas químicamente, mostrando un elevado grado de pureza. Su caracterización se ha realizado utilizando la espectrometría de masas y diferentes métodos espectroscópicos.

Los espectros de masas presentan, en todos los casos, el pico molecular, concordante totalmente con el deducido a partir de los datos de análisis químico.

Los espectros electrónicos de estos ligandos muestran la banda de absorción característica de los derivados pirimidínicos debida a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ desplazada hacia mayores valores de longitud de onda, lo que se jus-

tificaría por el aumento en la extensión de la conjugación que se produce entre el grupo azometínico y los anillos de pirimidina y fenilo al formarse la correspondiente base de Schiff.

Los espectros infrarrojos también han contribuido a la caracterización de estas bases de Schiff; siendo las bandas que aparecen en el intervalo de 1720-1500 cm^{-1} las más útiles en nuestro caso; en dicha zona aparecen las bandas debidas a los modos de vibración $\nu(\text{C=O})$, $\nu(\text{C=N})$ y $\nu(\text{C=C})$; aunque a veces y dada la complejidad de los espectros no haya sido posible diferenciar dichas bandas. Asimismo, la técnica de resonancia magnética nuclear nos ha permitido poner de manifiesto la estructura molecular de estas bases en disolución de DMSO. Como hechos generales se observa que en los diferentes fenilidenamino derivados de pirimidina la señal correspondiente al hidroxilo fenólico aparece muy desapantallada y que las constantes de acoplamiento entre los protones aromáticos oscilan entre 7,5-8 Hz (acoplamiento orto) y entre 1-1,5 (acoplamiento meta) sin que pueda observarse el acoplamiento para; por otra parte, el protón azometínico y el grupo amino aparecen como sendos singletes (agudo y ancho respectivamente) en el rango comprendido entre 9,3-9,8 y 6,6-7,2 ppm, respectivamente. En el caso de los fenilmetiliden derivados, el protón azometínico aparece algo más apantallado (8,6-9,0 ppm) y el grupo amino presenta sus dos protones diferenciados (uno sobre 8 ppm y el otro sobre 11,3 ppm), lo que se ha interpretado considerando la existencia de una interacción por enlace de hidrógeno entre uno de los protones de dicho grupo (el más desapantallado) y el átomo de

nitrógeno del grupo azometínico unido al anillo de fenilo, lo que a su vez viene a confirmar la presencia de la forma tautómera aminocetónica en disolución de DMSO.

Segunda:

Se han sintetizado y caracterizado seis azoderivados pirimidínicos. La síntesis de estos compuestos se ha realizado siguiendo el método descrito por Vogel, utilizando como reactivos los ácidos barbitúrico, 2-tiobarbitúrico, 1,3-dietil-2-tiobarbitúrico, o-hidroxi anilina y o-carboxi anilina.

Los métodos utilizados en la caracterización de estos azoderivados pirimidínicos han sido los mismos que los empleados en la caracterización de las bases de Schiff. Al igual que para aquellas, los datos de análisis químico y de espectrometría de masas ponen de manifiesto la elevada pureza de los productos aislados; por otra parte, los espectros ultravioleta-visible de estos ligandos presentan tres o cuatro bandas; de estas, la que aparece sobre 395-425 nm, es la responsable del color que presentan las disoluciones de estos ligandos y se ha asignado a una transición $n \rightarrow \pi^*$ localizada principalmente sobre el grupo azo.

Los espectros infrarrojos de estos compuestos presentan, como hecho más característico, la presencia de una banda debida a la vibración de tensión $\nu(N=N)$ del grupo azo que aparece para la mayor parte de los derivados en la zona comprendida entre 1630-1575 cm^{-1} ; en el caso de los

ligandos BN_2A y DTBN_2A esta banda aparece a menores valores del número de onda lo que se interpreta suponiendo la existencia, en estos dos compuestos, de una mayor conjugación del enlace $\text{N}=\text{N}$ con los anillos de pirimidina y fenilo.

Los espectros de resonancia magnética nuclear han puesto de manifiesto que en disolución de DMSO, los derivados TBN_2C y DTBN_2C parecen presentar sus dos formas isómeras Z y E.

