



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"COMPUESTOS DE Cu (II) Y Zn(II) CON UN NUEVO  
LIGANTE POTENCIALMENTE BIDENTADO N<sub>2</sub>:  
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A

RUY FERNANDO CERVANTES DIAZ DE GUZMAN



MÉXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Profa. Lena Ruiz Azuara  
Vocal: Prof. Rafael Moreno Esparza  
Secretario: Prof. José Manuel Méndez Stivalet  
1er. Suplente: Profa. Erika Martín Arrieta  
2o. Suplente: Prof. Víctor Manuel Ugalde Saldivar

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 210, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, U.N.A.M.

**Asesor del Tema:**



**Dra. Lena Ruiz Azuara**

**Sustentante:**



**Ruy Fernando Cervantes Díaz de Guzmán**

## AGRADECIMIENTOS

- Al Programa de Becas para Tesis de Licenciatura.
- Al H. Jurado por el tiempo invertido en este trabajo, especialmente a la Dra. Lena Ruiz y al Dr. Rafael Moreno por sus enseñanzas y por confiar en mí.
- A los laboratorios de RMN, espectrometría de masas, análisis térmico e infrarrojo de la USAI por los análisis hechos.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México.
- A todos los que hicieron posible este trabajo.

a rosario, paola, jorges y josé francisco



**Índice**

	<b>Pág.</b>
<b>Abreviaturas</b>	3
<b>Resumen</b>	4
<b>Introducción</b>	5
<b>Objetivos</b>	6
<b>Capítulo 1. Antecedentes.</b>	7
1.1 Bases de Schiff.	8
1.2 Aminas.	15
1.3 Cobre.	16
1.4 Zinc.	19
1.5 Ligante.	22
<b>Capítulo 2. Parte Experimental.</b>	24
2.1 Equipos y Reactivos.	25
2.2 Síntesis.	26
2.2.1 Síntesis del Ligante.	26
2.2.2 Síntesis del Compuesto de Cobre(II).	27
2.2.3 Síntesis del Compuesto de Zinc(II).	28
2.3 Caracterización.	29
2.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo.	29
2.3.2 Espectrometría de Masas.	30
2.3.3 Espectroscopía de Ultravioleta-visible.	31
2.3.4 Conductividad.	32
2.3.5 Susceptibilidad Magnética.	33
2.3.6 Resonancia Magnética Nuclear.	35
2.3.7 Análisis Elemental	36
2.3.8 Rayos X.	36
<b>Capítulo 3. Discusión de Resultados.</b>	39
3.1 Ligante	40

3.1.1 Resonancia Magnética Nuclear.	40
3.1.2 Estereoquímica.	47
3.1.3 Propiedades Físicas	48
3.1.4 Espectroscopía de Infrarrojo.	49
3.1.5 Espectrometría de Masas.	50
3.1.6 Espectroscopía de Ultravioleta-visible.	52
3.1.7 Rayos X.	53
3.1.8 Análisis Elemental.	54
3.1.9 Análisis Teórico.	55
3.2 Complejo de Cobre(II).	57
3.2.1 Propiedades Físicas.	57
3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo.	57
3.2.3 Espectrometría de Masas.	60
3.2.4 Análisis Térmico.	62
3.2.5 Conductividad.	63
3.2.6 Susceptibilidad Magnética.	63
3.2.7 Espectroscopía de Ultravioleta-visible.	64
3.2.8 Análisis Elemental.	66
3.3 Complejo de Zinc(II).	66
3.2.1 Propiedades Físicas.	66
3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo.	67
3.2.3 Espectrometría de Masas.	68
3.2.4 Análisis Térmico.	71
3.2.5 Conductividad.	72
3.2.6 Susceptibilidad Magnética.	72
3.2.7 Análisis Elemental	73
<b>Conclusiones</b>	74
<b>Apéndice I. Datos Cristalográficos.</b>	76
<b>Apéndice II. Espectros de RMN.</b>	84

## Abreviaturas.

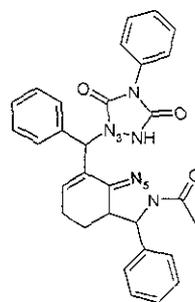
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
FAB	Fast Atom Bombarding.
dmsO	Dimetilsulfóxido.
MeOH	Metanol.
EtOH	Etanol.
TMS	Tetrametilsilano.
COSY	Correlated Spectroscopy.
HETCOR	Heterogeneous Correlation.
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer.
dmgh	Dimetilglioxima.
bipi	Bipiridina.
pi	Piridina
edta	Ácido tetracético de la etilendiamina.
dps	2,6-diacetilbipiridina bisemicarbazona.
tren	Trietilendiamina.
acac	Acetilacetato.
salal	Salicilaldehído.
Fc	Ferrocenilo.
dap	Diacetilpiridina.
i-Pr	<i>iso</i> -Propilo
t-Bu	<i>tert</i> -Butilo
dps	2,6-diacetilpiridina bisemicarbazona.
en	etilendiamina
dien	dietilendiamina.
tren	trietilendiamina.
H <sub>2</sub> dapp	2,6-diacetil(2'-piridilhidrazo)piridina.

## Resumen.

En el presente trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de un nuevo ligante potencialmente bidentado 1-acetil-9-fenil-4-bencil- $\alpha$ -(1-fenil-1,3,4-triazaciclopenta-2,5-dion-3-il)-1,2-diazabicyclo [4.3.0]-nona-2,4-dieno (**L1**) y sus compuestos de coordinación con Cu(II) y Zn(II). Las técnicas utilizadas para la caracterización fueron, espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear, espectroscopía ultravioleta-visible, análisis térmico, conductividad, susceptibilidad magnética, análisis elemental y rayos-X (para el caso del ligante).

Se sintetizaron los compuestos de coordinación de Cu(II) y Zn(II) con el objetivo de conocer la forma de coordinación, estabilidad y estereoquímica de este tipo de compuestos para su posterior estudio en sistemas biológicos.

El ligante presenta 8 estereoisómeros de los cuales se logró separar el par enantiomérico RRS-SSR por cromatografía en columna, determinando su estructura mediante resonancia magnética nuclear y rayos-X. Del análisis de los complejos, se propone que la coordinación sea por los nitrógenos **N<sub>3</sub>** y **N<sub>5</sub>**. El complejo de Cu(II) es de color café y se propone una estructura de pirámide cuadrada donde las posiciones del plano las ocupan dos moléculas del ligante y en la posición apical se encuentra una molécula de agua. El complejo de Zn(II) es de color amarillo pálido y se propone una geometría tetraédrica con dos ligantes coordinados.



## **Introducción.**

En este trabajo se propone presentar una compilación de diversos datos acerca de la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de Cu(II) y Zn(II) con un nuevo ligante bidentado N<sub>2</sub> (1-acetil-9-fenil-4-bencil- $\alpha$ -(1-fenil-1,3,4-triazaciclopenta-2,5-dion-3-il)-1,2-diazabicyclo [4.3.0]-nona-2,4-dieno). Debido a que es un sistema nuevo, el presente trabajo es de una gran aportación a la química de coordinación, puesto que genera nuevo conocimiento.

