

00572
2
25



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio espectroscópico de la interacción de
alfa-hidroxiácidos con metales de transición

T E S I S

Que para obtener el título de:

MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS

(QUIMICA INORGANICA)

p r e s e n t a

Q. GERARDO JUAN MEDINA DICKINSON



México, D.F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

275822



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado según el tema:

| | |
|--------------------------|----------------------------------|
| Presidente: | Dra. Noráh Barba Behrens |
| Primer Vocal: | Dr. Raymundo Cea Olivares |
| Secretario: | Dra. Erika Martin Arrieta |
| Primer Suplente: | Dra. Ana Martínez Vázquez |
| Segundo Suplente: | Dr. Jesús Gracia Mora |

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado.

Facultad de Química, UNAM.

Asesora: Dra. Laura María Gasque Silva

Sustentante: Q. Gerardo Juan Medina Dickinson

Para Laura Gasque

Agradecimientos

A Perla Castillo por el uso de su espectrómetro.

A Sylvain Bernès por la resolución de las estructuras cristalinas.

Índice

| | |
|--|----|
| I. Introducción | 1 |
| II. Antecedentes | 3 |
| II.1. Información estructural | 3 |
| II.1.1. Compuestos con glicolato | 3 |
| II.1.2. Compuestos con lactato | |
| II.1.3. Aduetos de compuestos de metales de transición con glicolato | 6 |
| II.2. Estudios en el infrarrojo de compuestos de coordinación con α -hidroxiácidos | 9 |
| II.2.1. Compuestos con glicolato | 9 |
| II.2.2. Compuestos con lactato | 11 |
| II.2.3. Compuestos con mandelato | 12 |
| II.3. Estudios en el IR lejano de complejos de metales de transición | 13 |
| II.4. Aduetos de piridina de complejos de metales de transición | 18 |
| II.4.1. Espectros en el infrarrojo lejano de aductos de complejos de metales de transición | 18 |
| II.4.2. Efecto de sustituyentes en aductos de piridina | 20 |
| III. Resultados | 22 |
| III.1. Compuestos con glicolato | 22 |
| III.1.1. Región del infrarrojo mediano | 22 |
| III.1.2. Región del infrarrojo lejano | 32 |
| III.1.3. Aduetos de py y py- d_3 de compuestos con glicolato y metales de transición | 35 |
| III.1.4. Espectros en el infrarrojo mediano | 39 |
| III.1.5. Espectros en el infrarrojo lejano | 43 |
| III.1.6. Aduetos con piridinas sustituidas y glicolato | 52 |
| III.1.7. Espectros en el infrarrojo lejano de aductos de piridina sustituida de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$ | 53 |
| III.2. Compuestos con lactato | 58 |
| III.2.1. Región del infrarrojo mediano | 58 |
| III.2.2. Región del infrarrojo lejano | 62 |
| III.2.3. Espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})\text{L}]\text{NO}_3$ | 63 |
| III.2.4. Espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[\text{MB}_2\text{L}_2]$ | 65 |
| III.2.5. Aduetos de py y py- d_3 de compuestos con Ni(II) y lactato | 68 |
| III.2.6. Región del infrarrojo mediano | 68 |
| III.2.7. Región del infrarrojo lejano | 71 |
| III.2.8. Aduetos con piridinas sustituidas y lactato | 74 |
| III.2.9. Espectros en el infrarrojo lejano de aductos con piridina sustituida de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2\text{L}_2]$ | 76 |

| | |
|---|-----|
| III.3. Compuestos con mandelato | 81 |
| III.3.1. Región del infrarrojo mediano | 81 |
| III.3.2. Región del infrarrojo lejano | 85 |
| III.3.3. Aductos con piridinas sustituidas y mandelato | 89 |
| III.3.4. Espectros en el infrarrojo lejano de aductos con piridina sustituida de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$ | 89 |
| III.4. Efecto del sustituyente R en los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{R-}\alpha\text{-HA})_2]$ | 95 |
| IV. Conclusiones | 99 |
| V. Referencias | 101 |
| Apéndices | 103 |
| Apéndice I | 103 |
| A.I.1. Preparación y caracterización de los compuestos estudiados | 103 |
| Apéndice II. Estructuras cristalinas | 108 |
| A.II.1. bis-glicolato de cobalto (II) | 108 |
| A.II.2. <i>cis</i> -diacuo- <i>cis, cis</i> -bis(glicolato)zinc(II) | 113 |
| A.II.3. <i>cis</i> -[bis(glicolato)bis(piridina)níquel(II)] | 118 |
| A.II.4. Nitrato de acuo(5,6-dimetil-1,10-fenantrolina)(glicolato)cobre(II) | 119 |
| A.II.5. Tetranitrato de <i>Ciclo</i> -tetrakis[(μ - η^3 - hidroxí - κ^1 O etanoato: κ^1 O: κ^2 O') (1,10-fenantrolina)cobre(II)] | 125 |
| Apéndice III. Cálculo de las frecuencias de vibración O-H a partir de las frecuencias O-D | 130 |

Índice de figuras

II. Antecedentes

| | |
|--|----|
| Figura II.1. Formas de coordinación de α -hidroxiácidos a un ion metálico | 3 |
| Figura II.2. Estructura de los ligantes estudiados | 3 |
| Figura II.3. Estructura general de los compuestos poliméricos $[MG_2]$ | 4 |
| Figura II.4. (a) Estructura del bis-quelato de Zn y lactato y (b) estructura del bis-quelato de Cu y lactato | 5 |
| Figura II.5. Estructuras de los aductos de glicolato con donadores por nitrógeno | 6 |
| Figura II.6. Estructuras de aductos de fenantrolinas con Cu(II) y glicolato | 7 |
| Figura II.7. Variación de la EECC en función de la población electrónica en orbitales d para metales divalentes de la primera serie transicional | 14 |
| Figura II.8. Tendencia esperada de la variación de $\nu(ML)$ en función de la población electrónica en orbitales d para metales divalentes | 15 |
| Figura II.9. Tendencia observada en los compuestos $[M(py-O)_6](ClO_4)_2$ | 17 |
| Figura II.10. Variación de las 2 principales frecuencias de vibración Ni-O y la frecuencia de vibración Ni-N en aductos del bis-acetilacetonatóniquel(II) con piridinas sustituidas respecto al parámetro por sustituyente σ de Hammett | 21 |

III. Resultados

| | |
|--|----|
| Figura III.1. Espectros en el mediano de los compuestos $[MG_2]$ | 22 |
| Figura III.2. Región de las vibraciones C-H y O-H en compuestos $[MG_2]$ | 23 |
| Figura III.3. Frecuencias de vibración en la región de $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ respecto a la población electrónica en orbitales d en compuestos $[MG_2]$ | 26 |
| Figura III.4. Espectro del $[NiG_2]$ de 2000 a 400 cm^{-1} y numeración de las bandas | 27 |
| Figura III.5. Espectros de $[MG_2]$ y $[MG_2(H_2O)_2]$ con $M = Mn$ y Zn de 2000 a 400 cm^{-1} | 30 |
| Figura III.6. Frecuencias de vibración de las principales bandas en el lejano respecto a la población electrónica en orbitales d | 33 |
| Figura III.7. Espectros en el infrarrojo lejano del ácido glicólico y los compuestos poliméricos $[MG_2]$ | 34 |
| Figura III.8. Espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos $[M(py)_2G_2]$; $M = Co, Ni$ y Zn | 38 |
| Figura III.9. Región de $1250-500\text{ cm}^{-1}$ donde se observan las principales bandas sensibles a la geometría <i>cis</i> o <i>trans</i> en los compuestos $[M(py)_2G_2]$ | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura III.10. Intensidad de absorción en los espectros en el lejano de los compuestos [M(py) ₂ G ₂] y [M(py-d ₅) ₂ G ₂], M = Co, Ni y Zn | 45 |
| Figura III.11. Intensidad de absorción en los espectros en el lejano de los compuestos [Ni(py) ₂ G ₂], [Ni(py-d ₅) ₂ G ₂], [Ni(py) ₂ (G-d) ₂] y [Ni(py-d ₅) ₂ (G-d) ₂] | 46 |
| Figura III.12. Intensidad de absorción en los espectros en el lejano de aductos de compuestos con Cu y glicolato | 49 |
| Figura III.13. Geometrías para los compuestos [Ni(py) ₂ G ₂] y [M(py) ₂ G ₂] para M = Co y Zn en uno de los planos de los compuestos octaédricos | 50 |
| Figura III.14. Frecuencias de vibración en el lejano respecto a la población electrónica en orbitales <i>d</i> en los compuestos [M(py) ₂ G ₂] para M = Co, Ni, Cu y Zn | 51 |
| Figura III.15. Aductos con piridinas sustituidas y glicolato | 52 |
| Figura III.16. Espectros en el infrarrojo mediano de los aductos de la forma [Ni(4-Y-py) ₂ G ₂] | 53 |
| Figura III.17. Espectros en el infrarrojo mediano de compuestos de la forma [Ni(4-Y-py) ₂ G ₂] en la región de las vibraciones C-OH | 54 |
| Figura III.18. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos Ni(4-Y-py) ₂ G ₂] | 55 |
| Figura III.19. Principal frecuencia de vibración Ni-O y su relación con el parámetro por sustituyente σ de Hammett en compuestos de la forma [Ni(4-Y-py) ₂ G ₂] | 56 |
| Figura III.20. Espectros en el infrarrojo mediano de compuestos con lactato | 59 |
| Figura III.21. Región de las vibraciones ν C-OH para compuestos con lactato | 60 |
| Figura III.22. Intensidad de absorción en espectros en el infrarrojo lejano de algunos compuestos con lactato | 64 |
| Figura III.23. Frecuencias de vibración en el infrarrojo lejano respecto a la población electrónica en orbitales <i>d</i> en compuestos [ML ₂] | 67 |
| Figura III.24. Espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos [Ni(py) ₂ L ₂], [Ni(py-d ₅) ₂ L ₂] y [Ni(py) ₂ (L-d) ₂] | 68 |
| Figura III.25. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de compuestos de Ni, py y lactato | 72 |
| Figura III.26. Aductos de la forma [Ni(y-py) ₂ L ₂] | 74 |
| Figura III.27. Algunos espectros en el infrarrojo mediano de compuestos de la forma [Ni(Y-py) ₂ L ₂] | 75 |
| Figura III.28. Región de las vibraciones C-OH en los espectros en el infrarrojo mediano de compuestos de la forma [NiB ₂ L ₂] | 76 |
| Figura III.29. Espectros en el lejano de los aductos [Ni(Y-py) ₂ L ₂] | 78 |
| Figura III.30. Relación entre la frecuencia de vibración Ni-O y los parámetros por sustituyente σ de Hammett | 79 |

| | |
|--|----|
| Figura III.31. Relación entre la frecuencia de vibración Ni-O y los parámetros por sustituyente σ de Hammett para piridinas con sustituyentes electrodonadores | 80 |
| Figura III.32. Espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ | 81 |
| Figura III.33. Región de las vibraciones C-OH y C-H(ϕ) en los espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ | 83 |
| Figura III.34. Ambientes de coordinación para compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ con el H_2O en posición <i>trans</i> | 84 |
| Figura III.35. Ambientes de coordinación para compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ con el H_2O en posición <i>cis</i> | 84 |
| Figura III.36. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ | 87 |
| Figura III.37. Frecuencias de vibración de las principales bandas observadas en el lejano para compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ | 88 |
| Figura III.38. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[Ni(py)_2(Man)_2]$ y $[Ni(py-d_3)_2(Man)_2]$ | 91 |
| Figura III.39. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[Ni(Y-py)_2(Man)_2]$ | 92 |
| Figura III.40. Frecuencias de vibración en compuestos <i>cis</i> - $[Ni(Y-py)_2(Man)_2]$ y su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett | 93 |
| Figura III.41. Frecuencias de vibración en compuestos <i>cis</i> - $[Ni(Y-py)_2(Man)_2]$ y su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett para piridinas con sustituyentes electrodonadores | 93 |
| Figura III.42. Frecuencias de vibración ($\dagger \nu$ Ni-O) en compuestos <i>trans</i> - $[Ni(Y-py)_2(Man)_2]$ y su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett | 94 |
| Figura III.43. Espectros en la región de las vibraciones γ C-H (py) para compuestos $[Ni(py)_2(R-\alpha-HA)_2]$ | 96 |
| Figura III.44. Espectros en el lejano de los compuestos $[Ni(py)_2(R-\alpha-HA)_2]$ y $[Ni(py-d_3)_2(R-\alpha-HA)_2]$ para R = H, CH_3 y C_6H_5 | 98 |

Apéndices

| | |
|--|-----|
| Figura A.1. Estructura del compuesto $[CoG_2]_n$ | 109 |
| Figura A.2. Ambiente de coordinación alrededor del ion Co(II) | 112 |
| Figura A.3. Estructura cristalina del $[Zn(H_2O)_2G_2]$ | 114 |
| Figura A.4. Estructura cristalina del $[Ni(py)_2G_2] \cdot 2H_2O$ | 118 |
| Figura A.5. Estructura cristalina del compuesto $[Cu(H_2O)(5,6-dmfen)G]NO_3$ | 120 |
| Figura A.6. Estructura cristalina del tetrámero $[Cu_4(fen)_4G_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$ | 126 |

Índice de tablas

II Antecedentes

| | |
|---|----|
| Tabla II.1. Distancias M-O (Å) en compuestos de metales de transición con glicolato | 4 |
| Tabla II.2. Distancias M-O (Å) en compuestos de metales de transición con lactato | 6 |
| Tabla II.3. Distancias de enlace Cu-O y Cu-N (Å) en aductos de compuestos con glicolato | 8 |
| Tabla II.4. Principales frecuencias de vibración (cm^{-1}) observadas en los espectros en el infrarrojo de los compuestos $[\text{MG}_2]$ | 10 |
| Tabla II.5. Algunas frecuencias de vibración (cm^{-1}) observadas en los espectros en el infrarrojo de los compuestos $[\text{ML}_2]$ | 11 |
| Tabla II.6. Algunas frecuencias de vibración (cm^{-1}) observadas en los espectros en el infrarrojo de los compuestos $[\text{M}(\text{Man})_2]$ | 12 |
| Tabla II.7. Modos vibracionales asociados a compuestos octaédricos de simetrías O_h y D_{4h} | 16 |
| Tabla II.8. Frecuencias de vibración y asignaciones hechas para piridina y su análogo deuterado | 19 |

III. Resultados

| | |
|---|----|
| Tabla III.1. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) en la región de 4000 a 2000 cm^{-1} y asignaciones para los compuestos $[\text{NiG}_2]$ y $[\text{CuG}_2]$ y los compuestos análogos con α -OD | 25 |
| Tabla III.2. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) en la región de 4000 a 2000 cm^{-1} y asignaciones para los compuestos $[\text{NiG}_2]$ y $[\text{CuG}_2]$ y los compuestos análogos con α -OD | 25 |
| Tabla III.3. Asignaciones de 4000 a 70 cm^{-1} de compuestos con glicolato y metales de transición | 31 |
| Tabla III.4. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y su asignación en el infrarrojo lejano en compuestos $[\text{MG}_2]$ | 32 |
| Tabla III.5. Geometrías de los aductos con piridina de la forma $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$ con M = Co, Ni, Cu y Zn | 37 |
| Tabla III.6. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignación completa para los espectros en el infrarrojo de compuestos $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$, M = Co, Ni, Cu y Zn de 4000 a 70 cm^{-1} | 41 |
| Tabla III.7. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignaciones en el infrarrojo lejano para los compuestos $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$ con M = Co, Ni y Zn | 44 |
| Tabla III.8. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignación para el compuesto $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{G}_2]$ | 48 |
| Tabla III.9. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de las principales bandas en compuestos de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$ y su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett | 55 |

| | |
|---|----|
| Tabla III.10. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignaciones para compuestos con lactato | 61 |
| Tabla III.11. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignaciones para compuestos con lactato | 65 |
| Tabla III.12. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignaciones de las principales bandas en el lejano de compuestos con lactato | 66 |
| Tabla III.13. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignación completa en el infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ | 70 |
| Tabla III.14. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignaciones en el infrarrojo lejano para el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ | 73 |
| Tabla III.15. Principales frecuencias de vibración (cm^{-1}) asociadas a vibraciones Ni-O en compuestos $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2\text{L}_2]$ | 77 |
| Tabla III.16. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de las principales bandas observadas en los espectros en el mediano de los compuestos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ | 82 |
| Tabla III.17. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de las principales bandas observadas en los espectros en el lejano de los compuestos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ | 86 |
| Tabla III.18. Modos vibracionales asociadas a los aductos <i>cis</i> y <i>trans</i> de compuestos $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$ | 90 |
| Tabla III.19. Principales frecuencias de vibración (cm^{-1}) en compuestos de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$ | 91 |
| Tabla III.20. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) observadas en los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{R-}\alpha\text{-HA})_2]$ para R = H, CH_3 y C_6H_5 | 97 |

Abreviaturas

- M es un metal divalente, en general $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn}$
- G representa al glicolato, $\text{HOCH}_2\text{COO}^-$
- G-*d* representa al glicolato deuterado en $\alpha\text{-OD}$, $\text{DOCH}_2\text{COO}^-$
- G-*d*₂ representa al glicolato deuterado en 2,2-*d*₂, $\text{HOCD}_2\text{COO}^-$
- G-*d*₃ representa al glicolato deuterado en 2,2-*d*₂ y en $\alpha\text{-OD}$, $\text{DOCD}_2\text{COO}^-$
- L representa al lactato, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$
- L-*d* representa al lactato deuterado en $\alpha\text{-OD}$, $\text{DOCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$
- Man representa al mandelato, $\text{HOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COO}^-$
- py representa a la piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
- py-*d*₅ representa a piridina deuterada, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$
- gli representa al glicinato, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$
- Im representa al imidazol, $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$
- fen representa a la 1,10-fenantrolina, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$
- 5,6-dmfen representa a la 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$
- Y-py representa a una piridina sustituida en posición 3 o 4.
- ala representa al alaninato, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$
- R- α -HA representa a cualquiera de los ligantes aniónicos provenientes de los α -hidroxiácidos.

R = H es glicolato (G), R = CH₃ es lactato (L) y R = C₆H₅ es mandelato (Man)

I. Introducción

La mayoría de los trabajos realizados con α -hidroxiácidos y metales de transición se hicieron durante la década de los 60 [1-5] cuando los aparatos utilizados permitían hacer mediciones experimentales hasta 250 cm^{-1} y hubo un auge en la espectroscopía vibracional antes principalmente restringida a determinar las bandas de vibración propias de los compuestos orgánicos utilizados como ligantes. Durante la revisión realizada para la preparación de este trabajo, parecía evidente que en la mayoría de los casos citados, toda banda de vibración que apareciera por debajo de 500 cm^{-1} se asignó a un posible modo vibracional M-O. El único trabajo en el que se utilizaron isótopos para auxiliar las observaciones obtenidas a partir de análisis por coordenadas normales de vibración, es el de Nakamoto y sus colaboradores para compuestos con glicolato [1], el resto de los trabajos se basan exclusivamente en las variaciones obtenidas para las bandas en el lejano de acuerdo con la sustitución por ion metálico. Parecía necesario hacer un nuevo estudio en lo referente a los espectros en el lejano de estos compuestos con dos objetivos principales. El primero, determinar los espectros en el lejano con aparatos que permiten hacer mediciones hasta 70 cm^{-1} , y el segundo, hacer un estudio respecto a la influencia que ejercen ciertos ligantes, en particular piridina y piridinas sustituidas, al formar aductos con los compuestos de α -hidroxiácidos y metales de transición.

Para la realización de este trabajo se llevaron a cabo los siguientes pasos.

- i. Se sintetizaron los compuestos $[\text{M}(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$ con $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn}$; y $\text{R} = \text{H, CH}_3$ y C_6H_5 , para poder estudiar sus espectros en el infrarrojo de acuerdo con la sensibilidad de ciertas bandas a la sustitución de ion metálico.
- ii. Se prepararon aductos de piridina de los compuestos con α -hidroxiácidos y metales de transición para estudiar el efecto que tiene la formación del aducto en las principales frecuencias de vibración M-O en compuestos de la forma $[\text{M}(\text{py})_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$.
- iii. Se prepararon aductos de diversas piridinas sustituidas de los compuestos con α -hidroxiácidos de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$ para determinar el efecto que los distintos sustituyentes Y ejercen sobre las principales frecuencias de vibración Ni-O, de acuerdo con sus propiedades electroattractoras y electrodonadoras.

A lo largo de la realización de este trabajo, se utilizó la sustitución del grupo α -OH por α -OD para observar los efectos que dicha sustitución producía en aquellas bandas asociadas a vibraciones del grupo α -OH. De esta manera se pudieron estudiar los desplazamientos asociados a vibraciones M-O para determinar su carácter vibracional M-OH y/o M-O.

Se utilizó piridina deuterada para lograr una mejor comprensión de los espectros en el infrarrojo de los aductos de la forma $[M(py)_2(R-\alpha-HA)_2]$ dado que la información obtenida en lo referente a las bandas de mayor carácter vibracional Ni-O obtenidas en estos compuestos fue el punto de apoyo principal en el que se basó el estudio con las diversas piridinas sustituidas.

La información estructural de compuestos con α -hidroxiácidos y metales de transición no es muy vasta y de cierto modo restringe la interpretación de los espectros en el infrarrojo de los compuestos estudiados. Parte de este trabajo se apoyó fuertemente en diversas estructuras cristalinas obtenidas para compuestos con α -hidroxiácidos durante su realización. La información estructural obtenida a partir de estos compuestos se tratará en los antecedentes de este trabajo y no en el análisis de resultados, dado que la información obtenida es una fuerte herramienta que permite una mejor interpretación de los espectros en el infrarrojo de los compuestos estudiados. Los datos cristalográficos para los compuestos obtenidos se muestran en el Apéndice II del presente trabajo.

Dado lo anterior, este trabajo pretende, por un lado, sustentar y ampliar la información que se tiene en la literatura respecto a estos compuestos, y por el otro, servir de apoyo a trabajos futuros que pudieran hacerse en compuestos relacionados, en particular en lo referente a sus espectros tanto en el infrarrojo mediano como en el lejano.

II. Antecedentes

II.1 Información estructural

La información estructural sobre compuestos con metales de transición y α -hidroxiácidos es bastante reducida. Existen varias estructuras cristalinas en la literatura que indican que los α -hidroxiácidos se enlazan de diversas maneras a un centro metálico (figura II.1), sin embargo, hasta el momento no existe una serie de compuestos isoestructurales cuya estructura cristalina esté establecida.

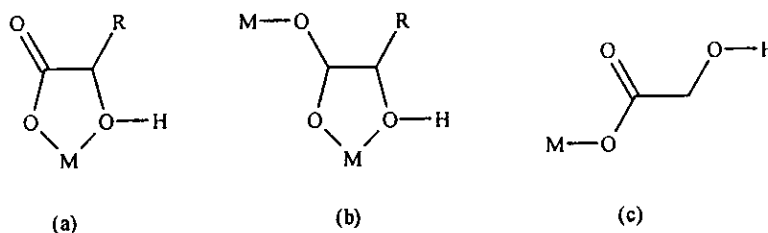


Figura II.1. Formas de coordinación de α -hidroxiácidos a un ion metálico.
(a) quelato con el carboxilato unidentado (b) quelato con el carboxilato puente (c) carboxilato unidentado

De los compuestos estudiados con glicolato, lactato y mandelato (figura II.2), la mayor información cristalográfica es para los compuestos con lactato. Hasta la realización de este trabajo, no se cuenta con ninguna estructura cristalina de compuestos de metales de la primera serie transicional con mandelato.

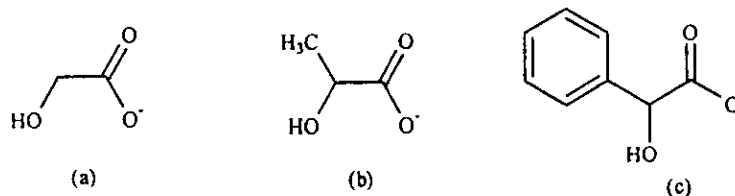


Figura II.2 Estructura de los ligandos estudiados
(a) glicolato, (b) DL-lactato y (c) DL-mandelato

II.1.1 Compuestos con glicolato

Existen estructuras cristalinas para compuestos de glicolato con Sc, V (VO), Mn, Co, Cu y Zn [6-10]. De los metales de transición estudiados en el presente trabajo, Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II); los compuestos con M = Mn y Zn [8, 9] están constituidos por unidades monoméricas de fórmula general $[MG_2(H_2O)_2]$. Los compuestos con Co y Cu [6, 10] constituyen polímeros de coordinación

bidimensionales de fórmula general $[MG_2]_n$, en donde cada átomo del metal se encuentra en un ambiente octaédrico, en el caso de Co (Apéndice II.1), y octaédrico distorsionado en el caso de Cu. Los anillos de glicolato se encuentran en configuración *trans* alrededor del átomo central en el plano ecuatorial y las dos posiciones axiales restantes corresponden a átomos de oxígeno del carbonilo de unidades vecinas enlazadas a cada átomo del metal (figura II.3). La estructura laminar de estos polímeros de coordinación se mantiene unida por una intrincada red de enlaces de hidrógeno de los grupos α -hidroxi con los oxígenos de los carbonilos de unidades vecinas por arriba y por abajo de cada lámina. Los compuestos monoméricos de Mn y Zn (Apéndice II.2) tienen geometría octaédrica alrededor del átomo central y las moléculas de agua se encuentran en configuración *cis*, de igual manera que los anillos del glicolato respecto a los grupos α -hidroxi y carboxilato. A continuación se muestra una tabla con las principales distancias de enlace presentes en estos compuestos. En general, se observa que las distancias metal-oxígeno del glicolato coordinado como quelato varían en el orden inverso al establecido por la serie de Irving-Willimas, *i.e.*, $d(\text{Mn-O}) > d(\text{Zn-O}) > d(\text{Co-O}) > d(\text{Cu-O})$.

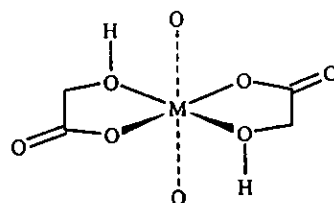


Figura II.3. Estructura general de los compuestos poliméricos $[MG_2]$

Tabla II.1 Distancias M-O (Å) en compuestos de metales de transición con glicolato.

| Compuesto | M-O _a OC | M-O _b OC | M-O _c H | M-O _d H | M-O=C | M-O _e H ₂ | M-O _f H ₂ |
|---|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------|
| [CoG ₂] | 2.05 | 2.05 | 2.09 | 2.09 | 2.12 | – | – |
| [CuG ₂] | 1.91 | 1.91 | 1.93 | 1.93 | 2.54 | – | – |
| [MnG ₂ (H ₂ O) ₂] | 2.15 | 2.18 | 2.22 | 2.16 | – | 2.12 | 2.17 |
| [ZnG ₂ (H ₂ O) ₂] | 2.07 | 2.10 | 2.15 | 2.09 | – | 2.03 | 2.09 |

a y *b* se refieren a los átomos de oxígeno del α -OH y el carboxilato en una misma molécula.
c y *d* se refieren a moléculas de agua coordinadas al ion metálico.

II.1.2 Compuestos con lactato

Se tienen estructuras cristalinas para los compuestos de lactato con los metales de transición de toda la serie estudiada salvo para Ni y Co. Los compuestos están constituidos por entidades monoméricas de fórmula general $[ML_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ para $M = Fe$ y Zn [11, 12] mientras que el compuesto con Mn [13] carece de agua de cristalización y tiene fórmula $[MnL_2(H_2O)_2]$. Para $M = Mn, Fe$ y Zn , tanto las moléculas de agua como las unidades de lactato se enlazan en posición *cis*. El compuesto con Cu forma un polímero de coordinación [6] en donde la mínima unidad que lo representa es $[CuL_2(H_2O)] \frac{1}{2} H_2O$. No obstante el hecho de que no se tiene la estructura cristalina de unidades monoméricas de Co, Ni y Cu con lactato, sí hay estructuras cristalinas para compuestos monoméricos con geometría octaédrica para los compuestos de Ni y Cu con lactato y N,N,N',N' -tetrametiletilendiamina [14, 15].

El bis-quelato de Cu con lactato es el único que no está conformado por entidades monoméricas pues en éste los átomos de Cu se enlazan a dos lactatos en posición *trans* en una configuración casi plana. El ambiente de coordinación alrededor del átomo de Cu es el de una pirámide cuadrada en que una molécula de agua se encuentra en posición apical mientras que los átomos de oxígeno en el lactato constituyen la base de la pirámide. Existe una interacción muy débil de un oxígeno del carbonilo de una unidad vecina [6] al Cu en posición opuesta a la del H_2O coordinada.

Las estructuras de algunos de estos compuestos se muestran en la figura II.4 y las distancias de enlace para estos compuestos se muestran en la tabla II.2.

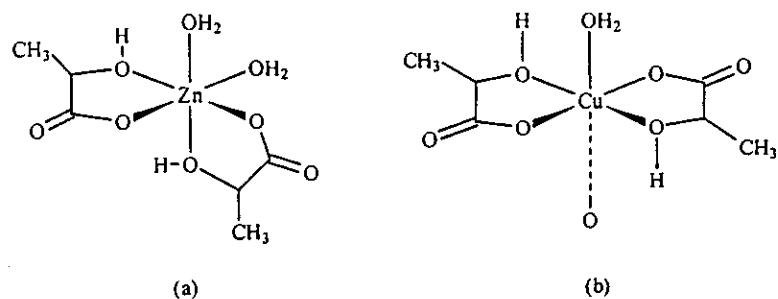


Figura II.4. (a) Estructura del bis-quelato de Zn y lactato y (b) estructura del bis-quelato de Cu y lactato.

Tabla II.2. Distancias M-O (Å) en compuestos de metales de transición con lactato

| Compuesto | M-O _a OC | M-O _b OC | M-O _a H | M-O _b H | M-O _c H ₂ | M-O _d H ₂ |
|--|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| [MnL ₂ (H ₂ O) ₂] | 2.16 | 2.16 | 2.18 | 2.17 | 2.14 | 2.17 |
| [ZnL ₂ (H ₂ O) ₂].H ₂ O | 2.08 | 2.15 | 2.19 | 2.09 | 2.04 | 2.07 |
| [CuL ₂ (H ₂ O)]½H ₂ O | 1.93 | 1.93 | 1.97 | 1.97 | 2.30 | 2.90 ^e |

a y *b* se refieren a los átomos de oxígeno del α-hidroxi y el carboxilato en una misma molécula.

c y *d* se refieren a moléculas de agua coordinadas al ion metálico salvo *e* que indica la distancia al O=C de una unidad vecina.

II.1.3 Aduetos de compuestos de metales de transición con glicolato

La información en la literatura sobre este tipo de compuestos es bastante reducida, teniéndose sólo las estructuras cristalinas de aductos de amoníaco y piridina del bis-glicolato de Cu(II) [7]. Durante el presente trabajo se obtuvieron estructuras cristalinas de tres compuestos con glicolato que se tratarán en esta sección.

Para los aductos con glicolato, se conocen las estructuras cristalinas de los compuestos [Cu(NH₃)₂G₂], [Cu(py)₂G₂] y [Ni(py)₂G₂].2H₂O[†]. De éstos, los compuestos con Cu tienen a los donadores por nitrógeno en posición *trans* y los anillos del glicolato se enlazan en una configuración *trans* alrededor del ion metálico (figura II.5.a). En ambos compuestos el Cu presenta distorsión tetragonal de alargamiento en los enlaces con el grupo α-OH, mientras que los 4 enlaces cortos son a los oxígenos del carboxilato y los nitrógenos del NH₃ o piridina. Los enlaces Cu-O son ligeramente más largos en el compuesto con NH₃ que en el de

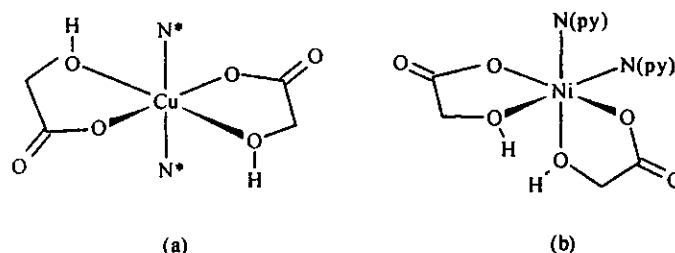


Figura II.5. Estructuras de los aductos de glicolato con donadores por nitrógeno. (a) En el aducto del bis-glicolato de Cu(II), N* es NH₃ o py. (b) Aducto de py del bis-glicolato de Ni(II).

[†] Por el momento sólo se tiene la estructura de este compuesto (Apéndice II.3) ya que los datos cristalográficos no se habían resuelto completamente en el momento de realizar el trabajo escrito.

piridina, sin embargo los enlaces Cu-N son menores en el compuesto con NH₃ que en el de piridina. Aunque en posición apical respecto al plano que forman los enlaces Cu-O, el efecto neto de introducir un mejor donador σ produce un debilitamiento en los enlaces Cu-O en estos compuestos. A diferencia de los compuestos con Cu y los ligantes antes mencionados, el aducto con piridina (figura II.5.b) del bis-glicolato de Ni(II) tiene a las piridinas enlazadas en posición *cis* de la misma manera que los grupos α -OH, encontrándose éstos *trans* a los átomos de nitrógeno. Los oxígenos de los carboxilatos se encuentran en posición *trans* siendo, de tal manera, comparables a los enlaces Cu-O del carboxilato. Las distancias de enlace de los compuestos discutidos en esta sección se muestran en la tabla II.3.

Los aductos de Cu(II) con ligantes del tipo diimina como las fenantrolinas[‡] tienen en común una geometría de pirámide cuadrada en donde los cuatro enlaces cortos corresponden a los átomos que se encuentran formando la base de la pirámide cuadrada y el enlace largo es el apical a este plano (figura II.6). El compuesto con 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina tiene al glicolato coordinado como quelato (figura II.6.a) y las distancias Cu-O son similares, siendo éstas de 1.91 Å al O del carboxilato y 1.99 Å al α -OH. El enlace largo con el agua ocurre a 2.26 Å.

El compuesto con 1,10-fenantrolina es un compuesto polinuclear cíclico, en particular un tetrámero constituido por cuatro unidades de Cu(II) en un ambiente pentacoordinado. En este caso, el glicolato se enlaza como quelato al Cu(II) formando un puente a una unidad vecina con uno de los oxígenos del

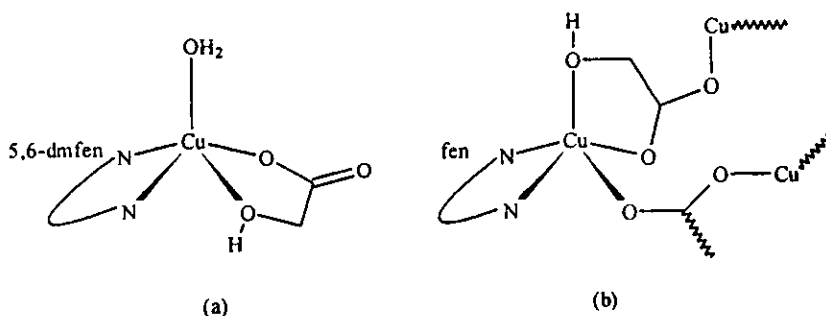


Figura II.6. Estructuras de aductos de fenantrolinas con Cu(II) y glicolato. (a) Compuesto monomérico [Cu(5,6-dmfen)G]NO₃ y (b) Compuesto polinuclear [Cu₄(fen)₄G₄](NO₃)₄. En ambos casos se han omitido los contraiones nitrato así como la carga de cada unidad compleja catiónica.

‡ Los compuestos se obtuvieron en un intento por preparar una familia de compuestos isoestructurales con Cu(II), glicolato y fenantrolinas con distintos sustituyentes.

carboxilato (figura II.6.b). Para este compuesto la base de la pirámide cuadrada está constituida por los átomos de N de la fenantrolina y los átomos de oxígeno de dos carboxilatos distintos; ambos enlaces Cu-O a 1.96 Å. El enlace apical a este plano es con el α -OH a una distancia de 2.34 Å, y corresponde al enlace más largo en cada unidad del compuesto polinuclear.

En ambos compuestos los enlaces presentes en la base de la pirámide cuadrada son comparables en distancia, sin embargo, en los enlaces apicales se observa un considerable decremento en el enlace que ocurre con el H₂O respecto con el que ocurre con el grupo α -OH del compuesto polinuclear, siendo el primero casi 0.1 Å más pequeño que el segundo. Esta diferencia puede deberse a que el agua es una mejor base que el grupo α -OH y, por tanto más coordinante. No obstante, hay que considerar que el grupo α -OH forma parte de un anillo quelato coordinado, que de cierta manera puede restringir su capacidad de coordinarse a menor distancia al átomo de Cu al encontrarse el glicolato enlazado a unidades vecinas. Los datos cristalográficos y las estructuras cristalinas para los dos compuestos antes mencionados se encuentran en los apéndices II.4 y II.5, respectivamente.

Tabla II.3. Distancias de enlace Cu-O y Cu-N (Å) en aductos de compuestos con glicolato.

| Compuesto | Cu-O ^a | Cu-OH ^b | Cu-N | Cu-OH ₂ |
|--|--------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|
| [Cu(NH ₃) ₂ G ₂] | 2.034(1) | 2.388(1) | 1.986(1) | — |
| [Cu(py) ₂ G ₂] | 1.994(3) | 2.299(3) | 2.017(4) | — |
| [Cu(H ₂ O)(5,6-dmfen)G]NO ₃ | 1.9144(15) | 1.9918(15) | 1.9913(17), 2.0044(16) ^c | 2.2681(18) |
| [Cu ₄ (fen) ₄ G ₄](NO ₃) ₄ ·2H ₂ O | 1.963(5), 1.969(5) | 2.344(5) | 1.995(5), 2.023(6) ^c | — |

^a Los enlaces Cu-O son al oxígeno del carboxilato. Los dos valores en el [Cu₄(fen)₄G₄](NO₃)₄·2H₂O corresponden a los enlaces Cu-O de dos carboxilatos puente en glicolatos distintos al mismo átomo de Cu.

^b Enlaces al grupo α -OH, en todos los casos salvo en el [Cu(H₂O)(5,6-dmfen)G]NO₃, éstos son los enlaces más largos presentes en los compuestos.

^c Los dos valores presentados corresponden a los enlaces con los distintos átomos de N de la fenantrolina correspondiente. En ambos casos el enlace más corto Cu-N se encuentra en posición *trans* al enlace más largo Cu-O (en el [Cu₄(fen)₄G₄](NO₃)₄·2H₂O) y al enlace Cu-OH en el [Cu(H₂O)(5,6-dmfen)G]NO₃.

II. 2 Estudios en el infrarrojo de compuestos de coordinación con α -hidroxiácidos

II.2.1 Compuestos con glicolato

El estudio más detallado de compuestos con metales de transición y glicolato fue llevado a cabo por Nakamoto *et al* [1] en 1965 haciendo un análisis de coordenadas normales de vibración para el bis-glicolato de cobalto(II). El modelo elegido para hacer los cálculos fue el complejo 1:1 de cobalto con glicolato y los resultados obtenidos para este compuesto se compararon con los resultados obtenidos experimentalmente para los bis-quelatos de cobalto(II) con glicolato y glicolato deuterado. De esta manera, se hicieron las asignaciones correspondientes con base en los resultados del cálculo y las bandas observadas en los espectros en el infrarrojo de los compuestos $[\text{CoG}_2]$, $[\text{Co}(\text{G-}d_1)_2]$, $[\text{Co}(\text{G-}d_2)_2]$ y $[\text{Co}(\text{G-}d_3)_2]$ [§]. Los resultados obtenidos para los compuestos de cobalto se utilizaron para hacer las asignaciones correspondientes en los compuestos de la forma $[\text{MG}_2]$ con $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn . Los compuestos antes mencionados también se utilizaron para corroborar la presencia de las bandas de mayor carácter vibracional M-O determinando los desplazamientos obtenidos al variar el catión y la relación que dichos valores guardan con las constantes de estabilidad para los compuestos 1:1 en disolución. Aun cuando el modelo 1:1 predice la existencia de 2 modos normales de vibración Co-O, se encontraron un total de 4 bandas para todos los compuestos preparados. La presencia de estas 4 bandas en el lejano se explicó con base en el acoplamiento vibracional que pudiera existir entre los enlaces Co-O para los átomos de oxígeno de ligantes distintos tal que una sola banda obtenida para el modelo 1:1 puede en realidad corresponder a 2 frecuencias observadas en el complejo 1:2. Para todos los compuestos sintetizados de la forma $[\text{MG}_2]$ con $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ y Zn la presencia de 2 bandas observadas experimentalmente por cada frecuencia de vibración calculada para el compuesto con cobalto (un total de 4 bandas M-O) permitió a los autores predecir que la simetría alrededor del centro metálico es a lo mucho C_{2v} , de manera que la geometría de los compuestos debe ser tetraédrica o cuadrada en configuración *cis*. Dichas observaciones son erróneas, pues cuando menos para el compuesto de Co, que fue el estudiado por Nakamoto, la estructura cristalina [10] obtenida por difracción de rayos X en el presente trabajo, revela que el compuesto tiene a los glicolatos coordinados en configuración *trans* alrededor del átomo central, y que la simetría local alrededor del ion metálico es D_{2h} .

[§] Los compuestos mencionados corresponden a $[\text{Co}(\text{CH}_2\text{OHCOO})_2]$, $[\text{Co}(\text{CH}_2\text{ODCOO})_2]$, $[\text{Co}(\text{CD}_2\text{OHCOO})_2]$ y $[\text{Co}(\text{CD}_2\text{ODCOO})_2]$ respectivamente. Dicha notación se utilizará a lo largo de todo este trabajo.

Los valores de número de onda para las bandas observadas en los espectros en el infrarrojo así como sus correspondientes asignaciones se muestran en la tabla II.4.

En 1965 Fischinger *et al* [2] llevaron a cabo un estudio estructural en compuestos de metales de transición con α -hidroxiácidos. Como parte del estudio se obtuvieron los espectros por difracción de polvos de los compuestos anhidros $[MG_2]$ con $M = Mn, Co, Ni, Cu$ y Zn . Todos estos compuestos, a excepción de los Ni y Zn , tienen patrones de difracción distintos. Los resultados obtenidos permitieron a los autores concluir que los bis-quelatos de Ni y Zn deben tener una estructura cristalina similar aunque no son isomorfos. De todos los compuestos estudiados por Nakamoto [1] estos dos son los únicos que presentan 3 bandas de vibración asignadas a $\nu(M-O) + \text{def. anillo}$ en la región de 270 a 370 cm^{-1} . Existen ligeras diferencias en la asignación hecha por Nakamoto que permiten suponer que los compuestos no son del todo isomorfos. De todos los compuestos antes mencionados, el que presenta las diferencias más marcadas es el compuesto con Cu , cuya determinación estructural por difracción de monocristal [6] se mencionó en la sección II.1.1.

Tabla II.4 Principales frecuencias de vibración (cm^{-1}) observadas en los espectros en el infrarrojo de los compuestos $[MG_2]$ †

| $[MnG_2]$ | $[CoG_2]$ | $[NiG_2]$ | $[CuG_2]$ | $[ZnG_2]$ | Asignación |
|------------|-----------|----------------|-----------|-----------------------------|---------------------------------|
| 3100 | 3090 | 3070 | 3000 | 3040 | $\nu(O-H)$ |
| 2960 | 2990 | 2990 | — | 2980 | $\nu(CH_2)$ |
| 2920 | 2935 | 2940 | — | 2920 | $\nu(CH_2)$ |
| 1605 | 1595 | 1590 | 1575 | 1590 | $\nu(C=O)$ |
| 1480 | 1482 | 1480 | 1485 | 1475 | $\delta(O-H)$ |
| 1440 | 1438 | 1440 | 1440 | 1440 | $\delta(CH_2)$ |
| 1390 | 1402 | 1403 | 1400 | 1400 | $\nu(C-O)$ |
| 1300 | 1300 | 1303 | 1305 | 1300 | $\rho_w(CH_2)$ |
| 1240 | 1237 | 1233 | 1225 | 1238 | $\rho_t(CH_2)$ |
| 1075, 1050 | 1062 | 1065 | 1065 | 1062 | $\nu(C-OH)$ |
| 935 | 944 | 950 | 940 | 940 | $\nu(C-C)$ |
| — | 920 | — | 920 | — | $\rho_t(CH_2)$ |
| 770 | 762 | 780 | 750 | 770 | $\pi(O-H)$ |
| 710 | 689 | 700 | 710 | 685 | $\delta(C=O)$ |
| 578, 561 | 580, 564 | 583, 568 | 601, 554 | 583, 567 | $\pi(C=O)$ |
| 530 | 540 | 543 | 525 | 541 | def. anillo |
| 445, 418 | 459, 427 | 474, 442 | 484, — | 468, 435 | $\nu(M-O) + \text{def. anillo}$ |
| 304, 250 | 343, 307 | 370, 327*, 317 | 408, 338 | 327, 284 ^h , 270 | $\nu(M-O) + \text{def. anillo}$ |

† Valores tomados de la referencia 1
^h hombro en la banda

II.2.2 Compuestos con lactato

El único estudio sistemático con el que se cuenta para compuestos de metales de transición con lactato corresponde al de Fischinger *et al* [2] quienes estudiaron la serie de compuestos anhidros de fórmula general $[ML_2]$ con $M = Mn, Co, Ni, Cu$ y Zn . A partir de los patrones de difracción en polvos determinaron que los compuestos con Mn, Co, Ni y Zn son similares en cuanto a la estructura cristalina se refiere y que, de éstos, aquéllos en que $M = Co, Ni$ y Zn son probablemente isomorfos. A partir de observaciones empíricas, Fischinger y sus colaboradores solamente asignaron algunas de las bandas presentes en los espectros en el infrarrojo de compuestos anhidros de metales de transición con lactato. Los resultados se muestran en la tabla II.5. En algunos de los compuestos con lactato, las bandas asignadas a $\nu(OH)$ y $\nu(C-OH)$ se encuentran como un doblete cuyo promedio presenta un desplazamiento neto hacia valores que se encuentran a menor energía respecto al espectro del ligante sin complejar.

Tabla II.5 Algunas frecuencias de vibración (cm^{-1}) observadas en los espectros en el infrarrojo de los compuestos $[ML_2]$ ‡

| $[MnL_2]$ | $[CoL_2]$ | $[NiL_2]$ | $[CuL_2]$ | $[ZnL_2]$ | Asignación |
|-----------------|-----------------------------------|--|--|-----------------------------------|--------------|
| 3165 | 3330 3180 | 3350 3190 | 3240 2600 | 3202 | $\nu(O-H)$ |
| 1593 | 1585 | 1595 | 1582 | 1598 | $\nu_a(COO)$ |
| 1430 | 1424 | 1430 | 1412 | 1430 | $\nu_s(COO)$ |
| 1120 | 1114 | 1118 | 1125 | 1122 | $\nu(C-OH)$ |
| 1088 | 1085 | 1088 | 1101 | | |
| 466, 426 382 | 474, 431 398, 363 ^a | 493, 483, 445 418 ^a , 405, 383 ^a , 375 | 514, 464 430, 419 ^a , 396 | 475, 434 387, 358 ^a | $\nu(M-O)$ |

‡ Valores tomados de la referencia 2
^a hombro en la banda

II.2.3 Compuestos con mandelato

De todos los compuestos con α -hidroxiácidos con metales de transición estudiados en este trabajo, de los que menos información se tiene es de los compuestos con mandelato. Fischinger *et al* [2] hicieron asignaciones empíricas a los compuestos de fórmula general $[M(\text{Man})_2]$ con $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu y Zn}$, mencionando solamente algunas de las bandas presentes en los espectros de estos compuestos. Se tienen también las asignaciones hechas por Khadikar *et al* [3] en la región del infrarrojo mediano, de compuestos de la forma $[M(\text{Man})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ para $M = \text{Be, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn}$. Las asignaciones propuestas por estos autores se muestran en la tabla II.6. De las discrepancias más evidentes, están las asignaciones a las frecuencias de vibración M-O en estos compuestos, así como todas las frecuencias de vibración para el compuesto con Mn(II). Fischinger y sus colaboradores [2], indican que varias bandas aparecen como dobletes en el espectro del compuesto con Mn y mandelato, debido, posiblemente a la coordinación incompleta del ligante a este ion metálico. Es probable que las asignaciones hechas por ambos autores sean para compuestos cuyo ambiente de coordinación es distinto.

Tabla II.6 Algunas frecuencias de vibración (cm^{-1}) observadas en los espectros en infrarrojo de los compuestos $[M(\text{Man})_2]^\ddagger$

| $[\text{Mn}(\text{Man})_2]$ | $[\text{Fe}(\text{Man})_2]$ | $[\text{Co}(\text{Man})_2]$ | $[\text{Ni}(\text{Man})_2]$ | $[\text{Cu}(\text{Man})_2]$ | $[\text{Zn}(\text{Man})_2]$ | Asignación |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------|
| 3460, 3320 (3250) | (3250) | 3250 (3270) | 3240 (3250) | 3140 (3300) | 3250 (3260) | $\nu(\text{O-H})$ |
| 1580, 1641 (1555) | (1565) | 1580 (1575) | 1580 (1575) | 1640 (1610) | 1595 (1590) | $\nu_s(\text{COO})$ |
| 1422 (1408) | (1410) | 1414 (1410) | 1414 (1405) | 1407 (1355) | 1410 (1400) | $\nu_s(\text{COO})$ |
| 1023 | | 1005 | 1002 | 1000 | 1006 | $\nu(\text{C-OH})$ |
| 408, 372 314, 290* (658) | (640) | 439, 381 329, 306 (650) | 449, 392 339, 319* (645) | 463, 412 363, — (654) | 435, 374 310, 286 (550) | $\nu(\text{M-O})$ |

‡ Valores tomados de la referencia 2

h hombro en la banda

Los valores entre paréntesis corresponden a las asignaciones de Khadikar *et al* [3] para compuestos de la forma $[M(\text{Man})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

II.3. Estudios en el IR lejano de complejos de metales de transición

Al estudiar los compuestos de coordinación de metales transicionales, a veces es necesario utilizar el modelo de orbitales moleculares para explicar el enlace, sin embargo, en muchas ocasiones se puede utilizar con bastante éxito la teoría de campo cristalino para explicar tanto el enlace como la variación de muchas de las propiedades físicas de los compuestos de coordinación de los metales de transición [16]. Si se consideran las energías de estabilización de campo cristalino (EECC) de metales transicionales divalentes, existen una serie de máximos y mínimos que pueden predecirse teóricamente sin considerar algunos factores adicionales que también contribuyen en algunas variaciones importantes. De los metales divalentes de la primera serie transicional, para un compuesto de fórmula general $[ML_6]^{2+}$, donde M representa al metal y L a un ligante fijo la EECC puede calcularse mediante la siguiente ecuación,

$$EECC = -(4 n_t - 6 n_e)Dq + P ,$$

donde n_t y n_e se refieren a la ocupación electrónica de los niveles energéticos de los orbitales t_{2g} y e_g y P es la energía de apareamiento cuya relevancia es exclusiva para aquellos compuestos de bajo espín. Con base en esta ecuación, es más útil definir una ecuación que relaciona el valor energético $10Dq$ con un factor (f) que depende del ligante L estudiado y otro (g) que depende del metal M en cuestión. De tal manera puede definirse la ecuación

$$EECC = -(0.4 n_t - 0.6 n_e)fg + P ,$$

donde $10Dq = fg$ y se considera de manera simultánea la dependencia del valor de energía correspondiente al desdoblamiento de los orbitales d del metal, con la capacidad que tiene cada ligante para desdoblar el campo (f) así como la dependencia exclusiva del metal estudiado. Para un ligante L de campo débil determinado, f toma un valor constante y la EECC depende exclusivamente del factor g . La tendencia predicha teóricamente establece que la EECC es cero para los metales divalentes estables Ca, Mn y Zn ($3d^0$, $3d^5$ y $3d^{10}$, respectivamente; el ion Mn(II) de alto espín) y máxima para los metales divalentes V y Ni ($3d^2$ y $3d^8$, respectivamente). El ion V(II) es sumamente inestable, y en realidad, el primer máximo se observa generalmente para el Cr(II) de configuración $3d^4$. La tendencia mencionada se muestra en la figura II.7.

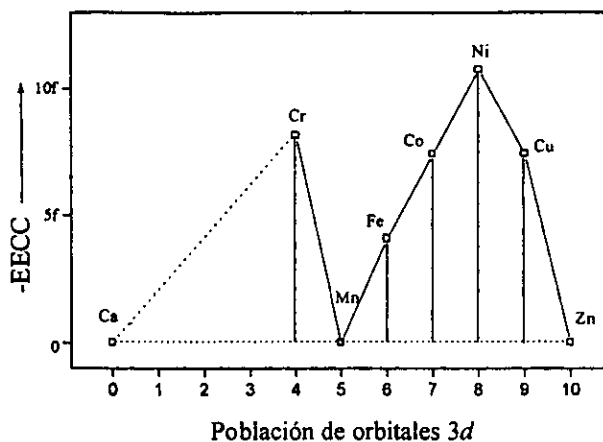


Figura II.7. Variación de la EECC en función de la población electrónica en orbitales d para metales divalentes de la primera serie transicional. No se ha tomado en cuenta el factor P de energía de apareamiento.