Tercera:

El estudio del comportamiento térmico de las bases de Schiff y azoderivados sintetizados ha puesto de manifiesto la presencia de agua en los siguientes compuestos: $\text{ABA}\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{FBA}\cdot\text{H}_2\text{O}$; $\text{BN}_2\text{A}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{BN}_2\text{C}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{TBN}_2\text{C}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{DTBN}_2\text{C}\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$.

En general, la descomposición térmica de estos compuestos, transcurre en dos o tres etapas que finalizan alrededor de los $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Los diagramas de DSC de los fenilmetiliden derivados indican que los compuestos FDUA_n , FDUE , FDUA , FTUA y FTBA presentan punto de fusión definido, siendo el valor máximo para el compuesto FTBA ($337,3\text{ }^\circ\text{C}$) y el valor mínimo para el FDUE ($187\text{ }^\circ\text{C}$). Las entalpías de fusión determinadas a partir de las áreas de los respectivos efectos endotérmicos, oscilan entre $13,5$ y $81,5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En cuanto a los fenilidenamino derivados, todos presentan puntos de fusión definido, que oscila entre 261,8°C (ADUA) y 377 °C (AUA); sus entalpías de fusión varían entre 3,8 kJ·mol⁻¹ (AUA) y 28,3 kJ·mol⁻¹ (ADUA) y presentan un proceso de descomposición muy parecido al de los fenilmetiliden derivados.

En lo que respecta al comportamiento térmico de los azoderivados, sus diagramas TG son muy parecidos, presentando dos efectos netos de pérdida de peso, centrados alrededor de 300 y 500 °C, separados por una zona en la que se produce una pérdida gradual de peso, observándose además, en aquellos compuestos que presentan agua en su composición, el correspondiente efecto de pérdida de peso debido a la deshidratación.

A diferencia de las bases de Schiff derivadas de pirimidina, el único azoderivado pirimidínico que parece fundir antes de descomponerse es el BN₂C.

Cuarta:

Se ha estudiado, utilizando la técnica descrita por Jones y col., la actividad biológica de las bases de Schiff frente a diferentes tipos de bacterias G(+) , G(-) y frente al hongo *Cándida albicans*. Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que, la concentración mínima inhibitoria ha resultado ser mayor que las concentraciones máximas que se han podido ensayar, lo que sugiere que la actividad antibacteriana de estos compuestos, si existe, es muy débil, a excepción de los compuestos FDUE frente a

Pseudomonas y FDUa frente a *Syaphyllococcus*, *Bacillus*, *Cándida* y muy especialmente frente a *Micrococcus*, presentando una CMI para esta última bacteria del orden de $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

Quinta:

La interacción de las diferentes bases de Schiff y azoderivados de pirimidina con disoluciones de $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ en medio etanol/agua ha permitido la síntesis de veintiún complejos que contienen como átomo central al ion Pd(II) . El color de estos complejos es generalmente marrón o amarillo.

La caracterización de los mismos se ha realizado empleando fundamentalmente la técnica de espectroscopía infrarroja y la de resonancia magnética nuclear cuando la solubilidad de los complejos lo ha permitido. Los resultados obtenidos indican que en la mayor parte de los complejos los ligandos actúan en forma molecular, neutralizándose la carga del ion metálico con iones cloruro.

Los datos deducidos a partir de los espectros infrarrojos indican que las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos carbonilo, en general, no experimentan desplazamientos apreciables en sus posiciones, lo que podría interpretarse como una indicación de la no participación de los citados grupos en la coordinación al Pd(II) . Por otra parte, la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C=N})$ del enlace azometínico, experimenta, en todos los casos, un desplazamiento acusado

hacia menores valores del número de onda, que en algunos casos supera los 20 cm^{-1} . Estos desplazamientos pueden interpretarse en el sentido de que dicho grupo participa de forma activa en la coordinación al Pd(II) a través de su átomo de nitrógeno. En la zona baja del espectro infrarrojo, los espectros de estos complejos presentan una o dos bandas nuevas asignables a $\nu(\text{Pd-Cl})$ sobre $350\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$, lo que sugiere la coordinación de estos iones al Pd(II) originando estructuras planocuadradas.