Por otro lado, se ha observado un creciente interés hacia la síntesis de compuestos ópticamente activos\*. Esto está unido a un interés farmacológico, en donde se exige la producción de compuestos que permitan predecir alguna actividad biológica (p.e. citostática). El aumentar la efectividad de las reacciones asimétricas conlleva a que la ruta de síntesis de los compuestos ópticamente activos sea mas cómoda que la separación de los enantiómeros. El estudio de los compuestos de coordinación de estos ligantes asimétricos, nos permitirán aumentar el conocimiento de la relación estructura-actividad que puedan presentar.

En el primer capítulo se presentan los antecedentes encontrados de sistemas parecidos y sus aportaciones; en el segundo se da a conocer el método experimental seguido para la síntesis, tanto del ligante como de los compuestos de coordinación, así como las técnicas utilizadas para su caracterización; el tercer capítulo muestra los resultados obtenidos del trabajo y una discusión de cada uno de ellos. Y en la conclusión se contrastan los resultados obtenidos con nuestras hipótesis. La caracterización sólo se enfocó a las técnicas más elementales y siempre se siguió el método científico.

---

\* I. Hayashi, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1997) 7. M. Sawamura Y. Ito, *Chem. Rev.* 92 (1992) 657. J. Spencer, V. Gramlich, *Tetrahedron Asymmetry*, 7 (1996) 41

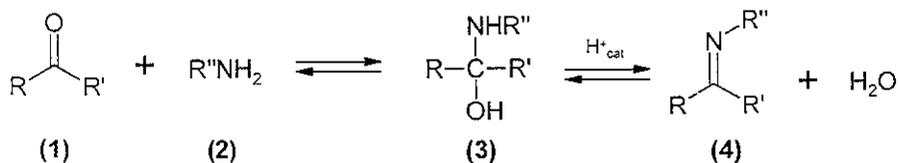
**Objetivos:**

1. Sintetizar el ligante 1-acetil-9-fenil-4-bencil- $\alpha$ -(1-fenil-1,3,4-triazaciclopenta-2,5-dion-3-il)-1,2-diazabicyclo [4.3.0]-nona-2,4-dieno (**L1**).
2. Sintetizar los compuestos de coordinación del ligante **L1** con Cu(II) y Zn(II).
3. Caracterizar, tanto al ligante como a los complejos, usando las técnicas espectroscópicas de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (EM) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis), así como por su punto de fusión, análisis elemental, conductividad y susceptibilidad magnética.
4. Conocer el modo de coordinación del ligante 1-acetil-9-fenil-4-bencil- $\alpha$ -(1-fenil-1,3,4-triazaciclopenta-2,5-dion-3-il)-1,2-diazabicyclo [4.3.0]-nona-2,4-dieno (**L1**) con los centros metálicos.

## 1.1 Bases de Schiff.

### a) Síntesis.

La condensación nucleofílica de una amina primaria con aldehídos o cetonas da como resultado productos conocidos como iminas que contienen un doble enlace entre carbono y nitrógeno C=N. Estos compuestos descomponen rápidamente o se polimerizan a menos que haya un grupo arilo unido ya sea al nitrógeno o al carbonilo. Estas iminas tomaron el nombre de bases de Schiff debido a que la primera síntesis fue reportada por Schiff en París en 1864. El método más común de obtener las bases de Schiff **(4)** es la condensación entre **(1)** y **(2)** con la formación de un intermediario carbinolamina **(3)**, liberando una molécula de agua.



Las Bases de Schiff se utilizan como potenciales ligantes a un centro metálico debido a la disponibilidad del par libre del nitrógeno.

La generación de las iminas es reversible, y puede ser catalizado por ácido. Este proceso implica el ataque nucleofílico por la amina primaria sobre el grupo carbonilo, seguido por la transferencia de un protón del nitrógeno al oxígeno para producir un intermediario carbinolamina neutro. La protonación del oxígeno de este alcohol por el catalizador ácido, convierte al oxígeno en un grupo hidroxilo, el cual es un mejor grupo saliente, y la subsiguiente pérdida de agua por un mecanismo de eliminación, produce un ion iminio. La pérdida del protón de éste grupo, forma la imina y regenera el catalizador ácido.

Para obtener estrictamente una base de Schiff, se debe utilizar una amina primaria. Si la adición nucleofílica se realiza con una amina secundaria, el producto ya no es una base de Schiff, sino una enamina en donde se forma un doble enlace carbono-carbono C=C en lugar de un doble enlace nitrógeno-carbono N=C.

Como se puede observar, esta reacción es sensible al pH. Se requiere de un pH ácido para protonar el intermediario carbinolamina y así convertir al hidroxilo en un mejor grupo saliente, pero si el pH es muy ácido, la amina, que es el nucleófilo atacante, se protona por completo y no puede ocurrir el paso inicial de adición nucleofílica. La velocidad de reacción óptima ocurre a valores ligeramente ácidos.

#### b) Bases de Schiff Monodentadas.

La fuerza básica del grupo C=N no es suficiente para obtener complejos estables cuando se coordina el átomo de nitrógeno imino al ion metálico<sup>1</sup>. Sin embargo, la sola presencia de por lo menos otro átomo donador cerca del átomo de nitrógeno, debiera estabilizar el enlace metal-nitrógeno por la formación de anillos quelato. Por ejemplo, en 1979, Kuzmina y Struchkov reportaron<sup>2</sup> que la base de Schiff PhCH=NMe es capaz de actuar como ligante en el complejo de paladio que se muestra en la figura 1.1, debido a que la interacción débil Pd...H estabiliza la coordinación al metal

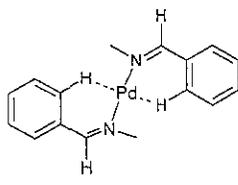


Figura 1.1 PdCl<sub>2</sub>(PhC=NMe)<sub>2</sub>

<sup>1</sup> J.W. Smith, "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Wiley-Interscience, New York, 1970

### c) Bases de Schiff Bidentadas.

Las bases de Schiff bidentadas son las utilizadas con mayor frecuencia para preparar complejos metálicos. Cuando los átomos donadores son nitrógenos, la condensación ocurre entre aldehídos y cetonas con aminas primarias.

Las bases de Schiff bidentadas con donadores N,N que al ser desprotonadas dan como resultado ligantes monoaniónicos, pueden coordinarse a átomos metálicos formando anillos quelatos. En 1971, Tewari y Srivastava<sup>3</sup> reportaron que la base de Schiff derivada del 2-pirrolcarbaldehído y NH<sub>3</sub> actúa como un ligante monoaniónico como se muestra en la figura 2.1 para formar un compuesto neutro de Cu(II) con geometría cuadrada plana.