Si se ignora cualquier otro efecto que estabilice preferentemente a un ion metálico sobre otro, entonces la tendencia mostrada gráficamente, en unidades de f (constante para un ligante L en particular), es la esperada al variar el metal M en compuestos con ligantes L que no desdoblén fuertemente el campo de manera que los compuestos sean de alto espín.

Los dos picos predichos teóricamente para los metales $V(II)$ y $Ni(II)$ ($3d^3$ y $3d^8$ respectivamente) ocurren en la mayoría de los compuestos de una serie en la que se varía M , en el $Cr(II)$ y el $Cu(II)$ ($3d^4$ y $3d^9$) debido a la poca estabilidad del ion $V(II)$ y a las distorsiones de Jahn-Teller que estabilizan aún más la configuración $3d^9$ del $Cu(II)$.

Una de las propiedades que están íntimamente ligadas a la EECC en compuestos de coordinación son las bandas de mayor carácter vibracional ML . El modelo más sencillo que representa las vibraciones entre dos átomos es el de la molécula diatómica en el que la relación entre la frecuencia de vibración ν , la constante de fuerza F del enlace y la masa reducida del sistema μ está dada por la siguiente ecuación,

$$\nu = k(F/\mu)^{1/2},$$

donde k es una constante. Cada enlace ML en el compuesto ML_6^{2+} puede aproximarse a una molécula diatómica de manera que la ecuación anterior proporciona información sobre los cambios esperados en las frecuencias de vibración $\nu(ML)$ con base en la constante de fuerza del enlace y la masa reducida al variar M . Conforme aumenta la población electrónica de los orbitales $3d$ de los metales transicionales, la

constante de fuerza F varía de acuerdo con lo predicho por la EECC. Sin embargo, al avanzar por la serie transicional, hay un incremento en la masa de los iones metálicos aunado a un decremento en su radio iónico. El incremento en la masa trae como consecuencia un ligero aumento en μ mientras que el decremento en el radio iónico aumenta F . El incremento en μ trae como consecuencia que los valores de frecuencias de vibración $\nu(\text{ML})$ para $M = \text{Mn}$ y Zn (ambos con EECC = 0) en general sean tales que $\nu(\text{ZnL}) > \nu(\text{MnL})$. En ausencia de la EECC, se puede suponer que las frecuencias de vibración ML seguirían una tendencia casi lineal al avanzar por el periodo transicional, de tal manera que puede definirse el parámetro $\Delta\nu = (\nu - \nu_0)$ como uno que cuantifica la sensibilidad de una banda de vibración en particular a la sustitución del ion metálico [16, 17], en donde ν_0 representa la frecuencia de vibración a una EECC = 0. Con base en lo anterior, y sin considerar factores adicionales, las frecuencias de vibración ML en una serie de compuestos ML_6^{2+} , variaría como se ilustra en la figura II.8. Si todos los compuestos ML_6^{2+} tuvieran geometría octaédrica, entonces la tendencia esperada es $\nu(\text{MnL}) < \nu(\text{FeL}) < \nu(\text{CoL}) < \nu(\text{NiL}) > \nu(\text{CuL}) > \nu(\text{ZnL})$. En general la tendencia observada es $\nu(\text{MnL}) < \nu(\text{FeL}) < \nu(\text{CoL}) < \nu(\text{NiL}) < \nu(\text{CuL}) > \nu(\text{ZnL})$ debido a las distorsiones de Jahn-Teller en el Cu(II), sin embargo, la disminución considerable en la simetría local alrededor del Cu(II) de O_h a D_{4h} debida a la distorsión tetragonal trae como consecuencia que el único modo normal de vibración de estiramiento ν_{ML} activo en IR produzca dos bandas ν_{ML} activas en el IR para el compuesto con distorsión tetragonal.

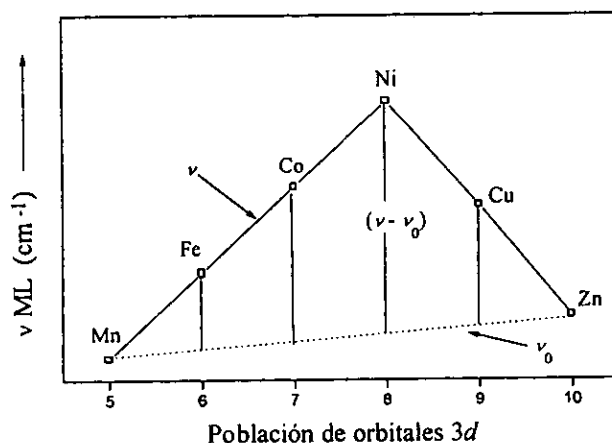
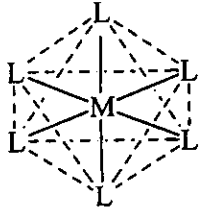
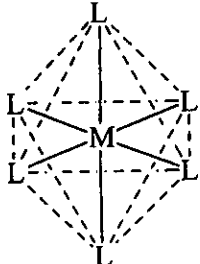


Figura II.8. Tendencia esperada de la variación de $\nu(\text{ML})$ en función de la población electrónica en orbitales d para metales divalentes. No se han considerado los factores adicionales que ocasionan variaciones en $\nu(\text{ML})$.

Utilizando la teoría de grupos, es posible calcular el número de modos normales de vibración que teóricamente debe tener una molécula que pertenece a un grupo puntual determinado. En el caso de los compuestos de la forma ML_6^{2+} se tienen geometrías octaédricas así como distorsiones tetragonales a ésta. La disminución en la simetría de la molécula que pertenece al grupo puntual D_{4h} tiene más modos normales de vibración asociados que una que pertenece al grupo puntual O_h . El número de bandas activas en el IR y Raman[18, 19], se muestran en la siguiente tabla.

Tabla II.7. Modos vibracionales asociados a compuestos octaédricos de simetrías O_h y D_{4h}

| | | |
|--|---|--|
| Molécula |  |  |
| Grupo puntual | O_h | D_{4h} |
| Vibraciones de estiramiento ν M-L | 3 estiramientos ν M-L (1 IR activa, 2 R activas) | 3 estiramientos ν M-L(plano ecuatorial) (1 IR activa, 2 R activas) 2 estiramientos ν M-L (enlaces apicales) (1 IR activa, 1 R activa) |
| Deformaciones en el plano δ L-M-L | 3 deformaciones δ L-M-L (1 IR activa, 1 R activa, 1 inactiva) | 6 deformaciones δ L-M-L (3 IR activas, 3 R activas) |
| Total | 6 modos normales de vibración (2 IR activos, 3 R activos, 1 inactivo) | 11 modos normales de vibración (5 IR activos, 6 R activos) |

Los compuestos de metales de transición de *N*-óxido de piridina de fórmula general $[M(pyO)_6](ClO_4)_2$ son un buen ejemplo de una de las tendencias generalmente observadas en compuestos de metales de transición de la forma ML_6^{2+} [16]. El compuesto con Cu(II) presenta distorsión tetragonal que resulta en dos bandas de vibración $\nu(CuO)$, una de las cuales es mayor a ν_0 y la otra menor. La semisuma de estas bandas produce un punto que coincide con lo predicho por la EECC. La figura II.9 presenta la tendencia comúnmente observada en estos compuestos.

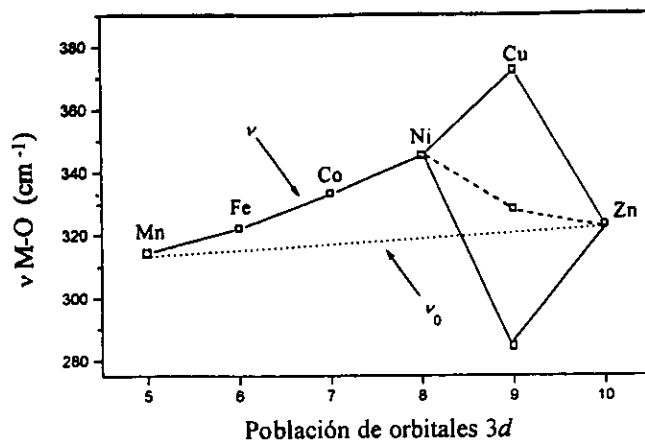


Figura II.9. Tendencia observada en los compuestos $[M(py-O)_6](ClO_4)_2$. Tomada de la referencia 16.

En general [17] se tiene prácticamente establecido el hecho de que aquellas bandas en el infrarrojo lejano que tienen una mayor sensibilidad a la sustitución de un metal por otro en una serie de compuestos isoestructurales, son las bandas de mayor carácter vibracional ML. Estas bandas corresponden a los modos normales de vibración de estiramiento ν (ML) y de deformación fuera del plano δ (LML). Para modos normales de vibración, $\Delta\nu$ (ML) es mayor que $\Delta\delta$ (LML), en donde las diferencias se refieren directamente al parámetro establecido anteriormente como $\nu - \nu_0$. Es importante notar que, en muchos casos, existen acoplamientos importantes entre los modos internos de un ligante L y las vibraciones ML.

II.4. Aduetos de piridina de complejos con metales de transición

La formación de aductos de complejos con metales de transición, es una de las herramientas más empleadas para determinar la naturaleza de ciertas bandas que aparecen en sus espectros en el infrarrojo. En ocasiones, se tienen complejos poliméricos que pueden estudiarse como entidades discretas al formar aductos con ellos. En otros casos, pueden existir compuestos cuya geometría no sea del todo comparable, pero sí la de los aductos formados con estos complejos. Además de lo anterior las bandas asociadas a vibraciones M-L son de las más sensibles a la formación de aductos, por lo que sus desplazamientos respecto al compuesto que les dio origen, permiten hacer asignaciones menos ambiguas a estos modos vibracionales.

II.4.1. Espectros en el infrarrojo de aductos de complejos de metales de transición

Las asignaciones de los modos internos de la piridina se encuentran bien establecidas desde hace tiempo [20-24]. La mayoría de las bandas que se originan en los modos vibracionales internos de la piridina se observan con una correspondencia banda a banda en los espectros en el infrarrojo de los compuestos de coordinación con piridina. En la región del mediano, es común hacer una extensión de los valores observados para la piridina a los compuestos de coordinación de ésta, no obstante el hecho de que en ocasiones ocurren entrecruzamientos. En general, en el IR mediano, para una serie de ligantes nitrogenados heteroaromáticos y sus análogos deuterados, una manera contundente de diferenciar aquellas vibraciones debidas a C-H de las vibraciones debidas a modos normales del anillo, es mediante los cocientes de las frecuencias observadas para los compuestos con los análogos deuterados (ν^D), sobre las frecuencias observadas para los compuestos sin deuterar (ν^H). El cociente ν^D/ν^H se encuentra en el intervalo 0.68-0.85 para las vibraciones C-H, mientras que es de 0.85-1.00 para las vibraciones del anillo. En particular, en el caso de la piridina, estos cocientes son más específicos y caen en el intervalo 0.73-0.78 para los modos vibracionales C-H y en el intervalo 0.90-0.98 para los modos vibracionales del anillo [20, 21]. El estudio de los compuestos de coordinación con piridina y los aductos de los mismos, se simplifica aún más debido a la ausencia de bandas del ligante a una frecuencia menor a los 400 cm^{-1} .

En la región del lejano se observan las vibraciones de menor frecuencia en el espectro de la piridina a los 605 cm^{-1} (deformación del anillo en el plano, δ -anillo e.p.) y en 405 cm^{-1} (deformación del anillo fuera del plano, γ -anillo f.p.). La complejación de piridina a un ion metálico ocasiona desplazamientos a mayor energía de estas bandas que, en general, se mueven unos 40 cm^{-1} a menor energía cuando se sustituye la py por py- d_3 . La formación de aductos de complejos de metales de transición con py y py- d_3 , permiten también evidenciar las bandas de vibración M-N, ya que las frecuencias de vibración M-N(py- d_3) se desplazan entre 4 a 8 cm^{-1} a menor energía respecto al valor observado para las frecuencias de vibración M-N(py). En la tabla II.8 se muestran los desplazamientos que se obtienen para los modos vibracionales fundamentales para la piridina y su análogo deuterado, así como los cocientes ν^D/ν^H y las asignaciones de dichas bandas.

Tabla II.8. Frecuencias de vibración y asignaciones hechas para piridina y su análogo deuterado. Tomada de la referencia 20.

| †Frecuencias de piridina (cm^{-1}) | ν^D / ν^H | Asignación | ‡Número de banda |
|--|-----------------|---------------------------|-------------------------|
| 3083 (2293) | 0.74 | } $\nu(\text{C-H})$ | 20b |
| 3054 (2293) | 0.75 | | 2 ^a |
| 3036 (2254) | 0.74 | | 13 |
| 1633 (1585) | 0.97 | } $\nu(\text{anillo})$ | 20a, 7b |
| 1599 (1550) | 0.97 | | 1 + 6b |
| 1580 (1530) | 0.97 | | 1 + 6a |
| 1572 (1542) | 0.98 | | 8a |
| 1482 (1340) | 0.90 | | 8b |
| 1439 (1301) | 0.90 | | 19a |
| 1375 (1322) | 0.96 | | 19b |
| 1218 (908) | 0.74 | | 14 |
| (887) | 0.73 | | 3 |
| 1148 (887) | 0.77 | | 9a |
| 1068 (833) | 0.78 | 15 | |
| 1029 (1006) | 0.98 | } $\nu(\text{anillo})$ | 18b |
| 992 (962) | 0.99 | | 12 |
| 886 (690) | 0.78 | } $\gamma(\text{C-H})$ | 1 |
| 749 (567) | 0.74 | | 10b |
| 703 (530) | 0.76 | | 11 |
| 605 (582) | 0.96 | } $\delta(\text{anillo})$ | 4 |
| 405 (371) | 0.91 | | $\gamma(\text{anillo})$ |
| | | | 16b |

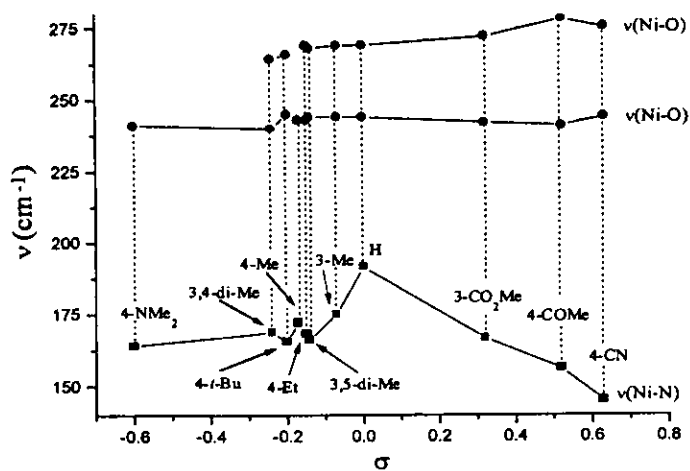
† Los valores entre paréntesis son las frecuencias en el espectro de py- d_3 .

‡ Asignaciones de las bandas de acuerdo con Kline y Turkevich [21].

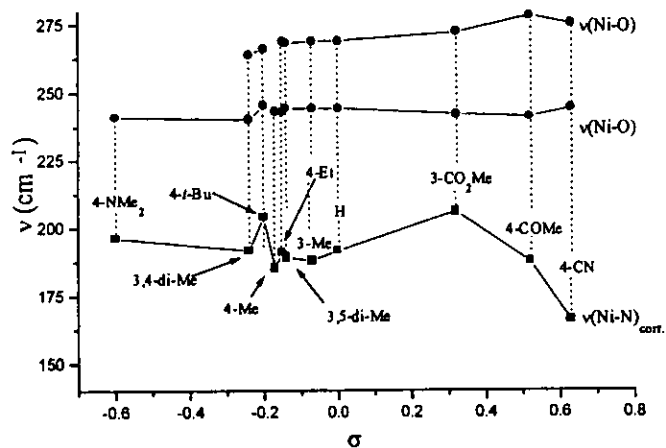
a Banda observada en compuestos con py coordinada. Ausente en los espectros de py y py- d_3 .

II.4.2. Efecto de sustituyentes en aductos de piridina

Los estudios realizados en los aductos de piridina y piridinas sustituidas en complejos de metales de transición con acetilacetonato, salicilaldehidato y tropolonato [16, 20, 25, 26] muestran que existe una relación inversa entre la fuerza de la base que forma el aducto y la frecuencia de vibración $\nu(\text{M-O})$, esto es, que el enlace metal-aducto se fortalece a expensas de un debilitamiento del enlace metal-quelato. El efecto neto de la formación de aductos, es una disminución en los valores de frecuencia de vibración $\nu(\text{MO})$ [25] si tanto el compuesto original como el aducto con py tienen geometría de un mismo tipo. En aductos con piridina sustituida, la fuerza con la que los ligantes desdoblan el campo está íntimamente ligada a la presencia de sustituyentes que aumenten o disminuyan la densidad electrónica en el anillo aromático. La amina se convierte en un mejor donador al tener sustituyentes que enriquecen la densidad electrónica en el anillo. Una medida de los efectos electrónicos de los sustituyentes es el parámetro por sustituyente σ de Hammett [27, 28]. Éste representa la resultante de sus contribuciones resonantes y de campo. La interacción M-N ocurre a expensas del enlace M-O, pues aquellos donadores con sustituyentes que introducen densidad electrónica en el anillo, producen desplazamientos a menor energía de las frecuencias de vibración $\nu(\text{M-O})$. Al parecer la interacción π M-N(Y-py) no es significativa en la fuerza de los enlaces M-O, ya que se esperaría el efecto contrario si el efecto electrónico de los sustituyentes se transmitiera al enlace M-O. El resultado observado es inverso al aumento en la interacción M-N. El efecto neto de la formación de aductos con piridinas sustituidas, es que los desplazamientos observados para las bandas $\nu(\text{M-O})$ ocurren en la dirección contraria a los desplazamientos de las bandas $\nu(\text{M-N})$. Los efectos observados con sustituyentes que introducen electrones son generalmente menores y los valores de $\nu(\text{M-N})$ permanecen más o menos constantes para sustituyentes con valores negativos de σ [25, 29]. En la figura II.10 se ilustra la tendencia observada para las frecuencias de vibración Ni-O y Ni-N (observada y corregida por masa) en los aductos del bis-acetilacetonato(II) con piridinas sustituidas. Es interesante notar que, en ningún caso, se observa una tendencia lineal respecto al parámetro por sustituyente σ de Hammett.



(a)



(b)

Figura II.10. Variación de las 2 principales frecuencias de vibración Ni-O y la frecuencia de vibración Ni-N en aductos del bis-acetilacetonatóniquel(II) con piridinas sustituidas respecto al parámetro por sustituyente σ de Hammett. La gráfica (a) muestra las frecuencias Ni-N observadas y la (b) las frecuencias Ni-N corregidas por efecto de masa del sustituyente.

III. Resultados

III. 1. Compuestos con glicolato

III.1.1 Región del infrarrojo mediano

El primer trabajo de asignación de los espectros en el infrarrojo de compuestos con α -hidroxiácidos fue llevado a cabo por Nakamoto y sus colaboradores [1] quienes hicieron un cálculo de coordenadas normales de vibración para el compuesto de cobalto (II). Las determinaciones hechas se basaron en un modelo 1:1 en que los resultados obtenidos se extendieron al compuesto 1:2. Recientemente [10] se ha demostrado que el glicolato de cobalto es un polímero de coordinación cuya estructura es análoga a la determinada por Prout y sus colaboradores para el compuesto con Cu [6]. Dada la correspondencia banda a banda de los espectros en el infrarrojo de los compuestos de la forma $[MG_2]^\S$ con $M = Mn, Co, Ni$ y Zn , es posible sugerir que todos estos constituyen polímeros de coordinación como en el caso de los compuesto con Co y Cu. No obstante lo anterior, existen también algunos compuestos con glicolato que forman entidades monoméricas

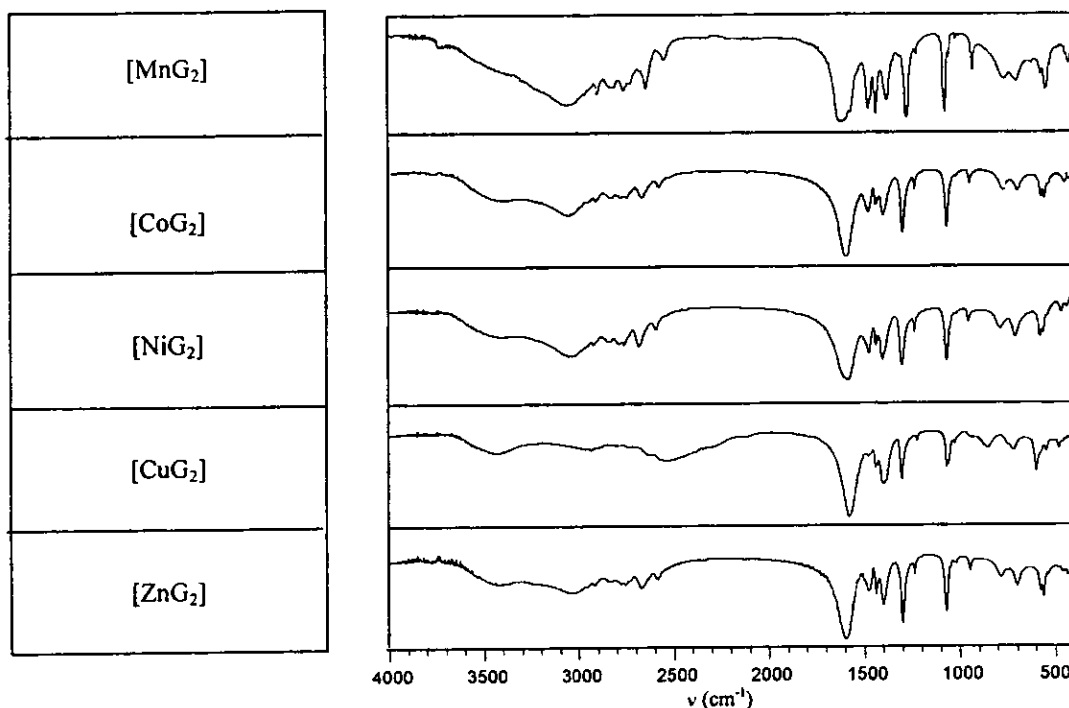


Figura III.1. Espectros en el mediano de los compuestos $[MG_2]$

§ Los intentos de obtener el compuesto con Fe(II) fueron infructíferos al oxidarse éste a Fe(III) rápidamente. En el único caso en el que se obtuvo un compuesto cuyo patrón en el infrarrojo mediano fue similar al de los demás compuestos, no se pudo remover totalmente el sulfato proveniente de la materia prima empleada oscureciendo la región del infrarrojo lejano.

con dos moléculas de agua en su esfera de coordinación. Tal es el caso de los compuestos $[\text{MnG}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ y $[\text{ZnG}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [8, 9] que también se aislaron en el presente trabajo. Se analizarán ambos tipos de compuestos, pero se iniciará con los compuestos poliméricos. Los espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos de fórmula $[\text{MG}_2]$ se muestran en la figura III.1. En la región de las vibraciones OH y CH se observa un complejo patrón de bandas con una correspondencia 1 a 1 en todos los compuestos estudiados (figura III.2), que se deben principalmente a los distintos modos vibracionales asociados a las vibraciones OH de un sistema en donde los puentes de hidrógeno formados contribuyen fuertemente al orden en la estructura polimérica. Las asignaciones de las vibraciones C-H se pueden hacer fácilmente al deuteroar el grupo $\alpha\text{-OH}$ en los compuestos. Para el presente trabajo se prepararon los compuestos con glicolato deuteroado para Ni y Cu, demostrando de esta manera un desplazamiento considerable de las bandas

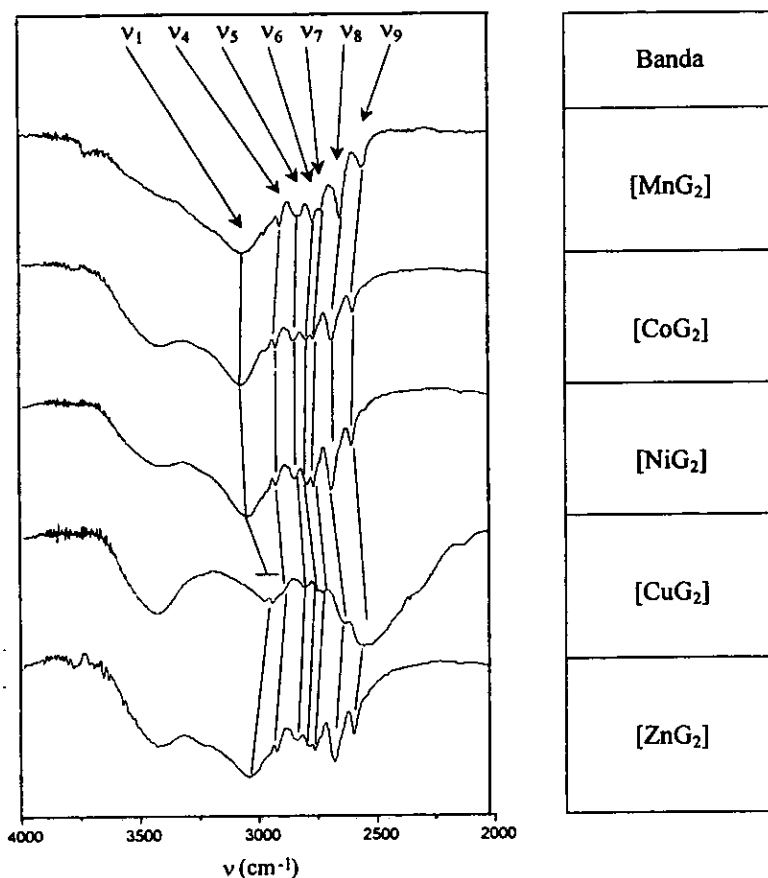


Figura III.2. Región de las vibraciones C-H y O-H en compuestos $[\text{MG}_2]$

asociadas a vibraciones O-D a menor energía respecto a los correspondientes valores obtenidos para las bandas en el compuesto sin deutar. Dos bandas pequeñas sufren variaciones prácticamente nulas en ambos espectros, éstas se encuentran en 2976 y 2937 cm^{-1} en el compuesto $[\text{Ni}(\text{G-d})_2]^\dagger$ y en 2972 y 2934 cm^{-1} en el $[\text{CuG}_2]$ y corresponden a $\nu(\text{CH}_2)$. El resto de las bandas presentes en esta región, seguramente se deben a vibraciones del grupo α -hidroxi. Tanto Nakamoto [1] y sus colaboradores como Fischinger *et al* [2], asignaron la banda que aparece en *ca.* 3000 cm^{-1} en el $[\text{CuG}_2]$ a la vibración principal del α -OH coordinado. Esta banda se encuentra poco definida y parece corresponder a dos bandas en *ca.* 3028 y 2907 cm^{-1} que se suman a las bandas $\nu(\text{C-H})$ que se encuentran bien definidas en 2972 y 2934 cm^{-1} . En la mayoría de los compuestos estudiados para este trabajo, se observó que es difícil determinar la posición exacta de las bandas asociadas a vibraciones O-H, pues éstas se definen pobremente observándose casi siempre las bandas C-H que se definen mejor.

En general las vibraciones que aparecen en esta región son las de carácter vibracional más puro en las que el acoplamiento con otros modos normales de vibración es muy poco. Con base en un modelo del oscilador armónico O-H, pueden estimarse los valores a los que deben aparecer las vibraciones correspondientes O-D en los compuestos deuterados, de tal manera que $\nu_{\text{OD}} = 0.7276\nu_{\text{OH}}$. Dado que las bandas en los compuestos deuterados están mejor definidas que en los compuestos sin deutar, es posible proceder a la inversa. Los resultados obtenidos en este trabajo con relación a estas bandas se muestran en las tablas III.1 y III.2. En el trabajo hecho por Nakamoto [1] se menciona exclusivamente la banda de vibración en 3090 cm^{-1} (ν_1 en este trabajo) como el modo vibracional $\nu(\text{OH})$ que se desplaza a 2298 cm^{-1} en el compuesto deuterado. Para este compuesto el cociente $\nu_{\text{D}}/\nu_{\text{H}} = 0.74$. Los cocientes obtenidos para los compuestos deuterados que hemos analizado parecen sugerir que las bandas de vibración que aparecen a menor energía son debidas a las vibraciones $\text{OH}\cdots\text{O}$ en los compuestos poliméricos. En general las bandas más intensas asignadas a las vibraciones O-H se encuentran unos 200 cm^{-1} por debajo de los valores observados en compuestos de metales de transición con etilenglicol [30]. Esto es de esperarse pues el glicolato es un ligante más coordinante que el etilenglicol, razón por la cual las frecuencias O-H son menores al formarse enlaces M-O más fuertes al ion metálico. Es interesante notar (figura III.3) que los valores de las frecuencias asignadas a

† Valores de las bandas obtenidas en el espectro del $[\text{Ni}(\text{G-d})_2]$ ocultas por las bandas asociadas al O-H en el $[\text{NiG}_2]$

modos normales del grupo α -OH presentan en todos casos un mínimo al llegar al Cu(II). Dicha observación es consistente con los resultados observados por difracción de rayos X [6] en que las distancias Cu-O son las más cortas de todas, haciendo del enlace con Cu el más fuerte de todos los enlaces M- α OH en los compuestos estudiados. En parte debido a esto, las vibraciones OH se desplazan a menor energía en el caso del compuesto con Cu(II). Tanto ν_2 como ν_3 no se distinguen en todos los espectros de estos compuestos, ya que en algunos casos quedan cubiertas por bandas anchas debidas a vibraciones O-H.

Tablas III.1 y III.2 Frecuencias de vibración (cm^{-1}) en la región de 4000 a 2000 cm^{-1} y asignaciones para los compuestos $[\text{NiG}_2]$ y $[\text{CuG}_2]$ y los compuestos análogos con α -OD.

| Banda | $[\text{NiG}_2]$ | $\parallel [\text{NiG}_2]_{\text{calc.}}$ | $[\text{Ni}(\text{G}-d)_2]_{\text{obs.}}$ | ν^D/ν^H | Asignación |
|---------|-------------------|---|---|---------------|-----------------------------------|
| ν_1 | 3041 | 3092 | 2250 | 0.740 | ν OH |
| ν_2 | 2976 ^a | — | 2976 | — | ν_{as} CH ₂ |
| ν_3 | 2937 ^a | — | 2937 | — | ν_s CH ₂ |
| ν_4 | 2923 | 2942 | 2141 | 0.732 | } ν OH + ν OH---O |
| | 2908 ^c | 2904 | 2113 | 0.728 | |
| ν_5 | 2839 | 2853 | 2076 | 0.731 | |
| ν_6 | 2789 | 2806 | 2042 | 0.728 | |
| ν_7 | 2759 | 2749 | 2000 | 0.725 | |
| ν_8 | 2684 | 2698 | 1963 | 0.731 | |
| ν_9 | 2595 | 2644 | 1924 | 0.741 | |

\parallel El cálculo de las frecuencias de vibración O-H a partir de las frecuencias observadas OD se describe en el Apéndice III.
^a Bandas que no se definen bien en el $[\text{NiG}_2]$. Los valores presentados son los obtenidos en el espectro del $[\text{Ni}(\text{G}-d)_2]$
^c Valor estimado de un hombro a la izquierda de ν_5 .

| Banda | $[\text{CuG}_2]$ | $\parallel [\text{CuG}_2]_{\text{calc.}}$ | $[\text{Cu}(\text{G}-d)_2]_{\text{obs.}}$ | ν^D/ν^H | Asignación |
|---------|-------------------|---|---|---------------|-----------------------------------|
| ν_1 | 3027 ^b | 3027 | 2203 | 0.728 | ν OH |
| ν_2 | 2972 | — | 2968* | 0.999 | ν_{as} CH ₂ |
| ν_3 | 2934 | — | 2934 | 1.000 | ν_s CH ₂ |
| ν_4 | 2907 | 2907 | 2115 | 0.728 | } ν OH + ν OH---O |
| | 2804 ^c | 2813 | 2047 | 0.730 | |
| ν_5 | 2793 | 2791 | 2031 | 0.727 | |
| ν_6 | 2746 | — | — | — | |
| ν_7 | 2724 | 2720 | 1979 | 0.726 | |
| ν_8 | 2627 | 2628 | 1912 | 0.728 | |

\parallel El cálculo de las frecuencias de vibración O-H a partir de las frecuencias observadas OD se describe en el Apéndice III.
* Semisuma del doblete que aparece en esta región.
^b Bandas ausentes en el espectro de $[\text{CuG}_2]$ al encimarse con las bandas $\nu(\text{C}-\text{H})$. Calculadas a partir de las bandas en el $[\text{Cu}(\text{G}-d)_2]$
^c Valor estimado de un hombro a la izquierda de ν_5 .

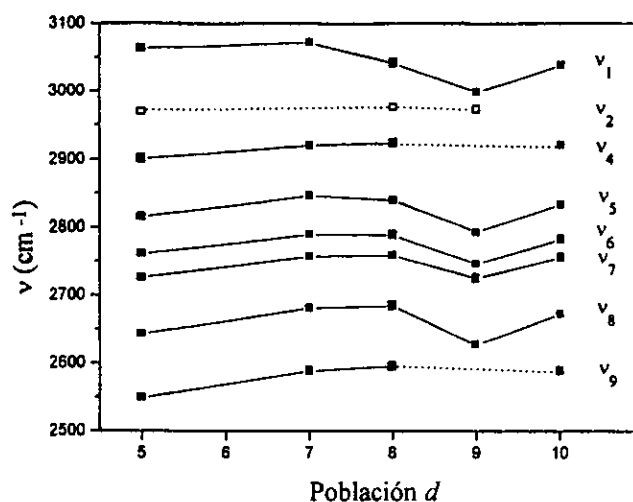


Figura III.3. Frecuencias de vibración en la región de 4000-2000 cm^{-1} respecto a la población electrónica en orbitales *d* en compuestos $[\text{MG}_2]$.

En la región de 2000 a 700 cm^{-1} aparecen en todos los espectros un total de 11 bandas (ν_{10} a ν_{20}). La figura III.4 muestra el espectro del $[\text{NiG}_2]$ de 2000 a 400 cm^{-1} así como la numeración utilizada para las bandas mencionadas. Para todos los compuestos preparados se observa el mismo patrón de bandas, sólo en el espectro del $[\text{CuG}_2]$ aparece un doblete en las bandas ν_{12} y ν_{16} . La banda asignada a $\nu \text{C=O}$ es fácilmente identificable en todos los compuestos y corresponde a ν_{10} para la cual se observa que $\nu_{\text{Mn}} > \nu_{\text{Co}} > \nu_{\text{Ni}} > \nu_{\text{Cu}} < \nu_{\text{Zn}}$, de manera similar a lo que ocurre con las vibraciones del grupo $\alpha\text{-OH}$. La banda ν_{13} corresponde a la vibración de estiramiento simétrico $\nu \text{C-O}$ del carboxilato y prácticamente coincide con las frecuencias de vibración observadas en compuestos con glicina. [31-34]. Los desplazamientos obtenidos por Nakamoto [1] para esta banda en los compuestos $[\text{CoG}_2]$, $[\text{Co}(\text{G}-d)_2]$, $[\text{Co}(\text{G}-d_2)_2]$ y $[\text{Co}(\text{G}-d_3)_2]$ son considerables, por lo que seguramente se trate de una banda en la que el acoplamiento con otros modos normales de vibración es muy probable. En un estudio de marcado isotópico exhaustivo en el *cis,cis*-bis(glicinato)*cis*-bis(imidazol)níquel (II), Hodgson y sus colaboradores [31] asignaron la banda que aparece en 1416 cm^{-1} a los modos vibracionales acoplados $\nu \text{C-O} + \nu \text{C-C}$ de la glicina debido a los desplazamientos obtenidos al utilizar distintos isótopos en el ligante estudiado[†]. Hemos propuesto, por tanto, que ν_{13} es un modo vibracional acoplado $\nu \text{C-O} + \nu \text{C-C}$.

[†] En el $[\text{Ni}(\text{gly})_2(\text{Im})_2]$ los desplazamientos al usar ^{18}O , ^{15}N , $1\text{-}^{13}\text{C}$, $2\text{-}^{13}\text{C}$, $2,2\text{-}d_2$ e $\text{Im-}d_3$ fueron 15, 0, 19, 7, 9 y 0 cm^{-1} , respectivamente.

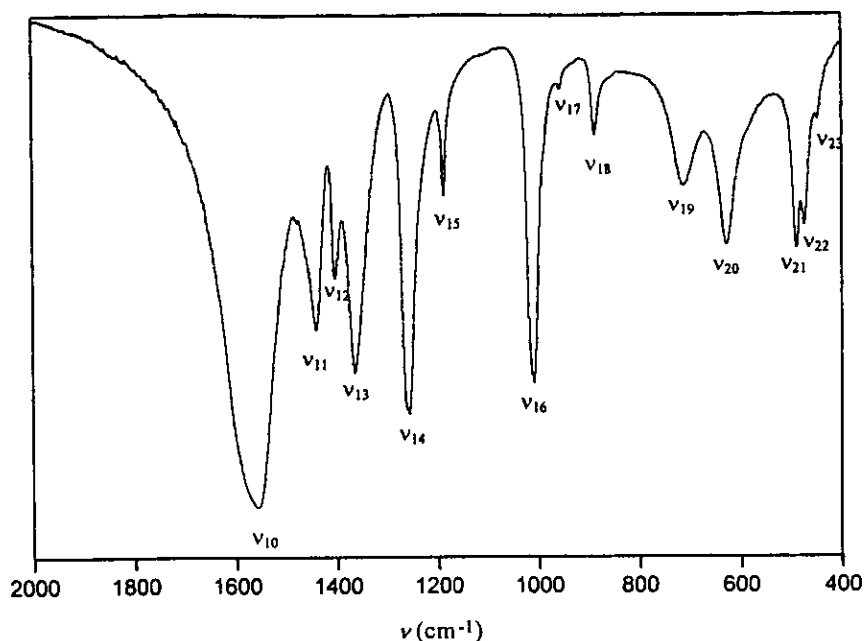


Figura III.4. Espectro del $[\text{NiG}_2]$ de 2000 a 400 cm^{-1} y numeración de las bandas.

Aunque las bandas asignadas a vibraciones $\nu \text{ C=O}$ siguen la tendencia esperada de acuerdo con la serie de Irving-Williams, el comportamiento no es apreciable en las bandas $\nu \text{ C-O}$. ν_{11} fue asignada por Nakamoto a la vibración de deformación en el plano $\delta \text{ O-H}$ al observarse que desaparecía totalmente en el compuesto con $G-d$. Sin embargo, en nuestro trabajo, esta banda no desaparece en el $[\text{Ni}(G-d)_2]$ desplazándose unos 11 cm^{-1} a menor energía. No obstante lo anterior, la aparición de una banda ancha en *ca.* 1080 cm^{-1} en el $[\text{Ni}(G-d)_2]$ correspondería a la banda asociada a la vibración $\delta \text{ O-D}$ propuesta por Nakamoto. Es probable que ν_{11} se encuentre acoplada a las vibraciones de estiramiento del $-\text{CO}_2$ que aparecen en esta región y que, al desplazarse a menor energía, se haya encimado con ν_{13} que tiene un desplazamiento neto a mayor energía en los compuestos estudiados con G y $G-d$ así como los compuestos de Co estudiados por Nakamoto. En general [1], un decremento en la frecuencia de vibración de una banda de estiramiento se refleja en un incremento en la correspondiente banda de deformación en el plano. En el caso de los compuestos estudiados la vibración de estiramiento del grupo $\alpha\text{-OH}$ se desplaza unos 300 cm^{-1} a menor energía debido a la coordinación al metal y a la formación de puentes de hidrógeno. De tal manera, la banda de deformación en el plano que se ha calculado en *ca.* 1250 cm^{-1} en el ácido glicólico [1, 4, 5] se desplaza

unos 200 cm^{-1} a mayor energía en los compuestos $[\text{MG}_2]$. Esta banda no se observa en el compuesto con Cu pero sí la aparición de una banda en 1100 cm^{-1} en el $[\text{Cu}(\text{G}-d)_2]$ que debe encontrarse acoplada con la banda intensa $\nu\text{ C=O}$ en el $[\text{CuG}_2]$. Una banda de intensidad media asignada por Nakamoto y sus colaboradores a $\pi\text{ OH}$ en el compuesto con cobalto desaparece en el compuesto con Ni y Cu preparados en este trabajo con G-d. En prácticamente la misma región se ha asignado la banda de deformación del H_2O en el $[\text{Cu}(\text{gly})_2\text{H}_2\text{O}]$ [33]. La banda ν_{12} fue asignada por Nakamoto a un modo normal de deformación en el plano $\delta\text{ CH}_2$. Los desplazamientos obtenidos para esta banda en los compuestos $[\text{Co}(\text{G}-d)_2]$ y $[\text{Co}(\text{G}-d_3)_2]$ respecto al análogo sin deuterar son de 4 cm^{-1} y 256 cm^{-1} a menor energía respectivamente. Para el $[\text{Ni}(\text{G}-d)_2]$ y $[\text{Cu}(\text{G}-d)_2]$ se obtienen desplazamientos de esta banda que no pueden determinarse adecuadamente en el caso del $[\text{NiG}_2]$ al sobreponerse a otras bandas en el $[\text{Ni}(\text{G}-d)_2]$ mientras que en el compuesto con Cu se desplazan unos 6 cm^{-1} a mayor energía en el $[\text{Cu}(\text{G}-d)_2]$ por lo que probablemente se trate de un modo vibracional acoplado a las vibraciones asimétricas del $-\text{CO}_2$ como se ha determinado en compuestos de Ni y Cu con glicina [33, 34]. Así, en el presente trabajo, esta banda se ha asignado a un modo vibracional acoplado $\delta\text{ CH}_2 + \nu\text{ C-O}$. Los modos normales correspondientes a ρ_w y ρ_l del CH_2 son las bandas ν_{14} y ν_{15} . Nakamoto y sus colaboradores asignaron un pequeño hombro a la izquierda de la banda ν_{18} como el modo vibracional ρ_r . La posición de esta banda en los espectros obtenidos en este trabajo es incierta debido a su muy baja intensidad, por tanto no se ha considerado dentro de las 11 bandas presentes en la región de 2000 a 700 cm^{-1} . Nakamoto obtuvo desplazamientos de $\sim 200\text{ cm}^{-1}$ a menor energía en los compuestos $2,2-d_2$ sustituidos para todas las bandas antes mencionadas de deformaciones del CH_2 .

De las tres bandas que aparecen en la región de $950\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$, ν_{16} , ν_{17} y ν_{18} , se asignaron [1] ν_{16} al modo normal $\nu\text{ C-OH}$ y ν_{18} al modo $\nu\text{ C-C}$. De las tres, ν_{16} es una banda muy intensa, ν_{18} es de baja intensidad y ν_{17} es la más débil de las tres. En el trabajo de Nakamoto no se menciona la banda ν_{17} no obstante el hecho de que aparece en todos los compuestos preparados por los autores. De todas las asignaciones hechas, la de ν_{16} parece ser la más ambigua de todas. Esta banda, asignada a $\nu\text{ C-OH}$ se encuentra exactamente en la misma posición en el ácido glicólico que en el compuesto con Co(II) . Más aún, los desplazamientos obtenidos de esta banda en los compuestos $[\text{Co}(\text{G}-d)_2]$ y $[\text{Co}(\text{G}-d_3)_2]$ respecto al $[\text{CoG}_2]$ son de 16 cm^{-1} a mayor energía y 127 cm^{-1} a menor energía respectivamente. Algo similar ocurre en los compuestos con Ni

y Cu preparados en este trabajo, en los que el desplazamiento de la banda ν_{16} en el $[M(G-d)_2]$ respecto al $[MG_2]$ es como mínimo 12 cm^{-1} a mayor energía. No obstante este desplazamiento anómalo a mayor energía en los compuestos con α -OD, los valores de esta banda son consistentes con los predicho por la serie de Irving-Williams en los compuestos $[MG_2]$, pues para ν_{16} se observa que $\nu_{Mn} > \nu_{Co} = \nu_{Ni} > \nu_{Cu}^{\dagger\dagger} < \nu_{Zn}$. Aunque se presentan variaciones muy ligeras, éstas siguen la tendencia esperada respecto a la variación en la fuerza del enlace M-OH coordinado. Probablemente esta vibración se encuentre acoplada con otros modos normales que ocasionen los desplazamientos observados a mayor energía. Además, el desplazamiento indicado por Nakamoto de 127 cm^{-1} al pasar del $[CoG_2]$ al $[Co(G-d)_2]$ bien puede tratarse de un error al encimarse muchas bandas en esta región. De no serlo, parecería más adecuado el asignar este modo vibracional a uno acoplado con $\nu\text{ C-C}$. Se requeriría un estudio hecho con compuestos marcados con el ligante α - ^{18}OH para resolver las ambigüedades existentes y para obtener información más contundente de las frecuencias de vibración $\nu\text{ M-O}$. ν_{18} se ha asignado a $\nu\text{ C-C}$ por los desplazamientos significativos obtenidos a menor energía en los compuestos $[Co(G-d_2)_2]$ y $[Co(G-d_3)_2]$ respecto al $[CoG_2]$ (39 y 42 cm^{-1} a menor energía, respectivamente). La asignación anterior también es cuestionable, pues en este trabajo se ha obtenido un desplazamiento de 22 cm^{-1} a menor energía de esta banda para el compuesto de Ni con G-d respecto al análogo sin deuterar. Con base en lo anterior y en desplazamientos similares obtenidos para el compuesto con Cu, hemos asignado esta banda a un modo vibracional acoplado $\nu\text{ C-OH} + \nu\text{ C-C}$. La banda de baja intensidad ν_{17} también se desplaza a menor energía en los compuestos con Ni(II) y Cu(II) al deuterar el grupo α -OH; 14 cm^{-1} en el compuesto con Ni y 26 cm^{-1} en el de Cu, ambos desplazamientos a menor energía. ν_{17} puede también asignarse a un modo vibracional $\nu\text{ C-OH}$. Las bandas ν_{16} y ν_{17} aparecen en los compuestos monoméricos $[MnG_2(H_2O)_2]$ y $[ZnG_2(H_2O)_2]$ como dobletes mientras que se encuentran como bandas bien definidas en los compuestos poliméricos. Dichas observaciones son consistentes con la asignación hecha para estos compuestos con base en su configuración *cis* [19, 32]. en particular ν_{16} que es la más intensa de las bandas asociadas a $\nu\text{ C-OH}$, aparece claramente como un doblete apoyando la asignación de esta banda al modo vibracional mencionado. Por último, ν_{20} corresponde a la vibración de deformación en el plano $\delta\text{ C=O}$. La tabla III.3 presenta las asignaciones hechas para los compuestos de

$\dagger\dagger \nu_{16}$ en el $[CuG_2]$ corresponde a la semisuma del doblete observado para esta banda.

metales de transición con glicolato. Se han incluido en esta tabla los compuestos monoméricos con Mn y Zn. En general puede seguirse el mismo patrón de bandas en estos compuestos en los que las bandas observadas se desplazan ligeramente a menor energía. En algunos casos, la aparición de 2 bandas en una región cercana que aparece en los compuestos poliméricos como una sola banda, ha permitido suponer que se trata de modos vibracionales acoplados en los compuestos poliméricos como ocurre en el caso de ν_{14} . Los espectros de los compuestos con Mn y Zn, también estudiados en este trabajo, se muestran en la figura III.5.

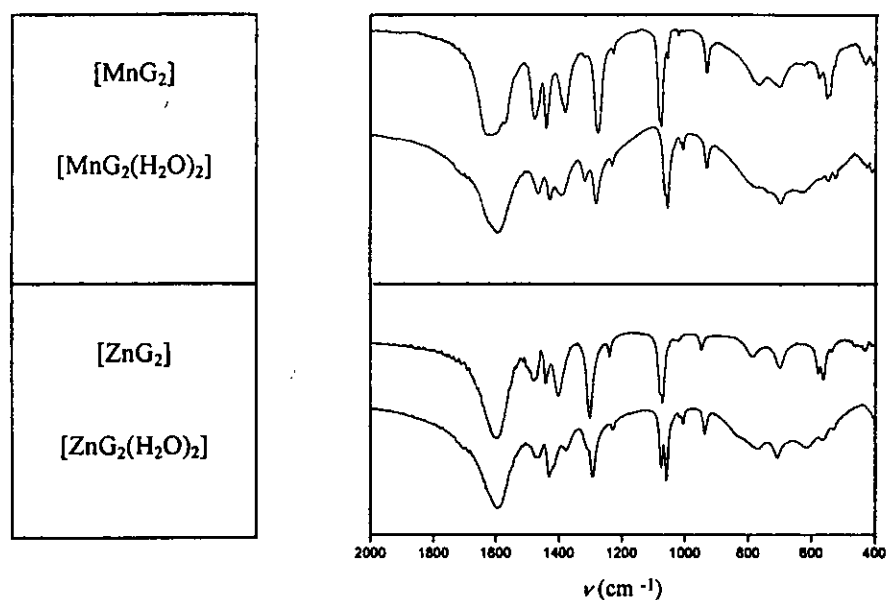


Figura III.5. Espectros de $[MG_2]$ y $[MG_2(H_2O)_2]$ con $M = Mn$ y Zn de 2000 a 400 cm^{-1} .

Tabla III.3. Asignaciones de 4000 a 70 cm⁻¹ de compuestos con glicolato y metales de transición.

| †Banda | [MnG ₂] | ‡ [MnG ₂ B ₂] | [CoG ₂] | [NiG ₂] | [CuG ₂] | [ZnG ₂] | ‡[ZnG ₂ B ₂] | Asignación |
|------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------------------|--|
| ν_1 | 3063 | 3229 ^a | 3071 | 3041 | | 3038 | 3252 ^a | ν OH |
| ν_2 | 2969 | 2966 | | 2976 ^b | 2972 | | 2976 | ν_{as} CH |
| ν_3 | | 2941 | | 2937 ^b | 2934 | | 2947 | ν_s CH |
| ν_4 | 2901 | | 2920 | 2923 | | 2920 | | } ν OH + ν OH---O |
| ν_5 | 2815 | 2837 | 2846 | 2839 | 2793 | 2833 | 2843 | |
| ν_6 | 2761 | 2763 | 2790 | 2789 | 2746 | 2782 | | |
| ν_7 | 2726 | | 2757 | 2759 | 2724 | 2756 | 2750 | |
| ν_8 | 2643 | 2658 | 2681 | 2684 | 2627 | 2672 | 2662 | |
| ν_9 | 2549 | 2564 | 2588 | 2595 | | 2588 | 2574 | |
| ν_{10} | 1609 | 1590 | 1594 | 1585 | 1579 | 1597 | 1594 | ν C=O |
| ν_{11} | 1477 | 1464 | 1479 | 1474 | 1479 | 1479 | 1468 | δ OH + ν C-O |
| ν_{12} | 1439 | 1427 | 1440 | 1439 | 1443 | 1439 | 1429 | δ CH ₂ + ν C-O |
| | | | | | 1436 | | | |
| ν_{13} | 1380 | 1391 | 1401 | 1402 | 1400 | 1400 | 1376 | ν C-O + ν C-C |
| | | 1318 | | | | | 1312 ^d | } CH ₂ wag + ν C-C |
| ν_{14} | 1276 | 1281 | 1299 | 1300 | 1303 | 1301 | 1291 | |
| ν_{15} | 1228 | 1231 | 1236 | 1236 | 1224 | 1238 | 1227 | CH ₂ twist |
| ν_{16} | 1077 | 1063 | 1067 | 1067 | 1068 | 1070 | 1074 | } ν C-OH + ν C-C |
| | | 1055 | | | 1059 | | 1058 | |
| ν_{17} | 1020 | 1014 | 1020 | 1018 | 1026 | 1022 | 1016 | |
| | | 1006 | | | | | 1005 | |
| ν_{18} | 931 | 932 | 950 | 953 | 936 | 947 | 937 | CO ₂ scissor |
| ν_{19} | 766 | 773 | 774 | 789 | 854 | 786 | 769 | π OH (+ OH ₂ rock) ^f |
| ν_{20} | 702 | 699 | 698 | 708 | 718 | 700 | 708 | } CO ₂ rock + (ν M---O) ^e |
| ν_{21} | 575 | 546 | 576 | 579 | 598 | 578 | 555 | |
| ν_{22} | 550 | 526 | 558 | 564 | | 563 | 529 | |
| ν_{23} | | | 537 | 541 | 548 | 537 | | def. anillo + CO ₂ rock |
| ν_{24} | 430 | 389 | 453 | 469 | 480 | 462 | 402 | def. anillo + ν M-OH |
| ν_{25} | 406 | | 423 | 437 | 461 | 428 | | } ν M-OH ₂ + ν M-OH |
| | | 366 | | | | | 371 | |
| ν_{26} | 307 | 333 | 339 | 364 | 402 | 319 | 321 | ν M-O |
| ν_{27} | 300 | 287 | 308 | 330 ^e | 338 | 283 | | |
| ν_{28} | 272 | 261 | 296 | 312 | 331 | 267 | 270 | ν M-O + def. G |
| ν_{29} | 231 | 233 | 230 | 244 | 222 | 267 | 203 | } δ O-M-O + (ν M---O) ^e |
| ν_{30} | 218 | | 219 | 229 | 208 | 203 | 180 | |
| ν_{31} | 184 | | 184 | 196 | 160 | 166 | | |
| ν_{32} | 146 | 135 | 146 | 159 | 155 | 135 | 145 | |

† La numeración de las bandas es con base en los compuestos poliméricos [MG₂].