En cuanto a los complejos de Pd(II) con azoderivados de pirimidina las mayores modificaciones que se observan al comparar sus espectros infrarrojos con los de los correspondientes ligandos libres, son las debidas a los grupos carbonilo y azo. Las vibraciones de tensión $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{N=N})$ aparecen en los espectros de los complejos fuertemente desplazadas (en especial el modo de vibración $\nu(\text{N=N})$) hacia menores valores del número de onda; ambos hechos apoyan la actuación del ligando azo en forma bidentada a través de uno de sus átomos de nitrógeno y del átomo de oxígeno del grupo carbonilo en posición seis del anillo de pirimidina. Asimismo, los espectros infrarrojos de estos complejos indican claramente que el grupo carboxilato, en aquellos ligandos que lo poseen, no se desprotona ni participa en la coordinación.

Sexta:

Los espectros de resonancia magnética nuclear, por problemas de solubilidad, solo se han podido registrar para los complejos $\text{Pd}(\text{FDUE})_2\text{Cl}$; $\text{Pd}(\text{FDUC})\text{Cl}_2$; $\text{Pd}(\text{FDUA})\text{Cl}_2$;

Pd(FBA)Cl; Pd(AUA_n)Cl₂; Pd(AUA)Cl₂; Pd(ABA)Cl₂ y Pd(BN₂A)Cl₂. Los espectros de estos complejos indican que, como consecuencia de la disolución del complejo en DMSO, en la mayor parte de los casos, aparecen en dicho medio varias especies, una de las cuales normalmente es el ligando libre, mientras que las restantes son diferentes complejos de Pd(II) en los que pueden intervenir como ligando el DMSO.

Séptima:

Se ha ensayado la actividad biológica de los complejos Pd(FDUA)Cl₂ y Pd(ADUA)₂·2H₂O frente al mismo conjunto de organismos utilizados para el estudio de la actividad biológica de los ligandos. Los resultados obtenidos indican que, de los dos complejos, el más activo es el Pd(ADUA)₂·2H₂O el cual presenta una CMI de 10 µg·ml⁻¹ frente al hongo *Cándida albicans* y de 100 µg·ml⁻¹ frente a *Micrococcus*; mientras que el complejo Pd(FDUA)Cl₂ solamente presenta una cierta actividad frente a esta última bacteria con una CMI de 500 µg·ml⁻¹.

Octava:

Se han sintetizado y caracterizado un total de veintiséis complejos de Cu(II) que contienen como ligandos a bases de Schiff y azoderivados de pirimidina. La mayor parte de estos complejos presentan carácter no electrolito según se desprende de las medidas de conductividad molar realizadas a partir de disoluciones de estos complejos en dimetilformamida.

Un gran número de estos complejos presentan agua en su composición, lo cual ha sido puesto de manifiesto a partir de los correspondientes diagramas de TG y DSC. Una vez deshidratados, los complejos muestran un margen variable de estabilidad térmica, descomponiéndose en una, dos o tres etapas, que conducen en último extremo a la formación de CuO o mezclas de CuSO_4 y CuO (en algunos complejos que contienen azufre en su composición). La descomposición térmica de los complejos que poseen aniones nitrato parece comenzar con la pirólisis de este grupo, continuando con la combustión del resto orgánico; mientras que en los que contienen halógenos, la deshalogenación parece ser el primer paso de la descomposición térmica del complejo.

Los espectros infrarrojos de los complejos que contienen como ligandos a diferentes fenilmetiliden derivados de pirimidina presentan, en general y como hecho más reseñable, notables desplazamientos hacia mayores valores del número de onda de la banda asignada a $\nu(\text{N-H})$ del grupo amino, lo que parece indicar que en el proceso de complejación se produce una transformación del citado grupo en un grupo imino. Asimismo, la banda asignada a $\nu(\text{C=N})$ del grupo azometínico sufre un apreciable desplazamiento hacia menores valores del número de onda. Ambos factores junto con el hecho de la actuación de los ligandos en forma aniónica, permite proponer para este tipo de ligandos un modo de coordinación bidentada a través de los átomos de nitrógeno de los grupos azometínico e imínico, respectivamente.