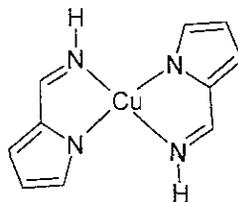


Figura 2 1 [Cu(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]

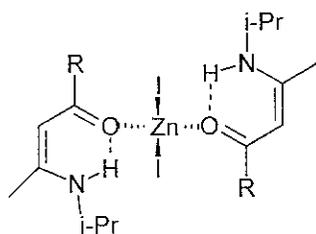
Un gran número de bases de Schiff bidentadas presentan donadores N,O. Debido a que el oxígeno frecuentemente se presenta como un grupo OH, estos ligantes generalmente actúan como quelatos monoaniónicos, aunque también se ha observado que en circunstancias particulares, el átomo de oxígeno del hidroxilo puede coordinarse a dos átomos metálicos, en forma de puente, favoreciendo la formación de complejos binucleares.

Por otro lado, se conocen pocos ligantes neutros N,O. Por ejemplo, en 1979 Bottino y Libertini<sup>4</sup> reportaron que el ligante potencialmente bidentado derivado de la condensación entre una β-dicetona e i-PrNH<sub>2</sub>. Este ligante se coordina al Zn(II) con geometría tetraédrica a través de los átomos de oxígeno, manteniendo el puente de hidrógeno intramolecular como se muestra en la figura 3.1.

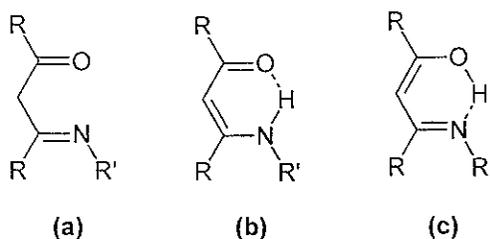
<sup>2</sup> L G Kuzmina and Yu T Struchkov, *Cryst Struct Commun*, 1979, 8, 715

<sup>3</sup> R Tewari and R C Srivastava, *Acta Crystallogr*, sect B, 1971, 27, 1644

<sup>4</sup> F A Bottino, E Libertini, O Puglisi and A Recca, *J Inorg Nucl Chem*, 1979, 41, 1725

Figura 3 1  $[Zn(R-C_7H_{12}NO)_2]_2$ 

Las bases de Schiff bidentadas derivadas de  $\beta$ -dicetonas, existen en la forma tautomérica **(b)** en solución, como se muestra en la figura 4.1, cuando se utilizan los disolventes más comunes. Esta evidencia la descubrieron Dudek y Holm<sup>5</sup>, quienes llegaron a esta conclusión interpretando los desdoblamientos de los protones del grupo N-H en relación a los protones de R' en RMN de  $^1H$ .

Figura 4 1 Formas tautoméricas de las bases de Schiff derivadas de las  $\beta$ -dicetonas

#### d) Bases de Schiff Multidentadas.

Existen bases de Schiff con más de dos átomos donadores que también se han utilizado ampliamente como ligantes en la química de coordinación. Muchas de estas bases de Schiff no se han caracterizado en su estado libre, particularmente aquellas con más de cuatro átomos donadores. Esto debido a que la síntesis del complejo se efectúa mediante el proceso de hormado.

<sup>5</sup> G O Dudek and R H Holm *J Am Chem Soc*, 1961, **83**, 2099, 1962, **84**, 2691

a) *Bases de Schiff Tetradentadas*. Las bases de Schiff de este tipo que más se han estudiado son aquellas con átomos donadores  $N_2O_2$ , debido a su buena coordinación con centros metálicos. Las propiedades de los complejos formados con dichas bases de Schiff se determinan por la naturaleza electrónica del ligante así como por su comportamiento conformacional. Las más utilizadas son aquellas derivadas de acetilacetato (acac) y salicilaldehído (salal) como se muestra en la siguiente figura.

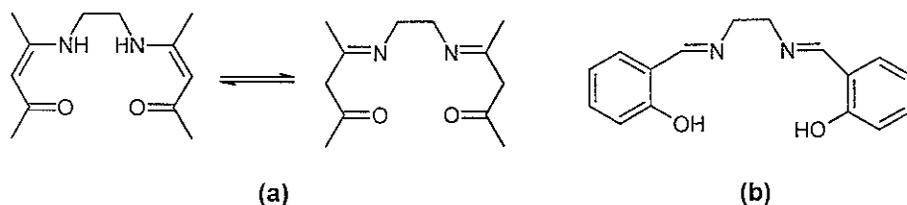
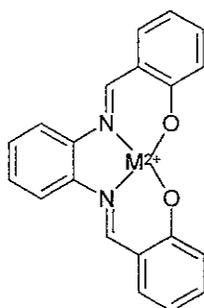


Figura 5.1 Bases de Schiff tetradentadas derivadas del acac (a) y del salal (b).

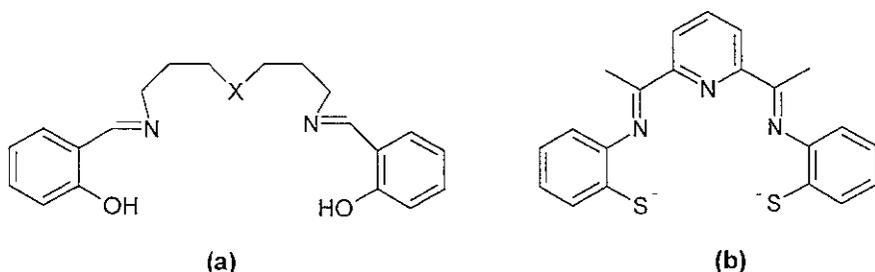
Las bases de Schiff derivadas del acac, presentan un equilibrio ácido base debido a la acidez de los hidrógenos  $\alpha$  al carbonilo. En la mayoría de los complejos metálicos, las bases de Schiff derivadas del salal, se encuentra en su forma ionizada y con geometría plana. De hecho, la relativa flexibilidad de estos ligantes permite distorsiones de la base de Schiff dependiendo de la naturaleza del átomo metálico y la del ligante. Las deformaciones pueden inducir el cambio de una geometría de pirámide cuadrada a una de bipirámide trigonal, por ejemplo.

Jeewoth y Bhowon reportaron<sup>6</sup> la síntesis y caracterización de una base de Schiff tetradentada, como la que se muestra en la figura 6.1, y sus compuestos de coordinación con Cu(II), Ni(II) y Zn(II), los cuales presentaron propiedades antibacteriales.

<sup>6</sup> T. Jeewoth, M. G. Bhowon, *Transition Metal Chemistry*, 1999, **24**, 445-448

Figura 6.1 [M(dap)(salal)<sub>2</sub>]

b) *Bases de Schiff Pentadentadas.* Las bases de Schiff pentadentadas más comunes son de la forma que se muestran en la figura 7.1.

Figura 7.1 Bases de Schiff de la forma (a) N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>X y (b) N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>.

Estudios de rayos-X muestran que, cuando X=N, el ligante **(a)** se comporta como pentadentado con geometría de bipirámide trigonal cuando forma complejos con Ni(II)<sup>7,8</sup> y Zn(II)<sup>9</sup>, mientras que para el complejo con Cu(II)<sup>10</sup>, los datos cristalográficos muestran un enlace inusualmente largo cuando X=N. Las bases de Schiff de la forma **(b)**, presentan coordinación pentagonal planar.

Existen también bases de Schiff hexa y heptadentadas las cuales forman fácilmente complejos dinucleares.