‡ B = H₂O.

^a Banda muy ancha que corresponde a ν OH del H₂O coordinada.

^b Bandas ausentes en el espectro de [NiG₂] al encimarse con la banda intensa en 3041 cm⁻¹. Los valores presentados son los obtenidos en el espectro del [Ni(G-d)₂].

^c En los compuestos [MnG₂B₂] y [ZnG₂B₂] con B = H₂O.

^d Valor estimado del hombro que aparece a la izquierda de la banda en 1291 cm⁻¹.

^e En los compuestos poliméricos.

^f Valor estimado de un hombro en la banda en 312 cm⁻¹.

III.1.2 Región del infrarrojo lejano

Para la región del infrarrojo lejano, Nakamoto y sus colaboradores [1] hicieron la asignación basada en el análisis de coordenadas normales del compuesto 1:1 con Co(II) y calcularon un total de 4 bandas que correspondían a deformaciones del anillo y vibraciones Co-O acopladas con deformaciones del anillo. Un mayor número de bandas aparece en esta región observándose un total de 7 bandas en lugar de las cuatro predichas. En el presente trabajo, aquéllas a mayor energía se asignaron a deformaciones fuera del plano, π C=O ya que tanto esta vibración como aquélla asignada a δ C=O coinciden con las determinadas en compuestos con glicina. Las cuatro bandas que aparecen en la región de 500 a 250 cm^{-1} se asignaron por Nakamoto a vibraciones ν M-O + deformación del anillo. Fischinger y sus colaboradores [2] realizaron estudios en el infrarrojo midiendo los espectros en el lejano hasta 200 cm^{-1} . Las observaciones de estos autores se basan considerablemente en el trabajo previo realizado por Nakamoto y propusieron la asignación de todas las bandas por debajo de 500 cm^{-1} a vibraciones M-O.

En el presente trabajo, se observa en la región de 700 a 70 cm^{-1} la aparición de 12 bandas bien definidas ($\nu_{21} - \nu_{32}$) en todos los espectros. A continuación se muestra una tabla con los resultados obtenidos al marcar el glicolato con deuterio en los compuestos de Co(II) así como los resultados obtenidos para este trabajo en los compuestos con Ni(II) y Cu(II) con el glicolato α -OD.

Tabla III.4. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y su asignación en el infrarrojo lejano en compuestos $[\text{MG}_2]$.

| Banda | $[\text{MnG}_2]$ | $\dagger[\text{CoG}_2]$ | $[\text{NiG}_2]$ | $[\text{CuG}_2]$ | $[\text{ZnG}_2]$ | Asignación |
|------------|------------------|---|----------------------|------------------|------------------|----------------------------------|
| ν_{21} | 575 | 576 | 579 (1) | 598 (7) | 578 | } CO_2 rock |
| ν_{22} | 550 | 558 | 564 (0) | | 563 | |
| ν_{23} | 530 ^h | 537 (9) ^a [8] ^b {-2} ^c | 541 (20) | 548 (7) | 537 | def. anillo + CO_2 rock |
| ν_{24} | 430 | 453 (11) [3] {13} | 469 (11) | 480 (9) | 462 | def. anillo + ν (M-OH) |
| ν_{25} | 406 | 423 (6) [9] {27} | 437 (8) | 461 (5) | 428 | ν (M-OH) + def. anillo |
| ν_{26} | 307 | 339 (0) [1] {1} | 364 (3) | 402 (0) | 319 | } ν (M-O) |
| ν_{27} | 300 | 308 (3) [3] {2} | 330 ^h (—) | 338 (-2) | 284 | |
| ν_{28} | 272 | 296 | 312 (0) | 331 (—) | 267 | def. G + ν (M-O) |
| ν_{29} | 231 | 230 | 244 (-2) | 222 (-5) | 203 | } δ (O-M-O) + ν (M—O) |
| ν_{30} | 218 | 219 | 229 ^h (2) | 208 (0) | 180 ^h | |
| ν_{31} | 184 | 184 | 196 ^d (2) | 181 (1) | 166 | |
| ν_{32} | 146 | 146 | 159 (-1) | 155 (—) | 135 | |

\dagger Todos los valores de desplazamiento isotópico para el $[\text{CoG}_2]$ tomados de la referencia 1. ^a Los valores en paréntesis se refieren a $\Delta\nu = \nu[\text{MG}_2] - \nu[\text{M}(\text{G-d})_2]$ para M = Co, Ni y Cu. ^b Los valores en corchetes se refieren a $\Delta\nu = \nu[\text{CoG}_2] - \nu[\text{Co}(\text{G-d})_2]$. ^c Los valores en llaves se refieren a $\Delta\nu = \nu[\text{CoG}_2] - \nu[\text{Co}(\text{G-d})_2]$. ^h hombro en el espectro. ^d Semisuma de dos bandas en la región.

Las bandas ν_{21} y ν_{22} corresponden a las vibraciones de deformación del CO_2 y éstas, junto con ν_{20} , son sensibles a la sustitución de ion metálico, aspecto no considerado en trabajos previos. La estructura polimérica de los compuestos traería como consecuencia que una deformación del CO_2 estuviera asociada a vibraciones M---O por lo que hemos asignado estas bandas a modos vibracionales acoplados. Aquellas bandas en la región de 540 a 430 cm^{-1} son las más sensibles a la sustitución del grupo $\alpha\text{-OH}$ por $\alpha\text{-OD}$ y se encuentran en una posición muy similar a las determinadas como de mayor carácter vibracional M- NH_2 en compuestos de metales de transición con etilendiamina y con aminoácidos [31-37]. Hemos asignado la banda ν_{25} principalmente a una deformación del anillo quelato dados los desplazamientos significativos que se obtienen en los compuestos con $\alpha\text{-OD}$ y los sustituidos en 2,2- d_2 estudiados por Nakamoto[1], sin embargo, también presenta cierto carácter vibracional M-OH pues es la más sensible de estas dos bandas a la sustitución del ion metálico. Las bandas ν_{26} y ν_{28} son las que presentan mayor sensibilidad a la sustitución por ion metálico y las hemos asignado a las de mayor carácter vibracional M-O por lo mismo. Las bandas a menor energía las hemos asignado a vibraciones de deformación δ O-M-O y a vibraciones del metal coordinado axialmente al oxígeno del carbonilo de unidades vecinas. Algunas de estas bandas desaparecen en los compuestos monoméricos de Mn y Zn, apoyando la asignación hecha. En las figuras III.6 y III.7 se muestran respectivamente las frecuencias de vibración de las principales bandas en el lejano y su sensibilidad a la sustitución de ion metálico y los espectros en el lejano de los compuestos [MG_2].

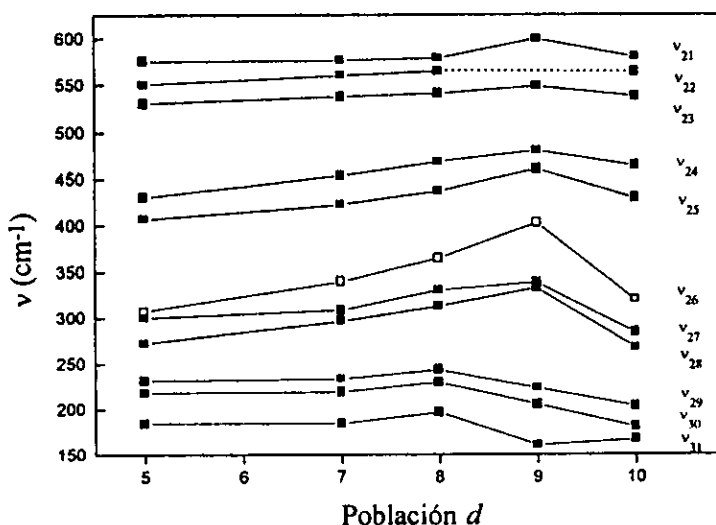


Figura III.6. Frecuencias de vibración de las principales bandas en el lejano respecto a la población electrónica en orbitales d . □ Denota a la banda más sensible a la sustitución de M.

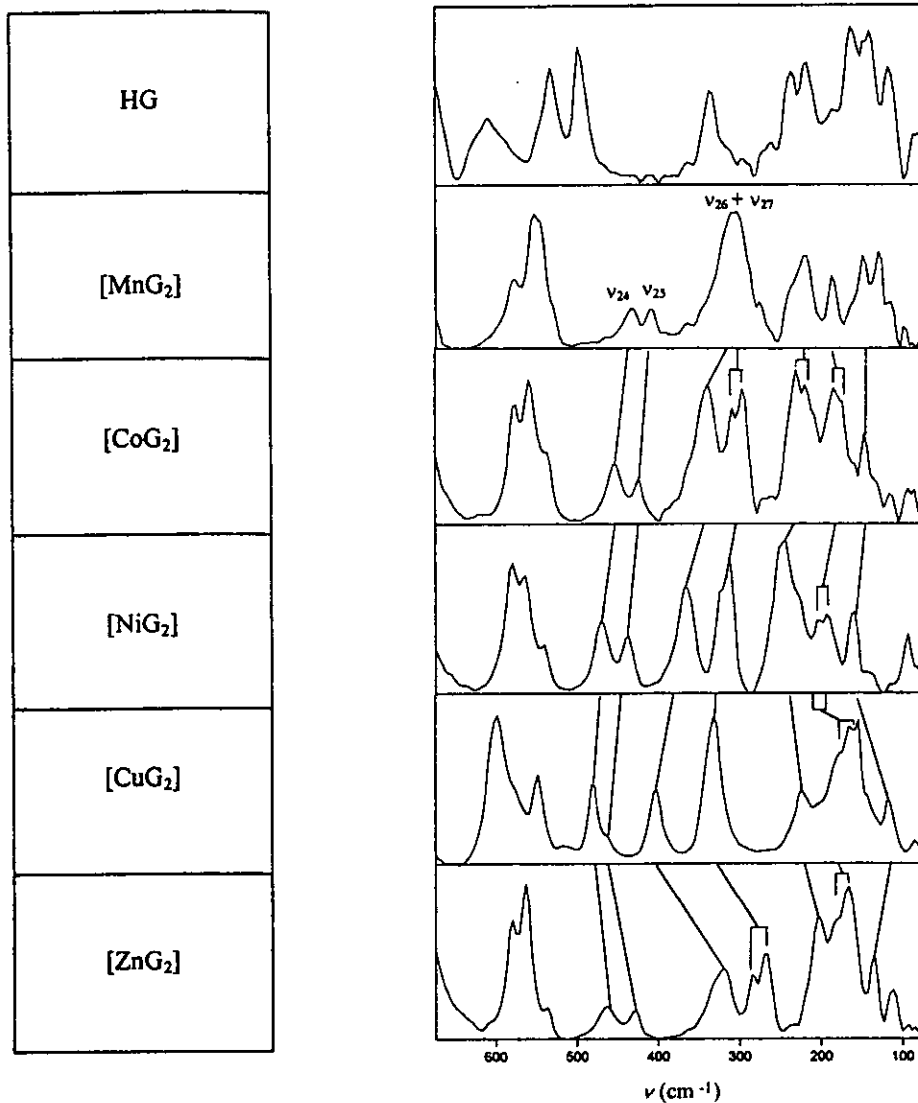


Figura III.7. Espectros en el infrarrojo lejano del ácido glicólico y los compuestos poliméricos [MG₂]. ν_{24} y ν_{25} son las principales bandas asociadas a vibraciones M-OH acopladas y ν_{26} y ν_{27} son las de carácter vibracional M-O más puro.

III. 1.3. Aduetos de py y py-*d*₅ de compuestos con glicolato y metales de transición

Se prepararon y caracterizaron los compuestos de la forma $[M(\text{py})_2\text{G}_2]$ y $[M(\text{py-}d_5)_2\text{G}_2]$ para $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn para la asignación de sus espectros en el infrarrojo en la región de 4000 a 70 cm^{-1} . La información obtenida para esta serie de compuestos permite, por un lado, corroborar las asignaciones hechas en el lejano de los compuestos de la forma $[\text{MG}_2]$ con base en el conocimiento de las estructuras cristalinas de algunos compuestos así como sus desplazamientos por sustitución de ion metálico e intercambio de deuterio en el grupo $\alpha\text{-OH}$. Por otro lado, la formación de aduetos con piridina y su análogo deuterado, proporciona información sobre los modos normales asociados a la piridina coordinada así como a las principales vibraciones M-N.

En el transcurso de este trabajo se obtuvieron cristales del compuesto $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Apéndice II.3). La estructura cristalina determinada para este compuesto es octaédrica con las moléculas de piridina en configuración *cis* respecto a las unidades de glicolato coordinado y las unidades de glicolato se coordinan al ion metálico *trans* al carboxilato como se discutió en la sección II.1.3 (figura II.5.b). La estructura cristalina para el compuesto con Ni varía de la del compuesto con Cu [7] de manera significativa. El compuesto con Cu tiene geometría octaédrica con distorsión tetragonal de alargamiento. Las unidades de glicolato se enlazan en configuración *trans* alrededor del átomo central y las piridinas coordinadas también. Sin embargo, el plano del octaedro en donde se encuentran los cuatro enlaces cortos, está constituido por los dos átomos de O de los carboxilatos y los dos N de las piridinas coordinadas. Los dos enlaces largos corresponden a los grupos $\alpha\text{-OH}$ coordinados (figura II.5.a). Dicha diferencia estructural, permite una mejor interpretación de las bandas que aparecen en la región del lejano para los aduetos con piridina así como para los compuestos de la forma $[\text{MG}_2]$.

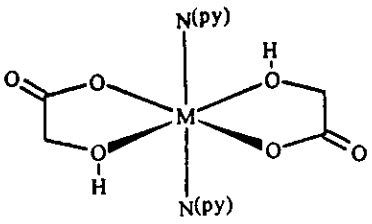
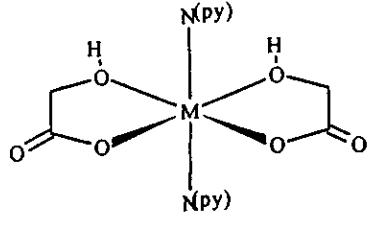
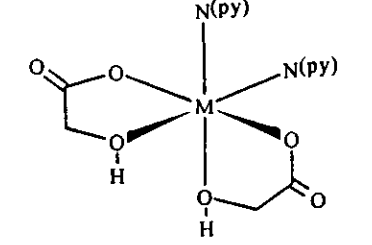
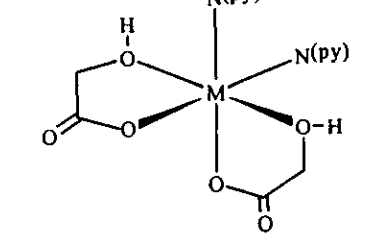
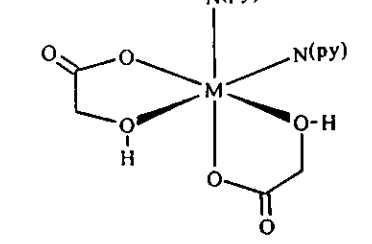
Además de los compuestos $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$ y $[\text{M}(\text{py-}d_5)_2\text{G}_2]$ para $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn , se prepararon también los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{G-}d)_2]$, $[\text{Ni}(\text{py-}d_5)_2(\text{G-}d)_2]$ y $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{G-}d)_2]$ para observar el efecto que la sustitución del $\alpha\text{-OH}$ por $\alpha\text{-OD}$ tiene en los espectros de estos compuestos.

La interpretación adecuada de los espectros en infrarrojo de estos compuestos, depende en gran parte del conocimiento que se tenga de la estructura de los mismos. En particular en la región del lejano, al estudiar la sensibilidad de las principales bandas asociadas a vibraciones M-O, es necesario conocer la geometría de

estos compuestos ya que al formar los aductos con piridina se tienen efectos distintos en los enlaces M-O si éstos se encuentran *trans* a la piridina coordinada que si se encuentran *trans* a ellos mismos. Es necesario también aclarar que dado que los átomos de oxígeno en el glicolato no son totalmente equivalentes, los efectos observados dependen también de que los enlaces M-O se encuentren en posición *trans* a un oxígeno del carboxilato o a un oxígeno del α -OH. En la tabla III.5 se muestran las distintas geometrías que se pueden tener para los aductos de piridina de compuestos con glicolato, así como la simetría local alrededor del ion metálico considerando no equivalentes a los dos átomos de oxígeno de cada unidad de glicolato. Con base en la información estructural para estos sistemas, para el aducto de Ni(II) que tiene las piridinas en *cis* y los carboxilatos en *trans*, se esperan un total de 2 vibraciones Ni-O y 2 vibraciones Ni-OH mientras que para el compuesto con Cu(II), en el que tanto piridinas como glicolatos se enlazan en configuración *trans*, se espera 1 vibración Cu-O y una vibración Cu-OH. En el caso del $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{G}_2]$, dada la distorsión tetragonal de alargamiento que ocurre en los enlaces Cu-OH, la simetría local D_{2h} parece ser una buena aproximación para estudiar este sistema.

Los aductos de piridina de los compuestos de Co(II) y Zn(II) presentan una correspondencia banda a banda en sus espectros en el infrarrojo mediano (figura III.8), por lo que puede pensarse que ambos compuestos tienen un ambiente de coordinación equivalente. El patrón de bandas observado para estos compuestos es distinto al observado en el espectro del $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$. Las bandas correspondientes a vibraciones ν C-H del anillo de la piridina no presentan los dobletes observados en el espectro del aducto con níquel (figura III.9). De la misma manera, la banda asignada a la vibración ν C-OH aparece como una banda bien definida en los espectros en el mediano del $[\text{Co}(\text{py})_2\text{G}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{py})_2\text{G}_2]$ mientras que esta banda aparece como un doblete en el espectro del $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$. Es posible también, como una aproximación, calcular el número de bandas esperadas asociadas la vibración ν C-OH en estos compuestos. Para aquellos compuestos con las piridinas en *trans*, se espera una sola banda ν C-OH para el aducto que tiene al glicolato en posición *trans* mientras que se esperan 2 bandas para los aductos que tiene el glicolato en *cis*. En la figura III.8 se muestran los espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos $[\text{Co}(\text{py})_2\text{G}_2]$, $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{py})_2\text{G}_2]$ así como los de sus análogos con piridina deuterada y en la figura III.9 se muestra la región en la que aparecen las bandas sensibles a la geometría *cis* y *trans* del glicolato y la piridina coordinados. Al parecer, los compuestos con Co(II) y Zn(II) presentan al glicolato y a la piridina coordinados en posición *trans*.

Tabla III.5. Geometrías de los aductos con piridina de la forma $[M(py)_2G_2]$ con $M = Co, Ni, Cu$ y Zn .

| | |
|---|---|
|  | <p>Geometría: <i>trans</i>-N(py) y <i>trans</i>-(O y OH)</p> <p>Simetría local: D_{2h}</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-O: 1 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-OH: 1 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-N: 1 IR activa</p> <p>Simetría de los modos IR activos: $b_{1u} + b_{2u} + b_{3u}$</p> |
|  | <p>Geometría: <i>trans</i>-N(py) y <i>cis</i>-(O y OH)</p> <p>Simetría local: C_s</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-O: 2 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-OH: 2 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-N: 2 IR activa</p> <p>Simetría de los modos IR activos: $5a' + a''$</p> |
|  | <p>Geometría: <i>cis</i>-N(py), <i>cis</i>-OH y <i>trans</i>-O</p> <p>Simetría local: C_{2v}</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-O: 2 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-OH: 2 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-N: 2 IR activa</p> <p>Simetría de los modos IR activos: $3a_1 + b_1 + 2b_2$</p> |
|  | <p>Geometría: <i>cis</i>-N(py), <i>cis</i>-O y <i>trans</i>-OH</p> <p>Simetría local: C_{2v}</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-O: 2 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-OH: 2 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-N: 2 IR activa</p> <p>Simetría de los modos IR activos: $3a_1 + b_1 + 2b_2$</p> |
|  | <p>Geometría: <i>cis</i>-N(py) y <i>cis</i>-(O y OH)</p> <p>Simetría local: C_1</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-O: 2 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-OH: 2 IR activa</p> <p>Vibraciones de estiramiento M-N: 2 IR activa</p> <p>Simetría de los modos IR activos: $6a$</p> |

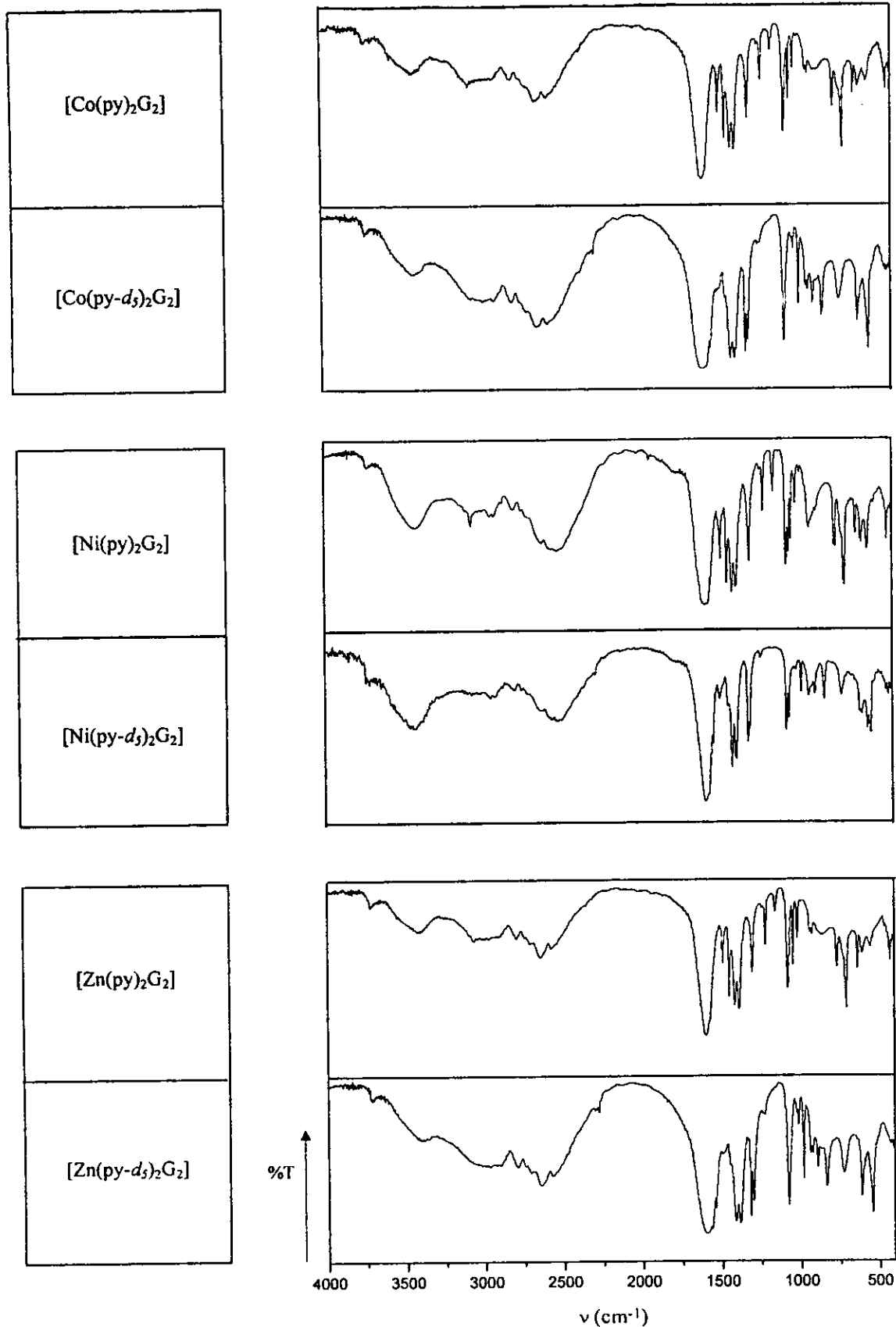


Figura III.8. Espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos [M(py)₂G₂]; M = Co, Ni y Zn.

III.1.4. Espectros en el infrarrojo mediano

Las asignaciones para las principales bandas de la piridina se han realizado en este trabajo con base en los cocientes ν^D/ν^H obtenidos para los espectros de py y py- d_3 , así como las asignaciones hechas para aductos con py y su análogo deuterado para algunos compuestos con Zn, Co y Ni [20-24]. De estos últimos, las bandas reportadas en este trabajo son consistentes con las asignaciones hechas para el aducto de piridina del bis-glicinato níquel (II) [20]. En la tabla III.6 se muestra la asignación completa de los compuestos estudiados y se muestran los valores de los cocientes ν^D/ν^H obtenidos. Es interesante mencionar que, de todos los compuestos preparados, sólo en el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$ aparecen las bandas en *ca.* 760 y 705 cm^{-1} asignadas a γ C-H (py) como un doblete (figura III.9), como se ha observado en distintos compuestos con piridina coordinada en posición *cis* [19]. En la región de 4000 a 2000 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a las vibraciones O-H, C-H y C-H(py). Los desplazamientos a menor energía de tres bandas pequeñas al pasar de los aductos con py a aquéllos con py- d_3 permiten su asignación a modos vibracionales de estiramiento C-H(py). En la mayoría de los casos, no se definen adecuadamente las bandas asociadas a vibraciones del CH_2 aunque para los compuestos de Ni y Cu éstas permanecen prácticamente en el mismo lugar en los aductos con G y G- d , y py y py- d_3 . Dichos valores son consistentes con las asignaciones previas hechas para los compuestos de la forma $[\text{MG}_2]$. Las principales bandas asociadas a vibraciones O-H no se pueden determinar de manera precisa pues se encuentran acopladas a vibraciones del H_2O de cristalización en los compuestos y se han hecho principalmente con base en los patrones observados de acuerdo con los desplazamientos a menor energía obtenidos para los compuestos con G y G- d . En este trabajo se han asignado las bandas que aparecen a menor energía en los compuestos $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$ a modos vibracionales asociados a los puentes de hidrógeno presentes en los compuestos por sus desplazamientos a menor energía en los compuestos con G- d .

En la región de 1600 cm^{-1} aparecen las bandas de vibración del C=O. En todos los casos estas bandas se superponen a algunas bandas asociadas a vibraciones ν C-C(py) que alcanzan a apreciarse en la mayoría de los espectros y se desplazan a menor energía en los espectros de los compuestos con py- d_3 de acuerdo con los valores esperados de ν^D/ν^H . En los compuestos con níquel, la banda que aparece en *ca.* 1388 cm^{-1} en los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py-}d_3)_2\text{G}_2]$ desaparece por completo en los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{G-}d)_2]$ y

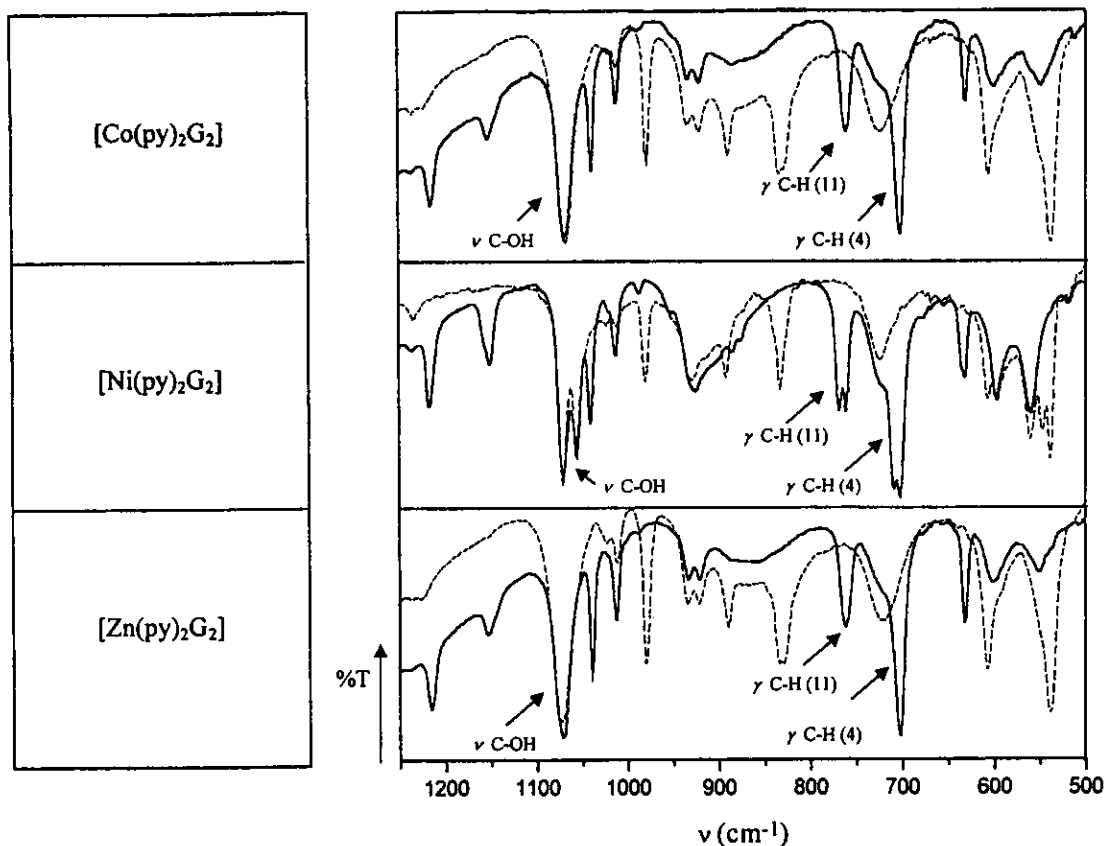


Figura III.9. Región de 1250-500 cm^{-1} donde se observan las principales bandas sensibles a la geometría *cis* o *trans* en los compuestos $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$. Los espectros en línea punteada corresponden a los compuestos $[\text{M}(\text{py-}d_3)_2\text{G}_2]$ respectivamente.

$[\text{Ni}(\text{py-}d_3)_2(\text{G-}d)_2]$, por tal motivo se ha asociado a una banda de deformación en el plano del grupo α -OH acoplada a las vibraciones asimétricas del $-\text{CO}_2$. Hemos asignado las bandas de pequeña intensidad en la región de 1220-1230 cm^{-1} a vibraciones de deformación del CH_2 dada su permanencia en todos los espectros en los que dicha banda es observable al no encontrarse encima de bandas más intensas. Los valores obtenidos para esta banda son consistentes con los observados en los compuestos $[\text{MG}_2]$ así como en los compuestos de metales de transición con glicina [31-34]. Las bandas en la región de 1070 cm^{-1} se han asignado en este trabajo a las de mayor carácter vibracional ν C-OH. Estas bandas aparecen con variaciones muy pequeñas respecto a su posición en los compuestos poliméricos $[\text{MG}_2]$ salvo en el compuesto del aducto con Cu, en el que se desplazan unos 10 cm^{-1} a mayor energía. El enlace axial débil M-OH es consistente con un aumento en la fuerza del enlace C-OH y por tanto, un desplazamiento a mayor energía de dicha banda. Es interesante notar que la banda asignada a ν C-OH en el compuesto con Ni(II)

Tabla III.6. Frecuencias de vibración (cm⁻¹) y asignación completa para los espectros en el infrarrojo de compuestos [M(py)₂G₂], M = Co, Ni, Cu y Zn de 4000 a 70 cm⁻¹.

| [Co(py) ₂ G ₂] | ↑ <i>ν</i> _v / <i>ν</i> ^H | [Ni(py) ₂ G ₂] | ↑ <i>ν</i> _v / <i>ν</i> ^H | ‡ <i>ν</i> _v / <i>ν</i> ^H | [Cu(py) ₂ G ₂] | ↑ <i>ν</i> _v / <i>ν</i> ^H | ‡ <i>ν</i> _v / <i>ν</i> ^H | [Zn(py) ₂ G ₂] | ↑ <i>ν</i> _v / <i>ν</i> ^H | Asignación |
|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|---|---------------------------------------|---|---|---------------------------------------|---|---|
| — ^a (2299) | | 3107 (2290) | 0.74 | | 3106 (2304) | 0.74 | | — ^a (2291) | | ν C-H (py) |
| 3070 (2278) | 0.74 | 3070 (2280) | 0.74 | | 3074 (2287) | 0.74 | | 3071 (2278) | 0.74 | |
| 3049 (n.o.) | | | | | 3063 (2276) | 0.74 | | 3045 (n.o.) | | ν O-H (G) |
| | | 3026 (2206) | | 0.73 | 2996 (2231) | | 0.74 | | | ν C-H (G) |
| | | 3002 | | | | | | | | ν O-H (G) y O-H...O |
| — ^c | | 2949 | | | 2894 | | | — ^c | | |
| 2920 | | 2922 | | | | | | 2921 | | ν O-H (G) y O-H...O |
| 2795 | | 2871 (2105) | 0.73 | | 2793 (2160) | 0.77 | | 2798 | | |
| 2747 | | 2800 (2033) | 0.73 | | 2730 (2116) | 0.78 | | 2745 | | |
| 2704 | | 2751 (1964) | 0.71 | | | | | | | |
| 2640 | | | | | 2704 | | | 2713 | | ν (anillo py) |
| 2573 | | | | | 2641 (2076) | | 0.79 | 2646 | 0.79 | |
| | | | | | 2573 (2042) | | 0.79 | 2574 | | ν C=O |
| — ^a (1560) | | 1602 (1561) | 0.97 | | 1605 (1560) | 0.97 | | — ^a (1560) | | ν (anillo py) |
| 1590 | | 1586 | | | 1588 | | | 1594 | | |
| | | | | | 1581 | | | | | ν (anillo py) |
| 1570 (1537) | 0.98 | 1569 (1536) | 0.98 | | 1567 (1539) | 0.98 | | 1570 (1537) | 0.98 | |
| 1504 | | 1494 ^b | | | 1472 | | | 1504 | | ν (anillo py) |
| 1484 (1315) | 0.89 | 1485 (1314) | 0.88 | | 1487 (1315) | 0.88 | | 1485 (1315) | 0.88 | |
| 1444 (—) ^e | | 1445 (—) ^e | | | 1448 (—) ^e | | | 1445 (—) ^e | | ν C-O + ν C-C (G) |
| 1410 | | 1414 | | | 1397 | | | 1410 | | |
| 1382 | | 1388 ^d | | | | | | 1382 | | ν C-O + δ C-OH |
| — ^a (1330) | | — ^a (1346) | | | 1361 (1331) | 0.98 | | — ^a (1331) | | ν (anillo py) |
| 1300 | | 1304 (1330) | | 1.02 | 1291 (1294) | | 1.00 | 1299 | | δ C-OH + CH ₂ wag |
| 1236 | | 1236 | | | 1239 | | | 1238 | | CH ₂ twist |
| 1223 ^b | | | | | 1226 ^b | | | 1226 ^b | | |
| 1215 (888) | 0.73 | 1217 (891) | 0.73 | | 1219 (852) | 0.70 | | 1216 (889) | 0.73 | δ C-H (py) |
| 1152 (832) | 0.72 | 1151 (831) | 0.72 | | 1149 (837) | 0.73 | | 1153 (832) | 0.72 | ν C-OH |
| 1068 | | 1071 (1089) | | 1.02 | 1084 (1086) | | 1.00 | 1071 | | |
| | | 1056 | | | | | | | | ν C-H (py) |
| 1039 (1021) | 0.98 | 1040 (1022) | 0.98 | | 1069 (827) | 0.77 | | — ^a (828) | 0.98 | |
| 1011 (978) | 0.97 | 1012 (979) | 0.97 | | 1044 (1014) | 0.97 | | 1039 (1022) | 0.97 | ν (anillo py) |
| 986 | | 986 | | | 1017 (981) | 0.96 | | 1012 (979) | | ν C-C (G) |
| | | 951 (—) ^e | | | 997 | | | 987 | | |
| | | | | | 925 | | | | | ν (anillo py) |
| 933 | | | | | 925 | | | 932 | | ν C-C (G) + CH ₂ scissor |
| 920 | | 925 | | | 895 | | | 920 | | CO ₂ scissor |
| | | | | | | | | | | γ C-H (py) |
| 883 (—) ^f | | 884 (695) | 0.79 | | | | | | | π OH (+ H ₂ O rock) ^g |
| 866 | | 908 ^h (661) | | 0.73 | 839 (611) | | 0.73 | 854 | | |
| 760 (—) ^f | | 767 (543) | 0.71 | | 758 (562) ^f | 0.74 | | 760 (—) ^e | | γ C-H (py) |
| | | 759 | | | | | | | | CO ₂ rock + γ C-H (py) |
| 700 | | 707 | | | 697 | | | 700 | | |
| 629 (—) ^e | | 631 (537) | 0.85 | | 642 (535) | 0.83 | | 629 (537) ^e | 0.85 | δ (anillo py) |
| 599 | | 595 | | | | | | 599 | | CO ₂ wag + def. anillo (MG) |
| 548 | | 557 | | | 561 | | | 548 | | |
| 510 (—) ^e | | 517 (512) | | [5] | | | | — | | CO ₂ wag + ν M-OH + def. anillo (MG) |
| 440 ^h | | 453 | | | | | | 435 ^b | | ν M-OH + def. anillo |
| 424 (385) | 0.91 | 435 (396) | 0.91 | | 444 (406) | 0.91 | | 422 (383) | 0.91 | γ (anillo py) |
| 406 (403) | [3] | 414 | | | | | | | | def. anillo (MG) |
| 390 (—) ^d | | 387 | | | | | | 391 (—) ^e | | ν M-OH + ν M-O |
| 294 | | 324 {323} | | [1] | 381 (380) {377} | [1] | [4] | 269 (268) | [1] | |
| 258 | | 300 (299) | | [1] | 311 (310) {308} | [1] | [3] | 237 (234) | [3] | ν M-O + ν M-OH + ν M-N |
| | | 276 (275) {274} | | [1] | [2] | | | | | ν M-O + def. G |
| 220 (218) | [2] | 239 (238) {238} | | [1] | [1] | 270 (269) {269} | [1] | 209 (208) | [1] | |
| 197 ^a | | 214 (210) {213} | | [4] | [1] | 232 (225) ^a {228} | [7] | 183 (175) | [4] | ν M-N + δ (O-M-OH) |
| | | 184 (177) | | [7] | | 199 (198) | | | | δ (O-M-N) + δ (N-M-N) + def. G |
| 161 | | 163 (162) {158} | | [1] | [5] | 177 | | | | |
| 146 (144) | [2] | 133 (129) {128} | | [4] | [5] | 133 {131} | | 146 (144) | [2] | |
| | | 115 | | | | 114 (107) | | 115 (113) | [2] | |
| | | 86 | | | | 96 (88) | | 81 | | |

Los valores entre paréntesis corresponden a las frecuencias observadas en los espectros de los compuestos con $py-d_3$.

Los valores entre llaves corresponden a las frecuencias observadas en los compuestos con $G-d$.

† Los valores ν^D/ν^H son los valores de la frecuencia de vibración del aducto con $py-d_3$ sobre los valores de la frecuencia de vibración del aducto con py . Los valores entre corchetes que aparecen para la región del lejano, se refieren a la diferencia $\nu[M(py)_2G_2] - \nu[M(py-d_3)_2G_2]$ para $M = Co, Ni, Cu$ y Zn .

‡ Los valores ν^D/ν^H son los valores de la frecuencia de vibración del aducto con py y $G-d$ sobre los valores de la frecuencia de vibración del aducto con py y G . Los valores entre corchetes que aparecen para la región del lejano, se refieren a la diferencia $\nu[M(py)_2G_2] - \nu[M(py)_2(G-d)_2]$ para $M = Co, Ni, Cu$ y Zn .

a La posición de la banda no puede determinarse por encimarse a otra banda en la región.

b Banda observada en el espectro del aducto con $py-d_3$, por encontrarse acoplada a una de las vibraciones de py .

c Bandas no observadas o de valores dudosos por encontrarse cubiertas por bandas de vibraciones OH .

d Esta banda desaparece en el compuesto con glicolato deuterado.

e Valor estimado de la banda ancha que aparece como un hombro entre dos bandas de mayor intensidad.

f Acopladas a vibraciones del $C=O$

g Banda no determinada por mala forma.

h Corresponde a la semisuma de dos bandas observadas en la región.

i En los compuestos con agua de cristalización.

aparece como un doblete claramente definido, de la misma manera que el doblete observado en el espectro en el infrarrojo mediano del compuesto $[Zn(H_2O)_2G_2]$ que se discutió en la sección III.1.1 y se ilustra en la figura III.5. Ambos compuestos son de la forma $[MB_2G_2]$ ($B = H_2O$ para $M = Zn$ y $B = py$ para $M = Ni$) conociéndose su estructura cristalina (Apéndices II.2 y II.3). Los compuestos tienen en común tanto a los ligantes B coordinados en posición *cis* como a los grupos $\alpha-OH$ coordinados en posición *cis* respecto a ellos mismos. Al parecer el doblete asignado a $\nu C-OH$ para estos compuestos es un buen indicativo de tener a los grupos $\alpha-OH$ en configuración *cis*, observándose una sola banda en los compuestos poliméricos que presentan al el grupo $\alpha-OH$ en posición *trans*. La banda ancha que aparece en la región de 840 a 900 cm^{-1} se ha asignado en el presente trabajo a la deformación fuera del plano del grupo $\alpha-OH$ por su desplazamiento a menor energía en los compuestos con $\alpha-OD$ de Ni y Cu . Las vibraciones de deformación del $-CO_2$ se han asignado con base en la información proporcionada por los espectros de los compuestos poliméricos $[MG_2]$ y las asignaciones hechas en compuestos con glicina y metales de transición. Las asignaciones para las bandas en las que se indican acoplamientos de varios modos vibracionales se apoyan en las asignaciones hechas en compuestos para glicina marcada con distintos isótopos [31-34]. Ha resultado particularmente útil el estudio hecho para el aducto de imidazol del *bis*-glicinato de níquel (II), similar a uno de los estudiados en este trabajo, el *cis*- $[Ni(Im)_2(Gly)_2]$, al marcar la molécula de glicina exhaustivamente [31].

III.1.5. Espectros en el infrarrojo lejano

La síntesis de los aductos de la forma $[M(py)_2G_2]$ y $[M(py-d_5)_2G_2]$ permiten determinar cuáles son aquellas bandas en el infrarrojo lejano de alto carácter vibracional M-O, pues en general presentan un desplazamiento nulo a la sustitución de piridina por piridina deuterada. Aquellas bandas que sí presentan un desplazamiento por la sustitución de piridina por su homólogo deuterado, pueden ser vibraciones acopladas a la deformación del anillo quelato de estos sistemas. De manera adicional, puede también determinarse la posición de las bandas asociadas a vibraciones M-N, ya que éstas sufren un ligero desplazamiento a menor energía al pasar de un aducto al otro.

En los espectros en el lejano de piridina aparecen 2 bandas características que corresponden a deformaciones del anillo aromático dentro y fuera plano. Estas bandas se desplazan notablemente en el espectro del homólogo deuterado [20] aproximadamente unos 60 cm^{-1} a menor energía, observándose en este caso la aparición de 3 bandas, que pueden identificarse fácilmente en los espectros en el lejano de los aductos de la forma $[MG_2(py)_2]$ y $[MG_2(py-d_5)_2]$.

En los espectros de los compuestos con Co y Zn aparecen 10 bandas fácilmente distinguibles, mientras que en el compuesto de Ni hay 11 bandas, de las cuales una (ν_8) parece corresponder a un desdoblamiento de una de las bandas que aparecen en los espectros de los compuestos con Co y Zn (figura III.10). La configuración *cis* del compuesto con Ni tendría más bandas Ni-O asociadas que los compuestos *trans* (tabla III.5), como quizá sea el caso con los compuestos de Co y Zn, ya que las bandas que aparecen como dobletes en el espectro del compuesto con Ni aparecen como una sola banda bien definida en los espectros de los compuestos con Co y Zn.

Mediante la formación de los aductos se determinaron en este trabajo aquellas bandas que son sensibles a la sustitución del ion metálico (ΔM) y aquellas que son sensibles a la sustitución de piridina por piridina deuterada (Δd_5). Por otro lado, se prepararon también los aductos de piridina y piridina deuterada de los compuestos con níquel y glicolato deuterado (α -OD) para determinar si algunas bandas en el lejano son sensibles a la deuteración del grupo α -OH (Δd) (figura III.11). Los resultados obtenidos de los distintos desplazamientos se encuentran en la tabla III.7.

Tabla III.7. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignaciones en el infrarrojo lejano para los compuestos $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$ con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ y Zn .

| Banda | frecuencia ^a | ΔM^b | Δd_3^c | Δd^e | Asignación |
|------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| ν_1 | 631 | 2, 2 | 94, 93 ^f , 92 ^f | 0, 0 | δ (anillo py) |
| ν_2 | 595 | -3, -4 | 0, -5, -6 | 4, 4 | } $\pi\text{C}=\text{O}$ |
| ν_3 | 557 | 9, 9 | -1, 12, 11 | 6, 9 | |
| ν_4 | 517 | 8, — | —, —, — | 5, — | |
| ν_5 | 453 | 7 ^g , 18 ^g | 0, —, — | —, 15 | $\nu\text{M-OH}$ |
| ν_6 | 435 | 11, 13 | 39, 39, 39 | 0, 0 | γ (anillo py) |
| ν_7 | 324 | 30, 55 | 0, 0, 1 | 1, 2 | } $\nu\text{M-O} + \nu\text{M-OH}$ |
| ν_8 | 288 ^h | 30, 50 | 1, 0, 3 | 1, 1 | |
| ν_9 | 239 | 19, 30 | 1, 1, 1 | 2, 2 | $\delta\text{O-M-OH} + \nu\text{M-N}$ |
| ν_{10} | 214 | 18 ^g , 31 | 4, —, 8 | 1, 0 | $\nu\text{M-N}$ |

^a Valores para el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$.

^b ΔM son las diferencias de $\nu[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2] - \nu[\text{Co}(\text{py})_2\text{G}_2]$ y $\nu[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2] - \nu[\text{Zn}(\text{py})_2\text{G}_2]$ respectivamente.

^c Δd_3 son las diferencias de $\nu[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2] - \nu[\text{M}(\text{py}-d_3)_2\text{G}_2]$ para $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ y Zn respectivamente.

^e Δd son las diferencias de $\nu[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2] - \nu[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{G}-d)_2]$ y $\nu[\text{Ni}(\text{py}-d_3)_2\text{G}_2] - \nu[\text{Ni}(\text{py}-d_3)_2(\text{G}-d)_2]$ respectivamente.

^f Acopladas a las vibraciones de deformación del $\text{C}=\text{O}$

^g La diferencia está hecha con base en la banda que aparece en los aductos con $\text{py}-d_3$ dado que en los de py está cubierta por otra banda

^h Corresponde a la semisuma de dos bandas en esta región.

Con base en la estructura cristalina del compuesto con Ni (Apéndice II.3) y de la geometría *trans* propuesta para los compuestos con Co y Zn (sección III.1.3), se pueden estudiar los espectros en el infrarrojo lejano considerando que el efecto por sustitución del ion metálico es comparable en las frecuencias M-O del carboxilato, ya que estos enlaces se encuentran en posición *trans* a ellos mismos en los compuestos $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$ con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ y Zn . En el caso de las frecuencias de vibración M-OH, es importante considerar que, además del efecto observado al variar un metal por otro, el enlace Ni-OH se encuentra *trans* al enlace Ni-N, mientras que los enlaces Co-OH y Zn-OH se encontrarían *trans* a ellos mismos. Con base en lo último, es de esperarse que el enlace Ni-OH sea más débil por efecto del enlace formado con la piridina, que si se encontrara *trans* al grupo $\alpha\text{-OH}$.