En el caso de los complejos de Cu(II) con el ligando FTUA, la situación es algo diferente, ya que en ellos el ligando actúa en forma molecular; en estos complejos el hecho más significativo que se observa en sus espectros infrarrojos es la práctica desaparición de la intensa banda que presentaba el ligando a 1170 cm^{-1} y que se asignó a $\nu(\text{C}=\text{S})$, lo que podría interpretarse en el sentido de que en estos casos la coordinación podría tener lugar en forma monodentada a través del átomo de azufre de la posición dos. Los diferentes aniones (nitratos, cloruros, bromuros, acetato y sulfato) dan lugar a la aparición, en los respectivos espectros, de bandas fácilmente asignables a los mismos.

En lo que respecta a los complejos de Cu(II) que contienen como ligandos a diferentes fenilidenamino derivados de pirimidina, sus espectros infrarrojos son más difíciles de interpretar, no obstante, parece ser que en la mayor parte de los complejos aislados la unión tiene lugar en forma bidentada a través del átomo de nitrógeno del grupo azometínico y del átomo de oxígeno del grupo carbonilo en posición cuatro del anillo de pirimidina. Un modo de coordinación similar parece darse en la mayor parte de los complejos de Cu(II) que contienen como ligandos azoderivados de pirimidinas, en cuyos espectros infrarrojos se observan desplazamientos acusados hacia menores valores del número de onda en la posición de la banda asignada al modo de vibración de uno de los grupos carbonilo.

6.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- R.H.Holm, G.W.Everett, A.Chakravorti; "Metal Complexes of Schiff bases and β -ketoamines". Ed.F. Albert Cotton, Interscience Publishers p. 83 (1.966).
- 2.- S.M.Jorgensen, A.Werner; Ann. Suppl. 3, 343 (1.964).
- 3.- H.Schiff; Ann. 150, 193 (1.869).
- 4.- P.Pfeiffer, E.Buchhdz, O.Bauer; J. Prakt. Chem. 129, 163 (1.931).
- 5.- P.Pfeiffer, H.Pfitzinger; J. Prakt. Chem. 145, 243 (1.936).
- 6.- P.Pfeiffer, S.Säure; Chem. Ber. 74B, 935 (1.941).
- 7.- S.K.Chakravorti, B.Kumar; J. Indian Chem. Soc. L, 137 (1.973).
- 8.- I.Sasaki, M.N.Dufour, A.Guademer; Nouv. J. Chim. 6, 7-8, 341 (1.982).
- 9.- I.Sasaki, M.N.Dufour, A.Guademer; Nouv. J. Chim. 8, 4, 237 (1.984).
- 10.- I.Sasaki, A.Guademer; Inorg. Chim. Acta 112, 119 (1.986).
- 11.- I.Sasaki, M.N.Dufour, A.Guademer; Inorg. Chim. Acta 112, 129 (1.986).
- 12.- R.E.Cline, R.M.Fink; J. Amer. Chem. Soc. 81, 2521 (1.959).
- 13.- M.G.B.Drew, J.Nelson, S.M.Nelson; J. Chem. Soc. Dalton 8, 1691 (1.981).

- 14.- G.Butt, R.D.Topson; J. Heterocyclic Chem. 18, 641 (1.981).
- 15.- L.W.Lane, L.T.Taylor; J. Coord. Chem. 2, 295 (1.973).
- 16.- S.Yamada, K.Yamanouchi; Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 1085 (1.982).
- 17.- L.Sacconi, I.Bertini; J. Amer. Chem. Soc. 88, 5180 (1966).
- 18.- L.Levi, C.E.Hubley; Anal. Chem. 28, 1591 (1.956).
- 19.- A.Pezeshk, F.T.Greenaway, J.R.J.Sorenson; Inorg. Chim. Acta 80, 191 (1.983).
- 20.- A.Jimenez, H.Jimenez, J.Borrás, R.Otiz; Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. 14, 8, 1099 (1.984).
- 21.- M.Sekira, C.Yanaihara; Chem. Pharm. Bull. 17, 810 (1.969).
- 22.- N.S.Vul'fson, R.B.Zhurin; Zh. Obsheh. Khim. 31, 281 (1.961).
- 23.- N.B.Pahor, M.Calligaris, P.Delise, G.Dodic, G.Nardin, L.Randaccion; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2478 (1.976).
- 24.- H.Umezawa, T.Takita, Y.Sugiura, M.Ohno; Tetrahedron 40, 4, 501 (1.984).
- 25.- L.Fabrizzi, A.Poggi, P.Zanello; J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2191 (1.983).
- 26.- W.C.J.Ross, G.P.Warwick; J. Chem. Soc. 1364 (1.956).
- 27.- W.C.J.Ross, G.P.Warwick, J.J.Robert; J. Chem. Soc. 3110 (1.955).
- 28.- F.D.Popp; J. Org. Chem. 26, 1566 (1.961).
- 29.- F.D.Popp, W.Kirsch; J. Org. Chem. 28, 3858 (1.961).
- 30.- J.D.Modi, S.S.Sabnis, C.V.Deliwala; J. Med. Chem. 13, 935 (1.970).