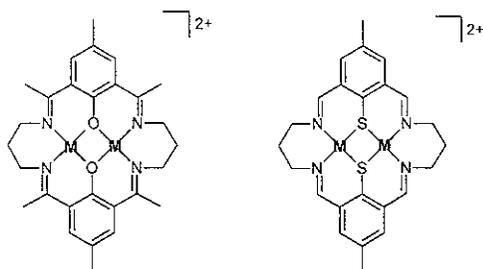
<sup>7</sup> M. Di Vaira, P.L. Orioli and L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 553

<sup>8</sup> M. Seleborg, S.L. Holt and B. Post, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 1501

<sup>9</sup> D.P. Freyber, G.M. Mockler and E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 447

<sup>10</sup> P.C. Healy, G.M. Mockler, D.P. Freyber and E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1975, 691

Dentro de nuestro grupo de trabajo, se ha hecho investigación con bases de Schiff macrocíclicas compartimentadas donadores  $N_4O_2$  y  $N_4S_2$ <sup>11</sup>, las cuales pueden llegar a formar compuestos homobimetálicos siguiendo una síntesis de hormado. En la figura 8.1 se muestran este tipo de complejos.



M = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

Figura 8.1 Complejos homodinucleares  $N_4O_2$  y  $N_4S_2$ .

Otra línea de investigación dentro del mismo grupo son los complejos de metales con radios iónicos grandes como el Pb(II), con bases de Schiff macrocíclicas hexadentadas  $N_6$ <sup>12</sup> como se muestra en la figura 9.

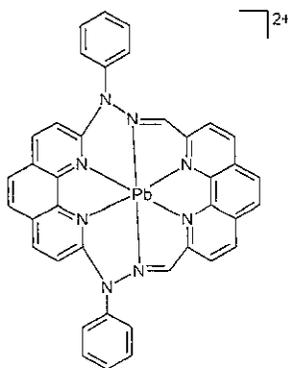


Figura 9 1  $[Pb(N_6)]^{2+}$

<sup>11</sup> A J Atkins, D Black, A J Blake, A Mann, S Parson, L Ruiz, M Schröder, *Chem Común*, 1996, 457

## 1.2 Aminas.

La interacción del par libre del átomo de nitrógeno de una amina con el ión metálico, abarca un intervalo considerable, desde las asociaciones muy débiles con los cationes alcalinos y alcalinotérreos<sup>13</sup> hasta los enlaces metal-nitrógeno con metales como Co(III) y Ru(III). En soluciones acuosas, la mayoría de las aminas son básicas<sup>14</sup> y siempre habrá competencia entre los pares libres del oxígeno (OH<sup>-</sup> o H<sub>2</sub>O) y el par libre del nitrógeno, por el centro metálico. Dicha competencia se puede minimizar, en cierto grado, usando sistemas no acuosos o la amina libre como disolvente.

Una forma de clasificar a los complejos con donadores nitrógeno es utilizando el concepto de ácidos y bases duros y blandos con el nitrógeno de la amina como el centro "duro", y por lo tanto preferirá unirse a centros metálicos "duros". La desventaja de clasificarlos de esta manera es que las fronteras para clasificar al nitrógeno como "duro" no están bien definidas, pues dependerá de que tan fuerte sea el enlace con los otros átomos.

La coordinación del par libre del nitrógeno de la amina al centro metálico, completa la estereoquímica tetraédrica del nitrógeno. Por lo tanto, las bases nitrogenadas proquirales (con tres sustituyentes diferentes) se vuelven quirales. Para complejos lábiles, la inversión del nitrógeno es generalmente rápida, pero para complejos inertes (aquellos que permiten isomería geométrica) pueden generar isómeros geométricos y ópticos.

---

<sup>12</sup> Angel Mendoza, Síntesis y Caracterización de Compuestos Macrocíclicos Hexadentados N<sub>6</sub> y su Complejo con Pb(II) Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1998

<sup>13</sup> M G B Drew, J Nelson, S M Nelson, *J Chem Soc, Dalton Trans.* 1981, 1678

<sup>14</sup> Wilkinson, Gillard, McClaverty *Comprehensive Coordination Chemistry The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds* 1<sup>st</sup> Edition, Pergamon Press, Vol 2 Capítulo 4, Inglaterra 1987

### 1.3 Cobre.

El cobre posee un solo electrón *s* por fuera de la capa completa de electrones *4d*, pero no se le puede clasificar en el Grupo 1, puesto que tiene muy poco en común con los metales alcalinos. Este comportamiento se debe a que tiene llena la capa *d* y son estos electrones los que participan en el enlace. Por ejemplo, el calor de sublimación, las energías de ionización y el punto de fusión del cobre son mas elevados que los de los metales alcalinos. Estos factores son responsables del carácter mas "noble" del cobre. Nos enfocaremos a los compuestos de cobre en su estado de oxidación +2. En la siguiente tabla se resumen las geometrías mas comunes del Cu(II).

Estado de oxidación	Número de Coordinación	Geometría	Ejemplo
Cu(II), $d^9$	5	Bipirámide trigonal	$[\text{Cu}(\text{bipi})_2]^+$
	5	Pirámide cuadrada	$[\text{Cu}(\text{dmgh})_2]_2(\text{s})$
	4	Tetraédrica (dist.)	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
	4	Cuadrada	$[\text{Cu}(\text{pi})_4]$
	6	Octaédrica (dist.)	$\text{K}_2[\text{Cu}(\text{edta})]$
	6	Octaédrica	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
	7	Bipirámide pentagonal	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{dps}]^{2+}$
	8	Dodecaédro (dist.)	$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{CO}_2\text{Me})_4]$

Cotton y Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, 4ª edición, Editorial Limusa, S A de C V, Pág 964, México, 1997.

a) *Estereoquímica del Cu(II)* La configuración  $d^9$  del Cu(II) hace que esté sujeto a la distorsión de Jahn-Teller si se le somete a un ambiente de simetría cúbica. Cuando está hexacoordinado, el octaedro está severamente distorsionado. La distorsión típica consiste en la elongación a lo largo de uno de los ejes de simetría  $C_4$ , de manera que hay una distribución plana de cuatro enlaces cortos Cu-L y dos largos *trans*. En el límite, la elongación conduce a una situación indistinguible de la coordinación cuadrada.

Esta distorsión se aprecia cuando los ligantes son monodentados como en el complejo  $[\text{Cu}(\text{imidazol})_6](\text{NO}_3)_2$ <sup>15</sup> o en el  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ <sup>16</sup> mostrados en la figura 10.1.

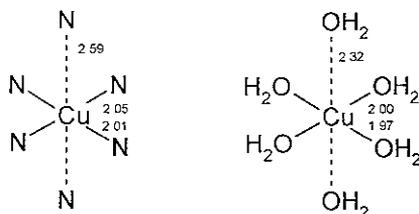


Figura 10.1  $[\text{Cu}(\text{imidazol})_6](\text{NO}_3)_2$  y  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ .

Con ligantes quelato, la distorsión resulta tanto en la distancia como en el ángulo de enlace, como se muestra en el caso de  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{FBF}_3)_2]$ <sup>17</sup> y  $[\text{Cu}(\text{dien})_2]\text{Br}_2$ <sup>18</sup> representadas en la figura 11.1.

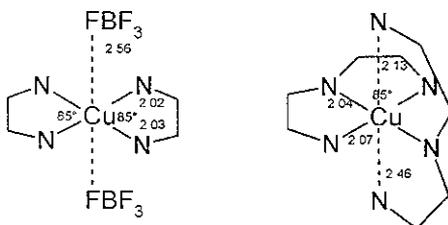


Figura 11.1  $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{FBF}_3)_2]$  y  $[\text{Cu}(\text{dien})_2]\text{Br}_2$ .

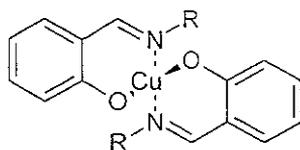


Figura 12.1  $[\text{Cu}(\text{R}-\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2]$

Una coordinación tetraédrica distorsionada está presente en algunos compuestos de bis(salicilaldiminato), como el de la figura 12.1, donde R es voluminoso. Cuando R =  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ó  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , los ángulos entre los planos de los anillos

<sup>15</sup> D L McFadden, A T McPhail, P M Gross, *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1975, 263

<sup>16</sup> K G Shields, C H L Kennard, *Cryst Struct Commun*, 1972, 1, 189

<sup>17</sup> D S Brown, J D Lee & B G A Melsom, *Acta Crystallogr*, Sect B, 1968 24, 730

<sup>18</sup> F S Stephens, *J Chem Soc (A)*, 1969, 2233

quelato en los materiales cristalinos son de  $60^\circ$  y  $54^\circ$ , respectivamente<sup>19</sup>. Sin embargo en la mayoría de los casos con pequeños grupos R, la coordinación es plana. También existen casos de geometrías distorsionadas cuando la estereoquímica del ligante hace imposible una configuración plana. Por ejemplo, en el complejo de dipirrometano que se muestra en la figura 13.1, los grupos metilo hacen que el ángulo entre los planos medios de los dos ligantes sea  $66^\circ$ <sup>20</sup>.

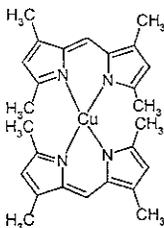


Figura 13.1 [Cu(dipir-Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

Los ligantes donadores de nitrógeno son los más utilizados para el Cu(II). De los donadores  $\sigma$ , el amoníaco es el más abundante.

Las rutas estructurales para algunas estereoquímicas del Cu(II) se muestran en el siguiente diagrama.

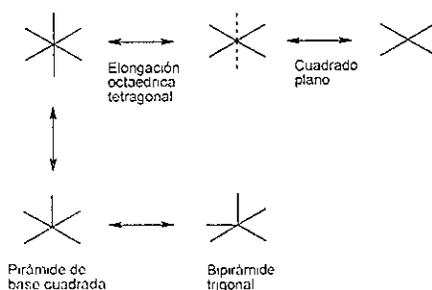


Diagrama de rutas estructurales para algunas estereoquímicas de Cu(II)

<sup>19</sup> Cotton y Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, 4ª edición, Editorial Limusa, S. A. de C. V., Pag 980, Mexico, 1997

b) *Propiedades Magnéticas y Espectrales de los complejos de Cu(II)*. Debido a la simetría relativamente baja de los ambientes en los que es característico encontrar al ión Cu(II), las interpretaciones de sus propiedades magnéticas son algo complicadas. Prácticamente todos los complejos son de color azul o verde. Las excepciones se producen por fuertes bandas ultravioleta, bandas de transferencia de carga que se pasan al extremo azul del espectro visible, haciendo que la sustancia adquiera un color rojo o café.

Los momentos magnéticos de los complejos mononucleares simples de Cu(II) caen generalmente dentro del intervalo 1.75-2.20 MB, sin importar la estereoquímica e independientemente de la temperatura, excepto a temperaturas extremadamente bajas (< 5K).

#### 1.4 Zinc.

El zinc es el último elemento de la primera serie de transición, por lo que presenta llenos sus orbitales  $4s$  y  $3d$ . Su único estado de oxidación es +2 debido a la estabilidad que representa tener la capa electrónica  $d$  llena. Es más blando que el cobre y presenta un punto de fusión más bajo. Forma complejos con aminas, iones halogenuros y cianuro, pero la posibilidad de formar enlaces  $\pi-d$  es mucho menor que los demás metales de transición debido a su estructura electrónica, por lo tanto no formará complejos con carbonilos, nitrosilos u olefinas. En la siguiente tabla se resume la estereoquímica del Zn(II).

---

<sup>a</sup> Cotton y Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, 4ª edición, Editorial Limusa, S. A. de C. V., Pág. 981, México, 1997

Estado de oxidación	Número de Coordinación	Geometría	Ejemplo
Zn(II), $d^{10}$	2	Lineal	$Zn(CH_3)_2$
	4	Tetraédrica	$[Zn(CN)_4]^{2-}$ , $ZnCl_2(s)$
	4	Tetraédrica plana	Bis(glicinil)Zn
	5	Bipirámide trigonal	$[Zn(SCN)tren]^+$
	5	Pirámide cuadrada	$Zn(acac)_2 \cdot H_2O$
	6	Octaédrica	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}(s)$
	7	Bipirámide pentagonal	$[Zn(H_2dapp)(H_2O)_2]^{2+}$
	8	Dodecaédro	$(Ph_4As)_2Zn(NO_3)_4$

Cotton y Wilkinson, Química inorgánica Avanzada, 4ª edición, Editorial Limusa, S. A. de C. V., Pág 717, México, 1997

Existe una amplia variedad de complejos de Zn(II) con ligantes nitrogenados que han sido bien estudiados, tanto en solución como en estado sólido. Un análisis estructural del complejo de Zn(II) con un ligante potencialmente tridentado, como el que se muestra en la figura 14.1, mostró<sup>21</sup> que el metal se encuentra en una geometría tetraédrica y que sólo se coordinó a los dos átomos de nitrógeno, quedando libre la fosfina.

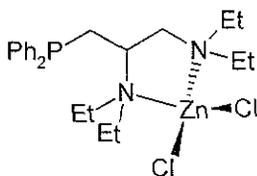


Figura 14 1  $[Zn(Et_2NCH_2CH(Net_2)CH_2PPh_2)Cl_2]$

Las bases de Schiff multidentadas son buenos ligantes para formar complejos con Zn(II). El ligante controla la estereoquímica del complejo dando como resultado una amplia gama de geometrías inusuales alrededor del centro metálico. Esto demuestra la flexibilidad en la coordinación del Zn(II). Por ejemplo, la estructura cristalina del complejo  $[ZnLCl_2] \cdot H_2O$  ( $L=2,6$ -diacetilpirdina dioxima)<sup>22</sup> de la figura

<sup>21</sup> P K S Gupta, L W Houk, D Van der Helm, *Acta Crystallogr. Sect B*, 1982, 38, 1818

<sup>22</sup> G A Nicholson, J C Petersen, B J McCormick, *Inorg. Chem*, 1982, 21, 3274

15.1, muestra al centro metálico en una geometría de bipirámide trigonal distorsionada  $N_3Cl_2$ .