De las 10 absorciones de mayor intensidad que aparecen en esta región (figura III.10), ν_1 y ν_6 corresponden a vibraciones del anillo de la piridina, en el plano y fuera del plano respectivamente. ν_2 , ν_3 y ν_5 corresponden a deformaciones del $-\text{CO}_2$. Las variaciones observadas para estos compuestos al deuterar el grupo $\alpha\text{-OH}$ son consistentes con el hecho de que se presenten puentes de hidrógeno entre los oxígenos del carboxilato con los hidrógenos del OH. En los compuestos $[\text{MG}_2]$ y $[\text{M}(\text{G}-d)_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$ y Cu) mencionados

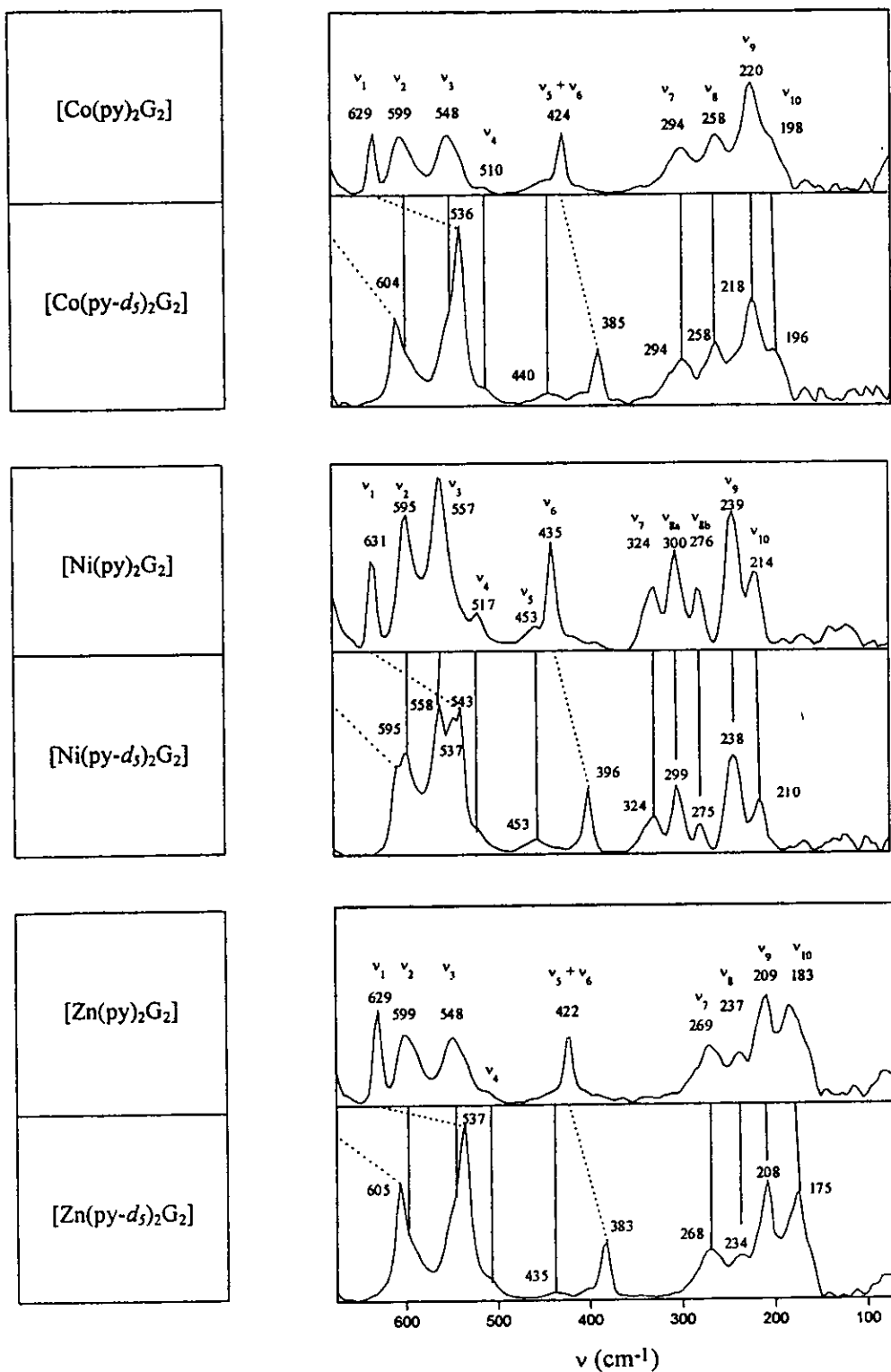


Figura III.10. Intensidad de absorción en los espectros en el lejano de los compuestos $[M(py)_2G_2]$ y $[M(py-d_3)_2G_2]$, $M = Co, Ni$ y Zn .

previamente se obtuvieron resultados similares. De las 10 bandas obtenidas en esta región, la única que presenta un desplazamiento apreciable a menor energía al deuterar el α -OH es ν_5 . El desplazamiento es medible sólo para los compuestos $[\text{Ni}(\text{py-}d_3)_2\text{G}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py-}d_3)_2(\text{G-}d)_2]$ pues en los análogos de Ni(II) y py, se observa que ν_5 está acoplada a la deformación fuera del plano del anillo de la piridina (ν_6). No obstante el hecho de que no es de las bandas más sensibles a la sustitución de un metal por otro ($\Delta M = 7, 18$), parece congruente asignarla como un modo vibracional con cierto carácter ν M-OH. Los resultados obtenidos de $\Delta\nu = \nu[\text{MG}_2] - \nu[\text{M}(\text{G-}d)_2]$ para M = Co, Ni y Cu mencionados previamente también presentan los mayores desplazamientos para esta banda al deuterar el grupo α -OH. Al parecer los sistemas estudiados no

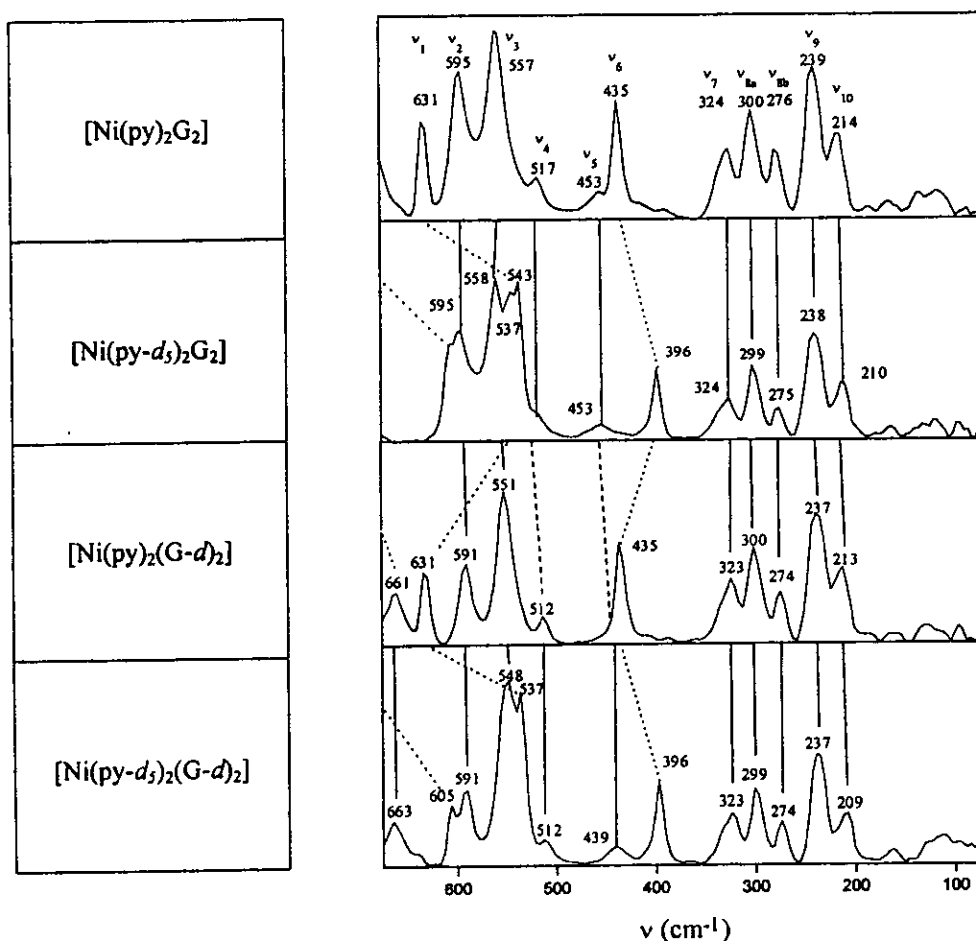


Figura III.11. Intensidad de absorción en los espectros en el lejano de los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$, $[\text{Ni}(\text{py-}d_3)_2\text{G}_2]$, $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{G-}d)_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py-}d_3)_2(\text{G-}d)_2]$.

difieren tanto de los compuestos sintetizados con glicina, en los que las bandas de vibración $\nu(\text{M-NH}_2)$ se encuentran en esta región [31-34]. Estos valores de $\Delta\nu$ son también consistentes con los valores obtenidos en otros trabajos al deuterar los átomos donadores coordinados al ion metálico [35, 36, 38][†]. Las 4 bandas restantes ($\nu_7 - \nu_{10}$) son las que presentan mayor sensibilidad a la sustitución de ion metálico y por tanto se han asignado a las bandas de mayor carácter vibracional M-L. ν_7 y ν_8 son las más sensibles a la sustitución de ion metálico y a su vez son sensibles a la deuteración del $\alpha\text{-OH}$. De aquí su asignación como las principales vibraciones acopladas M-O. ν_8 es sensible a la sustitución del metal así como a la deuteración del $\alpha\text{-OH}$ y a la sustitución de py por py- d_5 . Su posición a menor energía respecto a las otras bandas permite suponer que se trata de un modo de deformación δ O-M-O acoplado a ν M-N de la piridina. Por último, los valores de ΔM y Δd_5 son consistentes con la asignación de ν_{10} a ν M-N. La posición de estas bandas está en el rango determinado para compuestos con piridina o ligantes por nitrógeno heteroaromático en la literatura. [19, 20, 25].

Se prepararon también los compuestos $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{G}_2]$, $[\text{Cu}(\text{py-}d_5)_2\text{G}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{G-}d_2)]$ para el estudio de sus espectros en el infrarrojo lejano. En el transcurso de este trabajo también se obtuvo el compuesto $[\text{Cu}(5,6\text{-dmfen})(\text{H}_2\text{O})\text{G}]\text{NO}_3$, cuya determinación estructural por difracción de rayos X indica que el Cu(II) se encuentra pentacoordinado con una geometría de pirámide cuadrada alrededor del ion metálico (Apéndice II.4). El plano ecuatorial está constituido por los nitrógenos de la 5,6-dimetilfenantrolina y los oxígenos del glicolato, mientras que la molécula de agua se coordina al cobre en posición apical como se discutió en la sección II.1.3. El $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{G}_2]$ presenta distorsión tetragonal [7] en la que los 4 enlaces cortos corresponden a los enlaces Cu-N y Cu-O mientras que los dos enlaces largos corresponden a Cu-OH (sección II.1.3, figura II.5.a). Dado el menor número de coordinación del Cu en el compuesto pentacoordinado (figura II.6.a), se espera [16-18] un incremento en la frecuencia de vibración a la que aparecen las bandas de mayor carácter vibracional metal-ligante. Los resultados obtenidos en este trabajo para los compuestos con py se muestran en la tabla III.7. Los espectros en el lejano para todos los compuestos con Cu mencionados se muestran en la figura III.12. En los aductos de py y py- d_5 de los

[†] Para compuestos con etilendiamina, los desplazamientos para las bandas $\nu(\text{Zn-N})$ calculados como $\nu(\text{N}_2\text{H}_4) - \nu(\text{N}_2\text{D}_4)$ fueron 30 y 16 cm^{-1} en el $[\text{Zn}(\text{en})_2]\text{SO}_4$ y 20 y 34 cm^{-1} en el $[\text{Zn}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$. En compuestos con anilina, los desplazamientos calculados como $\nu(\text{Ph-NH}_2) - \nu(\text{Ph-ND}_2)$ fueron de 70 y 44 cm^{-1} para ν_{22} y ν_6 , respectivamente.

Tabla III.8. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignación para el compuesto $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{G}_2]$.

| Banda ^a | Frecuencia (cm^{-1}) | Δd_5^b | Δd^c | Asignación |
|--------------------|---------------------------------|----------------|--------------|-----------------------------------|
| ν_1 | 642 | 107 | 0 | δ (anillo py) |
| $\nu_2 + \nu_3$ | 561 | -1 | 6 | π (C=O) |
| ν_6 | 444 | 37 | 0 | γ (anillo py) |
| ν_7 | 381 | 1 | 4 | } ν (M-O) + ν (M-OH) |
| ν_8 | 311 | 1 | 3 | |
| ν_9 | 270 | 1 | 1 | ν (M-O) + def. G |
| ν_{10} | 232 | 7 | 4 | ν (M-N) + δ (O-M-OH) |
| ν_{11} | 199 | 1 | 0 | } δ O-M-N + δ N-M-N |
| ν_{12} | 162 | 1 | 1 | |
| ν_{13} | 133 | -2 | 2 | |
| ν_{14} | 114 | 8 | | |

^a La numeración de las bandas se ha hecho con base en la que se presenta en la tabla III.7.

^b Δd_5 es la diferencia $\nu[\text{Cu}(\text{py})_2\text{G}_2] - \nu[\text{Cu}(\text{py}-d_5)_2\text{G}_2]$.

^c Δd es la diferencia $\nu[\text{Cu}(\text{py})_2\text{G}_2] - \nu[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{G}-d)_2]$.

compuestos con Cu se tienen 11 bandas bien definidas. La numeración de las bandas está hecha de acuerdo con la dada para los compuestos con Co, Ni y Zn. De éstas 11 bandas, una de ellas parece corresponder a la suma de dos bandas ($\nu_2 + \nu_3$) que aparecen en la región de deformación del $-\text{CO}_2$. Las bandas más sensibles a la deuteración del grupo $\alpha\text{-OH}$ en el $[\text{CuG}_2]$ (sección III.1.2, tabla III.4) desaparecen en los aductos con py y $\text{py}-d_5$. El hecho de que desaparezcan estas bandas y que, a su vez, sean las más sensibles a la deuteración del $\alpha\text{-OH}$ en los compuestos con Co, Ni y Zn, permite suponer que realmente se tratan de modos normales asociados a las vibraciones ν M-OH. Un aspecto interesante de los compuestos de Cu con piridina es que la deuteración del $\alpha\text{-OH}$ produce desplazamientos significativos en la mayoría de las bandas en la región entre 350 y 200 cm^{-1} . De éstas, las más sensibles a este cambio son ν_7 , ν_8 y ν_{10} . Estos resultados permiten suponer que las vibraciones asociadas a estas bandas presentan un acoplamiento considerable $\nu(\text{Cu-O}) + \nu(\text{Cu-OH})$. Las bandas $\nu_7 - \nu_{10}$ corresponden a las bandas de la misma numeración en los compuestos con Co, Ni y Zn. El hecho de que no haya una sola de estas bandas para las cuales $\nu(\text{Ni-O}) > \nu(\text{Cu-O})$ indica un acoplamiento apreciable en los modos vibracionales M-O, pues, dada la distorsión tetragonal en el compuesto con Cu(II) y las distancias de enlace Cu-OH, se esperaría lo anterior para una vibración de elevado carácter ν M-OH. Al parecer las bandas de mayor carácter vibracional ν M-OH acopladas a otros modos vibracionales del sistema son las bandas ν_4 y ν_5 presentes en los compuestos con

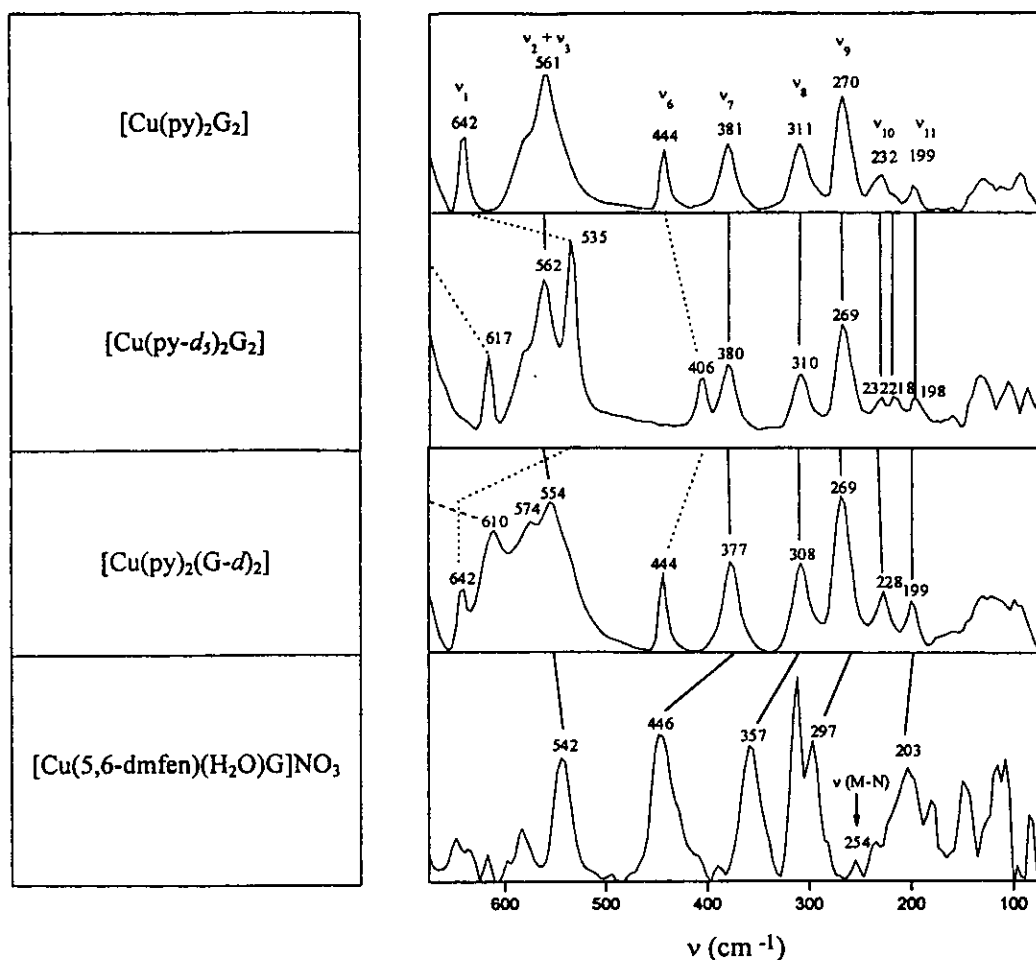


Figura III.12. Intensidad de absorción en los espectros en el lejano de aductos de compuestos con Cu y glicolato.

Co, Ni y Zn pero ausentes en el compuesto de Cu. ν_{10} aparece como un doblete en el espectro del aducto con $py-d_5$ y la diferencia Δd se ha hecho con base en la semisuma del doblete observado. Esta banda es la que presenta mayor desplazamiento a menor energía al marcar el compuesto con $py-d_5$, de aquí que se asigne al modo vibracional de mayor carácter ν Cu-N.

De todas las bandas que se han considerado como las asociadas al mayor carácter vibracional M-O, ν_7 es la que presenta mayor sensibilidad a la sustitución por ion metálico. Ésta es la banda que se encuentra en la región de 300 a 400 cm^{-1} y coincide con la banda más sensible a la sustitución por ion metálico en los compuestos $[MG_2]$ discutidos en la sección III.1.2 e ilustrados en la figura III.7 (esta banda corresponde a ν_{26} en estos compuestos). Estas observaciones permiten suponer que esta banda es la que corresponde al

modo vibracional de mayor carácter M-O. La comparación anterior, con base en las estructuras de estos compuestos, correspondería al enlace M-O del carboxilato que se encuentra en todos los compuestos en posición *trans* al carboxilato de la otra unidad de glicolato en la molécula, por lo que se cuantifica principalmente el efecto de sustitución de ion metálico (figura III.13.a y b). En cuanto a las frecuencias de vibración asociadas a los modos vibracionales M-OH en compuestos con M = Co, Ni y Zn (ν_5 en estos compuestos) es de esperarse que el efecto por sustitución de ion metálico no sea tan notable al pasar de Co a Ni y de Ni a Zn dado que el Ni tiene el enlace Ni-OH en posición *trans* al enlace Ni-N mientras que Co y Zn tienen el enlace con el grupo α -OH *trans* a él mismo (figura III.13.c y d). Por efecto de la geometría de coordinación, se espera que el enlace Ni-OH sea menos fuerte al encontrarse *trans* a Ni-N que si se encontrara *trans* a un grupo α -OH como ocurre con Co y Zn. Es probable que, debido a esto, los valores de ΔM obtenidos para la banda ν_5 no sean tan apreciables como los que se obtienen para las bandas ν_7 y ν_8 (tabla III.7). Sin embargo, es interesante notar que el efecto neto que se observa para ν_5 es un incremento en la frecuencia de vibración, por lo que el efecto de sustitución de ion metálico parece ser más importante que el del ligante *trans* al enlace M-OH.

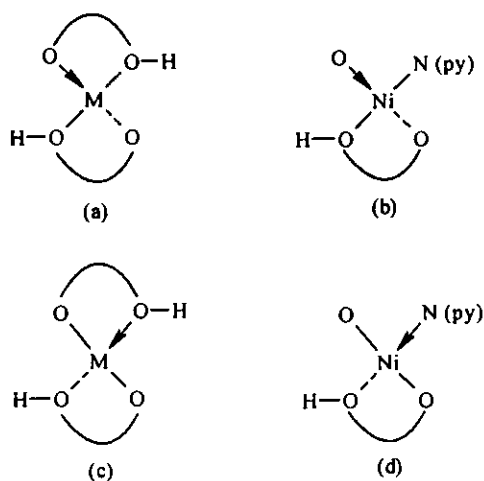


Figura III.13. Geometrías para los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$ y $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$ para M = Co y Zn en uno de los planos de los compuestos octaédricos. Las figuras a y b muestran a los enlaces M-O (línea punteada) y la influencia del enlace *trans* a ellos. Las figuras c y d muestran a los enlaces M-OH y la influencia del enlace *trans* a ellos.

En el compuesto con Cu las bandas ν_7 y ν_8 corresponden a vibraciones acopladas Cu-O + Cu-OH y se observa que sólo la banda ν_{10} es sensible a la sustitución de py por py- d_5 en la región de 200 a 400 cm^{-1} (tabla III.8). En el sistema con Cu, cuya simetría local es D_{2h} (tabla III.5 y figura II.5.a), se observan las dos bandas esperadas para las vibraciones Cu-O y Cu-OH con base en lo predicho por su simetría local. Es interesante notar que, no obstante la distorsión tetragonal presente en este compuesto, las vibraciones Cu-O y Cu-OH se encuentran fuertemente acopladas, de acuerdo con los desplazamientos obtenidos para el compuesto con α -OD. Considerando el acoplamiento anterior, también se observa que estas dos frecuencias de vibración se encuentran a mayor energía que los valores observados para las bandas ν_7 y ν_8 en los compuestos con Co, Ni y Zn. En este caso, también parece tener mayor importancia el efecto de sustitución por ion metálico no obstante el acoplamiento vibracional de los modos ν Cu-O y ν Cu-OH. En la figura III.14 se muestran las frecuencias de vibración de estas bandas respecto a la población electrónica en orbitales d . De todas las bandas en la región del infrarrojo lejano, la de mayor carácter vibracional M-O corresponde a ν_7 .

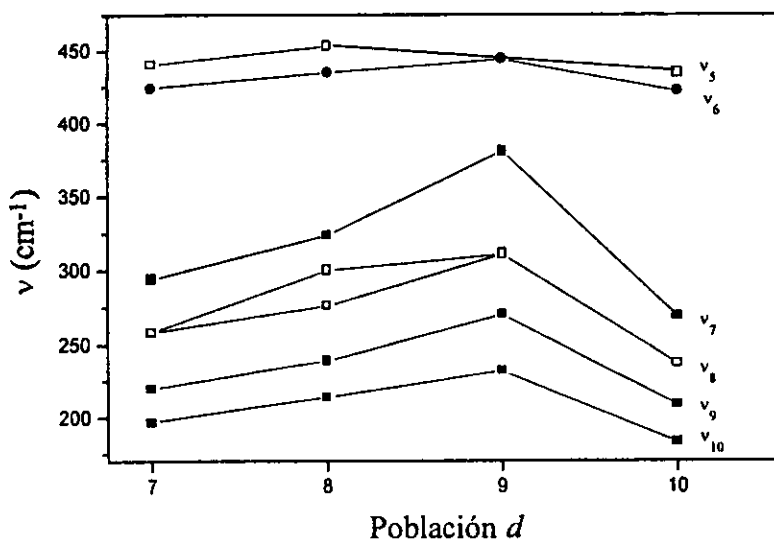


Figura III.14. Frecuencias de vibración en el lejano respecto a la población electrónica en orbitales d en los compuestos $[M(\text{py})_2\text{G}_2]$ para $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn .

III.1.6. Aductos con piridinas sustituidas y glicolato

Para determinar la sensibilidad de las principales bandas asociadas a vibraciones Ni-O que aparecen en el infrarrojo lejano, se prepararon los aductos de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$ (figura III.15). De un total de 13 piridinas con distintos sustituyentes, sólo pudieron prepararse los aductos de 5 de éstas; aquéllas con sustituyentes $\text{Y} = \text{COCH}_3$, COC_6H_5 , H , C_6H_5 y $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, todos en posición 4. Las geometrías que pueden tener los aductos estudiados son probablemente *trans* respecto a $\text{N}(4\text{-Y-py})$, a excepción del compuesto con $\text{Y} = \text{H}$ que se discutió en la sección previa. Sin embargo, la aparición de una mayor cantidad de bandas en los espectros en el infrarrojo mediano (figura III.16) de los aductos con piridinas sustituidas dificulta la asignación correcta de las geometrías de los compuestos estudiados que se ilustran en la tabla III.5 de la sección III.1.3. El análisis de los espectros en el infrarrojo mediano de estos compuestos revela que sólo en el caso del aducto con piridina ($\text{Y} = \text{H}$), la banda que aparece en la región de 1070 cm^{-1} y que se ha asignado a la vibración $\nu\text{ C-OH}$, se encuentra como un doblete bien definido, que es lo esperado para los compuestos en que las unidades de glicolato se enlazan en configuración *cis* respecto a los grupos $\alpha\text{-OH}$, como se muestra en la figura III.17. Parece consistente con base en lo anterior y con el análisis de los espectros en el infrarrojo lejano (figura III.18) suponer que los compuestos preparados tienen todos una geometría *trans* respecto a la piridina y *trans* respecto a las unidades de glicolato.

En los espectros en el infrarrojo mediano de estos compuestos (figura III.16) aparecen las vibraciones características de los anillos aromáticos de la piridina así como de los distintos sustituyentes sobre la misma.

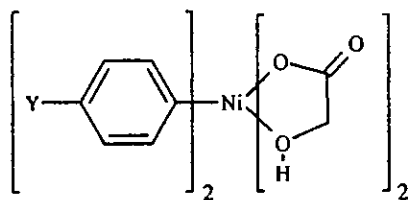


Figura III.15. Aductos con piridinas sustituidas y glicolato

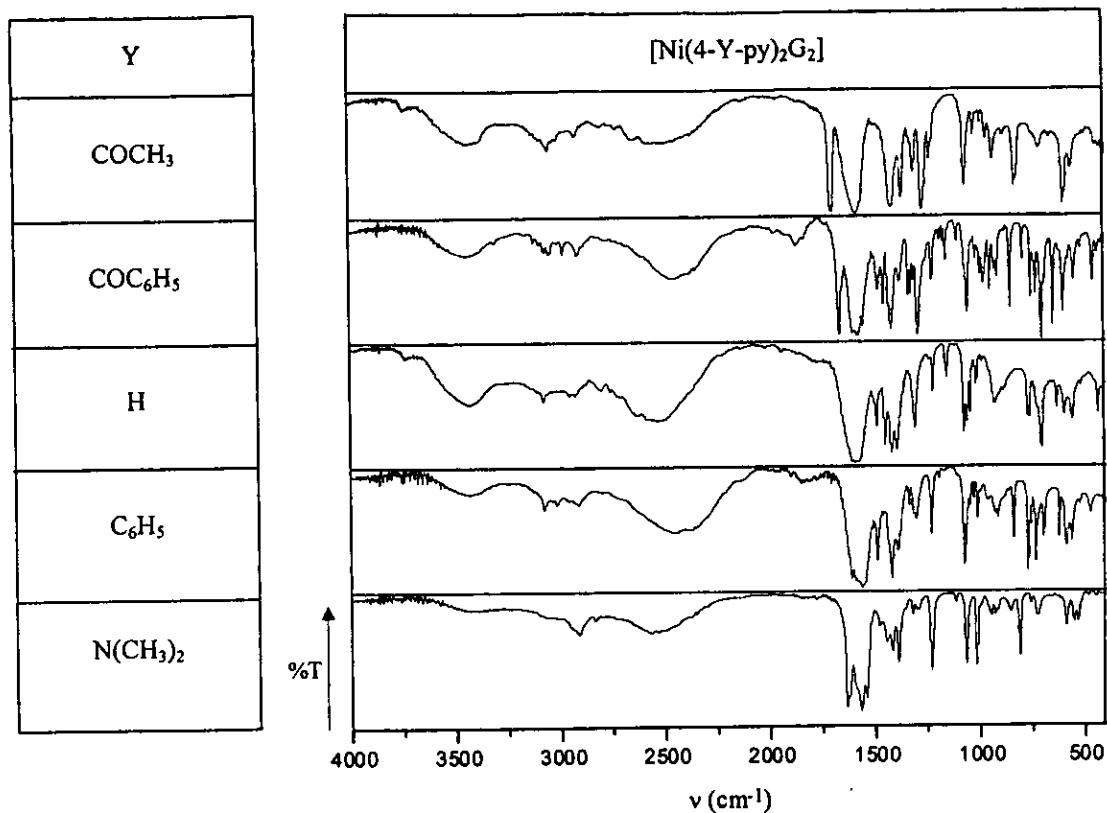


Figura III.16. Espectros en el infrarrojo mediano de los aductos de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$

III.1.7. Espectros en el infrarrojo lejano de aductos con piridina sustituida de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$

En general se espera [20, 25, 29] que las bandas de mayor carácter vibracional M-O se desplacen con base en los parámetros por sustituyente σ de Hammett, aunque esto no necesariamente ocurre siempre. La relación observada para la frecuencia de vibración M-O se encuentra estrechamente ligada a la fuerza con la que la base interactúa con el ion metálico, teniéndose desplazamientos a mayor energía de la banda M-O ligados a desplazamientos a menor energía de la banda M-N. Los valores obtenidos para las distintas bandas que aparecen en los compuestos preparados se muestran en la tabla III.9 y los espectros en el lejano en la figura III.18. Al parecer la banda en el mediano que se ve más afectada por la interacción con una base en particular corresponde a la banda asociada a la vibración ν C-OH, que se ilustra en la figura III.17, obteniéndose los valores más altos de frecuencia de vibración ligados a los valores más bajos de número de onda para la primera frecuencia de vibración ν M-O. Esta banda (ν_7 en el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$) es aquella para la

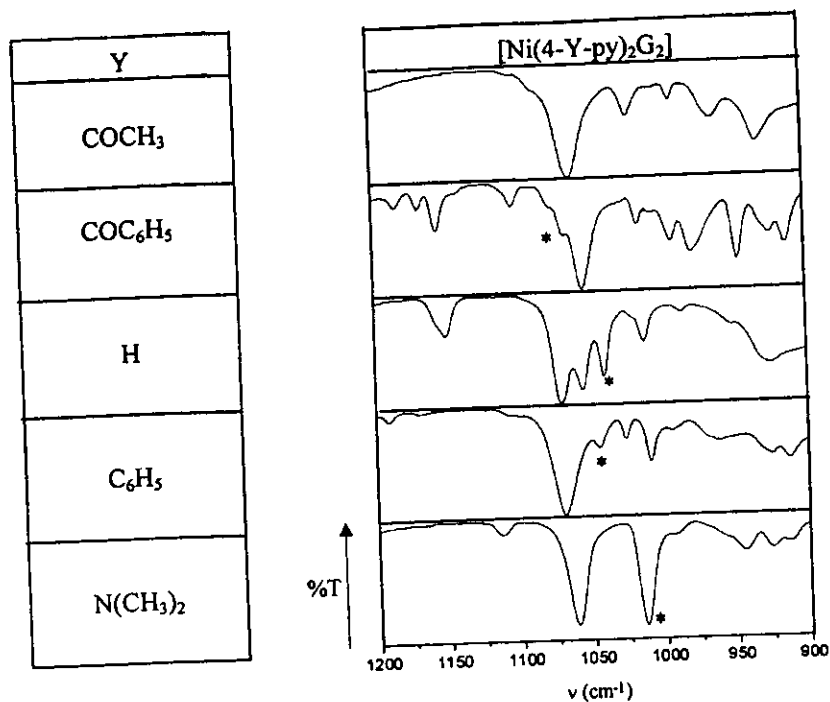


Figura III.17. Espectros en el infrarrojo mediano de compuestos de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$ en la región de las vibraciones C-OH. Se han marcado con un asterisco las bandas cercanas a la banda asociada a ν C-OH que aparecen en los espectros de los ligantes 4-Y-py libres.

cual se ha determinado, tanto en los compuestos de la forma $[\text{MG}_2]$ con $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn (sección III.1.2, figura III.6) así como en los aductos $[\text{M}(\text{py})_2\text{G}_2]$ con $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn (sección III.1.5, figura III.14), que existe una relación más estrecha con lo predicho por la EECC, obteniéndose los mayores valores de $\nu - \nu_0$. Los resultados obtenidos son satisfactorios bajo la suposición de que todos los compuestos preparados tiene geometría *trans* salvo el compuesto con $\text{Y} = \text{H}$. De hecho los espectros en el infrarrojo lejano de estos compuestos (figura III.18) son distintos al espectro del $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$ y similares entre sí en lo que respecta al patrón de bandas observado en la región de 200 a 400 cm^{-1} . Omitiendo al compuesto con $\text{Y} = \text{H}$, los valores observados de frecuencia de vibración para la banda que aparece en la región de 320 a 350 cm^{-1} correlacionan bastante bien con los parámetros por sustituyente σ de Hammett (figura III.19), obteniéndose los mayores valores de frecuencia de vibración para las piridinas con sustituyentes electroattractores y los menores valores asociados a los sustituyentes electrodonadores. Es importante considerar que en ocasiones, muy cercanas a las bandas determinadas como de alto carácter vibracional Ni-O, aparecen vibraciones propias del ligante utilizado como aducto.

Tabla III.9. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de las principales bandas en compuestos de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$ y su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett.

| Y | σ | $\nu(\text{C}=\text{O})$ | $\nu(\text{C}-\text{O})$ | $\nu(\text{C}-\text{OH})$ | $\nu(\text{Ni}-\text{O})^\dagger$ | $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ | $\nu(\text{Ni}-\text{O})$ |
|---------------------------|----------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| COCH_3 | 0.5 | 1577 | 1411 | 1062 | 352.5^c | 260 | 241 |
| COC_6H_5 | 0.46 | $1574^{a,b}$ | 1414^b | 1054 | 350 | 307 | 249^b |
| H | 0.0 | 1586 | 1414 | 1063^a | 324 | 288^a | 239 |
| C_6H_5 | -0.01 | 1556^b | 1416^b | 1070 | 347 | 308 | 237^b |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | -0.82 | 1563 | 1415 | 1062 | 336 | 308 | 249^b |

† Corresponde a la banda de carácter vibracional Ni-O más puro.

a Corresponde a la semisuma del doblete observado.

b Acoplada a vibraciones de 4-Y-py

c Corresponde a la semisuma de dos bandas de baja intensidad en la región.

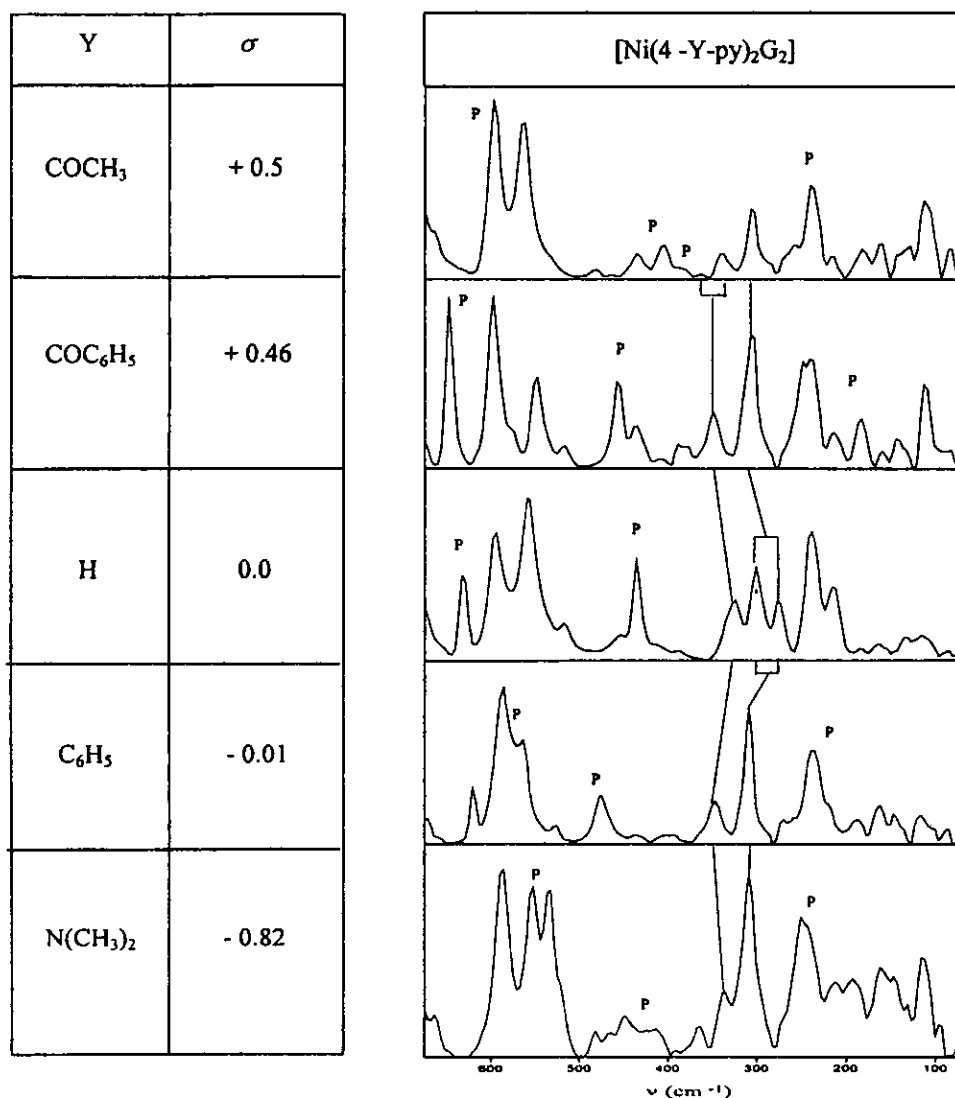


Figura III.18. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$. P denota a las bandas que aparecen en la región del lejano en los espectros de 4-Y-py

Con base en la geometría propuesta para los compuestos estudiados en esta sección, es posible discutir varios aspectos interesantes. En primer lugar, la banda que aparece en la región de 320 a 350 cm^{-1} , que es la que presenta una mayor sensibilidad al sustituyente Y en los compuestos preparados, corresponde también al la que se determinó como de mayor carácter vibracional Ni-O en los compuestos poliméricos de la forma $[\text{MG}_2]$ con base en su sensibilidad a la sustitución por ion metálico en la sección III.1.2 (tabla III.4, figura III.6). Esta banda corresponde a ν_{26} en estos compuestos y aparece en 364 cm^{-1} en el $[\text{NiG}_2]$ y, para todos los compuestos de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$ preparados, se observa que esta banda se desplaza a menor energía incluso con las piridinas que presentan los sustituyentes más electroattractores. Esta disminución en la frecuencia vibracional es consistente con lo esperado al formar aductos con ligantes heteroaromáticos de este tipo [25]. Por otro lado, es importante mencionar que, exceptuando al $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$ el intervalo en el que aparece la banda más sensible al sustituyente Y es de aproximadamente 20 cm^{-1} (330 a 350 cm^{-1}), similar en magnitud al observado para aductos de piridinas sustituidas en posición *trans* con el bis-acetilacetonatóníquel(II) [29] en donde el intervalo cubierto por los parámetros por sustituyente de Hammett es similar al empleado en este trabajo. Para los compuestos para los que se propone una geometría *trans*, se obtiene una correlación satisfactoria de la frecuencia de mayor carácter vibracional Ni-O con los valores de σ y la tendencia observada se ilustra en la figura III.19. Para el compuesto con

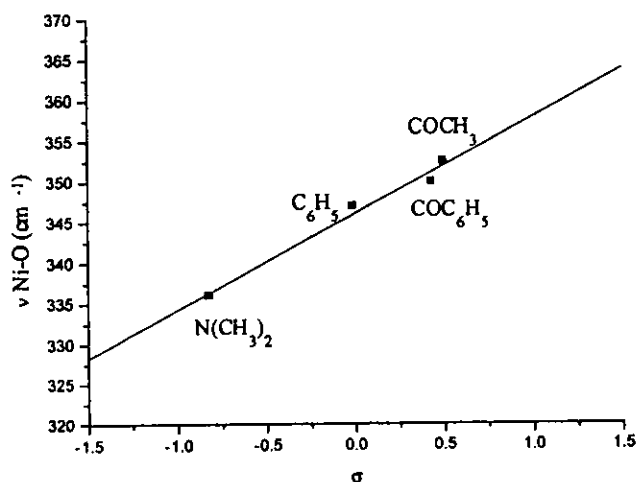


Figura III.19. Principal frecuencia de vibración Ni-O y su relación con el parámetro por sustituyente σ de Hammett en compuestos de la forma $[\text{Ni}(4\text{-Y-py})_2\text{G}_2]$. El coeficiente de correlación obtenido es de 0.99102.

geometría *cis*, se observa, también de acuerdo con lo esperado, la menor frecuencia de vibración Ni-O de todos los compuestos preparados. Esto hace pensar que el acoplamiento vibracional de los modos Ni-O y Ni-OH es apreciable, pues la piridina se encuentra *trans* a los enlaces Ni-OH en este compuesto mientras que los enlaces Ni-O del carboxilato se encuentran *trans* a ellos mismos (figura II.5.b) y se esperaría un valor mayor al observado para una banda de alto carácter vibracional Ni-O del carboxilato. Sin embargo, es importante aclarar que el problema de determinar la influencia de los sustituyentes Y en las frecuencias de vibración Ni-O está íntimamente relacionado al problema de determinar adecuadamente la estructura de los aductos estudiados.

III.2. Compuestos con lactato

Los compuestos con lactato y metales transicionales de la primera serie forman, a excepción del compuesto con Cu(II), entidades monoméricas coordinadas en un ambiente octaédrico en donde 2 aguas de coordinación completan la esfera de coordinación. Los compuestos que se encuentran como entidades monoméricas tienen fórmula general $[ML_2(H_2O)_2] \cdot H_2O$ para $M = Fe$ y Zn [11, 12] mientras que el compuesto con Mn [13] tiene fórmula $[MnL_2(H_2O)_2]$. El compuesto con Cu forma un polímero de coordinación [6] en donde la mínima unidad que lo representa es $[CuL_2(H_2O)] \frac{1}{2} H_2O$. Los compuestos tienen en común un ambiente octaédrico en el que se encuentran 6 átomos de oxígeno alrededor del átomo central a excepción del compuesto con Cu(II) en el que el ambiente de coordinación es una pirámide cuadrada con una interacción adicional débil a un oxígeno de una unidad vecina. La estructura de los compuestos con lactato se discutió en la sección II.1.2 de este trabajo.

III.2.1. Región del infrarrojo mediano

El trabajo más extenso realizado con lactatos es el de Fischinger *et al.* [2] quienes asignaron exclusivamente las bandas características para las vibraciones del $-CO_2$ y el C-OH así como las bandas M-O en compuestos anhidros de la forma $[ML_2]$. Los resultados obtenidos para los compuestos estudiados en el presente trabajo se resumen en la tabla III.10. En la figura III.20 se muestran los espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos con lactato estudiados[†]. Por simplicidad, se han omitido las moléculas de agua cristalización presentes en cada compuesto indicándose solamente las de coordinación. En todos los espectros en el mediano hay una correspondencia banda a banda salvo en el caso del compuesto con Cu, por lo cual parece válido suponer que los compuestos con Ni y Co, para los cuales no se tiene información acerca de su estructura cristalina, se encuentran en un ambiente de coordinación equivalente al que se tiene para los compuestos con Mn, Fe y Zn. Una de las diferencias más sutiles observada, se refiere a las bandas asociadas a vibraciones del C-OH, pues, para los compuestos $[MB_2L_2]$ con $B = H_2O$ y $M = Co, Ni$ y Zn , las dos bandas principales asignadas en este trabajo a esta vibración, aparecen como dobletes bien definidos, indicando que posiblemente los compuestos con Co y Ni presenten

[†] El compuesto con Fe(II) se preparó y caracterizó en la región del infrarrojo mediano, obteniéndose resultados similares a los de los otros compuestos. Sin embargo, para la región del infrarrojo lejano se observó un patrón de bandas distinto al de los otros compuestos. Es probable que el compuesto se haya oxidado a Fe(III) y, por tal motivo, no se discutirá en este trabajo.

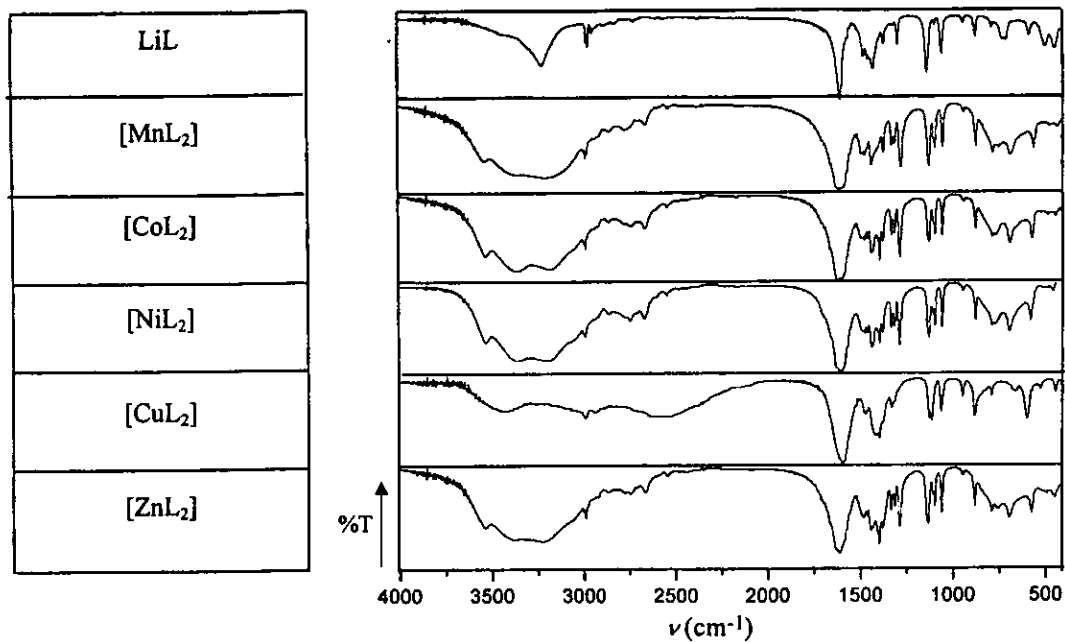


Figura III.20. Espectros en el infrarrojo mediano de compuestos con lactato.

a los grupos α -OH coordinados en posición *cis* como ocurre con el compuesto de Zn cuya estructura se ha discutido en la sección II.1.2 y cuya estructura se muestra en la figura II.4. El compuesto con Mn es el único en el que los dobletes antes mencionados no se definen del todo bien, aunque la forma ancha de ambas bandas parece indicar la presencia de dos bandas que se sobreponen. Los espectros en la región de las vibraciones del C-OH para estos compuestos, así como el espectro del lactato de litio se muestran en la figura III.21.

En la región de $3600\text{-}2400\text{cm}^{-1}$ aparece una banda muy ancha para todos los compuestos salvo para el de Cu constituida principalmente por las vibraciones del H_2O coordinada en los compuestos así como distintas bandas a menor energía asociadas con los puentes de hidrógeno formados.

En esta región, aparecen las vibraciones ν_s y ν_{as} del CH_3 fácilmente distinguibles en todos los compuestos por aparecer prácticamente al mismo valor de frecuencia de vibración y por ser de las bandas que no sufren desplazamiento alguno en el espectro del compuesto de Ni con lactato deuterado y agua deuterada $[\text{Ni}(\text{D}_2\text{O})_2(\text{L-d}_2)]$. La banda asociada a la vibración del C-H no puede distinguirse en los espectros debido a su débil intensidad. En la región de 1600 cm^{-1} se encuentra la vibración del C=O, fácilmente distinguible como la banda de mayor intensidad en todos los compuestos. Los valores de frecuencia de vibración para

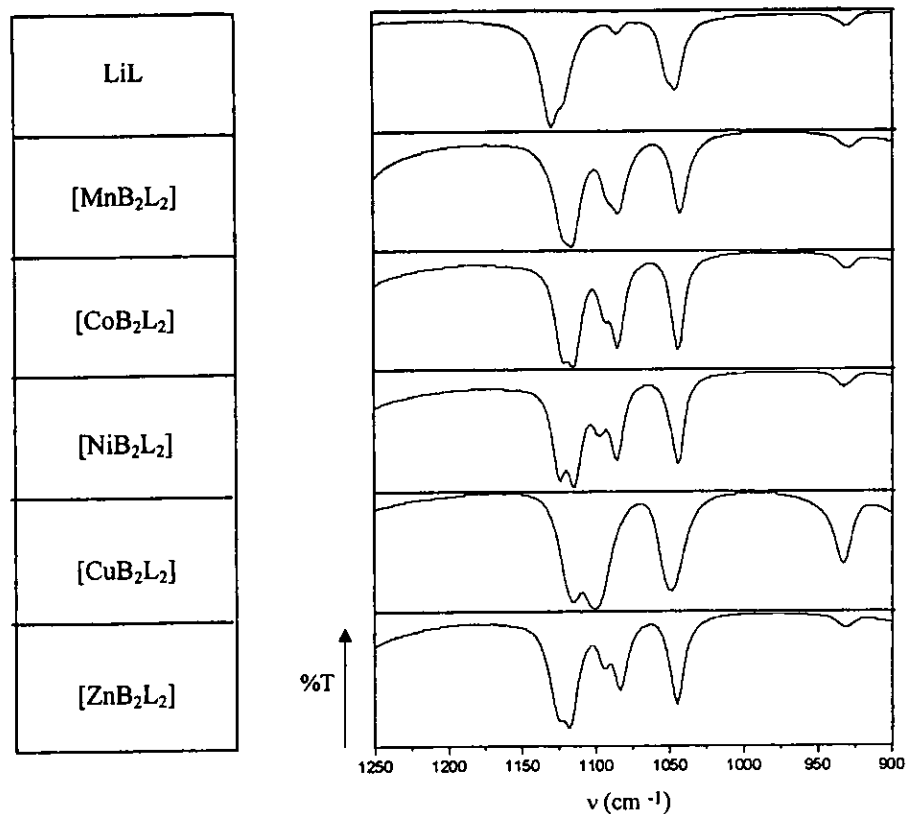


Figura III.21. Región de las vibraciones ν C-OH para compuestos con lactato.

esta banda siguen el orden $\nu_{\text{Co}} > \nu_{\text{Mn}} > \nu_{\text{Fe}} = \nu_{\text{Zn}} > \nu_{\text{Ni}} > \nu_{\text{Cu}}$. Lo anterior puede interpretarse como un decremento en la frecuencia de vibración C=O para los compuestos a expensas de un incremento en las correspondientes frecuencias de vibración M-O. Dos bandas de intensidad débil en la región de 1460-1480 cm^{-1} se han asignado en este trabajo a las deformaciones del CH₃. De éstas, la que aparece a mayor energía toma valores distintos dentro del intervalo mencionado para cada compuesto mientras que la que aparece a menor energía prácticamente no sufre variación alguna. Una de las bandas en esta región ya había sido asignada por Goulden [5] en sus trabajos con lactato de zinc en disolución acuosa además de ser consistente con la hecha por Percy *et al.* [37] en compuestos de Cu(II) y Ni(II) con alanina y alanina marcada con ¹⁵N y ¹⁸O. La banda intensa que aparece en 1277 cm^{-1} en el compuesto con níquel, desaparece en el compuesto con lactato deuterado por lo que se ha asignado en este trabajo a la deformación del grupo α -OH. Esta asignación coincide con la hecha por Goulden para el lactato de zinc en disolución acuosa [5]. En todos los

Tabla III.10. Frecuencias de vibración (cm⁻¹) y asignaciones para compuestos con lactato.

| Banda | LiL | ‡[MnB ₂ L ₂] | [CoB ₂ L ₂] | †[NiB ₂ L ₂] | [CuBL ₂] | [ZnB ₂ L ₂] | Asignación |
|------------|------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--|
| ν_1 | | 3533 | 3528 | 3529 (2478) | | 3533 | } ν OH ₂ |
| ν_2 | | 3366 | 3360 | 3348 (2376) | | 3376 | |
| ν_3 | | 3212 | 3177 | 3200 (2268) | | 3215 | |
| ν_4 | 2973 | 2996 | 2996 | 2996 (2998) | 2992 | 2996 | } ν_{as} CH ₃ |
| ν_5 | 2948 | 2984 | 2985 | 2987 (2986) | 2983 | 2985 | |
| ν_6 | | 2936 | 2918 | | 2935 | 2917 | |
| ν_7 | 2887 | 2855 | 2859 | 2856 | | 2856 | } ν_s CH ₃ |
| ν_8 | | 2767 | 2770 | 2770 | | 2767 | |
| ν_9 | | | 2737 | 2741 | | 2739 | } ν OH- - -O |
| ν_{10} | | 2698 | 2703 | 2707 | | 2704 | |
| ν_{11} | | 2657 | 2660 | 2663 | | 2658 | |
| ν_{12} | | 2597 | 2604 | 2603 | | 2597 | } ν C=O |
| ν_{13} | | 2532 | 2539 | 2543 | | 2537 | |
| ν_{14} | 1590 | 1605 | 1609 | 1590 (1596) | 1581 | 1598 | |
| ν_{15} | | 1509 | 1509 | | 1500 | 1509 | } δ_{as} CH ₃ + ν C-O |
| ν_{16} | 1471 | 1480 | 1480 | 1478 | | 1473 | |
| ν_{17} | | 1463 | 1467 | 1467 | 1461 | 1467 | } CH ₃ def. deg. |
| ν_{18} | 1450 | 1452 | 1450 | 1450 | 1455 | 1450 | |
| ν_{19} | 1421 | 1429 | 1429 | 1428 | | 1430 | } ν C-O |
| ν_{20} | 1362 | 1365 | 1366 | 1367 | 1370 | 1366 | |
| ν_{21} | 1312 | 1319 | 1322 | 1322 (1327) | 1319 | 1322 | } δ CH ₃ + ν C-O |
| ν_{22} | | 1303 | 1304 | 1304 | 1302 | 1302 | |
| ν_{23} | 1286 | 1269 ^c | 1274 | 1277 ^a | | 1272 | } δ CH bend + ν C-O |
| ν_{24} | 1129 | | 1121 | 1124 (1115) | 1115 | 1123 | |
| | | 1117 ^c | 1115 | 1115 | | 1118 | } δ OH |
| ν_{25} | | | 1092 | 1097 | 1101 | 1094 | |
| | 1085 | 1085 | 1085 | 1086 (1053) | | 1084 | } ν C-OH |
| ν_{26} | 1047 | 1043 | 1044 | 1044 | 1049 | 1045 | |
| ν_{27} | 931 | 929 | 931 | 933 | 933 | 932 | } ν C-CH ₃ |
| ν_{28} | 866 | 863 | 865 | 867 | 869 | 866 | |
| ν_{29} | 776 | 772 | 774 | 775 | 778 | 774 | } ν C-C + CO ₂ scissor |
| ν_{30} | | 740 | 754 | 757 ^a | | 741 | |
| ν_{31} | | 678 | 680 | 681 | | 679 | } OH ₂ rock + π OH |
| ν_{32} | | 663 | 663 | 663 | | 665 | |
| ν_{33} | | 645 | 635 | 637 | 655 | 640 | } CO ₂ rock |
| ν_{34} | 575 | 550 | 559 | 565 | 585 | 556 | |
| ν_{35} | | 500 | 508 | | 512 | | } CO ₂ wag |
| ν_{36} | 487 | 463 | 468 | 478 | 478 | 465 | |
| ν_{37} | 436 | 423 | 428 | 440 (411) | | 430 | } def. anillo |
| ν_{38} | 375 | 380 | 397 | 404 | 430 | 385 | |
| ν_{39} | | 369 | 362 | 388 | 391 | 365 | } ν M-OH ₂ + ν M-OH |
| ν_{40} | | | 352 | 370 | | 346 | |
| ν_{41} | 316 | 293 | 303 | 322 | 318 | 295 | } def. L + ν M-O + ρ H ₂ O + H ₂ O libr. ^b |
| ν_{42} | 275 | 272 | 277 | 289 (292) | 283 | 272 | |
| ν_{43} | | 245 | 247 | 261 ^a | | 233 | } ν M-O |
| ν_{44} | | 236 | 232 | 233 (238) | 221 | | |
| ν_{45} | | 218 | | 220 (212) | | 217 | } def. L |
| ν_{46} | | 191 | 191 | 195 | | 193 | |
| ν_{47} | 137 | 139 | 157 | 144 | | | |
| ν_{48} | 112 | 117 | | 113 | | | |
| ν_{49} | | 106 | 135 | 92 | | | |
| ν_{50} | 84 | 90 | 84 | 85 | | | |

 ‡ B = H₂O. † Los valores entre paréntesis corresponden a las frecuencias de vibración en el [Ni(D₂O)₂(L-d)₂]

a Desaparece en el compuesto deuterado. b En los compuestos con agua de cristalización. c Doblete que no se define adecuadamente.

compuestos salvo el de cobre, aparecen en la región de 1080 a 1130 cm^{-1} dos bandas (ν_{24} y ν_{25}), cada una de ellas como un doblete, que se ensanchan apreciablemente en el compuesto con níquel y lactato deuterado. De éstas, el doblete que aparece a menor energía se desplaza unos 30 cm^{-1} a menor energía y corresponde a la banda ν C-OH mientras que el primer doblete se desplaza muy poco a menor energía, por lo cual se propone que ésta sea una vibración ν C-OH acoplada a ν C-C. Las bandas en 860 cm^{-1} y 770 cm^{-1} aparecen casi sin variación alguna en los espectros de todos los compuestos preparados así como en el espectro del lactato de litio. Se han asignado en este trabajo a los modos de deformación del $-\text{CO}_2$ por su poca sensibilidad a la sustitución de un metal por otro y con base en la similitud existente entre estas bandas y las observadas en compuestos de alanina con metales de transición [37]. La banda ancha que aparece en 757 cm^{-1} en el compuesto con Ni se ha asignado en este trabajo a la deformación *rock* del agua coordinada y la deformación fuera del plano del α -OH por su similitud en los compuestos con glicolato. Esta banda desaparece en el espectro del compuesto con lactato deuterado preparado también en este trabajo. Las bandas asociadas a deformaciones del $-\text{CO}_2$ se han asignado con base en los trabajos de Percy [37].