- 31.- D.E.Metzler, M.Ikawa, E.E.Snell; J. Amer. Chem. Soc. 76, 648 (1.954).
- 32.- B.S.Ashby; Lancet 2, 312 (1.966).
- 33.- J.C.Dabrowiak; J. Inorg. Biochem. 13, 317 (1.980).
- 34.- H.Umezawa, I.Takita; Structure and Bonding 40, 73 (1.980).
- 35.- I.Takita, Y.Muraoka, T.Nakatani, A.Fujii, Y.Iitaka, H.Umezawa; J. Antibiotics 31, 1310 (1.978).
- 36.- E.A.Sausville, J.Peisach, S.B.Horwitz; Biochemistry 17, 2740 (1.978).
- 37.- E.A.Sausville, R.W.Stein, J.Peisach, S.B.Horwitz; Biochemistry 17, 2746 (1.978).
- 38.- L.Giloni, M.Takeshita, F.Johnson, C.Iden, A.P. Grollman; J. Biol. Chem. 256, 11636 (1.981).
- 39.- L.O.Rodriguez, S.M.Hecht; Biochem. Biophys. Res. Comm. 104, 4, 1470 (1.982).
- 40.- S.Hibino; Cancer Chemother Rep. 13, 141 (1.961).
- 41.- J.L.Bernier, J.P.Henichard, V.Warin, C.Trentesaux, J.C.Jardillier; J. Med. Chem. 28, 497 (1.985).
- 42.- D.Sen, S.Bhowmik, P.Sengupta; J. Indian Chem. Soc. 63, 420 (1.986).
- 43.- J.Ruiz; Tesis Doctoral. Granada (1988).
- 44.- C.Shina, D.Bandyopadhyay, A.Chakravorti; Inorg. Chem. 27, 1173 (1.988).
- 45.- R.Kivekäs, E.Colacio, J.Ruiz, J.D.Lopez-Gonzalez, P. Leon; Inorg. Chim. Acta 159, 103 (1.989).
- 46.- J.Suarez-Varela, J.P.Legros, J.Galy, E.Colacio, J.Ruiz, J.D.Lopez-Gonzalez, P.Leon, R.Perona; Inorg. Chim. Acta 161, 199 (1.989).
- 47.- M.A.El.Dessouky, M.S.Masoud, F.Ali, S.Aboul Enein; Afinidad 416, 321 (1.988).

- 48.- M.S.Masoud, E.M.Soliman, A.E.Elkholy, E.A.Khalil;
Thermochim. Acta 136, 1 (1.988).
- 49.- M.S.Masoud, S.A.Aboul Ali, G.Y.Ali, M.A.El.Dessouky;
J. Chem. Eng. Data 28, 297 (1.983).
- 50.- W.Traube; Ann. 331, 64 (1.904).
- 51.- M.Engelman; Chem. Ber. 42, 177 (1.909).
- 52.- H.Bredereck, A.Edenhofer; Chem. Ber. 88, 1360
(1.955).
- 53.- B.R.Baker, J.P.Joseph, <R.E.Schaud; J. Org. Chem. 19,
631 (1.954).
- 54.- C.O.Jhons, B.M.Hendrix; J. Biol. Chem. 20, 153
(1915).
- 55.- H.Biltz, H.Wittck; Ber. 54B, 1085 (1.921).
- 56.- W.Pfteiderer, G.Strauss; Ann. Der. Chem. 172 (1.957).
- 57.- F.Fblicke, H.C.Gobt; J. Am. Chem. Soc. 76, 2798
(1.954).
- 58.- A.I.Vogel; A. Textbock of Practical Organic Chemis-
try, 3rd., Ed. Longmans (1.962).
- 59.- C.Rodriguez Melgarejo; Tesis Doctoral. Granada
(1.979).
- 60.- J.J.Lopez Garriga, G.T.Baboock, J.F.Harrison; J. Am.
Chem. Soc. 108, 7241 (1.986).
- 61.- D.Dolphin, A.E.Nick; "Tabulation of Infrared Spectral
data". Wiley and Sons eds. Wiley-Interscience Pub.
(1.977).
- 62.- D.A.Baldwin, A.B.P.Lever, R.V.Parish; Inorg. Chem. 8,
107 (1.969).
- 63.- R.A.Krause, K.Krause; Inorg. Chem. 21, 1714 (1.982).