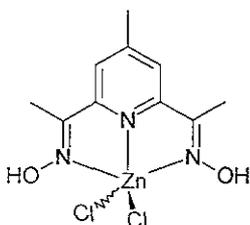


Figura 15.1  $[Zn(2,6\text{-diacetilpiridina dioxima})]Cl_2$

Las bases de Schiff que resultan de la condensación entre salicilaldehído y aminas, forman un amplio grupo de ligantes aniónicos donadores N,O. Los complejos de Zn(II) con bases de Schiff provenientes de la condensación entre salal y aminoácidos<sup>23</sup>, sulfas<sup>24</sup> o amino arenos<sup>25</sup> también han sido investigados.

El Zn(II) también forma complejos con heterociclos. Por ejemplo, se conoce el complejo con la bisimidazolil cetona, mostrado en la figura 16.1, en donde el Zn(II) se encuentra en una geometría tetraédrica<sup>26</sup>

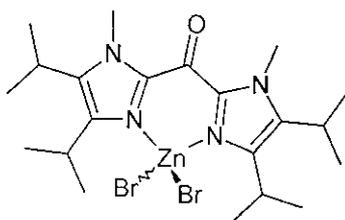


Figura 16.1  $[Zn(R_4\text{-}C_9H_6N_4O)]Br_2$

<sup>23</sup> V V Ramanujam, B Sivasankar, *J Indian Chem Soc*, 1981, **58**, 1152

<sup>24</sup> K Lal, *Chim Acta Turc.*, 1981, **9**, 361

<sup>25</sup> S B Belgarevich, S I Adamova, D Ya Movshovich, *Zh Obshch Khim.*, 1981, **51** 2314

<sup>26</sup> R J Reed, M N G James, *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1980, **36**, 3100

## 1.5 Ligante.

En 1999, Klimova et al<sup>27</sup> sintetizaron diferentes pirazolinas bicyclicas, sustituidas por ferrocenos (Fc), por inducción asimétrica en donde se observó una amplia diastereoselectividad. Sintetizaron una familia de 1-acetil-2-pirazolinas por la adición de hidracina a diferentes chalconas, sintetizadas previamente por la condensación 1:2 entre ciclohexanonas y ferrocencarbaldehído<sup>28</sup>. La figura 17.1 representa un esquema de dicha síntesis.

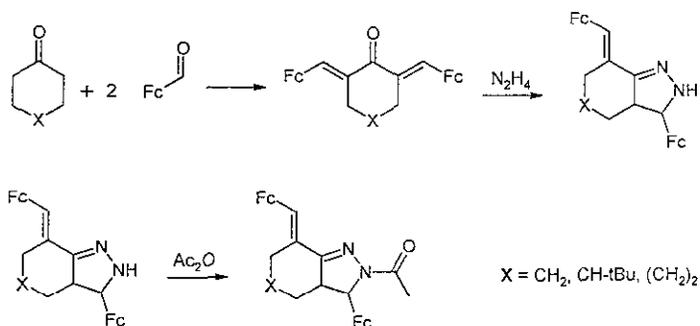


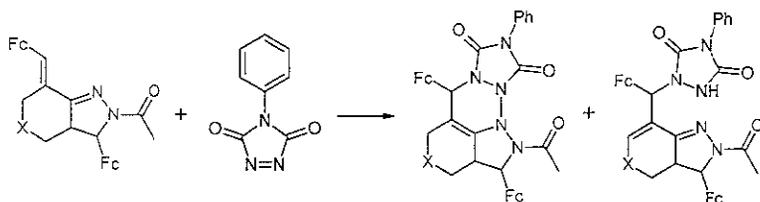
Figura 17.1 Esquema de síntesis de las diferentes 1-acetil-2-pirazolinas.

Se encontró que las pirazolinas obtenidas estaban formadas por una mezcla de dos diastereoisómeros, los cuales caracterizaron por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C. Se separaron los diastereoisómeros por medio de cromatografía en SiO<sub>2</sub> y se caracterizaron por punto de fusión y análisis elemental. Cuando X = CH<sub>2</sub>, los rendimientos para los dos diastereoisómeros fueron 78 y 22% respectivamente.

Se obtuvo un cristal del diastereoisómero *cis* del 2-acetil-3-ferrocenil-7-ferrocenilmetiliden-2,3,3a,4,5,6,7-heptahidroindazol que resolvieron por difracción de rayos X

<sup>27</sup> E I Klimova, M Martínez, T Klimova-Berestneva, L Ruiz Ramirez, *Russ Chem Bull*, 1999, **48**, No 4, 761

El mismo año, informaron la estructura de la 2-pirazolina bicíclica sustituida por ferrocenilos y su reacción con el ácido azodicarbonílico de la *N*-fenilimida<sup>29</sup>. Las pirazolinas bicíclicas sintetizadas en el trabajo anterior, se hicieron reaccionar con el ácido azodicarbonílico de la *N*-fenilimida a 0 °C, formando aductos por la reacción de cicloadición-[4+2]. Se logró separar el compuesto de la reacción de adición monoénica.



Esquema de la reacción entre 1-acetil-2-pirazolinas y el ácido dicarbonílico de la *N*-fenilimida.

La reacción de cicloadición-[4+2] ocurre estereoselectivamente. Los aductos se obtuvieron como mezclas de isómeros *endo* y *exo*, donde el isómero *endo* se obtuvo en mayor proporción. Se separó el isómero *endo* por recristalización de etanol. El isómero *exo* y los productos de reacción de adición monoénica se lograron separar por cromatografía en capa fina en alúmina. La caracterización de cada uno de los compuestos se realizó por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C

Estos trabajos fueron los antecedentes directos de la síntesis del ligante que se utilizó en la presente investigación. La diferencia consistió en cambiar el ferrocencarbaldehído por benzaldehído. Como veremos más adelante, este simple hecho permitió la obtención mayoritaria del compuesto proveniente de la reacción de adición monoénica.

<sup>29</sup> A N Nesmeyanov, V N Postnov, E I Klimova and V A Sazonova, *Izv Akad. Nauk SSSR, Ser Khim* 1979, 239.