III.2.2. Región del infrarrojo lejano

La región del infrarrojo lejano resulta difícil de caracterizar adecuadamente por la poca definición que existe en la mayoría de las bandas que aparecen. El único espectro en el lejano cuyas bandas se encuentran muy bien definidas es el del compuesto con Cu en el que algunas de las bandas observadas coinciden con las bandas que aparecen en esta región en el espectro del lactato de litio.

Los espectros en el lejano de compuestos con lactato para los compuestos de la forma $[\text{MB}_2\text{L}_2]$ con $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$ y $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ y Zn presentan un patrón similar de bandas. Sin embargo, difieren notablemente del compuesto con Cu en el que se observa un patrón de bandas muy bien definidas. El átomo de Cu se encuentra en un ambiente pentacoordinado en donde la base de la pirámide cuadrada está conformada por los átomos de oxígeno del lactato y en posición apical se enlaza una molécula de agua (figura II.4.b). Se tiene una interacción adicional bastante débil (más aún que en el $[\text{CuG}_2]$) con uno de los oxígenos del carbonilo de una unidad vecina [6]. El problema principal en la asignación de las bandas que aparecen en los compuestos con $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ y Zn se debe a la aparición de un mayor número de bandas, de baja

intensidad y en ocasiones poco definidas, debidas a la presencia de moléculas de agua de coordinación y de cristalización en algunos compuestos. En la región de 600 a 200 cm^{-1} aparecen algunas deformaciones de los modos asociados al *wagging*, *twisting* y *rocking* del agua coordinada así como los modos libracionales del agua de cristalización que se acoplan fuertemente entre ellos mismos y entre otros modos vibracionales [32]. La asignación de las frecuencias de vibración propuesta para estos compuestos se apoya fuertemente en las observaciones hechas en el lejano para algunos compuestos en los que se ha eliminado principalmente el agua de cristalización apareciendo bandas bien definidas en la región de 700 a 70 cm^{-1} . Se analizarán por separado los espectros en el lejano de los compuestos con lactato en la región de 500 a 70 cm^{-1} , analizándose, en primer lugar, el compuesto pentacoordinado de Cu comparado con el compuesto mixto $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})\text{L}]\text{NO}_3$ para el que se propone, una geometría equivalente.

III.2.3. Espectros en el lejano de los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})\text{L}]\text{NO}_3$

El compuesto de Ni con piridina y lactato parece tener configuración *trans* a diferencia del compuesto con glicolato. Aún cuando no se tiene la estructura cristalina para este compuesto, las bandas que aparecen en el infrarrojo mediano como un doblete en el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]$ (figura III.9) aparecen como una sola banda muy bien definida en el espectro del $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ (figura III.43). La aparición de dobletes en estas bandas se ha utilizado para determinar la conformación de distintos aductos de piridina [19] como se ha mencionado en la sección III.1.3. Dado que el aducto de Ni y py tiene un ambiente de coordinación octaédrico en el que se han eliminado las moléculas de agua de coordinación sustituyéndose por py, se espera que las bandas de mayor carácter vibracional Ni-O presenten un desplazamiento a menor energía respecto al compuesto en donde el ambiente de coordinación está constituido por 6 átomos de oxígeno [20, 25]. Dada la geometría de pirámide cuadrada mencionada anteriormente para el compuesto de Cu con lactato, es de esperar que las principales bandas asociadas a vibraciones M-O aparezcan a mayor energía en el compuesto con Cu que en el aducto de py con Ni. En el transcurso del presente trabajo se pudo también preparar el compuesto $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{H}_2\text{O})\text{L}]\text{NO}_3$ † que, dada la semejanza en sus espectros en el infrarrojo mediano y lejano, se

† El compuesto mencionado se preparó para determinar si utilizando lactato se obtenía un compuesto cuya estructura fuera análoga a la del compuesto tetranuclear preparado con glicolato y fen (sección II.1.3, figura II.6.b, Apéndice II.5). Al parecer la estructura de este compuesto es equivalente a la del compuesto monomérico con 5,6-dmfen y glicolato (sección II.1.3, figura II.6.a, Apéndice II.4).

propone que tenga un ambiente de coordinación equivalente al determinado para el compuesto con glicolato y 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina que se discutió en la sección II.1.3 (figura II.6.a). De aquí que las bandas Cu-O deben aparecer desplazadas a menor energía dadas las propiedades de donador σ de la fenantrolina coordinada. En la figura III.22 se muestran los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos mencionados así como el del lactato de litio y en la tabla III.11 las asignaciones propuestas en este trabajo. Es importante mencionar que la mayoría de las bandas que aparecen en los espectros de los compuestos con metales de transición aparecen en regiones en donde ocurren vibraciones del ligante, de manera que el acoplamiento con modos vibraciones del ligante a baja energía es considerable. La banda que aparece por 580 cm^{-1} en todos los compuestos corresponde a una de las vibraciones de deformación de $-\text{CO}_2$ y, al parecer, ν_1 también tiene un alto carácter de esta deformación. Esta banda aparece unos 12 cm^{-1} a menor energía en el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]$, esperándose lo contrario si tuviera carácter

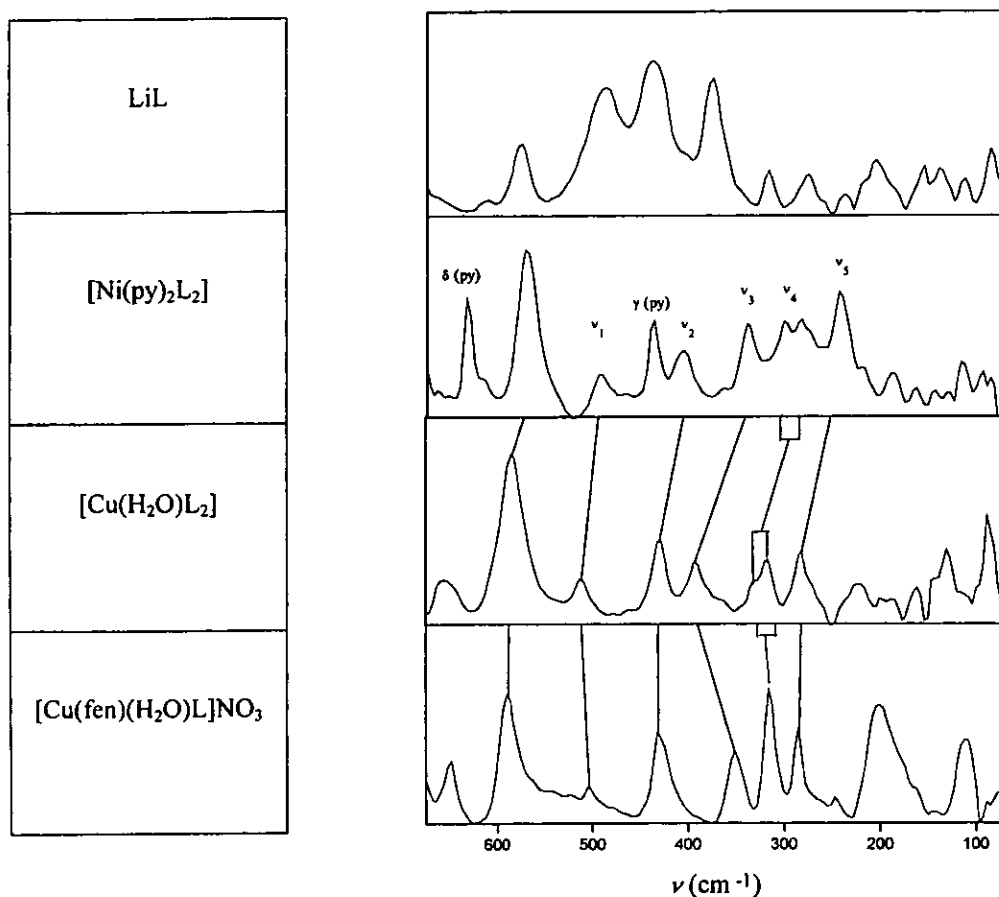


Figura III.22. Intensidad de absorción en espectros en el infrarrojo lejano de algunos compuestos con lactato.

Tabla III.11. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) y asignaciones para compuestos con lactato.

| Banda | LiL | [Ni(py) ₂ L ₂] | [CuL ₂] | [Cu(fen)L]NO ₃ | Asignación |
|---------|-----|---------------------------------------|---------------------|---------------------------|--|
| ν_1 | 486 | 491 | 512 | 503 | CO ₂ wag + ν M-OH |
| ν_2 | 437 | 405 | 430 | 430 | ν M-OH ₂ ^c + ν M-OH + def. L + ν (anillo fen) ^d |
| ν_3 | 375 | 338 | 391 | 351 | ν M-O |
| ν_4 | 316 | 291 ^a | 318 | 315 ^b | ν M-O + def. L |
| ν_5 | 275 | 242 | 283 | 285 | def. L |

^a Corresponde a la semisuma del doblete observado en esta banda.

^b Acoplada a vibraciones del NO₃.

^c En el [CuL₂] y el [Cu(fen)(H₂O)L]NO₃.

^d En el [Cu(fen)(H₂O)L]NO₃.

vibracional Ni-O. De todas las bandas observadas en la región de 500 a 250 cm^{-1} , la que presenta un desplazamiento más grande a mayor energía en el [Cu(H₂O)L₂] es ν_4 , por lo que es ésta la que se ha asignado como la de mayor carácter vibracional M-O. El resto de las bandas, en particular ν_1 y ν_2 , aparecen en la región en la que se observan las vibraciones más intensas en el lejano para el LiL, de manera que, aún cuando se encuentran a mayor energía en el compuesto con Cu, seguramente se trata de vibraciones en las que el acoplamiento con modos vibracionales internos del ligante es apreciable.

III.2.4. Espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos [MB₂L₂]

Para los compuestos octaédricos [MB₂L₂] con B = H₂O y M = Mn, Co, Ni y Zn, todos de fórmula [M(H₂O)₂L₂].nH₂O, el patrón de bandas observado en el infrarrojo lejano es bastante similar y, de acuerdo con lo predicho por la EECC, las frecuencias de vibración asociadas a los modos normales M-O deben variar de acuerdo con el orden $\nu(\text{Mn-O}) < \nu(\text{Co-O}) < \nu(\text{Ni-O}) > \nu(\text{Zn-O})$. Los valores de las bandas que aparecen por debajo de 500 cm^{-1} para los distintos compuestos estudiados se presentan en la tabla III.12.

De todas las bandas observadas, ν_5 parece ser la de mayor carácter vibracional M-O por su sensibilidad a la sustitución por ion metálico, como se muestra en la figura III.23. ν_2 y ν_3 parecen corresponder a las bandas con mayor carácter vibracional M-OH₂, ya que la primera se desplaza casi 30 cm^{-1} a menor energía en el [Ni(D₂O)₂(L-d)₂] y la segunda es la que presenta mayor sensibilidad a las sustitución por ion metálico como se muestra en la figura III.23. Tanto el desplazamiento observado, como las posiciones de estas bandas, son consistentes con las asignaciones propuestas para compuestos de coordinación con Ni y agua coordinada [32]. El que la banda asignada a Cu-OH₂ aparezca a mayor energía indica que, no obstante el

hecho de que el enlace Cu-OH₂ es el enlace más largo presente en el compuesto con Cu, la influencia que tiene la geometría del compuesto hace que esta banda se desplace a mayor energía como es de esperarse por la presencia de un compuesto con un ambiente pentacoordinado comparado con compuestos cuyo ambiente de coordinación es octaédrico. Esta banda también aparece en el mismo valor que en el compuesto mixto [Cu(fen)(H₂O)L]NO₃ en donde se propone que el agua se coordina en posición apical en el enlace más largo entre el Cu y el resto de los átomos a los que está coordinado. En la figura III.23 se muestran las principales frecuencias de vibración en el lejano respecto a la población electrónica en orbitales *d*. La banda que presenta mayor sensibilidad a la sustitución de ion metálico es ν_5 y coincide con aquéllas asignadas al mayor carácter vibracional en los compuestos con glicolato discutidos en la sección III.1.2.

Tabla III.12. Frecuencias de vibración (cm⁻¹) y asignaciones de las principales bandas en el lejano de compuestos con lactato.

| Banda | ‡[MnB ₂ L ₂] | [CoB ₂ L ₂] | [NiB ₂ L ₂] | [CuBL ₂] | [ZnB ₂ L ₂] | Asignación |
|------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--|
| ν_1 | 463 | 468 | 478 | 478 | 465 | def. anillo |
| ν_2 | 423 | 428 | 440 (411) ^a | 430 | 430 | ν M-OH ₂ + def. anillo |
| ν_3 | 380 | 397 | 404 | 391 | 385 | ν M-OH ₂ + ν M-OH + def. L |
| ν_4 | 369 | 362 | 388 | | 365 | ρ OH ₂ + OH ₂ libracional ^b |
| ν_5 | 293 | 352 | 370 | | 295 | $\left\{ \begin{array}{l} \nu \text{M-O} \\ \text{def. L + } \nu \text{M-O} \end{array} \right.$ |
| | | 303 | 322 | | | |
| ν_6 | 272 | 277 | 289 (292) | 318 | 272 | def. L + ν M-O |
| ν_7 | 245 | 247 | 261 ^c | 283 | 233 | δ O-M-O |
| ν_8 | 236 | 232 | 233 (238) | | 233 | $\left\{ \begin{array}{l} \text{def. L} \end{array} \right.$ |
| ν_9 | 218 | <i>d</i> | 220 (212) | 221 | 217 | |
| ν_{10} | 191 | 191 | 195 | 199 | 193 | |
| | | | | 187 | | |
| ν_{11} | 139 | 157 | | 162 | 163 | |
| ν_{12} | 106 | 135 | 144 | | 133 | |

‡ B = H₂O

^a Los valores entre paréntesis son los de las bandas que aparecen en el [Ni(D₂O)₂(L-*d*)₂]; los valores no indicados se deben a la poca definición de las bandas.

^b Para los compuestos con agua de cristalización.

^c Esta banda desaparece por completo en el [Ni(D₂O)₂(L-*d*)₂].

^d Hombro observado en un banda de mayor intensidad.

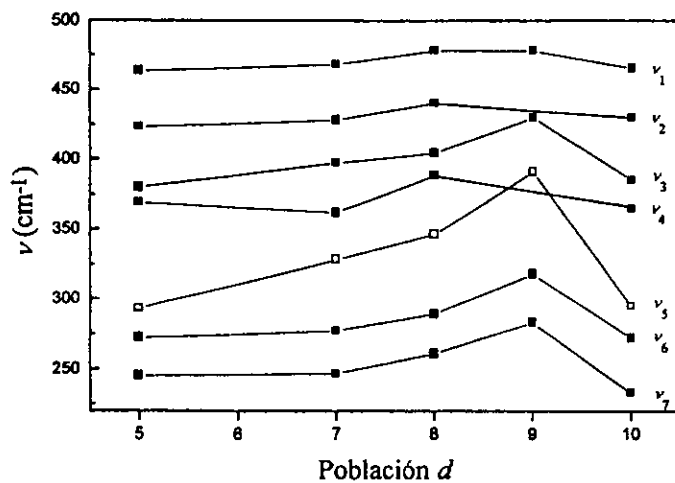


Figura III.23. Frecuencias de vibración en el infrarrojo lejano respecto a la población electrónica en orbitales d en compuestos $[ML_2]$. □ Representa a la banda más sensible a la sustitución de ion metálico. Los valores para Co y Ni en ν_5 se han calculado como la semisuma del doblete que aparece en la región.

III.2.5. Aductos de py y py-*d*₅ de compuestos con Ni(II) y lactato

Se prepararon los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$, $[\text{Ni}(\text{py-}d_5)_2\text{L}_2]$, $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{L-}d)_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py-}d_5)_2(\text{L-}d)_2]$ principalmente para estudiarlos en la región del lejano y determinar aquellas bandas de mayor carácter vibracional Ni-O. Lo anterior permite corroborar las asignaciones hechas en el lejano en los compuestos de la forma $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]$, así como determinar el desplazamiento de estas bandas al formar aductos con piridinas sustituidas. No se tienen estructuras cristalinas de aductos de este tipo, pero su similitud en los espectros de los aductos con glicolato (secciones III.1.3-5), permiten suponer que en el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ se tiene un ambiente de coordinación octaédrico.

III.2.6. Región del infrarrojo mediano

Las asignaciones hechas para este compuesto se basan en los desplazamientos obtenidos al sustituir la piridina por su análogo deuterado así como en los desplazamientos obtenidos al deuterar el grupo $\alpha\text{-OH}$ en el lactato; en las asignaciones hechas en las secciones previas, así como en las asignaciones de compuestos de metales de transición con alanina [37]. En la tabla III.13 se presentan las asignaciones hechas para el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ y en la figura III.24 se muestran los espectros en el mediano de los compuestos preparados.

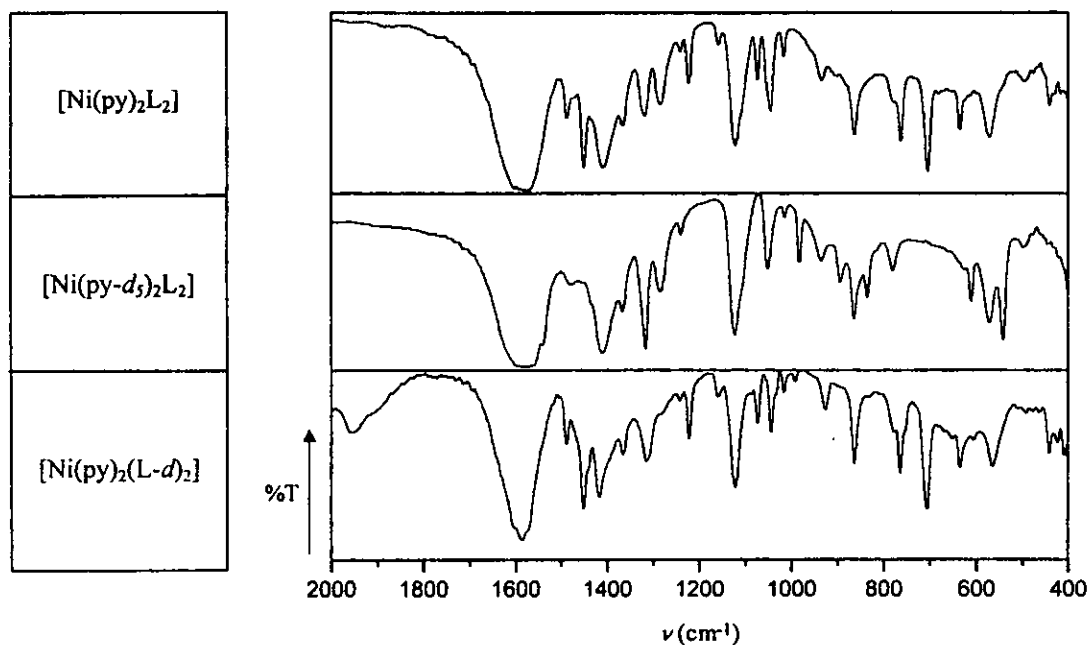


Figura III.24. Espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$, $[\text{Ni}(\text{py-}d_5)_2\text{L}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{L-}d)_2]$.

Las bandas ν_1 y ν_2 corresponden a las vibraciones C-H de la piridina y se desplazan 781 y 783 cm^{-1} a menor energía respectivamente en el espectro del $[\text{Ni}(\text{py}-d_5)_2\text{L}_2]$. Las bandas ν_3 , ν_4 y ν_5 corresponden a las vibraciones C-H del CH_3 . Estas bandas prácticamente no se desplazan en todos los espectros en el mediano de los compuestos preparados. Es interesante notar que se tienen dos bandas asociadas a la vibración asimétrica para el CH_3 . Lo anterior probablemente se deba al hecho de que los compuestos se prepararon usando la mezcla racémica del lactato. No es posible asignar las bandas asociadas a las vibraciones OH ya que éstas no alcanzan a definirse adecuadamente y en general lo que se observa son las bandas que corresponden a las vibraciones C-H. Al deuteroar el grupo $\alpha\text{-OH}$, se observa la aparición de un complejo patrón de bandas en la región de 1850 a 2300 cm^{-1} . Estas bandas se han asignado en el presente trabajo a vibraciones OH...O de los puentes de hidrógeno que existen en el compuesto pero sólo se definen de manera no ambigua en el $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{L}-d)_2]$, apareciendo como un ensanchamiento continuo en los espectros del $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py}-d_5)\text{L}_2]$.

En 1590 cm^{-1} aparece la banda intensa asociada a la vibración asimétrica del -CO_2 , acoplada, como en los compuestos con glicolato, a bandas asociadas a las vibraciones del anillo de la py. ν_{13} y ν_{16} aparecen en todos los espectros prácticamente sin sufrir desplazamiento alguno. Se han asignado a la deformación asimétrica y simétrica del CH_3 respectivamente. Esta asignación es congruente con las asignaciones hechas para los compuestos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]$ (sección III.2.1, tabla III.10) y aquéllas hechas en compuestos con alanina y metales de transición [37]. ν_{15} y ν_{17} son las principales bandas asociadas a vibraciones C-O y, de éstas, la que sufre un desplazamiento apreciable a mayor energía al deuteroar el grupo $\alpha\text{-OH}$ es ν_{15} , probablemente debido a los puentes de hidrógeno que existen en estos sistemas. Es posible que ambas bandas tengan cierto carácter vibracional de deformación del grupo $\alpha\text{-OH}$, como ocurre en los compuestos con glicolato. ν_{18} se ha asignado como δ OH por aparecer en prácticamente la misma posición en los compuestos con L y py y py- d_5 . Esta banda desaparece por completo en el espectro del $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{L}-d)_2]$ como ocurre también con la banda asociada a δ OH en los compuestos con glicolato discutidos en la sección III.2.1. ν_{19} se ha asignado a una deformación del CH_3 con base en los espectros de compuestos con alanina [37]*. Las bandas ν_{22} , ν_{24} , ν_{26} y ν_{27} , asociadas a vibraciones C-OH, sufren desplazamientos muy

* Esta banda aparece en 1232 cm^{-1} en el $[\text{Ni}(\text{ala})_2]$.

Tabla III.13. Frecuencias de vibración (cm⁻¹) y asignación completa en el infrarrojo del compuesto [Ni(py)₂L₂].

| § Banda | [Ni(py) ₂ L ₂] | [Ni(py-d ₃) ₂ L ₂] | [Ni(py) ₂ (L-d) ₂] | † ν ^D /ν ^H | ‡ ν ^D /ν ^H | Asignación |
|-----------------|---------------------------------------|---|---|----------------------------------|----------------------------------|--|
| ν ₁ | 3079 | 2298 | 3077 | 0.74 | | ν C-H (py) |
| ν ₂ | 3064 | 2281 | 3058 | 0.74 | | ν C-H (py) |
| ν ₃ | 2978 | 2976 | 2980 | | | } ν _{as} CH ₃ |
| ν ₄ | 2934 | 2932 | 2936 | | | |
| | — ^a | — ^a | 2889 | | | ν CH |
| ν ₅ | 2852 | 2850 | 2854 | | | } ν _s CH ₃ |
| | — ^b | — ^b | 2218 | | | |
| | — ^b | — ^b | 2151 | | | |
| | — ^b | — ^b | 2089 | | | |
| ν ₆ | 2775 | 2781 | 2025 | | 0.73 | } ν OH--- O |
| ν ₇ | 2691 | 2689 | 1950 | | 0.72 | |
| ν ₈ | 1602 | 1557 | 1602 | 0.97 | | ν anillo (py) |
| ν ₉ | 1590 | 1590 | 1584 | | | ν C=O |
| ν ₁₀ | 1575 | 1538 | 1571 | 0.98 | | ν anillo (py) |
| ν ₁₁ | 1504 ^e | 1504 ^e | 1504 ^e | | | ν C=O |
| ν ₁₂ | 1487 | 1313 ^c | 1486 | 0.88 | | ν anillo (py) |
| ν ₁₃ | 1471 | 1471 | 1468 ^f | | | δ _{as} CH ₃ |
| ν ₁₄ | 1449 | — ^d | 1449 | — | | ν anillo (py) |
| ν ₁₅ | 1406 | 1407 | 1415 | | | ν C-O |
| ν ₁₆ | 1363 | 1363 | 1362 | | | δ _s CH ₃ |
| ν ₁₇ | 1315 | 1313 | 1312 | | | ν C-O |
| ν ₁₈ | 1281 | 1280 | — ^g | | | δ OH |
| ν ₁₉ | 1238 | 1237 | 1238 | | | CH ₃ rock |
| ν ₂₀ | 1220 | 890 | 1218 | 0.73 | | } δ C-H (py) |
| ν ₂₁ | 1155 | — ^d | 1156 | — | | |
| ν ₂₂ | 1119 | 1119 | 1118 | | | ν C-C + ν C-OH |
| ν ₂₃ | 1070 | 832 | 1070 | 0.78 | | δ C-H (py) |
| ν ₂₄ | 1041 | 1048, (1011) ^h | 1040 | 0.97 | | ν C-CH ₃ + ν C-OH + ν (anillo py) |
| ν ₂₅ | 1013 | 979 | 1013 | 0.97 | | ν (anillo py) |
| ν ₂₆ | 930 | 931 | 923 | | 0.99 | } ν C-OH |
| ν ₂₇ | 898 ^e | — ^d | 894 ^e | — | — | |
| ν ₂₈ | 860 | 860 | 860 | | | CO ₂ scissor + π OH |
| ν ₂₉ | 775 | 777 | 773 | | | ν C-C + CO ₂ scissor |
| ν ₃₀ | 759 | — ^d | 760 | — | | } γ C-H (py) |
| ν ₃₁ | 701 | 537 | 701 | 0.77 | | |
| ν ₃₂ | 631 | 608 | 631 | 0.96 | | δ (anillo py) |
| ν ₃₃ | 569 | 569 | 559 | | [10] | CO ₂ wag + def. anillo (ML) |
| ν ₃₄ | 491 | 491 | 477 | | [14] | CO ₂ wag + ν Ni-OH |
| ν ₃₅ | 436 | 397 | 437 | 0.91 | | γ (anillo py) |
| ν ₃₆ | 405 | — ⁱ | 403 | | [2] | def. L |
| ν ₃₇ | 338 | 338 | 335 | | [3] | ν Ni-O + ν Ni-OH |
| ν ₃₈ | 299 | 299 | 297 | | [2] | def. L + ν Ni-O |
| ν ₃₉ | 282 | 280 | 278 | [2] | [2] | ν Ni-O + ν Ni-OH + ν Ni-N |
| ν ₄₀ | 242 | 241 | 245 | | | def. L |
| ν ₄₁ | 219 | 208 | 217 | [9] | [2] | ν Ni-N |
| ν ₄₂ | 187 | 183 | 184 | [5] | [3] | ν Ni-N + δ N-Ni-OH |
| ν ₄₃ | 163 | 162 | 154 | | [9] | δ O-Ni-OH |
| ν ₄₄ | 143 | 132 | | [11] | | δ N-Ni-N |
| ν ₄₅ | 129 | | 129 | | | |
| ν ₄₆ | 114 | 114 | 114 | | | |
| ν ₄₇ | 93 | 104 | 109 | | | |
| ν ₄₈ | 84 | 93 | 91 | | [2] | |
| | | | 83 | | | |

§ La asignación de las bandas está hecha con base en el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$.

† Los valores de ν^D/ν^H son los cocientes de las frecuencias observadas en el $[\text{Ni}(\text{py}-d_3)_2\text{L}_2]$ sobre las observadas para el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$. En la región del lejano los valores entre corchetes corresponden a la diferencia $\nu[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2] - \nu[\text{Ni}(\text{py}-d_3)_2\text{L}_2]$. Sólo se han considerado aquellos desplazamientos a menor energía mayores a 1.5 cm^{-1} .

‡ Los valores de ν^D/ν^H son los cocientes de las frecuencias observadas en el $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{L}-d)_2]$ sobre las observadas para el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$. En la región del lejano los valores entre corchetes corresponden a la diferencia $\nu[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2] - \nu[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{L}-d)_2]$. Sólo se han considerado aquellos desplazamientos a menor energía mayores a 1.5 cm^{-1} .

a banda de intensidad muy débil cubierta por otras bandas de intensidad mayor.

b acopladas a las bandas de vibración C-H

c Acoplada a la banda en 1313 cm^{-1}

d La posición de la banda no puede determinarse al encimarse a otra banda en la región

e Banda de intensidad muy débil.

f Hombro en el espectro.

g Desaparece en el espectro con α -OD

h Banda que aparece en el espectro del aducto con $\text{py}-d_3$

i La posición no puede determinarse al acoplarse con γ (anillo $\text{py}-d_3$)

pequeños a menor energía al deuterar el α -OH, sin embargo, es probable que se trate de modos vibracionales acoplados a vibraciones C-C, como se ha propuesto en los compuestos estudiados en este trabajo. De estas bandas, la más intensa es ν_{22} y corresponde a ν_{24} en el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_2]$. Esta es la banda que se asignó como de mayor carácter vibracional C-OH en los trabajos de Goulden [5] en disolución acuosa con el lactato de Zn. ν_{28} se ha asignado a una vibración de deformación del CO_2 de acuerdo con lo observado en los compuestos $[\text{ML}_2]$ y en compuestos con alanina [37]. Se ha considerado que esta banda está acoplada con la deformación fuera del plano del grupo α -OH pues en los espectros de los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py}-d_3)_2\text{L}_2]$ la banda en 860 cm^{-1} es la continuación de una banda ancha de más baja intensidad que desaparece por completo en el espectro del compuesto con L-d. La presencia de esta banda es considerablemente menos evidente que en los compuestos con glicolato y no se ha podido determinar su desplazamiento a menor energía al sobreponerse a otras bandas de mayor intensidad.

III.2.7. Región del infrarrojo lejano

Los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py}-d_3)_2\text{L}_2]$ presentan en el infrarrojo lejano un patrón de bandas similar al de los análogos con glicolato, por lo que parte de la asignación propuesta se basa en la hecha para éstos. De manera similar, se han empleado en otros trabajos compuestos de glicina para hacer las asignaciones en compuestos de metales de transición con alanina [37]. Para determinar si ciertos desplazamientos asignados al grupo α -OH se comportan de manera similar a los observados en los compuestos con glicolato, se prepararon los aductos con lactato, py y $\text{py}-d_3$ así como los aductos con lactato deuterao (L-d), py y $\text{py}-d_3$.

En los espectros en el infrarrojo lejano de estos compuestos aparecen un total de 11 bandas en la región de 700 a 180 cm^{-1} , ν_1 a ν_{11} . En la figura III.25 se muestran los espectros de los compuestos preparados así como la numeración utilizada para estas bandas. En la tabla III.14 se muestran las frecuencias de vibración así como los desplazamientos obtenidos con base en los distintos compuestos preparados.

ν_1 y ν_4 corresponden a modos normales asociados a las deformaciones del anillo de la piridina en el plano y fuera del plano [18, 35] y los cocientes ν^D/ν^H son de 0.85 y 0.91 respectivamente. ν_2 y ν_3 se han asignado a vibraciones de deformación del $-\text{CO}_2$ por su sensibilidad nula a la sustitución con piridina deuterada y su sensibilidad a la sustitución por lactato deuterado. Los compuestos sintetizados tienen agua de cristalización y la formación de puentes de hidrógeno con los distintos átomos de oxígeno presentes podría

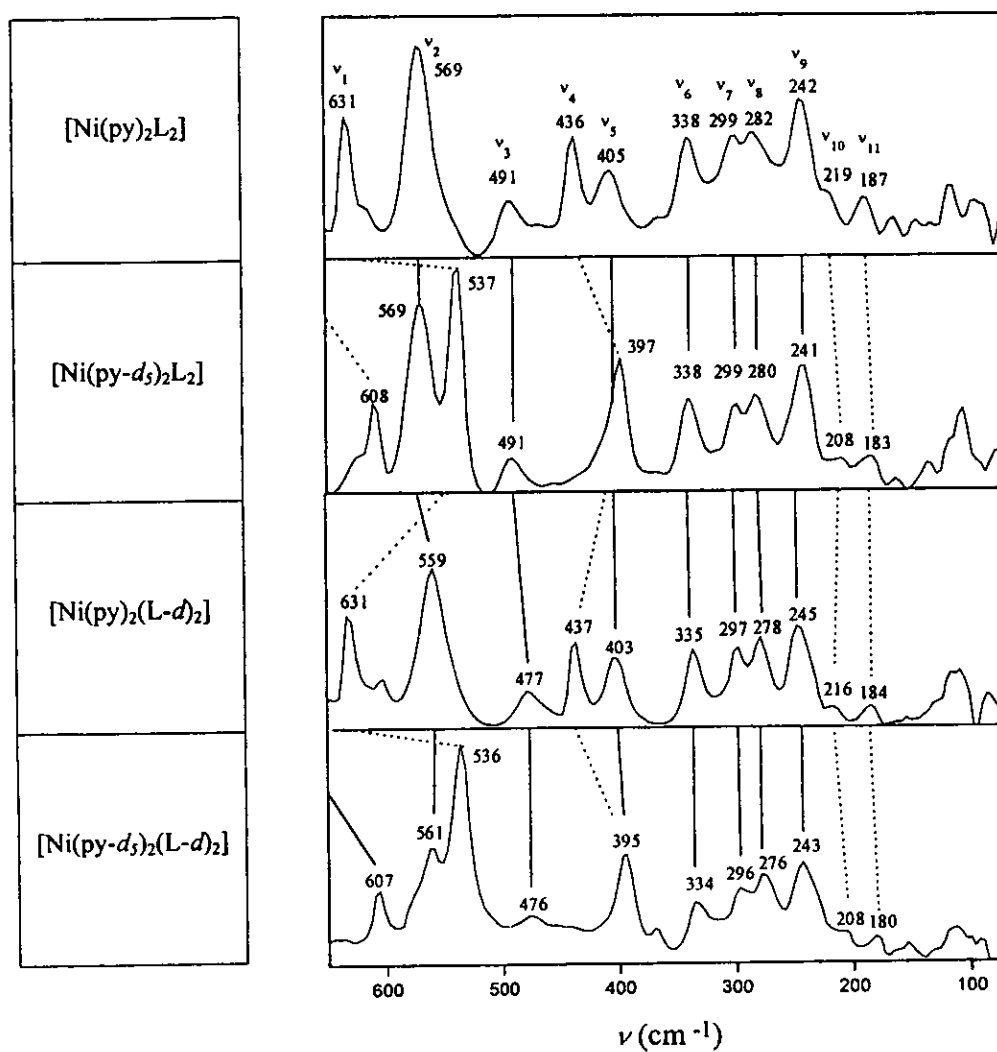


Figura III.25. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de compuestos de Ni, py y lactato.

ser la razón por la que se observan estos desplazamientos a menor energía al preparar los compuestos con L-d. De las dos, ν_3 es la más sensible a la sustitución del grupo α -OH por α -OD, por lo que se ha asignado a un modo vibracional acoplado con ν Ni-OH. Dicha asignación es consistente con las asignaciones hechas para compuestos con α -aminoácidos, en las que en esta región aparecen en general vibraciones acopladas a las deformaciones del $-\text{CO}_2$ y las vibraciones M-NH₂ [31, 33, 34, 37]. La banda ν_3 no sufre desplazamientos significativos con los distintos ligantes marcados además de aparecer en una región en la que se tienen las vibraciones más intensas del LiL, por tanto se ha asignado a un modo de deformación del ligante de poco carácter vibracional Ni-O. Las bandas ν_6 y ν_8 son las dos bandas por debajo de 350 cm⁻¹ que presentan mayor sensibilidad a la sustitución de L por L-d por lo que se han asignado a modos vibracionales acoplados ν Ni-O + ν Ni-OH. ν_8 es también sensible a la sustitución de py por py-d₅ por lo que se le ha atribuido cierto carácter vibracional Ni-N. Cabe mencionar que esta banda aparece en una región en donde se tienen vibraciones del LiL, por lo que su pureza vibracional Ni-O es cuestionable. ν_{10} y ν_{11} son las bandas más sensibles a la sustitución de py por py-d₅ por debajo de los 400 cm⁻¹ y se han asignado a los modos vibracionales Ni-N. ν_{11} es también sensible a la sustitución del grupo α -OH por α -OD, por lo que se ha asignado también a la deformación O-Ni-OH.

Tabla III.14. Frecuencias de vibración (cm⁻¹) y asignaciones en el infrarrojo lejano para el [Ni(py)₂L₂].

| Banda | [Ni(py) ₂ L ₂]* | † Δd_5 | ‡ Δd | Asignación |
|------------|--|----------------|-------------------|---------------------------------------|
| ν_1 | 631 (608) | 24, 24 | 0, 2 | δ (anillo py) |
| ν_2 | 569 (569) | 0, -1 | 10, 8 | CO ₂ wag + def anillo |
| ν_3 | 491 (491) | 0, 1 | 15, 15 | ν Ni-OH + CO ₂ wag |
| ν_4 | 436 (397) | 39, 42 | 0, 2 ^b | γ (anillo py) |
| ν_5 | 405 (—) ^a | —, — | 2, — | def. L |
| ν_6 | 338 (338) | 0, 1 | 3, 5 | ν Ni-O + ν Ni-OH |
| ν_7 | 299 (299) | 0, 2 | 1, -1 | def. L + ν Ni-O |
| ν_8 | 282 (280) | 2, 2 | 5, 4 | ν Ni-O + ν Ni-OH + ν Ni-N |
| ν_9 | 242 (241) | 0, 2 | -4, -1 | def. L |
| ν_{10} | 219 (208) | 11, 8 | 2, 0 | ν Ni-N |
| ν_{11} | 187 (183) | 4, 4 | 2, 2 | ν Ni-N + δ N-Ni-OH |
| ν_{12} | 163 (162) | 1, 0 | 9, 8 | δ O-Ni-OH |
| ν_{13} | 143 (132) | 11, 0 | 0, 3 | δ N-Ni-N |

* Los valores entre paréntesis corresponden a las frecuencias de vibración observadas en el [Ni(py-d₅)₂L₂].

† Las diferencias corresponden a ν [Ni(py)₂L₂] - ν [Ni(py-d₅)₂L₂] y ν [Ni(py)₂(L-d)₂] - ν [Ni(py-d₅)₂(L-d)₂] respectivamente.

‡ Las diferencias corresponden a ν [Ni(py)₂L₂] - ν [Ni(py)₂(L-d)₂] y ν [Ni(py-d₅)₂L₂] - ν [Ni(py-d₅)₂(L-d)₂] respectivamente.

^a No puede determinarse el desplazamiento por acoplamiento con la banda en 397 cm⁻¹.

^b Acoplada la banda que aparece en 405 cm⁻¹ en el [Ni(py)₂L₂]

III.2.8. Aductos con piridinas sustituidas y lactato

Se preparó una serie de compuestos con piridinas sustituidas en posición 3 y 4 (figura III.26) para determinar cuáles de las bandas propuestas como de mayor carácter vibracional Ni-O son, a su vez, sensibles al sustituyente Y con base en la capacidad de dichos sustituyentes de enriquecer o empobrecer la densidad electrónica en el anillo aromático. Para los compuestos con lactato, el número de aductos obtenidos es superior a los obtenidos con glicolato. El hecho de que los compuestos con glicolato sean poliméricos, dificulta su disolución completa en la mayoría de los disolventes, mientras que los compuestos con lactato, que forman entidades discretas, son mucho más solubles lográndose la formación de aductos con las piridinas sustituidas en un medio de reacción homogéneo. Todos los compuestos estudiados presentan un patrón de bandas similar en la región del mediano así como las bandas características de los sustituyentes en el anillo aromático de la piridina. La región de 4000 a 2000 cm^{-1} resultó de particular importancia para la identificación de los compuestos, pues en todos los casos aparece un patrón de bandas similar en la región de 2200 a 3000 cm^{-1} debido a la formación de puentes de hidrógeno como ocurre en el espectro del $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ y en los espectros en el infrarrojo mediano de aductos con glicolato, como se muestra en la sección III.1.6, figura III.16. Los espectros en el mediano de algunos de los compuestos con lactato se muestran en la figura III.27. Los patrones de bandas en el lejano también son similares y los espectros en esta región para los aductos estudiados se muestran en la figura III.29. En la tabla III.15 se presentan las frecuencias de vibración de las principales bandas asociadas a vibraciones Ni-O, así como su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett.

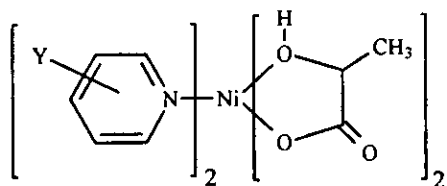


Figura III.26. Aductos de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2\text{L}_2]$

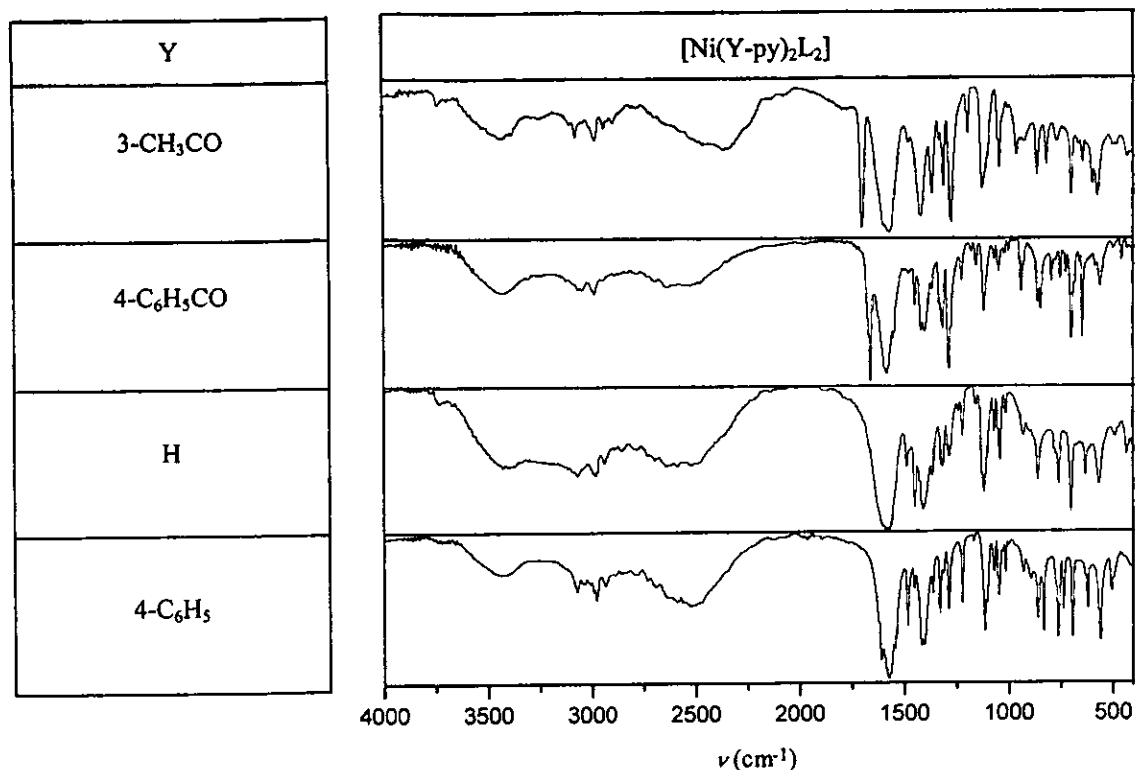


Figura III.27. Algunos espectros en el infrarrojo mediano de compuestos de la forma [Ni(Y-py)₂L₂]

El análisis de los espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos preparados muestra que, a excepción de los compuestos [Ni(Y-py)₂L₂] en los que Y = 4-CN y 3-Br, la banda asociada a la vibración C-OH aparece como una banda bien definida en la región de 1120 cm⁻¹. Esta banda se observó como un doblete en los compuestos con lactato de la forma [M(H₂O)₂L₂] (sección III.2.1, figura III.21), de la misma manera como se observó en los compuestos con glicolato cuya geometría de coordinación es *cis* respecto a los grupos α-OH (sección III.1.1, figura III.5 y sección III.1.3, figura III.9). Es probable que los compuestos obtenidos tengan configuración *trans* respecto a los grupos α-OH, sin embargo, es importante tener presente que, dada la variedad de geometrías de coordinación posibles (tabla III.5, sección III.1.3), la suposición anterior debe considerarse cuidadosamente. En la figura III.28 se muestran los espectros en el infrarrojo de los compuestos [Ni(Y-py)₂L₂] para Y = 4-COCH₃, 4-COC₆H₅, 3-COCH₃, H, 4-C₆H₅, 4-OH y 4-N(CH₃)₂, en la región de las vibraciones C-OH.

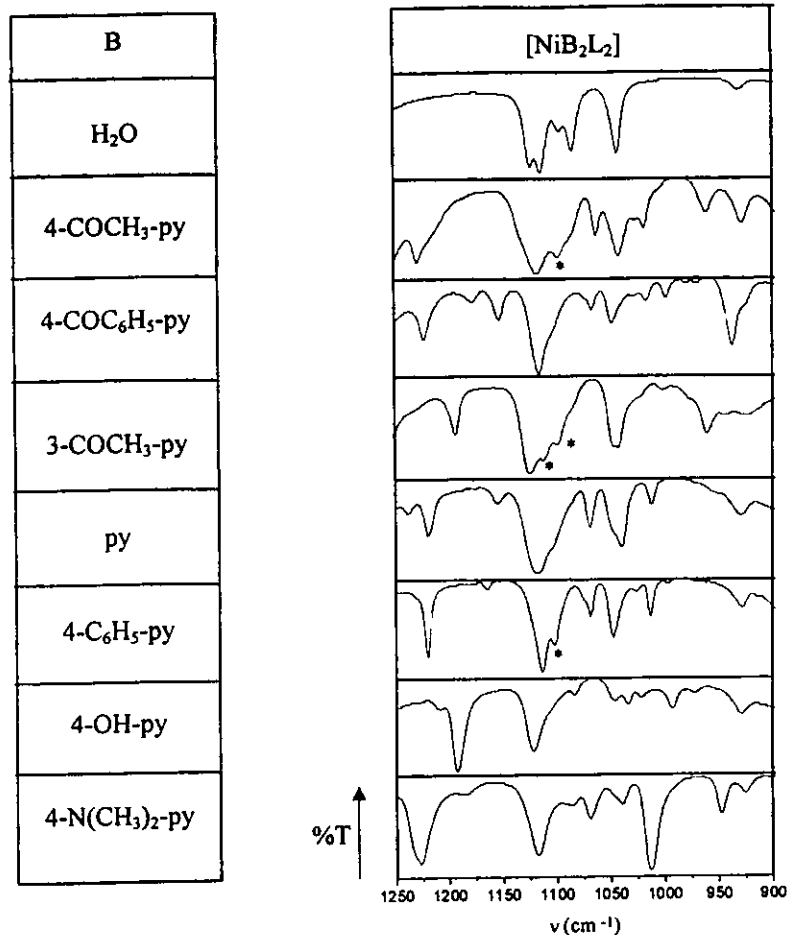


Figura III.28. Región de las vibraciones C-OH en los espectros en el infrarrojo mediano de compuestos de la forma [NiB₂L₂]. * Denota a bandas que aparecen en los espectros en el infrarrojo mediano de las piridinas sustituidas.

III.2.9. Espectros en el infrarrojo lejano de aductos con piridina sustituida de la forma [Ni(Y-py)₂L₂]

Con base en las bandas obtenidas para el [Ni(py)₂L₂], la de mayor carácter vibracional Ni-O, en función de lo obtenido para los compuestos con lactato así como por analogía con los compuestos con glicolato y los aductos de py con glicolato, debe aparecer en la región de 330 cm⁻¹. Al analizar los desplazamientos obtenidos de las bandas asociadas a vibraciones Ni-O en el [Ni(py)₂L₂], se determinaron (sección III.2.7, tabla III.13) las bandas ν₃ y ν₇ como asociadas a vibraciones acopladas Ni-O mientras que ν₆ y ν₈ se asignaron como las de mayor carácter vibracional Ni-O. De todas estas bandas la que aparece en la región de 490 cm⁻¹ (ν₃ para Y = H) es la más difícil de estudiar con base en su sensibilidad al sustituyente Y, pues

aparece en una región en donde el acoplamiento con bandas de los ligantes Y-py utilizados es apreciable y no se logra definir adecuadamente. Las bandas correspondientes al doblete observado en el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ que aparecen en 299 y 282 cm^{-1} (ν_7 y ν_8 respectivamente) son similarmente sensibles al cambio en sustituyente Y, sugiriendo que probablemente se trate de vibraciones acopladas a deformaciones del ligante L. La banda más sensible a los sustituyentes Y en la piridina es la que aparece en 338 cm^{-1} en el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$ (ν_6 en la asignación hecha para este compuesto). Esta es la banda que sigue la variación más sutil con relación a los parámetros por sustituyente de Hammett además de presentar una tendencia similar a la observada en aductos del bis-acetilacetatoníquel (II) con piridinas sustituidas [29]. Puede decirse de manera general que las frecuencias de vibración Ni-O son mayores para aquellos aductos con sustituyentes electroattractores mientras que su frecuencia disminuye con sustituyentes electrodonadores. Al parecer, y de la misma forma en que ocurre (con compuestos análogos de Ni(II) y acetilacetato, la fuerza del enlace Ni-O está estrechamente relacionada a la fuerza que las piridinas sustituidas tienen como base. De acuerdo con lo anterior, las mayores frecuencias de vibración Ni-N deberían obtenerse para los compuestos con sustituyentes electrodonadores y el decremento en la fuerza del enlace Ni-O ocurriría a expensas de un incremento en el enlace Ni-N. Con base en esto, las mayores frecuencias de vibración Ni-O observadas en los compuestos con sustituyentes electroattractores tendrían asociadas los menores valores de frecuencia de vibración Ni-N. Desgraciadamente, la posición de las bandas asociadas a vibraciones Ni-N no se ha podido determinar en este trabajo debido a que son bandas de muy baja intensidad y requerirían de un estudio por separado para asignarse adecuadamente.

Tabla III.15. Principales frecuencias de vibración (cm^{-1}) asociadas a vibraciones Ni-O en compuestos $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2\text{L}_2]$

| Y | σ | ν C=O | ν C-O | ν C-OH | ν Ni-OH | $\dagger\nu$ Ni-O | $\ddagger\nu$ Ni-O | $\ddagger\nu$ Ni-O | $\ddagger\nu$ Ni-O | | |
|------------------------------------|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----|-----|
| 4-CN | 0.65 | 1594 | 1414 | 1385 | 1108 | 1088 | 1040 | 486 | 333 | 326 | 287 |
| 4-COCO ₃ | 0.5 | 1583 | 1417 | 1361 | 1119 | 1100 | 1043 | 469 | 338 | 300 | 280 |
| 4-COC ₆ H ₅ | 0.46 | 1582 | 1417 | 1365 | 1117 | — | 1049 | 498 | 340 | 313 | 282 |
| 3-COCH ₃ | 0.38 | 1581 ^a | 1418 ^c | 1364 | 1125 | — | 1046 | 485 | 338 | 305 | 286 |
| 3-Br | 0.34 | 1582 | 1423 | 1366 | 1114 ^b | 1096 | 1033 ^b | 481 | 343 | 292 | 271 |
| H | 0.0 | 1590 | 1406 | 1363 | 1119 | — | 1041 | 491 | 338 | 299 | 282 |
| 4-C ₆ H ₅ | -0.01 | 1573 | 1416 | 1361 | 1114 | 1070 ^c | 1048 | 480 ^d | 336 | 287 | 270 |
| 4-OH | -0.38 | 1596 | — | 1392 ^e | 1122 | 1085 | 1048 | — ^f | 329 | 297 | — |
| 4-N(CH ₃) ₂ | -0.82 | 1589 | — | 1387 ^e | 1118 | — | 1041 | 446 | 321 | 282 | 270 |

[†] Banda más sensible a la variación del sustituyente Y. [‡] Bandas acopladas con Ni-O.