- 64.- M.Katyal, W.A.McBryde, A.K.Singh, R.C.Mehrolra; "Pyrimidines: Analytical Aspects". Suth Asian Pub. (1.981).
- 65.- D.J.Pasto, C.R.Jonhson; "Determinación de Estructuras Orgánicas". Ed. Reverté S.A. (1.974).
- 66.- R. Galisteo Tirado. Tesis Doctoral. Granada (1.975).
- 67.- L.E.García Mejias. Tesina de Licenciatura. Granada (1.986).
- 68.- L.E.García Mejias, E.Colacio Rodriguez, A.García Rodríguez, J.M.Salas Peregrin; Inorg. Chim. Acta 156, 149 (1.989).
- 69.- P.D.Ellis, R.B.Dunlap, A.L.Pollard, K.Seidman, A.D. Cardin; J. Am. Chem. Soc. 95, 4393 (1.973).
- 70.- F.W.Wehrli, T.Wirthlin; "Carbon-13 NMR Spectra". Heyden and Sons eds. Bristol (1.976).
- 71.- E.Pretsch, T.Clerc, J.Seibl, W.Simen; "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos". Ed. Alhambra (1.980).
- 72.- D.J.Elias, R.G.Gillis; Aust. J. Chem. 19, 251 (1.966).
- 73.- E.M.Kazdan, R.T.B.Rye, O.S.Tee; Can. J. Chem. Vol. 60, 1800 (1.982).
- 74.- R.T.B.Rye, O.S.Tee, E.M.Kazdan; Can. J. Chem. Vol. 62, 2340 (1.984).
- 75.- R.N.Jones, A.L.Barry, T.L.Gavan, J.A.Washington; "Susceptibility tests: Microdilución and Macrodilution brsth procedures" en Manual of Clinical Microbiology. 4th ed. pp. 972-976, American Society for Microbiology.
- 76.- R.J.Conley; "Espectroscopía Infrarroja". Ed. Alhambra p. 203, Madrid (1.979).
- 77.- R.H.Holm, G.W.Everett, A.Chakravorti; "Progress in Inorganic Chemistry". Vol. 7. Interscience Pub. (1966).

- 78.- E.Colacio, J.M.Salas, J.Ruiz, E.García; *Thermochim. Acta* 89, 159 (1.985).
- 79.- M.N.Moreno, A.Martinez, R.Lopez, J.M.Salas Peregrin; *Rev. Chim. Miner.* 22, 369 (1.985).
- 80.- M.A.Romero, J.M.Salas Peregrin, R.Lopez, M.D.Gutiérrez; *Polyhedron* 7, 659 (1.988).
- 81.- M.Quirós, J.M.Salas Peregrin, M.P.Sánchez, X.Solans, A.L.Beauchamp; *Can. J. Chem.* (Enviado para publicación).
- 82.- J.R.Ferraro; "Low-frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds". Plenum Press p. 166. New York (1.971).
- 83.- K.Nakamoto; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley and Sons, New York (1.978).
- 84.- J.Ruiz Sanchez, J.Suarez Varela, J.D.Lopez Gonzalez, J.M.Salas Peregrin, E.Colacio Rodriguez; *Inorg. Chim. Acta.* (Enviado para publicación).
- 85.- B.J.Hathaway; *J. Chem. Soc. Dalton* 1196 (1.972).
- 86.- B.J.Hathaway, D.E.Billing; *Coord. Chem. Rev.* 5, 143 (1970).
- 87.- B.J.Hathaway, A.A.Tomlinson; *Coord. Chem. Rev.* 5, 1 (1.970).
- 88.- M.Melnik; *Coord. Chem. Rev.* 36, 1 (1.981).