<sup>30</sup> E I Klimova, M Martínez, T Klimova-Berestneva, C Alvarez Toledano, L Ruiz Ramirez *J Organomet Chem* 1999 585, 106

*Capítulo 2*

**Parte Experimental.**

## 2.1 Equipos y Reactivos.

Los equipos utilizados en el desarrollo experimental de este trabajo fueron los siguientes para cada una de las técnicas:

Técnica	Equipo
Espectroscopía de Infrarrojo	Espectrofotómetro Nicolet Avatar FT-IR
Espectroscopía de Ultravioleta-visible	Espectrofotómetro Hewlett Packard, modelo 8452-A
Susceptibilidad Magnética	Balanza Magnética Jonson Matthey-AUTO
Conductancia	Conductronic PC-18
Análisis Elemental	Analizador elemental Fisons EA 1108
Análisis Térmico	Mettler Toledo Star System
Punto de Fusión	BÜCHI baño de aceite con incremento de temperatura de 3° C por minuto

Se utilizaron los siguientes reactivos sin previa purificación, excepto donde se indica

Ciclohexanona 99%, Aldrich  
 Benzaldehído 99 + %, Aldrich  
 Hidrato de hidracina, Aldrich  
 Anhídrido acético 98%, Aldrich  
 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona 98%, Aldrich  
 Sílica Gel Polvo Reactivo Baker  
 Acetato de etilo destilado  
 Hexano destilado  
 Metanol destilado  
 Etanol destilado  
 Diclorometano destilado  
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  98%, Aldrich  
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  98%, Aldrich  
 Cloroformo-*d* 99.8%, Aldrich

## 2.2 Síntesis.

### 2.2.1 Síntesis del Ligante

En un matraz bola de 250 mL, se añadieron 5g (0.051 mol) de ciclohexanona y 10g (0.094 mol) de benzaldehído a una disolución de etanol/NaOH. Se dejaron en agitación con calentamiento hasta la aparición de un precipitado color amarillo. A este precipitado se le añadieron 3 mL de hidracina hidratada. Después de un tiempo en agitación con calentamiento, desaparece todo el precipitado. Al final de la reacción, apareció un precipitado blanco el cual se disolvió en la mínima cantidad de anhídrido acético y se dejó enfriar. Se filtró y se obtuvieron 1.9394 g de producto los cuales se disolvieron en cloroformo. Se pesaron 1.0284 g (aproximadamente un equivalente molar) de 4-fenil-1,2,4-triazolina-3,5-diona los cuales se añadieron poco a poco esperando que desapareciera su color rojizo. Una vez acabada la adición, se dejó en agitación durante 20 minutos antes de agregar éter para precipitar el producto. La síntesis se puede resumir en el siguiente diagrama:

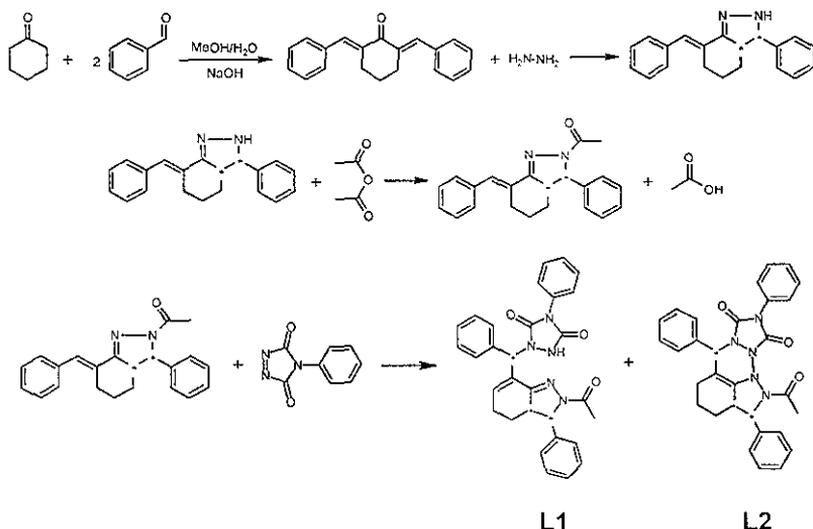


Figura 1.2 Diagrama de síntesis del ligante

Nota: Los carbonos que están marcados con un asterisco presentan quiralidad.

De la síntesis completa, se obtuvieron 13.51 g de un polvo amarillo pálido. El rendimiento total de la síntesis fue del 57%. Se hicieron pruebas de pureza en placas de sílice de donde se logró encontrar la mezcla de disolventes en la cual se pudieron separar mejor tres fracciones. Esta mezcla fue acetato de etilo:hexano 1:1. Después se purificó por medio de cromatografía en columna de  $\text{SiO}_2$ , que sirvió como medio soporte y, como eluyente, la mezcla acetato de etilo:hexano 1:1. Se introdujeron a la columna 5 g de la mezcla y se lograron separar tres fracciones: 71 (L-A), 257.1 (L-B) y 503.1 (L-C) mg respectivamente. Después de la caracterización y análisis de cada una de las fracciones, se decidió trabajar con la última en salir de la columna, la fracción L-C, como ligante en las síntesis de los complejos.

### **2.2.2 Síntesis del complejo de Cobre(II)**

Se disolvieron 0.354 g ( $7 \times 10^{-4}$  mol) del ligante en aproximadamente 50 mL de metanol previamente destilado, en un matraz bola de 250 mL obteniendo una disolución color amarillo pálido. Por otro lado, se disolvieron 0.1636 g ( $7.03 \times 10^{-4}$  mol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$  en aproximadamente 30 mL de metanol tibio. La coloración de la disolución fue de coloración azul. Se añadió lentamente la disolución de Cu(II) a la del ligante en agitación. Durante este proceso, se observó un cambio en la coloración de la disolución del ligante libre, la cual pasó de amarillo pálido a café-ámbar. Una vez terminado el proceso, se dejó en reflujo con agitación durante 20 horas. Pasado este tiempo, la disolución se concentró en el rotavapor hasta tener aproximadamente 15 mL. El color de la disolución se intensificó. Se le añadió éter para precipitar el producto e inmediatamente se filtró y secó al vacío. Se obtuvieron 0.192 g de producto a los cuales se les realizaron pruebas de solubilidad.

Tabla 2.1 Pruebas de solubilidad del complejo con cobre.

Disolvente	Solubilidad	Disolvente	Solubilidad
Metanol	Soluble	Acetato de etilo	Poco soluble
Etanol	Soluble	Tolueno	Insoluble
Acetonitrilo	Soluble	Benceno	Insoluble
Diclorometano	Soluble	Hexano	Insoluble
Cloroformo	Soluble	Agua	Insoluble

Con base en estos resultados se decidió recristalizarlo de una mezcla cloroformo/acetato de etilo. El producto obtenido se filtró al vacío y se lavó con 2 mL de éter frío. Se dejó secar y se obtuvieron 49 mg de un sólido color café.

### 2.2.3 Síntesis del complejo de Zn(II)

La síntesis de este complejo es muy similar a la del anterior. Se disolvieron 0.08 g ( $1.582 \times 10^{-4}$  mol) del ligante en aproximadamente 50 mL de metanol previamente destilado en un matraz bola de 250 mL, obteniendo una disolución color amarillo pálido. Por otro lado, se disolvieron 0.047 g ( $1.58 \times 10^{-4}$  mol) de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en aproximadamente 40 mL de metanol, dando como resultado una disolución transparente. Después, se añadió lentamente la disolución de Zn(II) a la disolución del ligante. No se logró apreciar ningún cambio en la coloración de la mezcla. Al final de la adición, la disolución presentó el mismo color amarillo pálido. Se deja en agitación a reflujo y, a diferencia de la síntesis del complejo con Cu(II), ésta se sigue por cromatografía en capa fina. Después de 8 horas, se decide que la reacción ha terminado porque en las placas de cromatografía prácticamente desapareció la mancha del ligante en el punto donde se aplicó la muestra del matraz de reacción. Se retiró del calentamiento y se concentró en el rotavapor hasta sequedad. El producto obtenido presentó una consistencia aceitosa de color amarillo oscuro. Se le agregaron unos cuantos mililitros de diclorometano que disolvieron a la mayor parte del compuesto, pero aún así quedó una parte insoluble. Se decantó y se precipitó con hexano. El polvo amarillento que se obtuvo se filtró al vacío y se dejó secar. Una vez seco, se pesaron 0.109 g de producto al cual se le realizaron pruebas de solubilidad.