^a Semisuma de los dos valores observados al final de la banda ancha de C=O. ^b Semisuma del doblete observado.

^c Acoplada con una banda de Y-py. ^d Valor estimado del hombro en una banda. ^e Banda oculta al superponerse una banda de Y-py.

| Y | σ |
|------------------------------------|----------|
| 4-CN | + 0.65 |
| 4-COCH ₃ | + 0.5 |
| 4-COC ₆ H ₅ | + 0.46 |
| 3-COCH ₃ | + 0.38 |
| 3-Br | + 0.34 |
| H | 0.0 |
| 4-C ₆ H ₅ | - 0.01 |
| 4-OH | - 0.38 |
| 4-N(CH ₃) ₂ | - 0.82 |

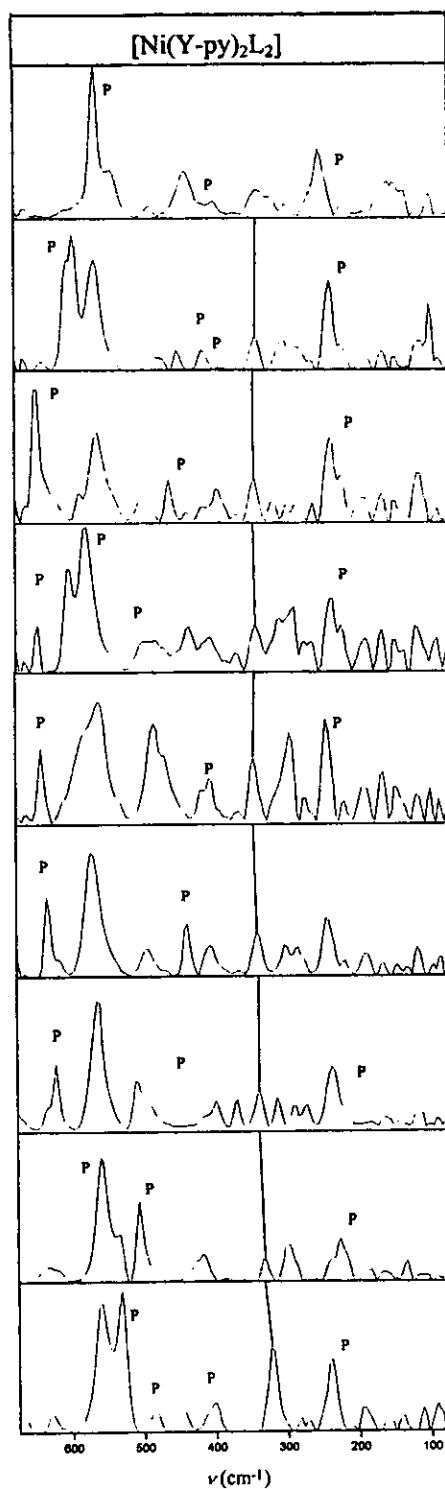


Figura III.29. Espectros en el lejano de los aductos [Ni(Y-py)₂L₂]. La banda cuyo desplazamiento se indica corresponde a ν Ni-O y es la de mayor carácter vibracional Ni-O. P denota a las bandas que aparecen en los espectros en el infrarrojo lejano en los ligantes Y-py.

Considerando los compuestos que tienen un patrón similar de bandas en la región de las vibraciones C-OH, que se discutieron previamente (figura III.28), los resultados obtenidos al hacer correlaciones con el parámetro por sustituyente de Hammett son bastante buenos. En la figura III.30 se muestra una gráfica de ν Ni-O en función de σ . Es interesante notar que, para sustituyentes electroattractores con valores positivos de σ , las variaciones observadas no son apreciables, mientras que si se consideran exclusivamente aquellos sustituyentes con valores de $\sigma \leq 0$, la correlación obtenida mejora considerablemente. Lo anterior hace pensar que los sustituyentes fuertemente electroattractores (las piridinas más ácidas) se enlazan al Ni sin modificar demasiado el entorno electrónico del ion metálico, para el que la fuerza del enlace Ni-O permanece sin variaciones apreciables. En la figura III.31 se muestran las frecuencias de vibración ν Ni-O en función de los parámetros por sustituyente de Hammett para aquellas piridinas cuyo valor de σ es menor o igual a cero. Exceptuando a los aductos en que Y = 4-CN y 3-Br, se observa que, de manera similar a como se determinó en compuestos con glicolato y piridinas sustituidas (sección III.1.7), las frecuencias de vibración Ni-O se encuentran en un intervalo de 20 cm^{-1} , obteniéndose la mayor frecuencias de vibración en 340 cm^{-1} para Y = 4-COC₆H₅ y la menor frecuencia en 321 cm^{-1} para Y = 4-N(CH₃)₂

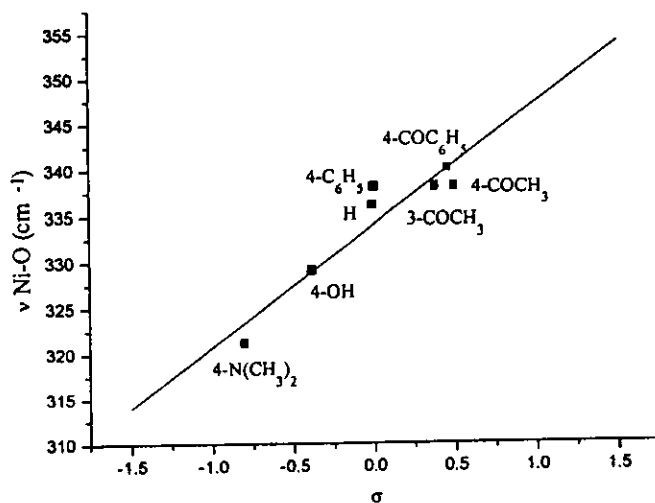


Figura III.30. Relación entre la frecuencia de vibración Ni-O y los parámetros por sustituyente σ de Hammett. El coeficiente de correlación obtenido es de 0.93715.

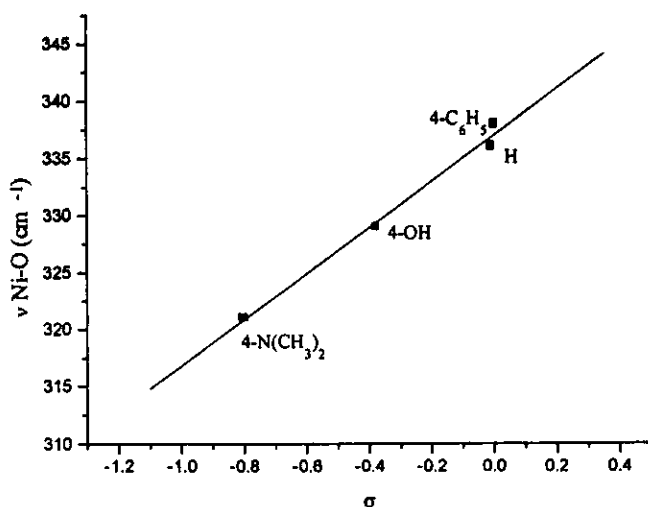


Figura III.31. Relación entre la frecuencia de vibración Ni-O y los parámetros por sustituyente σ de Hammett para piridinas con sustituyentes electrodonadores. El coeficiente de correlación obtenido es de 0.99503.

Para los aductos con $Y = 4\text{-CN}$ y 3-Br , que presentan un patrón distinto al de los otros aductos formados en la región de las vibraciones C-OH, los valores de frecuencia de vibración Ni-O ocurren a 333 y 343 cm^{-1} , respectivamente. Estos valores son opuestos a lo esperado pues la piridina con $Y = 4\text{-CN}$ es, de todas las empleadas, la más electroattractora y le debería corresponder un valor elevado de frecuencia de vibración Ni-O. El valor observado sería consistente con un ambiente de coordinación en que las piridinas se encontraran *trans* a los átomos de oxígeno de las unidades de lactato, debilitando los enlaces Ni-O como consecuencia de la geometría de coordinación.

No obstante lo anterior, los sistemas estudiados tienen átomos donadores en las unidades de lactato que no son equivalentes del todo, y resulta evidente que las frecuencias de vibración Ni-O, aun pese al acoplamiento observado Ni-O y Ni-OH, dependen fuertemente de la geometría de coordinación. Es necesario aclarar que la geometría *trans* propuesta para los compuestos $[\text{Ni}(Y\text{-py})_2\text{L}_2]$ con $Y \neq 4\text{-CN}$ y 3-Br , se ha hecho con base en su similitud en los espectros en el infrarrojo mediano, en particular en lo que respecta a la banda C-OH, y en los patrones observados en el infrarrojo lejano y las correlaciones obtenidas con los parámetros por sustituyente de Hammett. Aunque las variables estudiadas son consistentes con lo propuesto, es necesario tener mayor evidencia estructural de los compuestos estudiados, ya que, dada la complejidad de los sistemas, es arriesgado asociarles de manera contundente una geometría en particular.

III.3. Compuestos con mandelato

III.3.1. Región del infrarrojo mediano

Los compuestos con mandelato son de los menos estudiados y se carece por completo de información estructural acerca de ellos. Hasta el momento no se cuenta en la literatura con estructuras cristalinas con metales de la primera serie transicional y este ligante. Existen los trabajos de Fischinger *et al* [2] de compuestos de mandelato con metales transicionales así como los trabajos de Khadikar *et al* [3] que únicamente describen (los últimos) la región del mediano para estos compuestos. En la figura III.32 se muestran los espectros en el mediano de los compuestos preparadas así como el del ácido mandélico. Todos los compuestos tienen fórmula general $[M(\text{Man})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ con $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ y Zn . En la tabla III.16 se presentan las principales frecuencias de vibración en la región del mediano para estos compuestos.

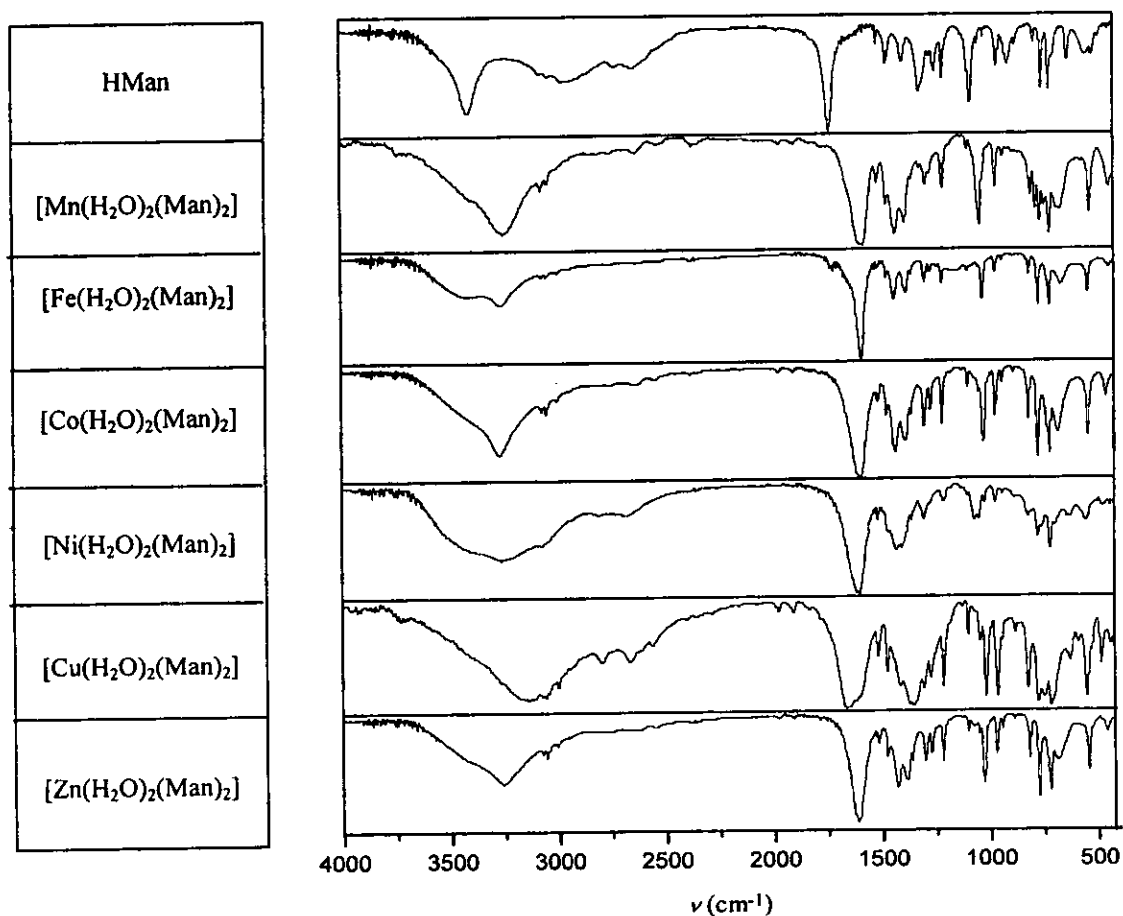


Figura III.32. Espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos $[M(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$.

Tabla III.16. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de las principales bandas observadas en los espectros en el mediano de los compuestos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$.

| Compuesto | $\nu\text{O-H}$ | $\nu\text{C=O}$ | $\nu\text{C-O}$ | $\nu\text{C-OH}$ |
|---|-----------------|-------------------|------------------|------------------|
| HMan | 3401 | 1716 | — | 1062 |
| $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ | 3234 | 1575 | 1414, 1367 | 1018 |
| $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ | 3253 | 1571 | 1420, 1365 | 1010 |
| $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ | 3259 | 1578 | 1413, 1365 | 1008 |
| $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ | 3251 | 1586 ^a | 1409, 1384 | 1047, 1028 |
| $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ | 3125 | 1631 | 1395, 1351, 1335 | 997 |
| $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ | 3248 | 1595 | 1407, 1341 | 1007 |

^a semisuma de los dos valores observados al final de la banda ancha C=O.

Para los compuestos con mandelato, los espectros en el infrarrojo mediano tienen una correspondencia banda a banda para los compuestos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ con $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ y Zn . Para el $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$, la región de 2000 a 900 cm^{-1} es muy similar a la de los compuestos con Fe, Co y Zn , salvo que en la región de 600 a 800 cm^{-1} aparecen considerablemente más bandas que las observadas en los otros compuestos. Esta región es la que corresponde a las vibraciones C-H del fenilo en el mandelato que se muestran en la figura III.33 denotadas por una cruz (\dagger). Parece evidente, con base en lo anterior, que el desdoblamiento de las bandas debidas a C-H que aparecen en el espectro en esta región para el ácido mandélico (a 731 y 696 cm^{-1}) sea representativa de una geometría de coordinación distinta a la de los compuestos con $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ y Zn , para los cuales estas bandas no aparecen como dobletes. El espectro del compuesto con cobre es esencialmente similar a los de los compuestos con Fe, Co y Zn sin embargo, el que difiere notablemente de los espectros de los compuestos mencionados, es el del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ en el que hay marcadas diferencias, entre ellas la forma de la banda en la región de las vibraciones O-H que aparece como una banda ancha mientras que se observa como una sola banda muy bien definida en los espectros de los compuestos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ con $\text{M} \neq \text{Ni}$. Otra diferencia notable es el doblete observado para la banda asignada a la vibración C-OH que aparece unos 20 cm^{-1} a mayor energía que en los otros compuestos. El problema de proponer una geometría para los compuestos estudiados con base en sus espectros en el infrarrojo es contundente, no obstante el hecho de que, con base en lo antes mencionado es posible plantear geometrías de coordinación equivalentes para los compuestos con $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ y Zn . La región de las vibraciones C-H en el espectro del compuesto con Mn indica una diferencia estructural evidente. Para compuestos de la forma $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$ con configuración *trans* respecto a todos los átomos donadores

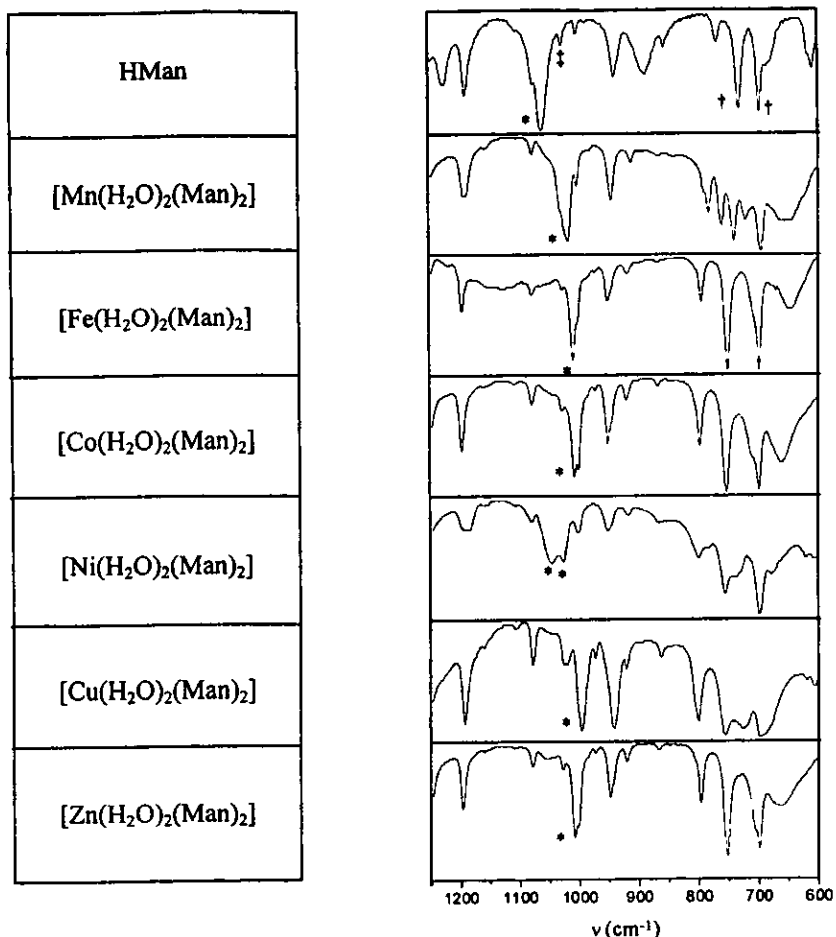


Figura III.33. Región de las vibraciones C-OH y C-H(ϕ) en los espectros en el infrarrojo mediano de los compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$. † Denota a las bandas asociadas a vibraciones C-H del fenilo en el HMan y ‡ denota a la banda de baja intensidad que se observa en el espectro del HMan a 1003 cm^{-1} . Las bandas asociadas vibraciones C-OH se han denotado por *.

(figura III.34.a), se esperaría una sola banda asociada a la vibración C-OH, sin embargo, aún esta región no es del todo clara en la mayoría de los compuestos, pues una banda pequeña que aparece en el espectro del ácido mandélico a 1003 cm^{-1} , denotada por una doble cruz (‡) en la figura III.33, puede interferir significativamente con los resultados observados para los compuestos con mandelato, particularmente en el caso del espectro con Co, en el que la banda intensa debida a la vibración C-OH que ocurre a 1008 cm^{-1} , se observa como un doblete en el que la otra banda ocurre a los 1001 cm^{-1} . Es posible sugerir que esta última banda es la que se observa en el espectro del ácido mandélico a los 1003 cm^{-1} , dada la equivalencia con los espectros de los compuestos con Fe, Cu y Zn en los que se observa solamente una banda intensa. Lo anterior hace pensar que los compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ con $M = \text{Mn, Fe, Co, Cu y Zn}$ tiene todos una

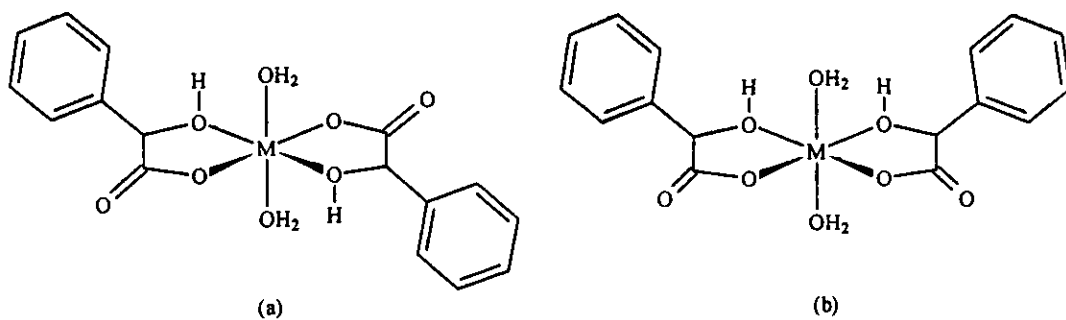


Figura III.34. Ambientes de coordinación para compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ con el H_2O en posición *trans*. (a) Configuración *trans* para las unidades de mandelato. (b) Configuración *cis* para las unidades de mandelato.

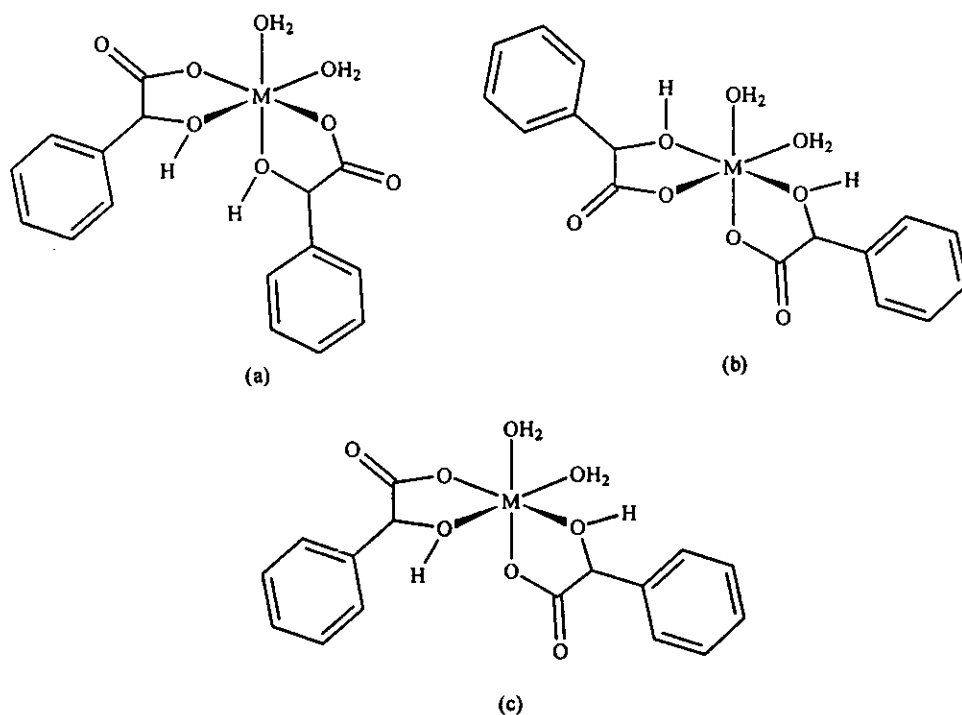


Figura III.35. Ambientes de coordinación para compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ con el H_2O en posición *cis*. (a) Configuración *trans* para carboxilatos en las unidades de mandelato. (b) Configuración *trans* para los grupos α -OH en las unidades de mandelato. (c) Configuración *cis* para α -OH y carboxilatos en las unidades de mandelato.

geometría de coordinación *trans* respecto al H_2O y, posiblemente una geometría *trans* respecto a las unidades de mandelato coordinadas (figura III.34.a). Las diferencias observadas para el compuesto con Mn en la región de las vibraciones C-H(ϕ), pueden deberse a modos de coordinación distintos de las unidades de DL-mandelato. En las figuras III.34 y III.35 se muestran los ambientes de coordinación posibles para

estos compuestos, sin embargo no se ha especificado la posición del fenilo en el mandelato, haciendo que el número de isómeros posibles sea mucho mayor a los 5 presentados. Para el compuesto con Ni, es posible sugerir una geometría *cis* respecto a las moléculas de H₂O coordinadas (figura III.35) pero no se tiene evidencia suficiente para determinar la geometría con la que se coordinan las unidades de mandelato.

III.3.2 Región del infrarrojo lejano

Para los compuestos de fórmula general $[M(H_2O)_2(Man)_2]$ con M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn se tiene un total de 8 bandas en la región de 650 a 70 cm⁻¹, salvo en el caso de los compuestos con Cu y Mn, en que el número de bandas observadas es menor, probablemente debido a que algunas de éstas se superpongan a otras bandas en la región. Para M = Fe, Co, y Zn, los patrones obtenidos son tan similares, que resulta sencillo estudiar los desplazamientos en las frecuencias de vibración con base en la sensibilidad de estas bandas a la sustitución por ion metálico. El compuesto con Ni es bastante similar a los antes mencionados, con la diferencia de que algunas bandas se encuentran como dobletes bien definidos particularmente en la región de 250 a 500 cm⁻¹. Dada la semejanza entre los espectros en la región del lejano (figura III.36), parecería que no obstante las distintas geometrías de coordinación posibles (figuras III.34 y 35), las simetrías locales en las que se consideran 6 átomos de oxígeno unidos al ion metálico son una buena aproximación en el problema de la asignación. Las asignaciones para estos compuestos se han hecho con base en las asignaciones previas hechas en compuestos con glicolato (sección III.1.2, tabla III.4) y lactato (secciones III.2.2-4, tablas III.11 y III.12), así como en la sensibilidad de las distintas bandas a la sustitución de ion metálico. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla III.17, y los espectros en el lejano de estos compuestos se muestran en la figura III.36.

ν_1 se ha asignado a la deformación del $-CO_2$ debido a su baja sensibilidad a la sustitución de ion metálico. ν_2 se ha asignado a una banda asociada a la vibración acoplada de deformación del $-CO_2 + M-OH$ de acuerdo con lo observado en compuestos con glicolato y lactato. Esta banda aparece sin sufrir variaciones evidentes en los compuestos $[Ni(py)_2(Man)_2]$ y $[Ni(py-d_5)_2(Man)_2]$ unos 25 cm⁻¹ a menor energía de acuerdo con lo esperado al formar aductos con ligantes heteroaromáticos [20, 25, 26]. Los espectros de estos compuestos se tratarán más detalladamente en la sección III.4. Se ha asignado una banda de baja intensidad y de forma ancha, no visible en la mayoría de los espectros al encontrarse acoplada con otras

Tabla III.17. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de las principales bandas observadas en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$

| †Banda | ‡ $[\text{MnB}_2(\text{Man})_2]$ | $[\text{FeB}_2(\text{Man})_2]$ | $[\text{CoB}_2(\text{Man})_2]$ | $[\text{NiB}_2(\text{Man})_2]$ | $[\text{CuB}_2(\text{Man})_2]$ | $[\text{ZnB}_2(\text{Man})_2]$ | Asignación |
|---------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| ν_1 | 509 | 519 | 520 | 525 | 527 505 | 521 | } CO_2 rock |
| ν_2 | 419 | 424 | 436 | 449 398 ^a | 460 408 | 434 | |
| ν_3 | 379 | 376 | 379 | 392 | 364 | 370 | def. Man + ν M-O |
| | 343 320 | | | 343 | | def. Man | |
| ν_4 | | 312 | 323 | 337 | | 307 | } ν M-O |
| ν_5 | 252 | 284 | 304 | 312 | 360 | 286 | |
| ν_6 | 223 | 206 | 221 | 241 | 262 | 205 | } δ O-M-O + def. Man |
| ν_7 | 181 | 184 | 183 | 192 | 218 | 175 | |
| ν_8 | | 155 | 155 | 166 145 | 166 135 | 136 | } def. Man |
| | 117 94 73 | 115 86 | 96 84 | 105 83 | 117 98 | 113 82 | |

† La numeración de las bandas se ha hecho con base en las bandas de mayor intensidad que aparecen en los espectros en el lejano de estos compuestos.

‡ B = H_2O .

^a Valor estimado del hombro en la banda en 392 cm^{-1} .

bandas, a una vibración de deformación del H_2O coordinada. ν_4 y ν_5 aparecen como un doblete en la mayoría de los espectros estudiados y son las bandas más sensibles a la sustitución por ion metálico. Se han asignado a los modos de mayor carácter vibracional M-O. Por último, ν_7 y ν_8 se han asignado a las vibraciones de deformación δ O-M-O por su sensibilidad a la sustitución por ion metálico.

En la figura III.37 se muestra la relación que existe entre las principales frecuencias de vibración en el lejano con base en la sustitución por ion metálico. A diferencia de los compuestos con lactato, las bandas asociadas a vibraciones con el agua parecen encontrarse acopladas a las principales bandas ν M-O.

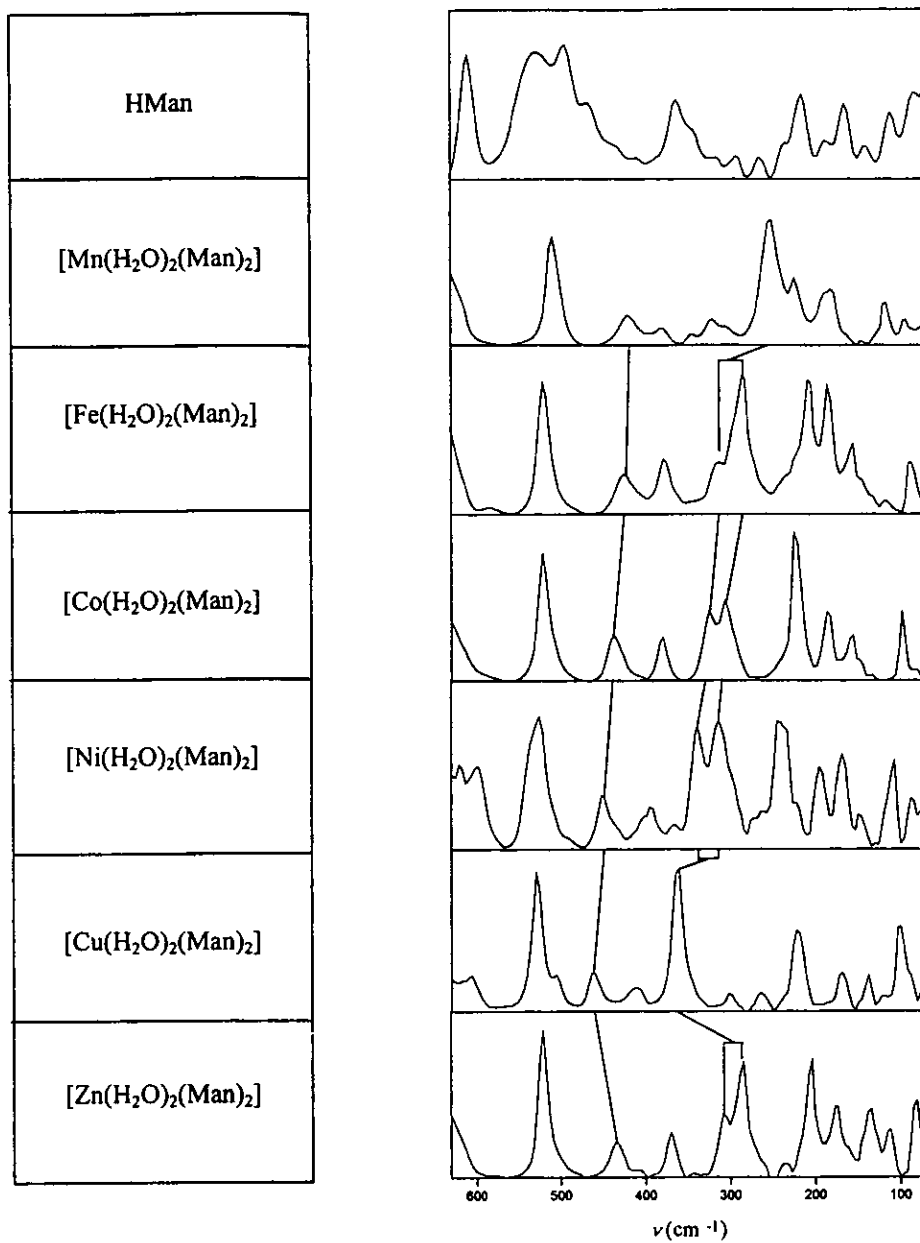


Figura III.36. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Man})_2]$. Las bandas mostradas corresponden a vibraciones ν M-O.

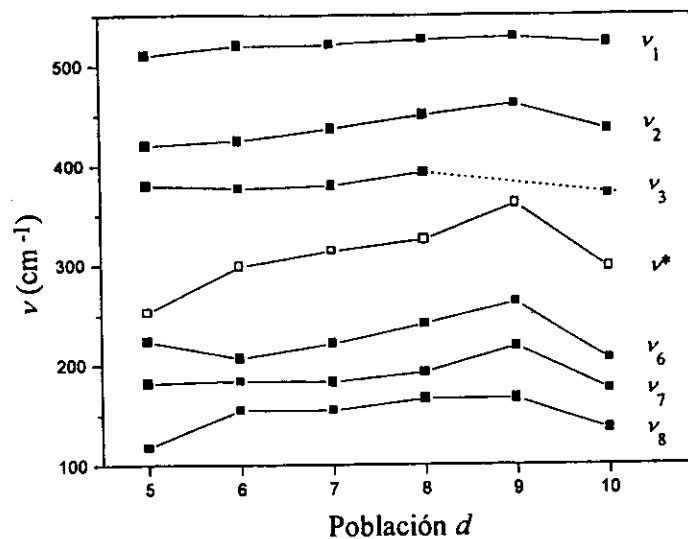


Figura III.37. Frecuencias de vibración de las principales bandas observadas en el lejano para compuestos $[M(H_2O)_2(Man)_2]$. ν^* corresponde a la semisuma de ν_4 y ν_5 para $M = Fe, Co, Ni$ y Zn . \square Denota a la banda más sensible a la sustitución de ion metálico.

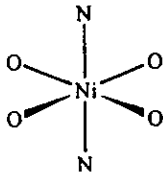
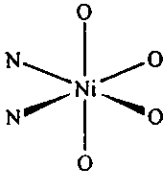
III.3.3. Aductos con piridinas sustituidas y mandelato

Se prepararon los aductos con piridinas sustituidas y el bis-mandelato de níquel (II) para determinar aquellas bandas en el infrarrojo lejano sensibles al cambio en sustituyente Y. Como se ha mencionado en secciones previas (III.1.6 y III.2.8), los compuestos preparados con piridinas sustituidas pueden tener geometrías de coordinación distintas (dichas geometrías se muestran en la sección III.1.3 en la tabla III.5), y, con base en éstas, se puede predecir el número de bandas asociadas a vibraciones M-O y M-OH para cada compuesto. El análisis de las distintas geometrías indica que se espera un mayor número de bandas en la región de las vibraciones M-O para aquellos compuestos con geometría *cis* que para los que tienen geometría *trans*. Dada la complejidad de los sistemas reales estudiados, los compuestos mencionados se tratarán considerando que los átomos donadores en el mandelato son equivalentes, *i.e.*, que no hay una distinción entre el oxígeno de un carboxilato y el de un α -OH, como se muestra en la tabla III.18. En las secciones previas se utilizó la región de las vibraciones C-OH en el infrarrojo mediano para proponer alguna de las geometrías posibles para los compuestos estudiados. En el caso de los compuestos con mandelato, el número de bandas que aparecen en esta región debidas al mandelato mismo así como a las piridinas empleadas, dificulta el estudio de las mismas. No obstante lo anterior, los espectros en el lejano parecen proporcionar la información suficiente para proponer las geometrías de los aductos formados, cuando menos en lo que atañe al modelo más simple propuesto en la tabla III.18.

III.3.4. Espectros en el infrarrojo lejano de aductos con piridina sustituida de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$

Los espectros en el infrarrojo lejano de estos compuestos presentan patrones de bandas que no son en todos los casos similares. Hay una serie de compuestos para los cuales aparecen menos bandas y a menor energía que en otros. Si se considera la simetría local alrededor del ion metálico, se pueden tener dos tipos de compuestos, *cis*- $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$ y *trans*- $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$. El compuesto *cis* tiene simetría local C_{2v} mientras que el *trans* es D_{4h} (tabla III.18). Para el compuesto *cis* se tendría entonces un total de 4 modos vibracionales Ni-O activos en el infrarrojo y 2 modos Ni-N, mientras que para el *trans* únicamente habría un modo vibracional Ni-O y un Ni-N activos en el infrarrojo. Las frecuencias de vibración para los

Tabla III.18. Modos vibracionales asociadas a los aductos *cis* y *trans* de compuestos $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$

| | | |
|--|---|---|
| Molécula |  |  |
| Grupo puntual | D_{4h} | C_{2v} |
| Vibraciones de estiramiento ν Ni-O | 1 IR activa | 4 IR activas |
| Vibraciones de estiramiento ν Ni-N | 1 IR activa | 2 IR activas |
| Total | 2 modos normales de vibración | 6 modos normales de vibración |
| | $a_{2u} + e_u$ | $3 a_1 + 2 b_1 + b_2$ |

compuestos estudiados se presentan en la tabla III.19. Para los compuestos *cis*, aparece un doblete en la región de 300 a 340 cm^{-1} mientras que para los compuestos *trans* solamente aparece una banda en la región de 310 a 320 cm^{-1} . Las frecuencias de vibración que aparecen a menor energía parecen ser modos vibracionales acoplados a las vibraciones Ni-O. De acuerdo con las asignaciones hechas en compuestos con glicolato y lactato, es probable que exista una banda acoplada a la vibración Ni-OH en la región de 400 cm^{-1} . Dicha banda se encuentra acoplada con otras bandas asociadas a deformaciones de las piridinas empleadas, sin embargo, su posición en 426 cm^{-1} se observa al pasar del aducto con py al de py- d_5 , que se muestra en la figura III.38. En la figura III.39 se muestran las bandas de mayor carácter vibracional Ni-O observadas en los compuestos estudiados. De manera consistente se obtienen valores más elevados de frecuencias de vibración para los compuestos para los que se ha propuesto configuración *cis* que para los *trans*. Al parecer, la única banda en los compuestos cuya geometría propuesta es *trans* se desdobla en dos bandas cuya media se encuentra por encima de los valores observados para los compuestos en los que aparece solo una banda. Los efectos observados al variar los sustituyentes son muy pequeños, sin embargo estas bandas se encuentran a mayor energía que en los compuestos *trans*, por lo que probablemente se pueda atribuir esto a una geometría en la que los enlaces Ni-O no se vean equivalentemente afectados por los

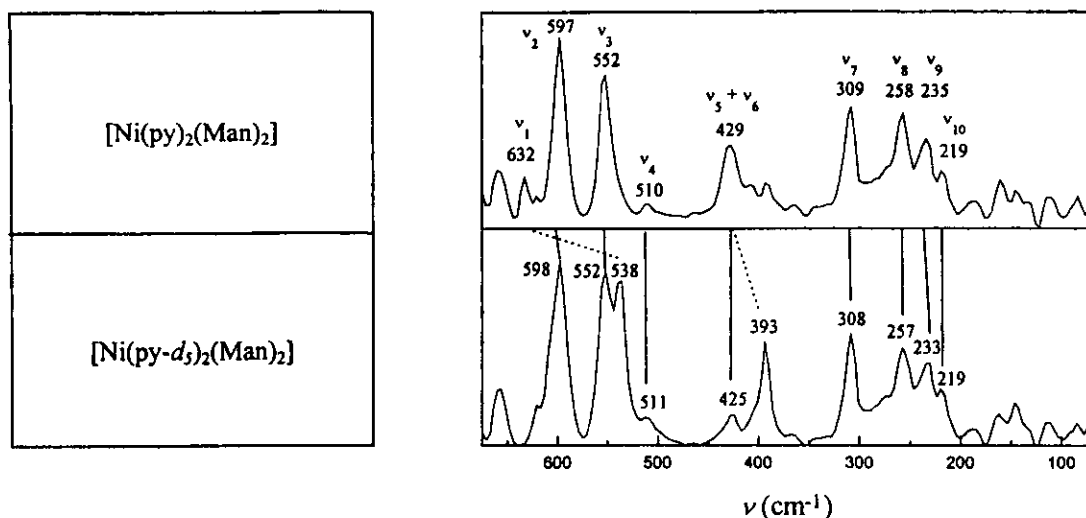


Figura III.38. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{Man})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py}-d_5)_2(\text{Man})_2]$.

distintos enlaces que tiene en posición *trans*, sin embargo, el problema es demasiado complicado como para poder hacer una aseveración al respecto. Para los compuestos con configuración *trans*, se obtiene una tendencia casi lineal respecto al parámetro por sustituyente de Hammett (figura III.42). Los compuestos con configuración *cis* también sufren una variación de acuerdo con lo esperado (figuras III.40 y 41). Para estos compuestos y de manera similar a lo observado en compuestos con lactato, la correlación obtenida de la banda Ni-O en función del parámetro por sustituyente de Hammett mejora notablemente si se utilizan las

Tabla III.19. Principales frecuencias de vibración (cm^{-1}) en compuestos de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$

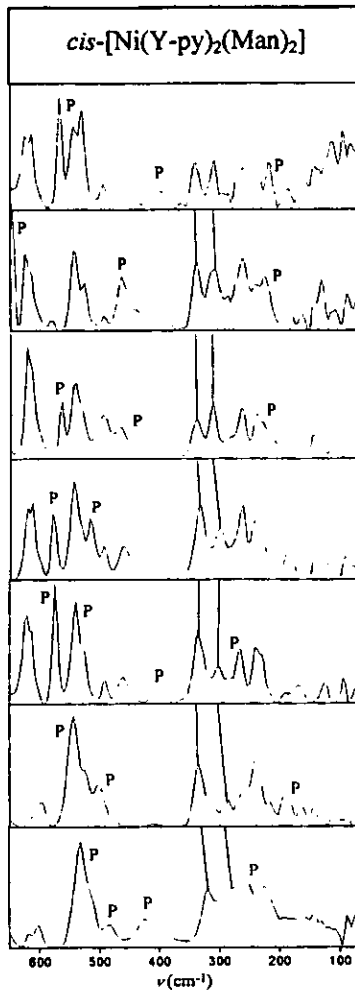
| Y | σ | $\nu\text{C}=\text{O}$ | $\nu\text{C}-\text{O}$ | $\nu\text{C}-\text{OH}$ | $\dagger \nu\text{Ni}-\text{O}$ | $\ddagger \nu\text{Ni}-\text{O}$ | | |
|------------------------------------|----------|------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------|--------------------|
| 4-CN | + 0.65 | 1581 | 1395, 1376 | 1056 | 340 | 309 | 261 | 242 |
| 4-COC ₆ H ₅ | + 0.43 | 1576 | 1395, 1376 | 1057 | 338 | 308 | 261 ^b | 232 ^{b,c} |
| 3-COCH ₃ | + 0.38 | 1614 | 1428, 1361 | 1049 | 338 | | 296 ^c | 266 ^c |
| 3-Br | + 0.34 | 1618 | 1420, 1373 | 1050 | 326 ^c | | 285 | 265 |
| 3-OH | + 0.13 | 1595 | 1379 | 1051 | 313 | | 268 | 255 |
| H | 0.0 | 1578 | 1386 | 1048 | 309 | | 258 | 235 |
| 4-C ₆ H ₅ | - 0.01 | 1575 | 1395, 1373 | 1058 | 339 | 312 | 264 | 238 ^b |
| 4-C ₂ H ₅ | - 0.15 | 1584 | 1393, 1374 | 1059 | 333 | 300 | 263 | 243 |
| 4-C(CH ₃) ₃ | - 0.19 | 1575 | 1392, 1374 | 1058 | 337 ^b | 302 | 267 ^b | 241 |
| 4-OH | - 0.38 | 1579 | 1374 | 1048 | 336 | 286 | 259 | 242 |
| 4-N(CH ₃) ₂ | - 0.60 | 1615 | 1384 | 1053 | 320 | 278 | 251 | 225 ^b |
| py-d ₅ | 0.0 | 1575 | 1434, 1386 | 1049 | 308 | | 257 | 233 |

[†] Denota a la banda de mayor carácter vibracional Ni-O. [‡] Denota a vibraciones Ni-O acopladas.

^a Semisuma de las dos bandas observadas. ^b Aparece en la región donde aparecen bandas en el espectro del ligante Y-py.

^c Semisuma del doblete observado.

| Y | σ |
|------------------------------------|----------|
| 4-CN | + 0.65 |
| 4-COC ₆ H ₅ | + 0.43 |
| 4-C ₆ H ₅ | - 0.01 |
| 4-C ₂ H ₅ | - 0.15 |
| 4-C(CH ₃) ₃ | - 0.19 |
| 4-OH | - 0.38 |
| 4-N(CH ₃) ₂ | - 0.60 |



| Y | σ |
|---------------------|----------|
| 3-COCH ₃ | + 0.38 |
| 3-Br | + 0.34 |
| 3-OH | + 0.13 |
| H | 0.0 |

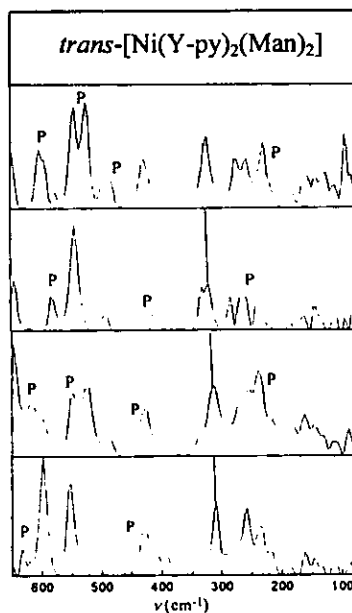


Figura III.39. Intensidad de absorción en los espectros en el infrarrojo lejano de los compuestos [Ni(Y-py)₂(Man)₂]. La banda mostrada es la banda ν Ni-O más sensible al cambio en Y. P denota a bandas que aparecen en la región del lejano en los espectros de Y-py.

piridinas con sustituyentes electrodonadores (sección III.29, figuras III.30 y 31). Parecería haber un límite a partir del cual la acidez de las piridinas sustituidas no produce un efecto apreciable en las bandas asociadas a vibraciones Ni-O.

Es importante mencionar que las bandas asignadas como de mayor carácter vibracional Ni-O aparecen en una región en la que hay una ausencia de bandas en el espectro del ácido mandélico. Con base en lo anterior, puede decirse que son las bandas de mayor carácter vibracional Ni-O en estos compuestos.

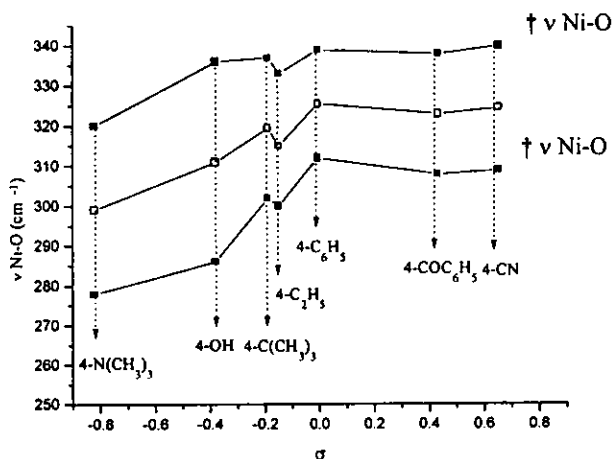


Figura III.40. Frecuencias de vibración en compuestos $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$ y su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett. $\uparrow \nu \text{ Ni-O}$ denota a las bandas más sensibles a la variación de Y. \square Corresponde a la semisuma de las frecuencias observadas para las bandas $\uparrow \nu \text{ Ni-O}$

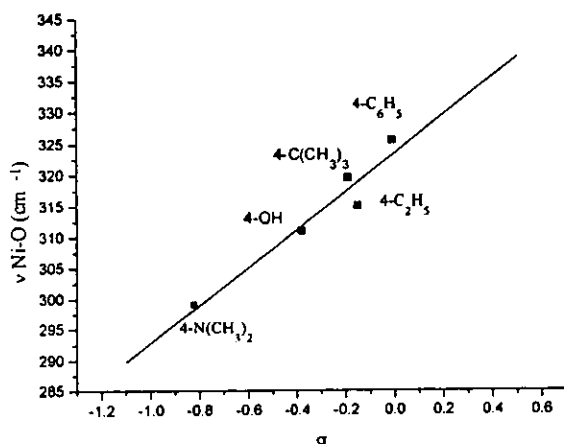


Figura III.41. Frecuencias de vibración en compuestos $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{Man})_2]$ y su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett para piridinas con sustituyentes electrodonadores. El coeficiente de correlación obtenido es de 0.96804. Los valores de $\nu \text{ Ni-O}$ corresponden a la semisuma del doblete observado.

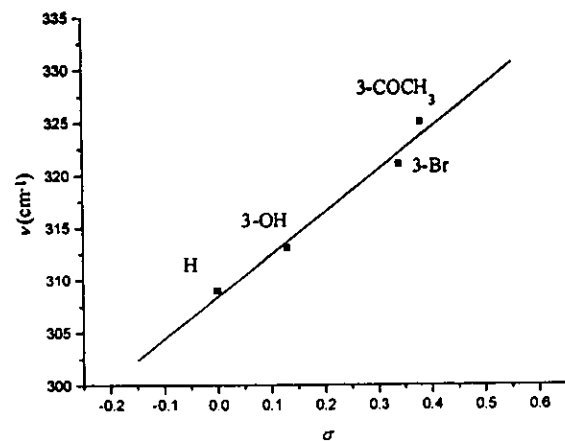


Figura III.42. Frecuencias de vibración ($\dagger\nu$ Ni-O) en compuestos *trans*-[Ni(Y-py)₂(Man)₂] y su relación con los parámetros por sustituyente σ de Hammett. El coeficiente de correlación obtenido para la recta es de 0.9886.

III.4. Efecto del sustituyente R en los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$

Con base en la información obtenida para los aductos de α -hidroxiácidos con piridina, es posible estudiar la variación en las frecuencias de vibración observadas para estos compuestos con base en los sustituyentes $\text{R} = \text{H}$, CH_3 y C_6H_5 . Para los tres α -hidroxiácidos empleados se prepararon los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py}-d_5)_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$. Para los compuestos con glicolato y lactato se prepararon además los compuestos con α -OD auxiliando la asignación de las bandas asociadas a modos vibracionales Ni-O y Ni-OH. Los espectros en el infrarrojo lejano de estos compuestos (figura III.44) muestran un patrón similar en todos los casos con diferencias muy sutiles. En el infrarrojo lejano del aducto con glicolato aparecen más bandas en la región de 280 a 330 cm^{-1} que en los aductos con lactato y mandelato. Esto parece evidenciar que los aductos con lactato y mandelato tienen conformación *trans* por determinarse en estos una sola banda con alto carácter vibracional Ni-O. El estudio detallado de esta región se complica un tanto por la aparición por debajo de 240 cm^{-1} de vibraciones asociadas a deformaciones del α -hidroxiácido. Los espectros en el infrarrojo mediano (figura III.43) de estos compuestos, en particular la región de 700 a 950 cm^{-1} sustentan la conformación *trans* de los aductos con lactato y mandelato al no observarse la aparición de dobletes en ninguna de las bandas en las que esto generalmente ocurre [19] y que corresponden a los modos 4 y 11 de las vibraciones γ C-H del anillo de la piridina. Tanto en el aducto con glicolato como en el aducto con lactato, se determinaron dos bandas asociadas a vibraciones ν Ni-N. Esto es lo esperado para compuestos *cis*- $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$ en que la simetría local es C_{2v} . Para el compuesto *trans* con lactato se esperaba la aparición de una sola banda con carácter Ni-N en el lejano, sin embargo el acoplamiento con otros modos vibracionales no puede descartarse. La presencia de una sola banda Ni-O en 338 cm^{-1} y su similitud con el espectro del aducto con mandelato permiten suponer que ambos compuestos tienen conformación *trans*. En el compuesto con mandelato sólo se ha determinado una banda sensible a la sustitución de py por py- d_5 , y se encuentra en la región de las vibraciones acopladas determinadas en los compuestos con lactato y glicolato, pues sólo se desplaza 2 cm^{-1} a menor energía al sustituir py por py- d_5 . Es probable que otra banda de mayor carácter vibracional Ni-N se encuentre acoplada a deformaciones del mandelato en la región de 220 a 140 cm^{-1} , en la que no se ha podido determinar la banda más sensible a la

deuteración del ligante en este trabajo. En la tabla III.20 se muestran las frecuencias de vibración de estos compuestos y las asignaciones hechas con base en la sustitución de py por py- d_5 y α -OH por α -OD.

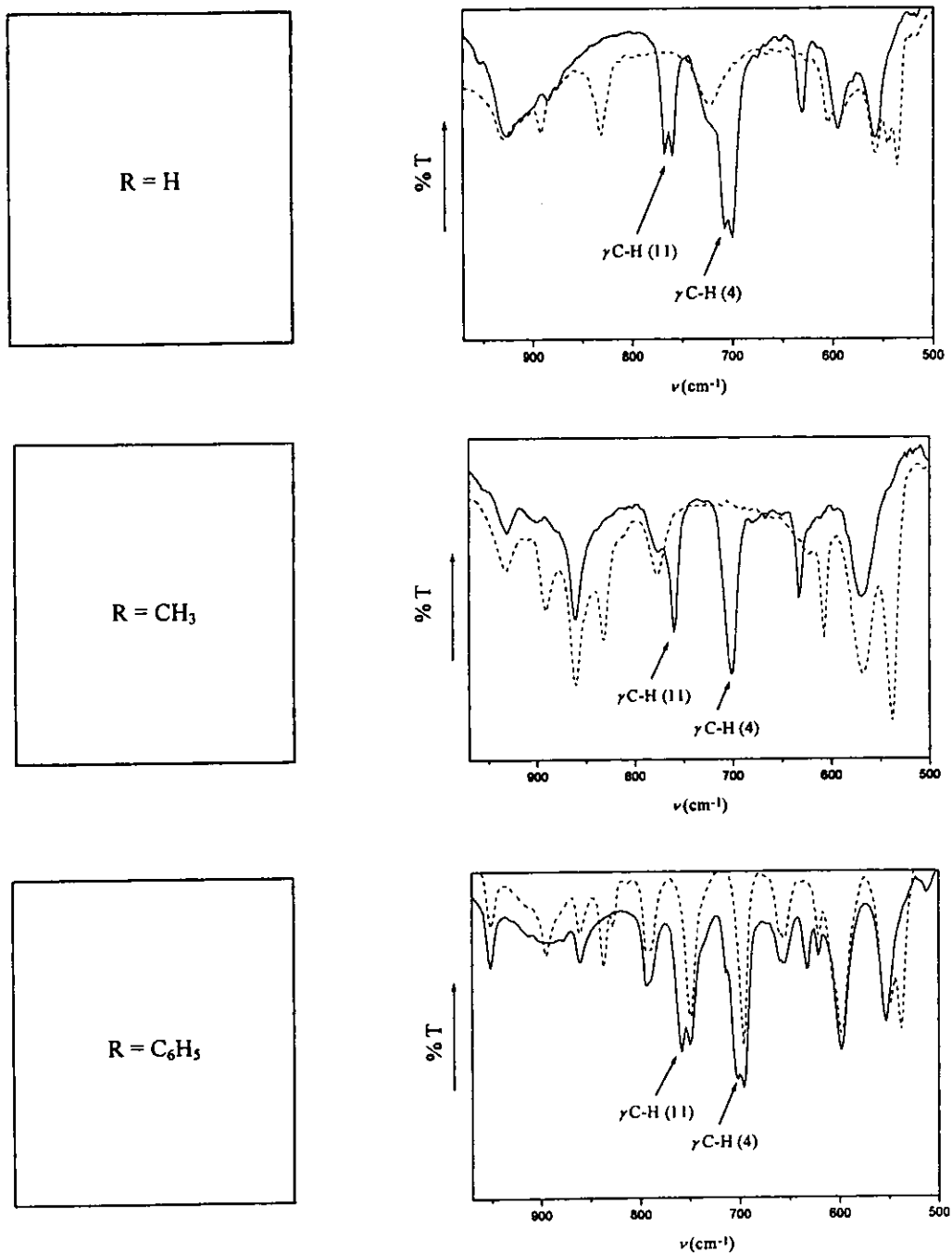


Figura III.43. Espectros en la región de las vibraciones γ C-H (py) para compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$. La línea punteada representa los espectros de las especies $[\text{Ni}(\text{py}-d_5)_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$.

Las bandas de mayor carácter vibracional Ni-O se encuentran a mayor energía en los aductos con lactato y a menor energía en los aductos con mandelato. Lo anterior también ocurre para la banda asignada al modo vibracional acoplado a ν M-OH y de manera consistente se observa que las vibraciones Ni-O, incluyendo aquellas que se han determinado como acopladas, ocurren a mayor energía en los aductos con lactato y a menor energía en los aductos con mandelato. Aunque con diferencias muy sutiles, esto también parece ocurrir con las frecuencias de vibración Ni-N. En el extenso trabajo de Fischinger *et al* [2] con compuestos de metales de transición con α -hidroxiácidos, se llegó a la conclusión de que la serie espectroquímica para los ligantes estudiados seguía el orden, $Dq(L) > Dq(G) > Dq(Man)$. Los resultados obtenidos para los aductos de piridina de la forma $[Ni(py)_2(R-\alpha-HA)_2]$ siguen la misma tendencia y proporcionan mayor información acerca de la capacidad de estos ligantes de desdoblar el campo cristalino.

Tabla III.20. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) observadas en los compuestos $[Ni(py)_2(R-\alpha-HA)_2]$ para R = H, CH₃ y C₆H₅.

| $[Ni(py)_2G_2]$ | Δd_5 | $[Ni(py)_2L_2]$ | Δd_5 | $[Ni(py)_2(Man)_2]$ | Δd_5 | Asignación |
|-----------------|--------------|-----------------|--------------|----------------------|--------------|-----------------------------------|
| 595, 557 | 0, -1 | 569 | 0 | 597, 552 | 1, 0 | def. CO ₂ |
| 453 | 0 | 491 | 0 | — ^a , 425 | — | ν Ni-OH acoplada |
| 435 | 39 | 436 | 39 | 429, 393 | 36 | γ (anillo py) |
| 324 | 0 | 338 | 0 | 309 | 1 | } ν Ni-O |
| 300 | 1 | | | | | |
| 275 | 0 | 299 | 0 | 257 | 1 | ν Ni-O acoplada |
| 239 | 2 | 282 | 2 | 235 | 2 | ν Ni-O + ν Ni-N acopladas |
| 214 | 4 | 219 | 11 | | | ν Ni-N |
| 184 | 7 | 187 | 4 | | | |

^a Acoplada a γ anillo

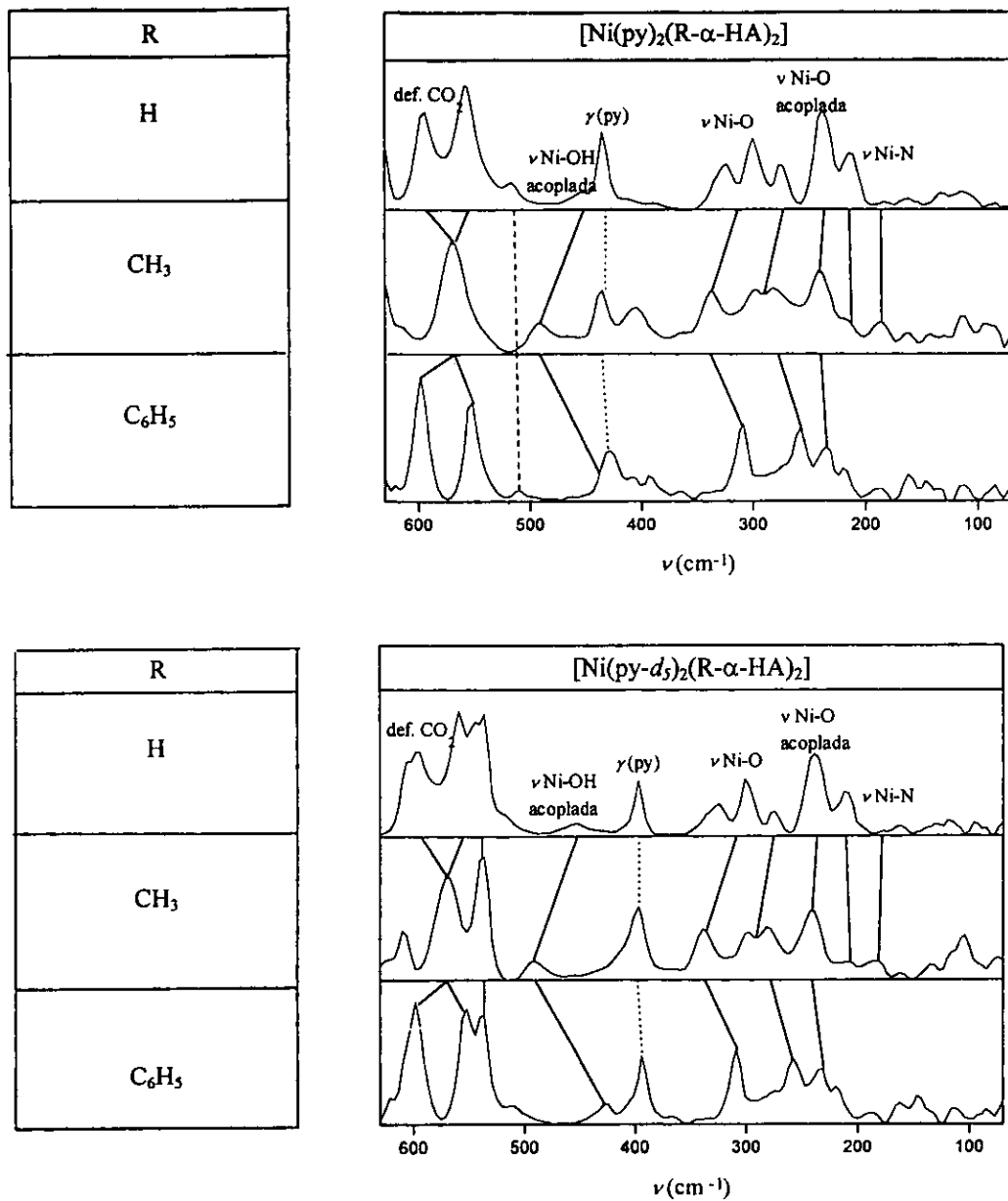


Figura III.44. Espectros en el lejano de los compuestos $[\text{Ni}(\text{py})_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{py-d}_3)_2(\text{R}-\alpha\text{-HA})_2]$ para $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ y C_6H_5 .

IV. Conclusiones

- i. Se reexaminaron los espectros en el mediano y en el lejano de compuestos con glicolato y metales transicionales proponiendo asignaciones que corresponden a vibraciones acopladas para la mayoría de las bandas en los espectros de estos compuestos. Los compuestos se analizaron con base en la información estructural obtenida por difracción de rayos X para el compuesto con Co(II). Se hicieron además las asignaciones correspondientes a bandas que aparecen en el lejano por debajo de 250 cm^{-1} .
- ii. Se hizo la asignación completa para compuestos con lactato y metales de transición en la región de 4000 a 70 cm^{-1} .
- iii. Se asignaron las principales frecuencias de vibración M-O en los espectros en el infrarrojo lejano de compuestos con α -hidroxiácidos y metales de transición. Las bandas de mayor carácter vibracional M-O se encuentran en la región de 330 cm^{-1} en todos los compuestos estudiados. Se determinó la existencia de una banda en la región de 400 a 430 cm^{-1} en todos los compuestos con α -hidroxiácidos estudiados que corresponde a una vibración M-OH acoplada, de manera similar a las bandas M-NH₂ en compuestos con aminoácidos.
- iv. Se hizo la asignación completa de 4000 a 70 cm^{-1} de aductos de piridina con metales de transición de la forma $[M(\text{py})_2\text{G}_2]$ para M = Co, Ni, Cu y Zn.
- v. Se hizo la asignación completa de 4000 a 70 cm^{-1} de los espectros en el infrarrojo del compuesto $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{L}_2]$.
- vi. Se estudió la influencia de sustituyentes en el anillo aromático de la piridina en aductos de los compuestos de Ni(II) con α -hidroxiácidos, observándose de manera consistente un incremento en las frecuencias de vibración Ni-O conforme aumenta la capacidad electroattractora de los sustituyentes en las piridinas empleadas. Las diferencias más sutiles en un intervalo de 10 a 20 cm^{-1} se obtuvieron para las principales frecuencias de vibración Ni-O.
- vii. La sensibilidad de las frecuencias de vibración Ni-O al sustituyente Y en compuestos de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2(\text{R-}\alpha\text{HA})_2]$ es mayor con sustituyentes electrodonadores ($\sigma \leq 0$), permaneciendo prácticamente constantes en los compuestos con sustituyentes electroattractores.

- viii. De manera consistente se observó en compuestos de la forma $[M(Y-py)_2(R-\alpha-HA)_2]$ que la aparición de dos bandas asociadas a vibraciones M-O en la región de 300 a 350 cm^{-1} , es consistente con una geometría *cis* respecto a Y-py, mientras que la aparición de una banda es consistente con una geometría *trans* respecto a Y-py.
- ix. Se determinó que las bandas de mayor carácter vibracional M-O en compuestos con α -hidroxiácidos son las más sensibles a la sustitución de ion metálico así como al sustituyente Y en compuestos del tipo $[Ni(Y-py)_2(R-\alpha HA)_2]$
- x. Los resultados obtenidos para las frecuencias de vibración Ni-O de mayor pureza indican que se presentan los valores mayores en compuestos con lactato y los menores en compuestos con mandelato. En compuestos de la forma $[Ni(py)_2(R-\alpha-HA)_2]$ la tendencia observada en función de la capacidad de desdoblar el campo cristalino para los distintos sustituyentes R es la misma que la observada en los compuestos $[M(R-\alpha-HA)_2]$ y varía como $Dq(CH_3) > Dq(H) > Dq(C_6H_5)$.
- xi. Se obtuvieron estructuras cristalinas de los compuestos $[Zn(H_2O)_2G_2]$, $[Ni(py)_2G_2] \cdot 2H_2O$, $[CoG_2]_n$, $[Cu_4(fen)_4G_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$, $[Cu(H_2O)(5,6-dmfen)G]NO_3$. De estos 5 compuestos. Los últimos cuatro corresponden a compuestos cuyas estructuras cristalinas no existen en la literatura.

V. Referencias

1. Nakamoto, K.; McCarthy, P.J.; Miniatas, B.; *Spectrochim. Acta*, **21**, 1965, pp. 379-388.
2. Fischinger, A.; Sarapu, A.; Companion, A.; *Can. J. of Chem.*, **47**, 1969, pp. 2629-2637.
3. Khadikar, P.V.; Ameria, R.L.; Kekre, M.G.; Chauhan, S.D.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. **35**, 1973, pp. 4301-4304.
4. Larsson, R.; *Acta Chem. Scand.*, **19**, 1965, pp. 783-790.
5. Goulden, J.D.S.; *Spectrochim. Acta*, Vol. **16**, 1960, pp. 715-720.
6. Prout, C.K.; Armstrong, R.A.; Carruthers, J.R.; Forrest, J.G.; Murray-Rust, P.; Rossotti, F.J.C.; *J. Chem. Soc (A)*, 1968, pp. 2791-2813.
7. Prout, K.; Mtetwa, V.S.B.; Rossotti, F.J.C.; *Acta Cryst.* **B49**, 1993, pp 73-79.
8. Lis, T.; *Acta Cryst.* **B36**, 1980, pp. 701-703.
9. Fischinger, A.J.; Webb, L.E.; *Chem. Comm.*, 1969, pp. 407-408.
10. Medina, G.; Gasque, L.; Bernès S. Enviado para su publicación en *Acta. Cryst.*
11. Liu Ping; Hong Mao-Chun; Jiegou Huaxue; *J. Struct. Chem.*, **11**, 1992 pp. 44-47.
12. Singh. K.D.; Jain, S.C.; Sakore, T.D.; Biswas, A.B.; *Acta Cryst., Sect. B*, **31**, 1975, pp 990-993.
13. Lis, T.; *Acta Cryst., Sect. B*, **38**, 1982, pp. 937- 939.
14. Ahlgren, M.; Turpeinen, U.; *Finn. Chem. Lett.*, 1977, 239.
15. Ahlgren, M.; Hamalainen, R.; Pajunen, A.; *Finn. Chem. Lett.*, 1977, 3.
16. Thornton, D.A.; *Coord. Chem. Rev.*, **55**, 1984, pp 113-149.
17. Thornton, D.A.; *Vibr. Spectrosc.*, **4**, 1993, pp 309-319.
18. Thornton, D.A.; *Trans. Roy. Soc. S. Afr.*, **47**, Part 2., 1989 pp. 119-143.
19. Adams, D. M.; **Metal-Ligand and Related Vibrations**, Arnold, London, 1967
20. Thornton, D.A.; *Coord. Chem. Rev.*, **104**, No.2, 1990, pp. 251-295.
21. Kline, C.H. Jr.; Turkevich, J.; *J. Chem. Phys.*, **12**(7), 1944, pp. 300-309.
22. Corrsin, L.; Fax, B. J.; Lord, R. C.; *J. Chem. Phys.*; **21**(7), 1953, pp. 1170-1176.
23. Wilmshurst, J.K.; Bernstein, H.J.; *Can. J. Chem.*, **35**, 1957, pp. 1183-1194.
24. Gill, N.S.; Nuttall, R.H.; Scaife, D.E.; Sharp, D.W.A.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 1961, pp. 79-87.
25. Thornton, D. A.; *Coord. Chem. Rev.*, **104**, 1990, pp. 173-249.
26. Percy, G.C., Thornton D. A.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 1973, pp. 2719-2726.
27. Connors, K.A; **Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution**; 1990.
28. Exner, O.; **Correlation Analysis of Chemical Data**; Plenum Publishing Cooperation, Czechoslovakia, 1988.
29. Engelter C.; Thornton, D.A.; *J. Mol. Struct.*, **39**, 1977, pp. 25-32.
30. Knetsch D.; Groeneveld, W.L.; *Inorg. Chim. Acta*; **7**(1), 1973, pp. 81-87.
31. Hodgson, J. B.; Percy, G. C.; Thornton, D. A.; *Spectrochim. Acta*, Vol. **35A**, 1979, pp. 949-952.
32. Nakamoto, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Parts A and B.**, 5th edition, John Wiley and Sons, USA, 1997.

33. Percy G. C.; *Spectrochim. Acta*, Vol. **32A**, 1976, pp. 1287-1290.
34. Percy, G.C.; Stenton, H.S.; *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, pp. 1466-1468.
35. Bennett, A.M.A; Foulds, G.A.; Thornton, D.A.; *Spectrochim. Acta*, Vol. **45A**, 1989, pp. 219-223.
36. Bennett, A.M.A; Foulds, G.A.; Thornton, D.A.; Watkins, G.M.; *Spectrochim. Acta*, Vol. **46A**, 1990, pp. 13-22.
37. Percy, G.C.; Stenton, H.S.; *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, pp. 2429-2433.
38. Thornton D.A.; *J. Coord. Chem.* Vol. **24**, 1991, pp 261-289.

Apéndice I

Parte experimental

Todos los reactivos utilizados para las síntesis de los compuestos estudiados fueron Sigma-Aldrich R.A.

Los espectros en el infrarrojo mediano y lejano se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet 740 con transformadas de Fourier en pastillas de KBr en la región del mediano y polietileno en la región del lejano.

Los análisis elementales obtenidos fueron realizados por los laboratorios de Desert Analytics y en la DEPG de la Facultad de Química en analizador elemental Fisons. Los compuestos cuya estructura cristalina pudo obtenerse por difracción de monocristal se analizaron en un difractómetro Siemens P4/PC de radiación $M\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

A.I.1. Preparación y caracterización de los compuestos estudiados

Bis-quelatos de α -hidroxiácidos con metales de transición.

Todos los compuestos con α -hidroxiácidos y metales de transición se prepararon utilizando la misma técnica o una ligera variación de la misma. 2.5 mmoles del R- α -HA empleado (R = H y C_6H_5) se neutralizaron con 2 mmoles de $NaHCO_3$ disueltos en la mínima cantidad de agua. Para R = CH_3 se utilizó lactato de litio que se disolvió en la mínima cantidad de agua. Esta disolución se agregó a una disolución de 1 mmol de $M(NO_3)_2$ (M = Co, Ni, Cu y Zn) disuelta en 30 mL de MeOH. A la disolución resultante se agregó un exceso de MeOH y se dejó agitando de uno a dos días hasta la aparición de un precipitado que se filtró al vacío y se lavó con MeOH o H_2O fría. Para el compuesto con Mn(II) se utilizó $MnCO_3$ que se disolvió con el α -hidroxiácido en exceso. El compuesto de Mn(II) y lactato se obtuvo a partir del $MnCl_2$.

bis(glicolato)cobalto(II)

Para el compuesto polimérico de Co(II) se utilizó la técnica descrita arriba. El precipitado rosa claro filtrado se disolvió en agua agregando un exceso del ácido glicólico (1 mmol). A la disolución obtenida se agregó un exceso de MeOH y se dejó evaporando lentamente hasta la formación de cristales muy pequeños que se separaron de la disolución y se secaron al vacío lavándose con agua fría.

Compuestos mixtos de Cu(II) con R- α -HA (R = H y CH₃) y 1,10-fenantrolina o 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina.

Los compuestos [Cu₄(fen)₄G₄](NO₃)₄·2H₂O y [Cu(5,6-dimetilfen)(H₂O)G]NO₃ se prepararon neutralizando 1 mmol de ácido glicólico con 1 mmol de NaHCO₃ en la mínima cantidad de H₂O. Esta disolución se agregó a una disolución de 1 mmol de Cu(NO₃)₂ y 1 mmol de la fenantrolina empleada en aproximadamente 20 mL de MeOH. La disolución azul resultante se dejó evaporando lentamente hasta la aparición de cristales que se filtraron y secaron al vacío. Para el [Cu(fen)(H₂O)L]NO₃ se utilizó lactato de litio disuelto en la mínima cantidad de agua y se procedió como se indica arriba.

Compuestos [M(Y-py)₂(R- α -HA)₂]

En todos los casos se partió de los compuestos [M(R- α -HA)₂]. Los aductos con Y-py en que ésta es una piridina líquida (Y = H, 4-C₂H₅, 4-C(CH₃)₃, 3-COCH₃, 4-COCH₃, 3-Br y py-*d*₅) se prepararon agregando 1 mmol del compuesto sólido [M(R- α -HA)₂] a un exceso de la piridina líquida. Los compuestos con glicolato y mandelato no fueron totalmente solubles, por lo que se dejaron agitando de 2 a 3 días en el exceso (aproximadamente 3 mmol) de Y-py. Todos los compuestos preparados con lactato fueron solubles en la piridina empleada y en la mayoría de los casos precipitaron después de unas 2 horas de agitación. Los compuestos [M(Y-py)₂(R- α -HA)₂] se filtraron al vacío después de adicionar acetona a la mezcla de reacción para precipitarlos totalmente. El sólido filtrado se lavó repetidas veces con acetona y se secó al vacío.

Los aductos con Y-py sólidas (Y = 4-COC₆H₅, 4-C₆H₅, 4-N(CH₃)₂) se prepararon disolviendo un exceso (2.5 a 3 mmol) de la piridina empleada en MeOH y agregando 1 mmol del compuesto [M(R- α -HA)₂] a la disolución. La mezcla de reacción se dejó agitando de 3 a 4 días para asegurar la reacción completa que en el caso de R = H y C₆H₅ ocurrió en medio heterogéneo al no disolverse completamente los compuestos [M(R- α -HA)₂] en la disolución metanólica. El sólido obtenido se filtró y se lavó repetidas veces con MeOH. Los compuestos con lactato fueron solubles en todos los casos en la disolución metanólica y se precipitaron con acetona. Los sólidos obtenidos se filtraron al vacío y se lavaron con acetona para finalmente secarlos al vacío.

Los compuestos con Y = 4-CN, 3-OH y 4-OH se prepararon como se describe arriba utilizando *i*-PrOH en lugar de MeOH.

Para todos los compuestos preparados con Ni(II) hay un cambio de coloración evidente después de transcurridas las primeras 3 a 4 horas de agitación en que los compuestos cambian de verde a azul. De todos los compuestos preparados, los que más problemas presentaron para su síntesis fueron los compuestos de la forma $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2\text{G}_2]$ pues, en muchos casos, de acuerdo con los resultados de los análisis elementales y sus espectros en el mediano y el lejano, se obtuvo el compuesto $[\text{Ni}(\text{Y-py})_2\text{G}_2]$ contaminado con el $[\text{NiG}_2]$. Para estos compuestos no se pudo realizar una separación adecuada de la mezcla contaminada con la materia prima, ya que cualquier disolvente empleado para intentar disolver uno de los dos compuestos producía siempre el compuesto $[\text{NiG}_2]$.

En particular, para el $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, los cristales se obtuvieron disolviendo 1 mmol del $[\text{NiG}_2]$ en la mínima cantidad de H_2O necesaria para lograr la disolución completa de este compuesto (10 a 20 mL) y a la disolución verde obtenida se agregó un exceso de piridina. Los cristales se obtuvieron mediante difusión de acetona a la disolución acuosa saturada de py. Los cristales obtenidos de color azul claro se hacen opacos con el transcurso del tiempo. Es probable que esto se deba la pérdida del H_2O de cristalización presente en este compuesto.

Compuestos con α -OD

Todos los compuestos preparados en los que se intercambió el α -OH por α -OD se obtuvieron agregando a 1 mmol del compuesto utilizado de la forma $[\text{M}(\text{R-}\alpha\text{-HA})_2]$, 2.5 mL de D_2O en atmósfera de N_2 . El compuesto se agitó por varios días si era insoluble en D_2O y por unas cuantas horas en el caso de que fuera soluble. Para los compuestos con py y py- d_5 , los 2.5 mL de D_2O se adicionaron a la mezcla de reacción obtenida de la adición de un exceso de py o py- d_5 al compuesto $[\text{M}(\text{R-}\alpha\text{-HA})_2]$. Para todos los compuestos preparados con py en que se intercambió el α -OH por α -OD, se obtuvieron disoluciones homogéneas después de adicionar D_2O . El exceso de D_2O (y py en el caso de los aductos preparados) se evaporó al vacío utilizando agitación constante con calentamiento moderado en atmósfera de N_2 .

Análisis elementales de los compuestos preparados

| Compuesto | % C | % H | % N |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|
| | experimental (teórico) | experimental (teórico) | experimental (teórico) |
| [MnG ₂] | 23.32 (23.42) | 2.88 (2.92) | — |
| [CoG ₂] | 23.05 (22.99) | 2.93 (2.89) | — |
| [NiG ₂] | 22.87 (23.01) | 2.96 (2.90) | — |
| [CuG ₂] | 23.25 (22.94) | 2.97 (2.89) | — |
| [Co(py) ₂ G ₂] | 44.62 (43.65) | 4.58 (4.71) | 7.27 (7.27) |
| [Ni(py) ₂ G ₂]·½H ₂ O | 44.91 (45.82) | 4.61 (4.52) | 7.48 (7.45) |
| [Zn(py) ₂ G ₂]·H ₂ O | 43.95 (42.93) | 4.51 (4.63) | 7.23 (7.15) |
| [Ni(4-COC ₆ H ₅ -py) ₂ G ₂] | 57.94 (58.47) | 4.15 (4.21) | 4.74 (4.87) |
| [Ni(4-N(CH ₃) ₂ -py) ₂ G ₂] | 47.57 (47.71) | 5.66 (5.78) | 12.32 (12.36) |
| [Ni(py) ₂ L ₂]·1½H ₂ O | 46.42 (45.52) | 5.45 (5.45) | 6.43 (6.64) |
| [Ni(3-OH-py) ₂ L ₂]·H ₂ O | 43.81 (43.18) | 5.24 (4.98) | 6.31 (6.29) |
| [Ni(3-Br-py) ₂ L ₂]·H ₂ O | 33.92 (33.67) | 3.72 (3.53) | 4.96 (4.91) |
| [Ni(4-C ₆ H ₅ -py) ₂ G ₂] | 61.32 (60.15) | 4.71 (4.63) | 5.32 (5.40) |
| [Ni(4-COCH ₃ -py) ₂ G ₂] | 48.13 (47.92) | 4.40 (4.44) | 6.17 (6.21) |
| [CoL ₂]·2H ₂ O | 26.22 (26.38) | 5.10 (5.13) | — |
| [NiL ₂]·2H ₂ O | 26.28 (26.40) | 5.15 (5.13) | — |
| [CuL ₂]·H ₂ O | 26.59 (27.74) | 4.73 (4.62) | — |
| [Cu(fen)(H ₂ O)L]NO ₃ | 43.41 (43.64) | 3.59 (3.64) | 9.98 (10.18) |
| [Ni(4-CN-py) ₂ L ₂]·H ₂ O | 47.3 (46.68) | 4.42 (4.32) | 12.31 (12.10) |
| [Ni(4-COC ₆ H ₅ -py) ₂ L ₂]·H ₂ O | 57.87 (58.00) | 4.79 (4.83) | 4.50 (4.51) |
| [Ni(4-C ₆ H ₅ -py) ₂ L ₂]·H ₂ O | 59.45 (59.50) | 5.22 (5.31) | 4.87 (4.96) |
| [Ni(4-N(CH ₃) ₂ -py) ₂ L ₂]·1½H ₂ O | 47.43 (47.27) | 6.62 (6.50) | 10.99 (11.03) |
| [Ni(3-COCH ₃ -py) ₂ L ₂]·½H ₂ O | 49.54 (49.21) | 4.97 (5.13) | 5.83 (5.74) |
| [Mn(Man) ₂]·2H ₂ O | 48.89 (48.86) | 4.62 (4.58) | — |
| [Ni(Man) ₂]·2H ₂ O | 48.19 (48.40) | 4.63 (4.54) | — |
| [Cu(Man) ₂]·2H ₂ O | 47.39 (47.82) | 4.41 (4.48) | — |
| [Zn(Man) ₂]·2H ₂ O | 47.82 (47.60) | 4.50 (4.46) | — |
| [Ni(4-C ₂ H ₅ -py) ₂ (Man) ₂] | 62.50 (62.64) | 5.57 (5.57) | 4.92 (4.87) |
| [Ni(4-C(CH ₃) ₃ -py) ₂ (Man) ₂] | 64.38 (64.69) | 6.29 (6.34) | 4.49 (4.44) |
| [Ni(4-CN-py) ₂ (Man) ₂] | 53.97 (54.86) | 3.99 (3.87) | 9.03 (9.85) |
| [Ni(4-OH-py) ₂ (Man) ₂]·H ₂ O | 52.77 (54.86) | 4.50 (4.57) | 5.03 (4.92) |
| [Ni(3-COCH ₃ -py) ₂ (Man) ₂]·H ₂ O | 57.85 (58.00) | 4.90 (4.83) | 4.39 (4.51) |
| [Ni(3-Br-py) ₂ (Man) ₂]·H ₂ O | 44.69 (44.92) | 3.42 (3.45) | 3.99 (4.03) |

El resto de los compuestos se determinaron a partir de sus espectros en el infrarrojo tanto mediano como lejano con base en los espectros en el infrarrojo de los compuestos analizados.

Los análisis elementales de los compuestos con py-*d*₅ no fueron, en ningún caso, satisfactorios. Estos compuestos se identificaron con base en sus espectros en el infrarrojo mediano y lejano al compararlos con los análogos con py.

Espectros en el infrarrojo

Todos los compuestos se caracterizaron utilizando sus espectros en el infrarrojo mediano y lejano. En particular, para aquellos compuestos que no se caracterizaron con análisis elementales como los compuestos en que se intercambió el α -OH por α -OD, sus espectros en el mediano permitieron su identificación al observarse los desplazamientos esperados en las bandas asociadas a vibraciones α -OH.

Apéndice II

Estructuras cristalinas

A.II.1. Bis-glicolato de cobalto

Tabla I. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto $[\text{CoG}_2]_n$

| | |
|---|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{Co}_1 \text{O}_6$ |
| Color y aspecto | Prismas rosas |
| Tamaño del cristal | $0.30 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $P 2_1/n$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 5.1886 (6) \quad b = 7.8583 (10) \quad c = 8.6621 (10) \text{ \AA}$ $\beta = 104.977 (8)^\circ$ |
| Volumen | $341.19 (7) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 2 |
| Masa fórmula | 209.02 |
| Densidad (calc.) | 2.035 g.cm^{-3} |
| Coefficiente de absorción | 2.494 mm^{-1} |
| $F(000)$ | 210 |
| Recolección de los datos | |
| Difractómetro empleado | Siemens P4/PC |
| Radiación | Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) |
| Corriente de alto voltaje y tubo | 50 KV, 30 mA |
| Temperatura | 293 K |
| Monocromador | Cristal de grafito altamente orientado |
| Rango 2θ | $7.12 - 60.00^\circ$ |
| Tipo de barrido | $\theta / 2\theta$ |
| Rapidez de barrido | Rapidez variable, 4 a 60° mn^{-1} en ω |
| Rango de colección (ω) | $1.00^\circ +$ separación entre las posiciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ |
| Blanco | Cristal y contador estacionarios al principio y final de cada barrido. Uno para cada 25 % del tiempo total de colección. 3 mediditas después de 97 reflexiones: $1 \ 3 \ \bar{4}, 3 \ 0 \ \bar{1}, 1 \ 4 \ 1$ |
| Reflexiones estándar | mín: 1.00, máx: 1.04 |
| Corrección de estándares | $-7 \leq h \leq 7, -11 \leq k \leq 11, -12 \leq l \leq 12$ |
| Rango de índices | 2180 (4 octantes) |
| Reflexiones colectadas | 999 ($R_{\text{int}} = 1.81 \%$, Friedel merged) |
| Reflexiones independientes ^(a) | 99.9% to $2\theta = 60.00^\circ$ |
| Completez | 886 |
| Reflexiones con $F_o > 4 \sigma(F_o)$ | 18.67 |
| $\langle I / \sigma(I) \rangle$ (todos los datos) | Gaussian face-indexed absorption correction |
| Corrección de absorción | mín = 0.76037, máx = 0.81091 |
| Factores de transmisión | |
| Refinamiento | |
| Sistema empleado | SHELXTL 5.03 y SHELX97-2 |
| Estadística de Wilson | $\langle E^2 - 1 \rangle = 0.874$ |
| Solución | Métodos directos y mapas de diferencias de Fourier |
| Método de refinamiento | Matriz completa de mínimos cuadrados |
| Cantidad minimizada | $\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$ |
| Corrección por extinción | No utilizada |

| | |
|--|---|
| Átomos de hidrógeno ^(b) | Los H se encontraron en mapas de diferencias y se refinaron respecto al C unido con U isotrópica fija |
| Restricciones | Ninguna |
| Esquema de peso | $w = [\sigma^2 (F_o^2) + (0.0203 P)^2 + 0.1160 P]^{-1}$ con $P = (\max [F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$ |
| Parámetros refinados | 52 |
| Índices R finales ($I > 2 \sigma(I)$) ^(a) | $R_1 = 2.00 \%$, $wR_2 = 5.15 \%$ |
| Índices R finales ^(a) | $R_1 = 2.35 \%$, $wR_2 = 5.29 \%$ |
| Bondad de ajuste ^(a) | 1.096 |
| Valor mayor y media de Δ/σ | 0.000, 0.000 |
| Razón datos a parámetros | 999 / 52 |
| Diferencia máxima de pico | 0.342 e.Å ⁻³ |
| Diferencia máxima de valle | -0.236 e.Å ⁻³ |
| Solución y refinamiento | Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F. |

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Para R_{int} , ambas sumatorias involucran todas las reflexiones de *input* para las cuales se promedia más de una simetría equivalente. Para S , m es el número de reflexiones observadas y n es el número de parámetros refinados.

(b) Para átomos no hidrogenoides.

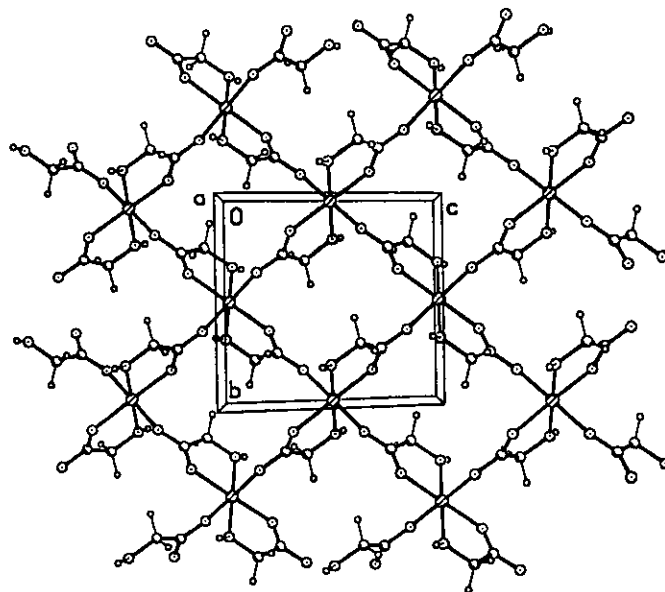


Figura A.1. Estructura del compuesto $[\text{CoG}_2]_n$

Tabla 2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | X/a | Y/b | Z/c | U(eq) |
|-------|----------|---------|---------|-------|
| Co(1) | 0 | 0 | 5000 | 14(1) |
| C(1) | -3571(3) | 2887(2) | 3690(2) | 31(1) |
| C(2) | -1622(3) | 2604(2) | 2675(2) | 17(1) |
| O(1) | -2852(2) | 1857(1) | 5075(1) | 22(1) |
| O(2) | 160(2) | 1500(1) | 3086(1) | 21(1) |
| O(3) | -1885(2) | 3510(2) | 1432(1) | 24(1) |

$U(eq)$ se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabla 3. Distancias de enlace (\AA)

| | | | |
|--------------|------------|--------------|------------|
| Co(1)-O(2) | 2.0534(10) | Co(1)-O(2)#1 | 2.0534(10) |
| Co(1)-O(1) | 2.0910(10) | Co(1)-O(1)#1 | 2.0910(10) |
| Co(1)-O(3)#2 | 2.1180(10) | Co(1)-O(3)#3 | 2.1180(10) |
| C(1)-O(1) | 1.4148(17) | C(1)-C(2) | 1.5175(19) |
| C(2)-O(2) | 1.2508(17) | C(2)-O(3) | 1.2683(16) |
| O(3)-Co(1)#4 | 2.1180(10) | | |

Tabla 4. Ángulos de enlace ($^\circ$)

| | | | |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
| O(2)-Co(1)-O(2)#1 | 180.0 | O(2)-Co(1)-O(1) | 78.52(4) |
| O(2)#1-Co(1)-O(1) | 101.48(4) | O(2)-Co(1)-O(1)#1 | 101.48(4) |
| O(2)#1-Co(1)-O(1)#1 | 78.52(4) | O(1)-Co(1)-O(1)#1 | 180.00(5) |
| O(2)-Co(1)-O(3)#2 | 91.63(4) | O(2)#1-Co(1)-O(3)#2 | 88.37(4) |
| O(1)-Co(1)-O(3)#2 | 88.00(4) | O(1)#1-Co(1)-O(3)#2 | 92.00(4) |
| O(2)-Co(1)-O(3)#3 | 88.37(4) | O(2)#1-Co(1)-O(3)#3 | 91.63(4) |
| O(1)-Co(1)-O(3)#3 | 92.00(4) | O(1)#1-Co(1)-O(3)#3 | 88.00(4) |
| O(3)#2-Co(1)-O(3)#3 | 180.00(5) | | |
| O(1)-C(1)-C(2) | 109.77(12) | O(2)-C(2)-O(3) | 122.69(13) |
| O(2)-C(2)-C(1) | 119.41(12) | O(3)-C(2)-C(1) | 117.90(12) |
| C(1)-O(1)-Co(1) | 113.99(9) | C(2)-O(2)-Co(1) | 116.52(8) |
| C(2)-O(3)-Co(1)#4 | 134.91(9) | | |

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos equivalentes:

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

Tabla 5. Coeficientes de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Co(1) | 15(1) | 16(1) | 13(1) | 1(1) | 5(1) | 0(1) |
| C(1) | 30(1) | 42(1) | 29(1) | 19(1) | 20(1) | 18(1) |
| C(2) | 16(1) | 22(1) | 16(1) | 1(1) | 6(1) | 0(1) |
| O(1) | 21(1) | 29(1) | 20(1) | 8(1) | 12(1) | 7(1) |
| O(2) | 22(1) | 23(1) | 21(1) | 7(1) | 11(1) | 6(1) |
| O(3) | 21(1) | 32(1) | 20(1) | 11(1) | 10(1) | 8(1) |

El exponente de desplazamiento anisotrópico es de la forma: $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hkabU_{12})$

Tabla 6. Coordenadas de átomos de H ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | X/a | Y/b | Z/c | U |
|-------|-------|-------|-------|-----|
| H(1B) | -5406 | 2559 | 3033 | 38 |
| H(1A) | -3427 | 4154 | 3971 | 38 |
| H(1) | -4226 | 1764 | 5463 | 33 |

Tabla 7. Ángulos de torsión ($^\circ$)

| | |
|------------------------|-------------|
| O(1)-C(1)-C(2)-O(2) | 4.3(2) |
| O(1)-C(1)-C(2)-O(3) | -175.80(13) |
| C(2)-C(1)-O(1)-Co(1) | -12.27(18) |
| O(2)-Co(1)-O(1)-C(1) | 12.19(11) |
| O(2)#1-Co(1)-O(1)-C(1) | -167.81(11) |
| O(1)#1-Co(1)-O(1)-C(1) | 66(19) |
| O(3)#2-Co(1)-O(1)-C(1) | 100.12(12) |
| O(3)#3-Co(1)-O(1)-C(1) | -79.88(12) |
| O(3)-C(2)-O(2)-Co(1) | -173.71(11) |
| C(1)-C(2)-O(2)-Co(1) | 6.19(18) |
| O(2)#1-Co(1)-O(2)-C(2) | -41(100) |
| O(1)-Co(1)-O(2)-C(2) | -10.03(10) |
| O(1)#1-Co(1)-O(2)-C(2) | 169.97(10) |
| O(3)#2-Co(1)-O(2)-C(2) | -102.40(10) |
| O(3)#3-Co(1)-O(2)-C(2) | 77.59(10) |
| O(2)-C(2)-O(3)-Co(1)#4 | 161.42(11) |
| C(1)-C(2)-O(3)-Co(1)#4 | -18.5(2) |

Todos los ángulos de torsión siguen la convención definida por Allen & Rogers (Allen, F.H. & Rogers, D. (1969) *Acta Cryst.* **B25**, 1326-1330)

Tabla 8. Enlaces de H (Å and °)

Puentes de H con $H \dots A < r(\text{Å}) + 2.000 \text{ Å}$ y $D-H \dots A > 110^\circ$.

| D | H | A | Simetría para A | D-H | H ... A | D ... A | D-H ... A |
|----|----|----|------------------------|-------|---------|---------|-----------|
| O1 | H1 | O3 | $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$ | 0.867 | 1.804 | 2.668 | 174.78 |

D: Átomo donador
A: Átomo aceptor

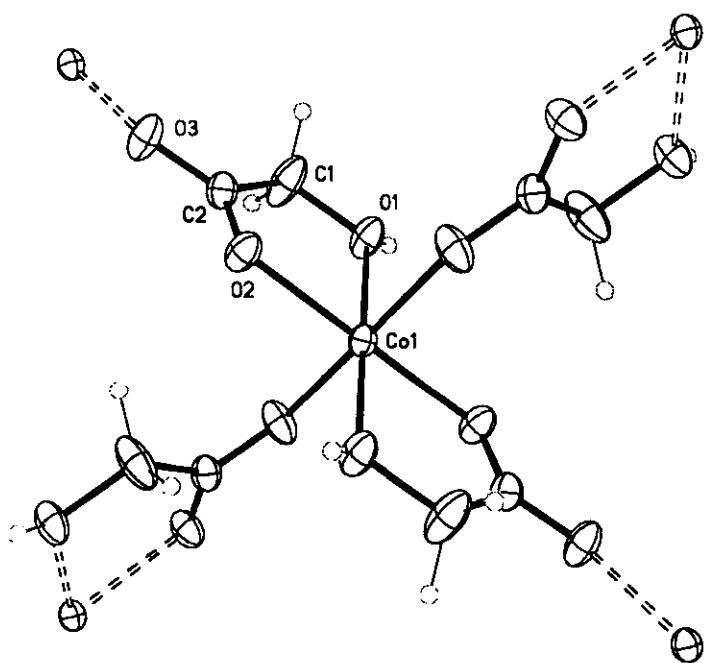


Figura A.2. Ambiente de coordinación alrededor del ion Co(II)

A.II.2. *cis*-diaquo-*cis,cis*-bis(glicolato)zinc(II)

Tabla I. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{G}_2]$.

| | |
|----------------------------------|--|
| Fórmula empírica | $\text{C}_4 \text{H}_8\text{O}_8\text{Zn}$ |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | $P2_1/c$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 11.3504(7)$ $b = 5.8494(4)$ $c = 12.4567(8)$ $\alpha = 90$ $\beta = 91.6430(10)$ $\gamma = 90$ |
| Volumen | $826.70(9) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 4 |
| Masa fórmula | 251.49 |
| Densidad (calc.) | 2.021 Mg/m^3 |
| Coefficiente de absorción | 2.986 mm^{-1} |
| $F(000)$ | 512 |

Recolección de los datos ⁽¹⁾

| | |
|--|--|
| Difractómetro empleado | Bruker CCD |
| Rango de θ | $1.79 - 28.32^\circ$ |
| Tamaño del cristal | $0.30 \times 0.24 \times 0.13 \text{ mm}^3$ |
| Rango de índices | $-12 \leq h \leq 14, -7 \leq k \leq 7, -15 \leq l \leq 16$ |
| Reflexiones colectadas | 5104 |
| Reflexiones independientes | 1947 [$R_{\text{int}} = 0.0175$] |
| Completez a $\theta = 28.32^\circ$ | 94.7 % |
| Corrección de absorción | semiempírico vía SADABS |
| Factores de transmisión | mín = 0.4678, máx = 0.6975 |
| Método de refinamiento | Matriz completa de mínimos cuadrados en F^2 |
| Datos / restricciones / parámetros | 1947 / 0 / 159 |
| Bondad de ajuste en F^2 | 1.068 |
| Índices R finales [$I > 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.0185, wR2 = 0.0486$ |
| Índices R (todos los datos) | $R1 = 0.0199, wR2 = 0.0492$ |
| Coefficiente de extinción | 0.0102(9) |
| Máxima diferencia pico-valle | 0.441 y -0.404 \AA^{-3} |

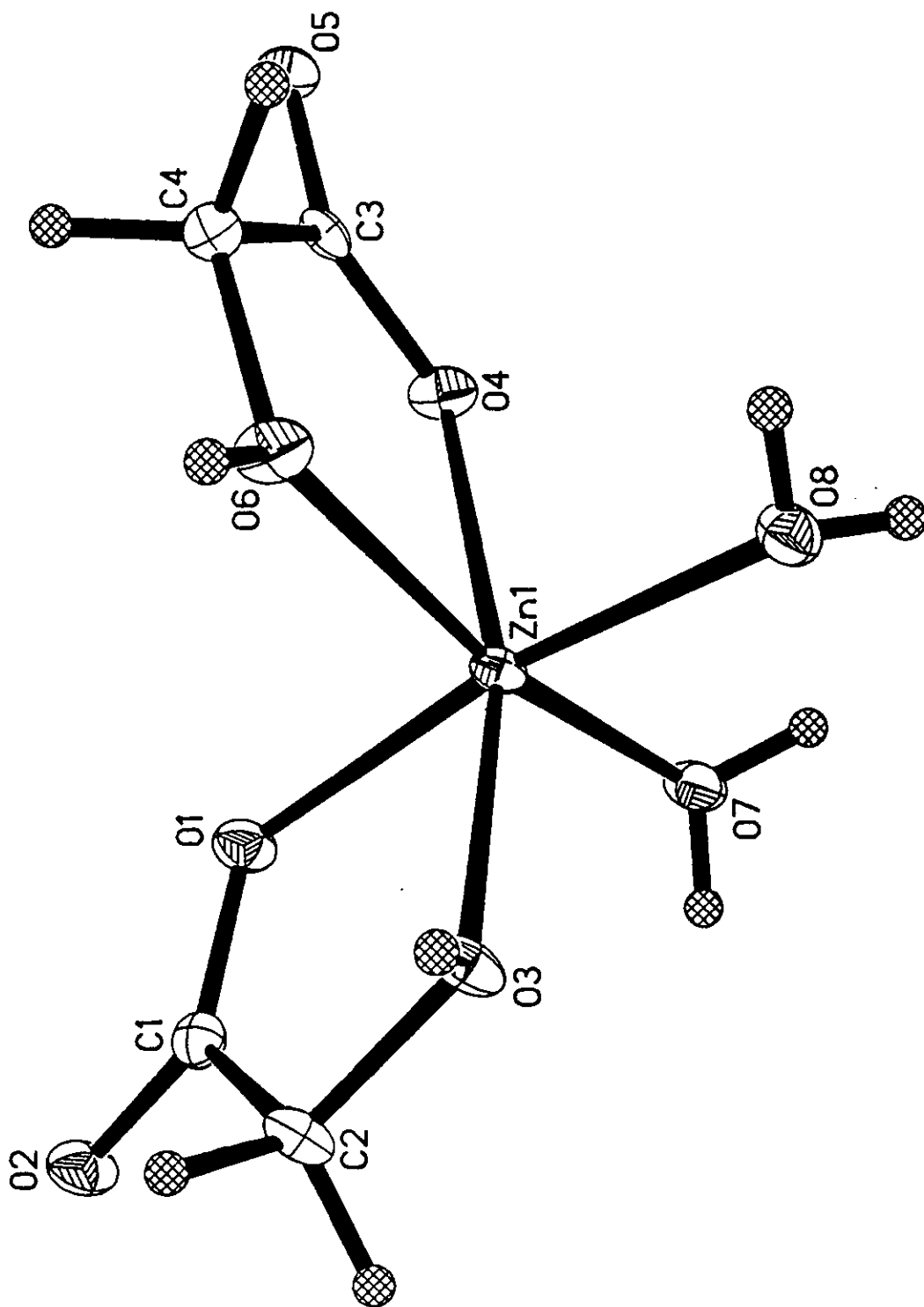


Figura A.3. Estructura cristalina del $[Zn(H_2O)_2G_2]$

Tabla 2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | x | y | z | $U(eq)$ |
|-------|----------|----------|---------|---------|
| Zn(1) | 7375(1) | 1404(1) | 3405(1) | 10(1) |
| O(1) | 6933(1) | 1336(2) | 5032(1) | 14(1) |
| O(2) | 5932(1) | -612(2) | 6242(1) | 16(1) |
| O(3) | 6775(1) | -1959(2) | 3580(1) | 14(1) |
| O(4) | 8322(1) | 4425(2) | 3532(1) | 13(1) |
| O(5) | 10070(1) | 6100(2) | 3779(1) | 12(1) |
| O(6) | 9168(1) | 292(2) | 3671(1) | 15(1) |
| O(7) | 5859(1) | 3132(2) | 3059(1) | 15(1) |
| O(8) | 7638(1) | 915(2) | 1769(1) | 14(1) |
| C(1) | 6401(1) | -432(2) | 5348(1) | 11(1) |
| C(2) | 6320(1) | -2493(2) | 4609(1) | 13(1) |
| C(3) | 9425(1) | 4363(2) | 3691(1) | 10(1) |
| C(4) | 10028(1) | 2047(2) | 3768(1) | 11(1) |

$U(eq)$ se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabla 3. Distancias de enlace (\AA)

| | |
|------------|------------|
| Zn(1)-O(7) | 2.0311(11) |
| Zn(1)-O(4) | 2.0715(10) |
| Zn(1)-O(8) | 2.0885(11) |
| Zn(1)-O(3) | 2.0951(10) |
| Zn(1)-O(1) | 2.1012(10) |
| Zn(1)-O(6) | 2.1530(10) |
| O(1)-C(1) | 1.2666(17) |
| O(2)-C(1) | 1.2517(16) |
| O(3)-C(2) | 1.4308(16) |
| O(3)-H(3) | 0.82(2) |
| O(4)-C(3) | 1.2630(17) |
| O(5)-C(3) | 1.2554(17) |
| O(6)-C(4) | 1.4192(16) |
| O(6)-H(6) | 0.86(2) |
| O(7)-H(7A) | 0.81(2) |
| O(7)-H(7B) | 0.78(2) |
| O(8)-H(8A) | 0.77(2) |
| O(8)-H(8B) | 0.78(2) |
| C(1)-C(2) | 1.5177(19) |
| C(2)-H(2A) | 0.960(19) |
| C(2)-H(2B) | 0.93(2) |
| C(3)-C(4) | 1.5192(18) |
| C(4)-H(4A) | 0.932(19) |
| C(4)-H(4B) | 0.978(19) |

Tabla 4. Ángulos de enlace (°)

| | | | |
|------------------|-----------|------------------|------------|
| O(7)-Zn(1)-O(4) | 91.49(4) | H(7A)-O(7)-H(7B) | 113(2) |
| O(7)-Zn(1)-O(8) | 90.29(5) | Zn(1)-O(8)-H(8A) | 121.9(16) |
| O(4)-Zn(1)-O(8) | 95.91(4) | Zn(1)-O(8)-H(8B) | 115.3(16) |
| O(7)-Zn(1)-O(3) | 102.32(4) | H(8A)-O(8)-H(8B) | 105(2) |
| O(4)-Zn(1)-O(3) | 164.24(4) | O(2)-C(1)-O(1) | 124.33(13) |
| O(8)-Zn(1)-O(3) | 91.63(4) | O(2)-C(1)-C(2) | 116.94(12) |
| O(7)-Zn(1)-O(1) | 89.41(4) | O(1)-C(1)-C(2) | 118.74(11) |
| O(4)-Zn(1)-O(1) | 94.60(4) | O(3)-C(2)-C(1) | 110.69(11) |
| O(8)-Zn(1)-O(1) | 169.49(4) | O(3)-C(2)-H(2A) | 110.5(11) |
| O(3)-Zn(1)-O(1) | 78.18(4) | C(1)-C(2)-H(2A) | 111.3(11) |
| O(7)-Zn(1)-O(6) | 166.95(4) | O(3)-C(2)-H(2B) | 113.4(12) |
| O(4)-Zn(1)-O(6) | 76.12(4) | C(1)-C(2)-H(2B) | 105.8(12) |
| O(8)-Zn(1)-O(6) | 86.98(4) | H(2A)-C(2)-H(2B) | 105.0(16) |
| O(3)-Zn(1)-O(6) | 90.52(4) | O(5)-C(3)-O(4) | 124.34(13) |
| O(1)-Zn(1)-O(6) | 95.58(4) | O(5)-C(3)-C(4) | 117.09(12) |
| C(1)-O(1)-Zn(1) | 116.41(9) | O(4)-C(3)-C(4) | 118.57(12) |
| C(2)-O(3)-Zn(1) | 115.12(8) | O(6)-C(4)-C(3) | 109.40(11) |
| C(2)-O(3)-H(3) | 104.9(15) | O(6)-C(4)-H(4A) | 109.9(12) |
| Zn(1)-O(3)-H(3) | 119.3(15) | C(3)-C(4)-H(4A) | 106.8(12) |
| C(3)-O(4)-Zn(1) | 119.82(9) | O(6)-C(4)-H(4B) | 111.5(11) |
| C(4)-O(6)-Zn(1) | 116.05(8) | C(3)-C(4)-H(4B) | 107.6(11) |
| C(4)-O(6)-H(6) | 110.7(14) | H(4A)-C(4)-H(4B) | 111.5(16) |
| Zn(1)-O(6)-H(6) | 133.2(14) | | |
| Zn(1)-O(7)-H(7A) | 115.2(16) | | |
| Zn(1)-O(7)-H(7B) | 116.8(17) | | |

Tabla 5. Coeficientes de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Zn(1) | 11(1) | 8(1) | 11(1) | 1(1) | 3(1) | -1(1) |
| O(1) | 17(1) | 12(1) | 13(1) | -1(1) | 3(1) | -4(1) |
| O(2) | 18(1) | 18(1) | 12(1) | -2(1) | 6(1) | -4(1) |
| O(3) | 21(1) | 8(1) | 13(1) | 0(1) | 7(1) | -1(1) |
| O(4) | 12(1) | 8(1) | 20(1) | 0(1) | 3(1) | 0(1) |
| O(5) | 14(1) | 9(1) | 15(1) | -1(1) | 3(1) | -2(1) |
| O(6) | 14(1) | 6(1) | 25(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |
| O(7) | 13(1) | 15(1) | 17(1) | 5(1) | 3(1) | -1(1) |
| O(8) | 13(1) | 16(1) | 13(1) | 2(1) | 2(1) | 2(1) |
| C(1) | 10(1) | 13(1) | 11(1) | 0(1) | 0(1) | 1(1) |
| C(2) | 17(1) | 9(1) | 12(1) | 1(1) | 5(1) | -1(1) |
| C(3) | 14(1) | 9(1) | 6(1) | 0(1) | 3(1) | 1(1) |
| C(4) | 12(1) | 8(1) | 12(1) | -1(1) | 0(1) | 0(1) |

El exponente de desplazamiento anisotrópico es de la forma $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hkab U_{12})$

Tabla 6. Coordenadas de átomos de H ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

| Átomo | x | y | z | $U(\text{eq})$ |
|-------|-----------|-----------|----------|----------------|
| H(2A) | 5525(16) | -3040(30) | 4536(15) | 13(4) |
| H(2B) | 6731(17) | -3660(30) | 4965(16) | 19(5) |
| H(3) | 7214(18) | -3020(40) | 3445(16) | 26(5) |
| H(4A) | 10403(16) | 1980(30) | 4443(15) | 16(4) |
| H(4B) | 10595(16) | 1960(30) | 3192(15) | 16(4) |
| H(6) | 9495(19) | -1030(40) | 3698(17) | 24(5) |
| H(7A) | 5820(20) | 3690(40) | 2468(19) | 27(6) |
| H(7B) | 5270(20) | 2550(40) | 3224(17) | 29(6) |
| H(8A) | 7323(19) | 1650(40) | 1337(18) | 21(5) |
| H(8B) | 8300(20) | 880(40) | 1601(17) | 26(5) |

Tabla 7. Ángulos de torsión ($^\circ$)

| | |
|----------------------|-------------|
| O(7)-Zn(1)-O(1)-C(1) | 94.39(10) |
| O(4)-Zn(1)-O(1)-C(1) | -174.16(10) |
| O(8)-Zn(1)-O(1)-C(1) | 6.0(3) |
| O(3)-Zn(1)-O(1)-C(1) | -8.33(10) |
| O(6)-Zn(1)-O(1)-C(1) | -97.69(10) |
| O(7)-Zn(1)-O(3)-C(2) | -82.42(10) |
| O(4)-Zn(1)-O(3)-C(2) | 68.23(18) |
| O(8)-Zn(1)-O(3)-C(2) | -173.07(10) |
| O(1)-Zn(1)-O(3)-C(2) | 4.34(9) |
| O(6)-Zn(1)-O(3)-C(2) | 99.94(9) |
| O(7)-Zn(1)-O(4)-C(3) | -175.70(10) |
| O(8)-Zn(1)-O(4)-C(3) | -85.26(10) |
| O(3)-Zn(1)-O(4)-C(3) | 32.9(2) |
| O(1)-Zn(1)-O(4)-C(3) | 94.77(10) |
| O(6)-Zn(1)-O(4)-C(3) | 0.15(9) |
| O(7)-Zn(1)-O(6)-C(4) | 17.5(2) |
| O(4)-Zn(1)-O(6)-C(4) | -1.20(9) |
| O(8)-Zn(1)-O(6)-C(4) | 95.65(9) |
| O(3)-Zn(1)-O(6)-C(4) | -172.74(9) |
| O(1)-Zn(1)-O(6)-C(4) | 94.57(9) |
| Zn(1)-O(1)-C(1)-O(2) | -169.53(11) |
| Zn(1)-O(1)-C(1)-C(2) | 10.72(16) |
| Zn(1)-O(3)-C(2)-C(1) | -0.66(14) |
| O(2)-C(1)-C(2)-O(3) | 173.59(12) |
| O(1)-C(1)-C(2)-O(3) | -6.64(18) |
| Zn(1)-O(4)-C(3)-O(5) | -179.99(10) |
| Zn(1)-O(4)-C(3)-C(4) | 0.89(15) |
| Zn(1)-O(6)-C(4)-C(3) | 1.87(13) |
| O(5)-C(3)-C(4)-O(6) | 179.00(11) |
| O(4)-C(3)-C(4)-O(6) | -1.81(16) |

A.II.3. Estructura cristalina del $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

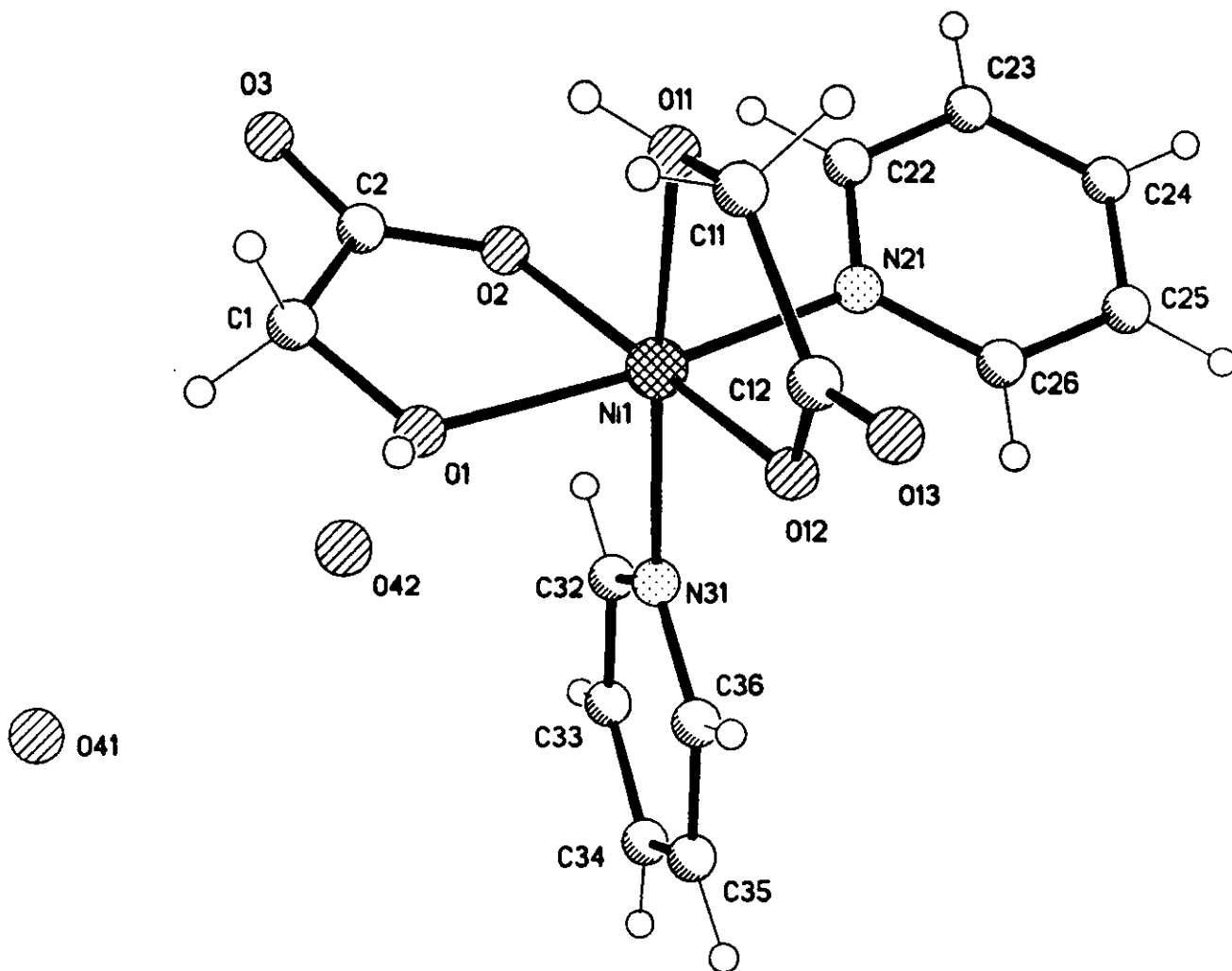


Figura A.4. Estructura cristalina del $[\text{Ni}(\text{py})_2\text{G}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A.II.4. Nitrato de acuo(5,6-dimetil-1,10-fenantroilna)-(glicolato)cobre(II)

Tabla I. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(5,6\text{-dmfen})\text{G}]\text{NO}_3$.

| | |
|--|--|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{16} \text{H}_{17} \text{Cu} \text{N}_3 \text{O}_7$ |
| Color y aspecto | Azul, agujas |
| Tamaño del cristal | $0.7 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$ |
| Sistema cristalino | Triclínico |
| Grupo espacial | $P \bar{1}$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 7.0373 (7) \quad b = 10.093 (1) \quad c = 13.165 (1) \text{ \AA}$ $\alpha = 103.22 (1) \quad \beta = 105.45 (1) \quad \gamma = 103.76 (1)^\circ$ |
| Volumen | $831.68 (15) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 2 |
| Masa fórmula | 426.87 |
| Densidad (calc.) | 1.705 g.cm^{-3} |
| Coefficiente de absorción | 1.361 mm^{-1} |
| $F(000)$ | 438 |
| Recolección de los datos ⁽¹⁾ | |
| Difractómetro empleado | Siemens P4/PC |
| Radiación | Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) |
| Corriente de alto voltaje y tubo | 50 KV, 30 mA |
| Temperatura | 298 K |
| Monocromador | Cristal de grafito altamente orientado |
| Rango 2θ | $3 - 56^\circ$ |
| Tipo de barrido | $\theta/2\theta$ |
| Rapidez de barrido | Rapidez variable, 4 to 60° mn^{-1} en ω |
| Rango de colección (ω) | $0.84^\circ +$ separación entre las posiciones K_{a1} y K_{a2} |
| Blanco | Cristal y contador estacionarios al principio y final de cada barrido. Uno para cada 25 % del tiempo total de colección. |
| Reflexiones estándar | 3 mediciones después de 97 reflexiones: $10 \bar{3}, 1 \bar{2} \bar{1}, 303$ |
| Corrección de estándares | mín: 0.946, máx: 1.018 |
| Rango de índices | $-1 \leq h \leq 9, \#-12 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 17$ |
| Reflexiones colectadas | 4927 |
| Reflexiones independientes ^(a) | 3969 ($R_{\text{int}} = 1.91 \%$) |
| Completez | 98.5 % to $2\theta = 56^\circ$ |
| Reflexiones con $F_o > 4 \sigma(F_o)$ | 3406 |
| $\langle I / \sigma(I) \rangle$ (all data) | 16.08 |
| Corrección de absorción | 24 ψ - barridos con χ cercana a 90° |
| Factores de transmisión | mín = 0.682, máx = 0.846 |
| Refinamiento | |
| Sistema empleado | SHELXTL 5.03 and SHELX97 |
| Estadística de Wilson | $\langle E^2 - 1 \rangle = 0.863$ |
| Solución | Métodos directos y mapas de diferencias de Fourier |
| Método de refinamiento | Matriz completa de mínimos cuadrados |
| Cantidad minimizada | $\Sigma [w (F_o^2 - F_c^2)^2]$ |
| Corrección por extinción | $x=0.0109(14)$ con $F_c^* = kF_c [1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$ |
| Átomos de hidrógeno | Modelo de Riding, U isotrópica fija. Los átomos de H de la molécula de agua O(22) se encontraron en los mapas de diferencias de Fourier y refinados como <i>riding</i> . |
| Restricciones ^(b) | Ninguna |

| | |
|--|--|
| Esquema de peso | $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.0419 P)^2 + 0.33 P]^{-1}$ con $P = (\text{máx}[F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$ |
| Parámetros refinados | 245 |
| Índices R finales ($I > 2 \sigma(I)$) ^(a) | $R_1 = 3.39 \%$, $wR_2 = 8.64 \%$ |
| Índices R finales (all data) ^(a) | $R_1 = 4.29 \%$, $wR_2 = 9.19 \%$ |
| Bondad de ajuste ^(a) | 1.054 |
| Valor mayor y media de Δ/σ | 0.000, 0.000 |
| Razón datos a parámetros | 3969 / 245 |
| Diferencia máxima de pico | 0.378 e.Å ⁻³ |
| Diferencia máxima de valle | -0.359 e.Å ⁻³ |
| Solución y refinamiento | Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F. Patricia Altuzar Coello, USAI, FQ-UNAM, México, D.F. |

(a)
$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Para R_{int} , ambas sumatorias involucran todas las reflexiones de *input* para las cuales se promedia más de una simetría equivalente. Para S , m es el número de reflexiones observadas y n es el número de parámetros refinados.

(b) Para átomos no hidrogenoides.

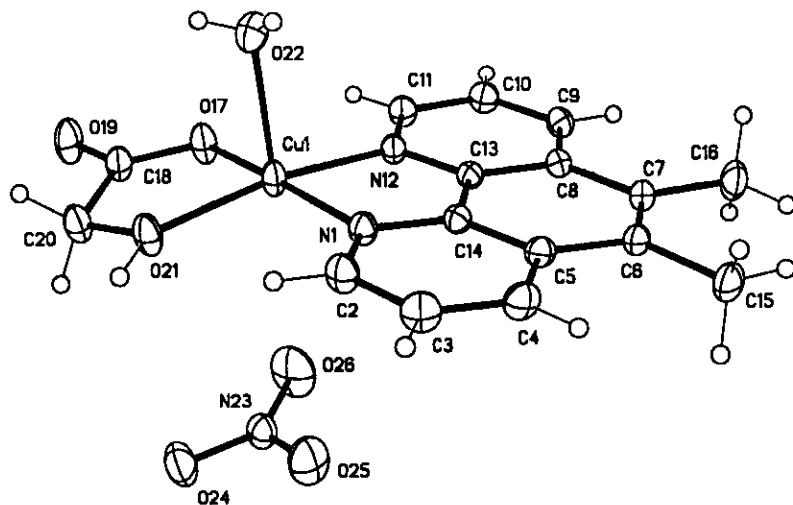


Figura A.5. Estructura cristalina del compuesto
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(5,6\text{-dmfen})\text{G}]\text{NO}_3$

Tabla 2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | X/a | Y/b | Z/c | U(eq) |
|-------|----------|---------|----------|-------|
| Cu(1) | 5(1) | 1861(1) | 3065(1) | 32(1) |
| N(1) | -404(3) | 3602(2) | 2694(1) | 30(1) |
| C(2) | 97(4) | 4922(2) | 3364(2) | 38(1) |
| C(3) | -252(4) | 6040(2) | 2972(2) | 42(1) |
| C(4) | -1127(4) | 5786(2) | 1857(2) | 39(1) |
| C(5) | -1689(3) | 4393(2) | 1107(2) | 30(1) |
| C(6) | -2596(3) | 4025(2) | -89(2) | 31(1) |
| C(7) | -3100(3) | 2640(2) | -751(2) | 32(1) |
| C(8) | -2707(3) | 1539(2) | -259(2) | 28(1) |
| C(9) | -3182(3) | 88(2) | -869(2) | 34(1) |
| C(10) | -2748(4) | -875(2) | -329(2) | 35(1) |
| C(11) | -1814(3) | -402(2) | 826(2) | 32(1) |
| N(12) | -1340(3) | 954(2) | 1418(1) | 28(1) |
| C(13) | -1780(3) | 1902(2) | 894(2) | 26(1) |
| C(14) | -1281(3) | 3345(2) | 1582(2) | 26(1) |
| C(15) | -2911(4) | 5220(3) | -550(2) | 42(1) |
| C(16) | -4092(4) | 2181(3) | -1997(2) | 49(1) |
| O(17) | 560(3) | 161(2) | 3285(1) | 43(1) |
| C(18) | 1748(4) | 287(2) | 4247(2) | 36(1) |
| O(19) | 2113(3) | -724(2) | 4540(1) | 54(1) |
| C(20) | 2771(4) | 1779(2) | 5072(2) | 41(1) |
| O(21) | 1923(3) | 2763(2) | 4629(1) | 44(1) |
| O(22) | -2927(3) | 1393(2) | 3514(1) | 45(1) |
| N(23) | 4971(3) | 4160(2) | 3412(1) | 38(1) |
| O(24) | 6400(3) | 4286(2) | 4264(2) | 61(1) |
| O(25) | 4569(4) | 5245(2) | 3285(2) | 66(1) |
| O(26) | 3957(4) | 2972(2) | 2727(2) | 73(1) |

$U(eq)$ se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabla 3. Distancias de enlace (\AA)

| | | | |
|-------------|------------|-------------|------------|
| Cu(1)-O(17) | 1.9144(15) | Cu(1)-N(1) | 1.9913(17) |
| Cu(1)-O(21) | 1.9918(15) | Cu(1)-N(12) | 2.0044(16) |
| Cu(1)-O(22) | 2.2681(18) | | |
| N(1)-C(2) | 1.323(3) | N(1)-C(14) | 1.365(2) |
| C(2)-C(3) | 1.390(3) | C(3)-C(4) | 1.367(3) |
| C(4)-C(5) | 1.414(3) | C(5)-C(14) | 1.394(3) |
| C(5)-C(6) | 1.452(3) | C(6)-C(7) | 1.372(3) |
| C(6)-C(15) | 1.504(3) | C(7)-C(8) | 1.453(3) |
| C(7)-C(16) | 1.510(3) | C(8)-C(13) | 1.403(3) |
| C(8)-C(9) | 1.410(3) | C(9)-C(10) | 1.373(3) |
| C(10)-C(11) | 1.400(3) | C(11)-N(12) | 1.322(2) |
| N(12)-C(13) | 1.348(2) | C(13)-C(14) | 1.431(3) |
| O(17)-C(18) | 1.277(2) | C(18)-O(19) | 1.227(3) |
| C(18)-C(20) | 1.512(3) | C(20)-O(21) | 1.430(3) |
| N(23)-O(25) | 1.230(3) | N(23)-O(26) | 1.231(3) |
| N(23)-O(24) | 1.248(2) | | |

Tabla 4. Ángulos de enlace (°)

| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| O(17)-Cu(1)-N(1) | 172.93(7) | O(17)-Cu(1)-O(21) | 83.09(6) |
| N(1)-Cu(1)-O(21) | 99.98(6) | O(17)-Cu(1)-N(12) | 93.32(7) |
| N(1)-Cu(1)-N(12) | 82.30(7) | O(21)-Cu(1)-N(12) | 167.20(7) |
| O(17)-Cu(1)-O(22) | 93.45(7) | N(1)-Cu(1)-O(22) | 92.64(7) |
| O(21)-Cu(1)-O(22) | 94.83(7) | N(12)-Cu(1)-O(22) | 97.65(7) |
| C(2)-N(1)-C(14) | 118.26(18) | C(2)-N(1)-Cu(1) | 129.10(15) |
| C(14)-N(1)-Cu(1) | 112.62(13) | N(1)-C(2)-C(3) | 122.2(2) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 119.6(2) | C(3)-C(4)-C(5) | 120.3(2) |
| C(14)-C(5)-C(4) | 115.71(19) | C(14)-C(5)-C(6) | 119.96(18) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 124.31(19) | C(7)-C(6)-C(5) | 120.14(18) |
| C(7)-C(6)-C(15) | 122.63(19) | C(5)-C(6)-C(15) | 117.2(2) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 120.12(18) | C(6)-C(7)-C(16) | 122.71(19) |
| C(8)-C(7)-C(16) | 117.2(2) | C(13)-C(8)-C(9) | 115.97(18) |
| C(13)-C(8)-C(7) | 119.77(18) | C(9)-C(8)-C(7) | 124.26(18) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 120.01(18) | C(9)-C(10)-C(11) | 119.52(19) |
| N(12)-C(11)-C(10) | 121.75(19) | C(11)-N(12)-C(13) | 119.01(17) |
| C(11)-N(12)-Cu(1) | 128.38(14) | C(13)-N(12)-Cu(1) | 112.61(13) |
| N(12)-C(13)-C(8) | 123.73(18) | N(12)-C(13)-C(14) | 116.42(16) |
| C(8)-C(13)-C(14) | 119.84(17) | N(1)-C(14)-C(5) | 123.86(18) |
| N(1)-C(14)-C(13) | 116.00(17) | C(5)-C(14)-C(13) | 120.14(17) |
| C(18)-O(17)-Cu(1) | 116.71(14) | O(19)-C(18)-O(17) | 124.2(2) |
| O(19)-C(18)-C(20) | 118.24(19) | O(17)-C(18)-C(20) | 117.59(19) |
| O(21)-C(20)-C(18) | 109.29(17) | C(20)-O(21)-Cu(1) | 112.77(12) |
| O(25)-N(23)-O(26) | 120.8(2) | O(25)-N(23)-O(24) | 118.5(2) |
| O(26)-N(23)-O(24) | 120.7(2) | | |

Tabla 5. Coeficientes de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cu(1) | 44(1) | 23(1) | 21(1) | 6(1) | 1(1) | 10(1) |
| N(1) | 35(1) | 25(1) | 25(1) | 6(1) | 6(1) | 8(1) |
| C(2) | 47(1) | 28(1) | 29(1) | 3(1) | 6(1) | 10(1) |
| C(3) | 51(1) | 26(1) | 42(1) | 4(1) | 13(1) | 12(1) |
| C(4) | 46(1) | 27(1) | 45(1) | 14(1) | 15(1) | 14(1) |
| C(5) | 30(1) | 28(1) | 34(1) | 13(1) | 11(1) | 11(1) |
| C(6) | 30(1) | 35(1) | 35(1) | 19(1) | 10(1) | 13(1) |
| C(7) | 30(1) | 38(1) | 29(1) | 16(1) | 6(1) | 9(1) |
| C(8) | 27(1) | 31(1) | 24(1) | 9(1) | 6(1) | 7(1) |
| C(9) | 35(1) | 34(1) | 22(1) | 4(1) | 4(1) | 5(1) |
| C(10) | 41(1) | 26(1) | 30(1) | 3(1) | 8(1) | 7(1) |
| C(11) | 38(1) | 23(1) | 29(1) | 6(1) | 6(1) | 8(1) |
| N(12) | 32(1) | 24(1) | 24(1) | 8(1) | 5(1) | 8(1) |
| C(13) | 26(1) | 24(1) | 24(1) | 7(1) | 6(1) | 6(1) |
| C(14) | 26(1) | 25(1) | 27(1) | 9(1) | 7(1) | 8(1) |
| C(15) | 46(1) | 45(1) | 48(1) | 29(1) | 16(1) | 22(1) |
| C(16) | 59(2) | 47(1) | 29(1) | 18(1) | 2(1) | 8(1) |
| O(17) | 60(1) | 27(1) | 28(1) | 6(1) | -4(1) | 14(1) |
| C(18) | 45(1) | 30(1) | 27(1) | 9(1) | 4(1) | 11(1) |
| O(19) | 80(1) | 34(1) | 38(1) | 15(1) | -1(1) | 21(1) |

| | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| C(20) | 47(1) | 32(1) | 30(1) | 7(1) | -2(1) | 10(1) |
| O(21) | 58(1) | 24(1) | 30(1) | 3(1) | -7(1) | 7(1) |
| O(22) | 52(1) | 48(1) | 42(1) | 24(1) | 15(1) | 20(1) |
| N(23) | 46(1) | 35(1) | 28(1) | 6(1) | 8(1) | 11(1) |
| O(24) | 56(1) | 71(1) | 45(1) | 20(1) | -3(1) | 20(1) |
| O(25) | 87(2) | 43(1) | 64(1) | 20(1) | 11(1) | 25(1) |
| O(26) | 94(2) | 45(1) | 49(1) | -14(1) | 6(1) | 12(1) |

El exponente de desplazamiento anisotrópico es de la forma $:-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+\dots+2hkaU_{12})$

Tabla 6. Coordenadas de átomos de H ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | <i>X/a</i> | <i>Y/b</i> | <i>Z/c</i> | <i>U</i> |
|--------|------------|------------|------------|----------|
| H(2A) | 703 | 5108 | 4123 | 45 |
| H(3A) | 107 | 6955 | 3464 | 50 |
| H(4A) | -1353 | 6533 | 1591 | 46 |
| H(9A) | -3790 | -217 | -1637 | 40 |
| H(10A) | -3073 | -1835 | -728 | 42 |
| H(11A) | -1518 | -1058 | 1187 | 38 |
| H(15A) | -3516 | 4846 | -1344 | 63 |
| H(15B) | -1594 | 5945 | -346 | 63 |
| H(15C) | -3823 | 5631 | -255 | 63 |
| H(16A) | -4276 | 2996 | -2222 | 73 |
| H(16B) | -5421 | 1460 | -2222 | 73 |
| H(16C) | -3211 | 1796 | -2339 | 73 |
| H(20A) | 2529 | 1786 | 5765 | 49 |
| H(20B) | 4260 | 2065 | 5221 | 49 |
| H(21) | 2678 | 3578 | 5119 | 66 |
| H(22A) | -2642 | 1166 | 4027 | 68 |
| H(22B) | -3535 | 2060 | 3584 | 68 |

Tabla 7. Ángulos de torsión (°)

| | |
|------------------------|------------|
| O(17)-Cu(1)-N(1)-C(2) | -127.8(5) |
| O(21)-Cu(1)-N(1)-C(2) | -12.6(2) |
| N(12)-Cu(1)-N(1)-C(2) | -179.8(2) |
| O(22)-Cu(1)-N(1)-C(2) | 82.8(2) |
| O(17)-Cu(1)-N(1)-C(14) | 50.5(6) |
| O(21)-Cu(1)-N(1)-C(14) | 165.70(14) |
| N(12)-Cu(1)-N(1)-C(14) | -1.55(14) |
| O(22)-Cu(1)-N(1)-C(14) | -98.92(15) |
| C(14)-N(1)-C(2)-C(3) | 0.3(4) |
| Cu(1)-N(1)-C(2)-C(3) | 178.52(18) |
| N(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -0.5(4) |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | 0.5(4) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(14) | -0.3(3) |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -179.1(2) |
| C(14)-C(5)-C(6)-C(7) | 1.6(3) |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(7) | -179.7(2) |
| C(14)-C(5)-C(6)-C(15) | -177.4(2) |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(15) | 1.3(3) |
| C(5)-C(6)-C(7)-C(8) | -0.7(3) |
| C(15)-C(6)-C(7)-C(8) | 178.3(2) |

| | |
|-------------------------|-------------|
| C(5)-C(6)-C(7)-C(16) | 178.6(2) |
| C(15)-C(6)-C(7)-C(16) | -2.5(4) |
| C(6)-C(7)-C(8)-C(13) | -1.0(3) |
| C(16)-C(7)-C(8)-C(13) | 179.7(2) |
| C(6)-C(7)-C(8)-C(9) | 179.6(2) |
| C(16)-C(7)-C(8)-C(9) | 0.3(3) |
| C(13)-C(8)-C(9)-C(10) | 0.4(3) |
| C(7)-C(8)-C(9)-C(10) | 179.9(2) |
| C(8)-C(9)-C(10)-C(11) | -0.7(3) |
| C(9)-C(10)-C(11)-N(12) | 0.3(3) |
| C(10)-C(11)-N(12)-C(13) | 0.3(3) |
| C(10)-C(11)-N(12)-Cu(1) | -179.65(16) |
| O(17)-Cu(1)-N(12)-C(11) | 7.3(2) |
| N(1)-Cu(1)-N(12)-C(11) | -178.3(2) |
| O(21)-Cu(1)-N(12)-C(11) | 80.5(3) |
| O(22)-Cu(1)-N(12)-C(11) | -86.63(19) |
| O(17)-Cu(1)-N(12)-C(13) | -172.69(15) |
| N(1)-Cu(1)-N(12)-C(13) | 1.74(14) |
| O(21)-Cu(1)-N(12)-C(13) | -99.5(3) |
| O(22)-Cu(1)-N(12)-C(13) | 93.38(14) |
| C(11)-N(12)-C(13)-C(8) | -0.6(3) |
| Cu(1)-N(12)-C(13)-C(8) | 179.42(16) |
| C(11)-N(12)-C(13)-C(14) | 178.38(19) |
| Cu(1)-N(12)-C(13)-C(14) | -1.6(2) |
| C(9)-C(8)-C(13)-N(12) | 0.2(3) |
| C(7)-C(8)-C(13)-N(12) | -179.31(19) |
| C(9)-C(8)-C(13)-C(14) | -178.74(19) |
| C(7)-C(8)-C(13)-C(14) | 1.8(3) |
| C(2)-N(1)-C(14)-C(5) | -0.2(3) |
| Cu(1)-N(1)-C(14)-C(5) | -178.64(16) |
| C(2)-N(1)-C(14)-C(13) | 179.60(19) |
| Cu(1)-N(1)-C(14)-C(13) | 1.1(2) |
| C(4)-C(5)-C(14)-N(1) | 0.2(3) |
| C(6)-C(5)-C(14)-N(1) | 178.97(19) |
| C(4)-C(5)-C(14)-C(13) | -179.61(19) |
| C(6)-C(5)-C(14)-C(13) | -0.8(3) |
| N(12)-C(13)-C(14)-N(1) | 0.3(3) |
| C(8)-C(13)-C(14)-N(1) | 179.34(18) |
| N(12)-C(13)-C(14)-C(5) | -179.87(18) |
| C(8)-C(13)-C(14)-C(5) | -0.9(3) |
| N(1)-Cu(1)-O(17)-C(18) | 118.1(5) |
| O(21)-Cu(1)-O(17)-C(18) | 1.88(18) |
| N(12)-Cu(1)-O(17)-C(18) | 169.55(18) |
| O(22)-Cu(1)-O(17)-C(18) | -92.58(19) |
| Cu(1)-O(17)-C(18)-O(19) | 174.0(2) |
| Cu(1)-O(17)-C(18)-C(20) | -6.3(3) |
| O(19)-C(18)-C(20)-O(21) | -171.9(2) |
| O(17)-C(18)-C(20)-O(21) | 8.4(3) |
| C(18)-C(20)-O(21)-Cu(1) | -6.4(3) |
| O(17)-Cu(1)-O(21)-C(20) | 3.01(17) |
| N(1)-Cu(1)-O(21)-C(20) | -170.56(16) |
| N(12)-Cu(1)-O(21)-C(20) | -71.3(3) |
| O(22)-Cu(1)-O(21)-C(20) | 95.90(17) |

Todos los ángulos de torsión siguen la convención definida por Allen & Rogers (Allen, F.H. & Rogers, D. (1969) *Acta Cryst.* **B25**, 1326-1330)

A.II.5. Tetranitrato de *Ciclo-tetrakis*[(μ - η^3 -hidroxi- κ^1 O etanoato: κ^1 O: κ^2 O') (1,10-fenantrolina)cobre(II)]

Tabla I. Datos cristalográficos y refinamiento estructural del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{fen})_4\text{G}_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| | |
|---|---|
| Fórmula empírica | $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Color y aspecto | Azul, prisma regular |
| Tamaño del cristal | $0.55 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$ |
| Sistema cristalino | Tetragonal |
| Grupo espacial | $P \bar{4} 2_1 c$ |
| Dimensiones de la celda unitaria | $a = 20.995 (2) \text{ \AA} \quad c = 7.237 (1) \text{ \AA}$ |
| Volumen | $3190.0 (6) \text{ \AA}^3$ |
| Z | 2 |
| Masa fórmula | 1463.14 |
| Densidad (calc.) | 1.523 g.cm^{-3} |
| Coefficiente de absorción | 1.40 mm^{-1} |
| $F(000)$ | 1488 |
| Recolección de los datos | |
| Difractómetro empleado | Siemens P4/PC |
| Radiación | Mo- K_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) |
| Corriente de alto voltaje y tubo | 50 KV, 30 mA |
| Temperatura | 298 K |
| Monocromador | Cristal de grafito altamente orientado |
| Rango 2θ | $3 - 50^\circ$ |
| Tipo de barrido | $\theta/2\theta$ |
| Rapidez de barrido | Rapidez variable, 4 a 60° mn^{-1} en ω |
| Rango de colección (ω) | $0.88^\circ +$ separación entre las posiciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ |
| Blanco | Cristal y contador estacionarios al principio y final de cada barrido. Uno para cada 25 % del tiempo total de colección. |
| Reflexiones estándar | 3 medidas después de 97 reflexiones : 1 5 0, 4 1 1, 1 2 2 |
| Corrección de estándares | mín: 0.97, máx: 1.00 |
| Rango de índices | $-1 \leq h \leq 24, -1 \leq k \leq 24, -1 \leq l \leq 8$ |
| Reflexiones colectadas | 4061 |
| Reflexiones independientes ^(a) | 1960 ($R_{\text{int}} = 3.24 \%$) |
| Reflexiones "observadas" | 1663 ($F > 4 \sigma(F)$) |
| $\langle I / \sigma(I) \rangle$ (todos los datos) | 12.6 |
| Corrección de absorción | No aplicada por la forma de aguja de los cristales |
| Refinamiento | |
| Sistema empleado | SHELXTL 5.03 |
| Estadística de Wilson | $\langle E^2 - 1 \rangle = 0.752$ |
| Solución | Métodos directos y mapas de diferencias de Fourier |
| Método de refinamiento | Matriz completa de mínimos cuadrados |
| Cantidad minimizada | $\Sigma [w (F_o - F_c)^2]$ |
| Configuración absoluta | Parámetro de Flack : 0.09 (3) |
| Corrección por extinción | $x = 0.0026(11)$ con $F_c^* = kF_c [1 + 0.001 x F_c^2 \lambda^3 / \text{Sin}(2\theta)]^{-1/4}$ |
| Átomos de hidrógeno ^(b) | Modelo Riding, U isotrópica fija, excepto para los átomos de H del OH del hidroxilo O(18) y del agua O(24), los cuales se omitieron |
| Restricciones | Ninguna |
| Esquema de peso | $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0.1067 P)^2]^{-1}$ con $P = (\text{máx}[F_o^2, 0] + 2 F_c^2) / 3$ |

| | |
|--|---|
| Parámetros refinados | 227 |
| Índices R finales (datos obs.) ^(a) | $R_1 = 4.59 \%$, $wR_2 = 14.35 \%$ |
| Índices R finales (todos los datos) ^(a) | $R_1 = 5.62 \%$, $wR_2 = 15.18 \%$ |
| Bondad de ajuste ^(a) | 1.116 |
| Valor mayor y media de Δ/σ | 0.046, 0.005 |
| Razón datos a parámetros | 8.63 / 1 |
| Diferencia máxima de pico | 0.80 e.Å ⁻³ |
| Diferencia máxima de valle | - 0.28 e.Å ⁻³ |
| Solución y refinamiento | Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F. |

$$(a) \quad R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2}}, S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Para R_{int} , ambas sumatorias involucran todas las reflexiones de *input* para las cuales se promedia más de una simetría equivalente. Para S , m es el número de reflexiones observadas y n es el número de parámetros refinados.

(b) Para átomos no hidrogenoides.

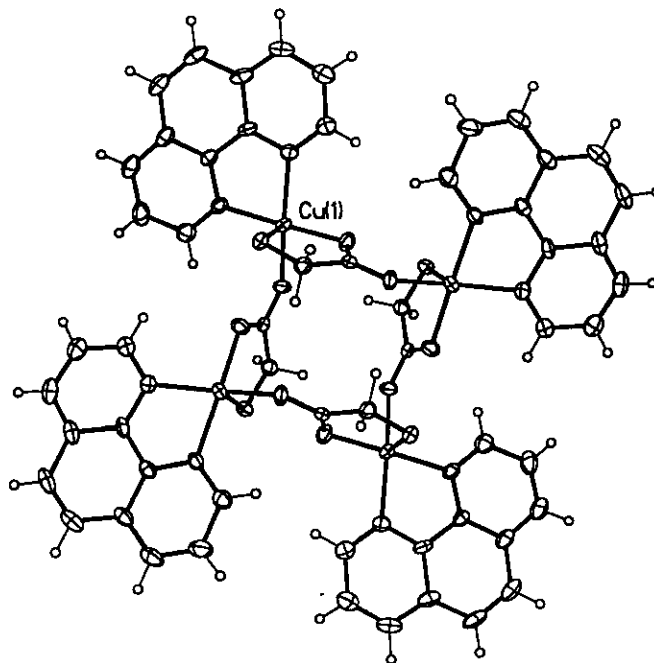


Figura A.6. Estructura cristalina del tetramero
 $[Cu_4(fen)_4G_4](NO_3)_4 \cdot 2H_2O$

Tabla 2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

| Átomo | <i>X/a</i> | <i>Y/b</i> | <i>Z/c</i> | <i>U(eq)</i> |
|-------|------------|------------|------------|--------------|
| Cu(1) | 905(1) | 8643(1) | 9101(1) | 33(1) |
| N(1) | 1798(3) | 8501(3) | 8254(8) | 35(1) |
| C(2) | 2198(4) | 8916(4) | 7494(11) | 45(2) |
| C(3) | 2844(4) | 8756(4) | 7156(14) | 58(2) |
| C(4) | 3059(4) | 8164(4) | 7589(13) | 52(2) |
| C(5) | 2643(3) | 7715(4) | 8313(11) | 42(2) |
| C(6) | 2816(4) | 7064(4) | 8710(11) | 52(2) |
| C(7) | 2378(4) | 6633(4) | 9433(11) | 52(2) |
| C(8) | 1734(4) | 6828(3) | 9814(11) | 45(2) |
| C(9) | 1266(5) | 6439(3) | 10556(13) | 56(2) |
| C(10) | 680(4) | 6686(4) | 10843(16) | 58(2) |
| C(11) | 544(4) | 7324(4) | 10445(12) | 47(2) |
| N(12) | 971(3) | 7709(3) | 9761(9) | 38(1) |
| C(13) | 1559(3) | 7484(3) | 9429(10) | 36(2) |
| C(14) | 2016(3) | 7907(3) | 8666(9) | 33(2) |
| O(15) | 51(2) | 8755(2) | 10175(7) | 41(1) |
| C(16) | -21(3) | 9027(3) | 11700(10) | 29(1) |
| C(17) | 538(3) | 9180(3) | 12922(10) | 35(2) |
| O(18) | 1120(2) | 8949(2) | 12152(7) | 36(1) |
| O(19) | -563(2) | 9185(2) | 12307(7) | 37(1) |
| N(20) | 4904(3) | 7376(3) | 8547(12) | 52(2) |
| O(21) | 5162(4) | 6865(3) | 8723(12) | 85(2) |
| O(22) | 4451(3) | 7389(4) | 7437(13) | 89(2) |
| O(23) | 5077(3) | 7838(4) | 9409(17) | 121(4) |
| O(24) | 4530(8) | 9087(7) | 8270(51) | 166(13) |

U(eq) se define como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

Tabla 3. Distancias de enlace (\AA)^(a)

| | | | |
|---------------|-----------|-------------|-----------|
| Cu(1)-O(19)#1 | 1.963(5) | Cu(1)-O(15) | 1.969(5) |
| Cu(1)-N(1) | 1.995(5) | Cu(1)-N(12) | 2.023(6) |
| Cu(1)-O(18) | 2.344(5) | | |
| N(1)-C(2) | 1.330(9) | N(1)-C(14) | 1.361(8) |
| C(2)-C(3) | 1.418(11) | C(3)-C(4) | 1.358(13) |
| C(4)-C(5) | 1.389(11) | C(5)-C(14) | 1.399(10) |
| C(5)-C(6) | 1.443(11) | C(6)-C(7) | 1.391(13) |
| C(7)-C(8) | 1.439(11) | C(8)-C(9) | 1.385(11) |
| C(8)-C(13) | 1.452(9) | C(9)-C(10) | 1.351(12) |
| C(10)-C(11) | 1.400(11) | C(11)-N(12) | 1.303(10) |
| N(12)-C(13) | 1.345(9) | C(13)-C(14) | 1.419(10) |
| O(15)-C(16) | 1.251(8) | C(16)-O(19) | 1.264(8) |
| C(16)-C(17) | 1.506(10) | C(17)-O(18) | 1.428(8) |
| O(19)-Cu(1)#2 | 1.963(5) | | |
| N(20)-O(21) | 1.208(10) | N(20)-O(23) | 1.210(10) |
| N(20)-O(22) | 1.246(10) | | |

Enlaces de H:

O(22) ... H(4A) 2.472

Contacto para el enlace de H:

O(18) ... O(22) 2.871

Contacto intermolecular:

Cu(1) ... O(21) 2.783

^(a) Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes:

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

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

Tabla 4. Ángulos de enlace ($^{\circ}$) ^(a)

| | | | |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| O(19)#1-Cu(1)-O(15) | 90.9(2) | O(19)#1-Cu(1)-N(1) | 93.3(2) |
| O(15)-Cu(1)-N(1) | 174.4(2) | O(19)#1-Cu(1)-N(12) | 162.3(2) |
| O(15)-Cu(1)-N(12) | 94.9(2) | N(1)-Cu(1)-N(12) | 82.2(2) |
| O(19)#1-Cu(1)-O(18) | 105.9(2) | O(15)-Cu(1)-O(18) | 76.8(2) |
| N(1)-Cu(1)-O(18) | 98.6(2) | N(12)-Cu(1)-O(18) | 91.7(2) |
| C(2)-N(1)-C(14) | 118.6(6) | C(2)-N(1)-Cu(1) | 128.5(5) |
| C(14)-N(1)-Cu(1) | 112.7(5) | N(1)-C(2)-C(3) | 121.3(7) |
| C(4)-C(3)-C(2) | 119.6(8) | C(3)-C(4)-C(5) | 120.0(7) |
| C(4)-C(5)-C(14) | 117.6(7) | C(4)-C(5)-C(6) | 124.1(7) |
| C(14)-C(5)-C(6) | 118.3(7) | C(7)-C(6)-C(5) | 121.6(7) |
| C(6)-C(7)-C(8) | 120.5(7) | C(9)-C(8)-C(7) | 125.0(7) |
| C(9)-C(8)-C(13) | 117.0(7) | C(7)-C(8)-C(13) | 118.1(7) |
| C(10)-C(9)-C(8) | 118.7(7) | C(9)-C(10)-C(11) | 121.4(8) |
| N(12)-C(11)-C(10) | 122.1(8) | C(11)-N(12)-C(13) | 118.8(6) |
| C(11)-N(12)-Cu(1) | 130.1(5) | C(13)-N(12)-Cu(1) | 111.2(5) |
| N(12)-C(13)-C(14) | 118.1(6) | N(12)-C(13)-C(8) | 122.1(7) |
| C(14)-C(13)-C(8) | 119.8(7) | N(1)-C(14)-C(5) | 122.7(7) |
| N(1)-C(14)-C(13) | 115.6(6) | C(5)-C(14)-C(13) | 121.7(7) |
| C(16)-O(15)-Cu(1) | 120.8(5) | O(15)-C(16)-O(19) | 122.3(7) |
| O(15)-C(16)-C(17) | 121.4(6) | O(19)-C(16)-C(17) | 116.2(6) |
| O(18)-C(17)-C(16) | 111.4(6) | C(17)-O(18)-Cu(1) | 107.2(4) |
| C(16)-O(19)-Cu(1)#2 | 124.0(5) | | |
| O(21)-N(20)-O(23) | 121.6(9) | O(21)-N(20)-O(22) | 115.4(8) |
| O(23)-N(20)-O(22) | 123.0(9) | | |

^(a) Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes:

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

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

Tabla 5. Coeficientes de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

| Átomo | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cu(1) | 28(1) | 28(1) | 45(1) | -2(1) | 2(1) | 7(1) |
| N(1) | 33(3) | 33(3) | 39(3) | -6(3) | 2(3) | 9(3) |
| C(2) | 45(4) | 45(4) | 46(4) | -4(4) | 8(4) | 5(3) |
| C(3) | 34(4) | 72(6) | 67(6) | -18(5) | 11(4) | -4(4) |
| C(4) | 37(4) | 69(5) | 51(5) | -15(5) | 5(4) | 14(4) |
| C(5) | 38(4) | 50(4) | 38(4) | -15(4) | -4(4) | 15(3) |
| C(6) | 45(4) | 73(6) | 39(5) | -10(4) | -4(4) | 28(4) |
| C(7) | 65(5) | 48(4) | 42(5) | -20(4) | -21(4) | 32(4) |
| C(8) | 63(5) | 34(4) | 38(4) | -8(4) | -9(4) | 18(4) |
| C(9) | 83(6) | 27(4) | 57(6) | 6(4) | 0(5) | 3(4) |
| C(10) | 64(5) | 42(4) | 68(6) | 6(5) | 3(6) | -8(4) |
| C(11) | 45(4) | 39(4) | 58(5) | -3(4) | 3(4) | 4(3) |
| N(12) | 38(3) | 30(3) | 45(3) | -6(3) | -1(3) | 1(2) |
| C(13) | 46(4) | 24(3) | 37(4) | -2(3) | -11(3) | 13(3) |
| C(14) | 32(3) | 36(3) | 29(4) | -5(3) | -7(3) | 9(3) |
| O(15) | 28(2) | 44(3) | 49(3) | -18(3) | -2(2) | 6(2) |
| C(16) | 28(3) | 19(3) | 39(3) | 2(3) | 2(3) | -2(3) |
| C(17) | 33(3) | 34(3) | 38(4) | -1(3) | -6(3) | 2(3) |
| O(18) | 26(2) | 35(2) | 46(3) | 3(2) | -3(2) | 4(2) |
| O(19) | 20(2) | 42(3) | 50(3) | -10(3) | 3(2) | -1(2) |
| N(20) | 35(3) | 49(4) | 72(5) | -9(4) | 11(4) | -6(3) |
| O(21) | 113(6) | 59(4) | 84(5) | 13(4) | 17(5) | 23(4) |
| O(22) | 50(4) | 111(6) | 106(6) | -13(6) | -12(4) | 12(4) |
| O(23) | 65(4) | 91(5) | 205(11) | -85(8) | -21(6) | -11(4) |
| O(24) | 87(11) | 45(7) | 367(40) | 9(17) | 16(19) | 11(7) |

El exponente de desplazamiento anisotrópico es de la forma: $-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hkabU_{12})$

Tabla 6. Coordenadas de átomos de H ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

| Átomo | X/a | Y/b | Z/c | $U(eq)$ |
|--------|---------|---------|-----------|---------|
| H(2A) | 2052(4) | 9320(4) | 7179(11) | 54 |
| H(3A) | 3119(4) | 9054(4) | 6640(14) | 70 |
| H(4A) | 3484(4) | 8060(4) | 7400(13) | 63 |
| H(6A) | 3230(4) | 6929(4) | 8477(11) | 63 |
| H(7A) | 2503(4) | 6216(4) | 9672(11) | 62 |
| H(9A) | 1354(5) | 6017(3) | 10851(13) | 67 |
| H(10A) | 360(4) | 6426(4) | 11314(16) | 69 |
| H(11A) | 137(4) | 7478(4) | 10676(12) | 57 |
| H(17A) | 567(3) | 9638(3) | 13083(10) | 42 |
| H(17B) | 474(3) | 8990(3) | 14128(10) | 42 |

Apéndice III. Cálculo de las frecuencias vibración O-H a partir de las frecuencias O-D

El modelo más sencillo que describe las vibraciones que ocurren entre dos átomos es el del oscilador armónico simple en el que no se consideran los factores anarmónicos involucrados en sistemas reales. No obstante lo anterior, el modelo en general da buenos resultados y permite estimar las frecuencias de vibración de ciertos átomos cuando éstos se sustituyen por un isótopo en particular.

La frecuencia de vibración en un oscilador armónico se calcula mediante la siguiente expresión,

$$v = k \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

donde k es una constante, f es la constante de fuerza del enlace y μ es la masa reducida del sistema que se calcula como $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, donde m_1 y m_2 son las masas de los dos átomos que se encuentran enlazados

(figura 1). El principio fundamental que permite el cálculo de las distintas frecuencias de vibración se basa

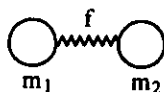


Figura 1. Modelo de un oscilador armónico. m_1 y m_2 se refieren a las masas de los cuerpos unidos y f es la constante de fuerza que caracteriza la unión entre ambos cuerpos.

en la suposición de que la constante de fuerza del enlace no varía para un elemento en particular y, por tanto, es la misma para cualquiera de sus isótopos. Considerando entonces el enlace O-H y O-D, se tiene que las masas reducidas de este sistema se calculan como,

$$\mu_{OH} = \frac{m_O m_H}{m_O + m_H} \text{ y } \mu_{OD} = \frac{m_O m_D}{m_O + m_D},$$

de donde, $\mu_{OH} = 0.9412$ g/mol y $\mu_{OD} = 1.7778$ g/mol. Las frecuencias de vibración para cada uno de estos sistemas se calcularían mediante las siguientes expresiones,

$$v_{OH} = k \sqrt{\frac{f}{\mu_{OH}}} \text{ para el enlace O-H y } v_{OD} = k \sqrt{\frac{f}{\mu_{OD}}}, \text{ para el enlace O-D.}$$

El cociente de las frecuencias $\frac{\nu_{OD}}{\nu_{OH}} = \sqrt{\frac{\mu_{OH}}{\mu_{OD}}}$, pues tanto k como f son constantes. En el caso particular

mencionado $\frac{\nu_{OD}}{\nu_{OH}} = \sqrt{\frac{0.9412}{1.7778}} = 0.7276$, de aquí que $\nu_{OD} = 0.7276\nu_{OH}$ y las frecuencias de vibración ν_{OH}

pueden calcularse a partir de las frecuencias ν_{OD} mediante la expresión $\nu_{OH} = \frac{\nu_{OD}}{0.7276}$.

Cabe mencionar que, en ocasiones, el modelo anterior es útil para estimar las frecuencias de vibración de un átomo en particular y un átomo unido a otro sistema de átomos, *i.e.*, se pueden, por ejemplo, estimar los desplazamientos esperados en las frecuencias de vibración ν_{M-OH} al sustituir el grupo OH por OD. En este caso, el cálculo de la masa reducida sería

$$\mu_{M-OH} = \frac{m_M m_{OH}}{m_M + m_{OH}} \quad \text{y} \quad \mu_{M-OD} = \frac{m_M m_{OD}}{m_M + m_{OD}}.$$

A partir de estos valores pueden estimarse las frecuencias de vibración utilizando el cociente

$$\frac{\nu_{M-OD}}{\nu_{M-OH}} = \sqrt{\frac{\mu_{M-OH}}{\mu_{M-OD}}}.$$

Aunque con varias restricciones, las relaciones anteriores pueden utilizarse en muchos casos obteniéndose buenos resultados.