Tabla 2.2 Pruebas de solubilidad del complejo con zinc

Disolvente	Solubilidad	Disolvente	Solubilidad
Metanol	Soluble	Acetato de etilo	Poco soluble
Etanol	Soluble	Tolueno	Insoluble
Acetonitrilo	Soluble	Benceno	Insoluble
Diclorometano	Soluble	Hexano	Insoluble
Cloroformo	Soluble	Agua	Insoluble

Se decidió recristalizarlo de una mezcla cloroformo/acetato de etilo. El producto obtenido se filtró al vacío y se lavó con 2 mL de éter frío. Se dejó secar y se obtuvieron 78 mg de un sólido color amarillo oscuro.

## 2.3 Caracterización.

### 2.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo.

La región infrarroja del espectro electromagnético abarca las regiones comprendidas entre 0.78 y 1000  $\mu\text{m}$ . Esta región se subdivide en tres porciones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano. Los espectros de infrarrojo que se obtuvieron en este trabajo, abarcan una parte del infrarrojo medio comprendida entre los 400 y 4 000  $\text{cm}^{-1}$ .

Para que una molécula absorba radiación infrarroja, debe experimentar un cambio neto en su momento dipolar como consecuencia del movimiento vibratorio. Sólo bajo estas circunstancias, la radiación infrarroja puede interactuar con la molécula. Si la frecuencia de la radiación iguala a la frecuencia de una de las vibraciones naturales de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da como resultado un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de la radiación que se observará en el espectro como una señal. Dependiendo de la energía asociada a dicha absorción, se pueden conocer los grupos funcionales presentes en la molécula.

La sensibilidad del método aumenta en forma significativa si se aplica la transformada de Fourier. A grandes rasgos, la transformada de Fourier transforma a una función dependiente del tiempo (interferograma) a otra dependiente de la frecuencia. La sensibilidad de estos espectrofotómetros cae en el intervalo de  $1 \text{ cm}^{-1}$  hasta un mínimo de  $0.06 \text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron usando la técnica de pastilla de KBr. Aproximadamente 70 mg de KBr anhidro se muelen en un mortero de ágata. Después se añade aproximadamente 1 mg de compuesto y se sigue moliendo hasta obtener un sólido muy fino. Este sólido se prensa en la pastilladora por cinco minutos. Una vez hecho esto, se obtiene su espectro de infrarrojo.

### **2.3.2 Espectrometría de Masas.**

Un espectro de masas se obtiene convirtiendo a los compuestos que integran una muestra en iones que se mueven rápidamente (por lo general de carga positiva) y resolviéndolos con base a su relación de masa/carga. Los componentes generales de un espectrómetro de masas son: sistema de entrada, fuente de iones, analizador de masa (estos tres se encuentran al alto vacío), detector, procesador de señales y sistema de lectura.

Las técnicas que se utilizaron para caracterizar a los diferentes productos fueron: impacto electrónico (IE) para el ligante, y bombardeo atómico rápido (FAB+) para los compuestos de coordinación. En ambos casos la introducción de la muestra fue directa. En la técnica de IE, la muestra se somete a un bombardeo con electrones dentro de una cámara de ionización al alto vacío. La diferencia de potencial utilizada para acelerar los electrones es de 70 eV, energía suficiente para ionizar la molécula y fragmentarla. Los fragmentos originados pasan a un analizador de iones y posteriormente a un detector. En FAB+, la muestra se suspendió en una matriz de alcohol 3-nitrobencílico. La fuente de ionización no son electrones sino átomos acelerados de  $\text{Xe}^+$  con una energía entre 6 y 9 keV.

Cuando los átomos ionizados de xenón impactan a la suspensión, la muestra se desorbe, generalmente en forma de ión, por transferencia de momentum. El haz de iones generados se analiza en el espectrómetro de masas de la manera usual.

El espectro obtenido permite asignar los diferentes fragmentos presentes en la muestra. Esto es de gran ayuda para determinar la estructura de la molécula.

### **2.3.3 Espectroscopía de Ultravioleta-visible.**

La absorción de radiación ultravioleta y visible consta en la absorción de un fotón con energía  $h\nu$  de los electrones de enlace el cual los excita a un nivel energético superior. Este estado excitado tiene un tiempo de existencia muy breve ( $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s) y desaparece cuando el electrón regresa a su estado basal (relajación). Se consideran tres tipos de transición electrónica: la de los electrones  $\pi$ ,  $\sigma$  y  $n$ ; la de los electrones  $d$  y  $f$  y la transferencia de carga.

El espectrofotómetro de UV-vis consta de una lámpara combinada de tungsteno y deuterio que proporciona radiaciones entre los 210 y 1000 nm de longitud de onda; monocromadores de rejilla para seleccionar las longitudes de onda; tubos fotomultiplicadores como detectores, y dispositivos digitales de lectura.

Las disoluciones empleadas para la determinación se prepararon en metanol. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico, registrando las absorciones en un intervalo de longitudes de onda comprendidas entre 190 y 820  $\text{cm}^{-1}$ . Primero se corrió un blanco de metanol puro y a continuación se analizaron las diferentes muestras y las sales metálicas utilizadas como materias primas. Las disoluciones que se prepararon tuvieron las siguientes concentraciones:

Tabla 2.3 Concentraciones empleadas en el análisis de UV-vis.

Compuesto	Masa (g)	Volumen (mL)	Concentración (M)
L1	0.0055	10	$1.08 \times 10^{-3}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	0.0025	10	$1.07 \times 10^{-3}$
L1-Cu	0.0018	10	$1.48 \times 10^{-4}$

Se concluyó, experimentalmente, que la mejor concentración para poder observar cambios espectroscópicos bajo esta técnica es  $1 \times 10^{-4}$  M por lo que las disoluciones de L1 y de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ , se tuvieron que diluir en un factor 1:10 para que quedara de la misma concentración que la del complejo y así poder compararlas.

#### 2.3.4 Conductividad.

La conducción de una corriente eléctrica a través de la disolución de un electrolito, supone la migración de especies cargadas positivamente hacia el cátodo y cargadas negativamente hacia el ánodo. La conductancia, que es una medida de la corriente que resulta de la aplicación de un campo eléctrico dado, depende directamente del número de partículas cargadas existentes en la disolución. Todos los iones contribuyen al proceso de conducción pero la fracción de corriente transportada por una especie dada, está determinada por su concentración relativa y su relativa movilidad en el medio. Una medida de conductancia requiere una fuente de energía eléctrica, una celda que contenga a la disolución y un puente apropiado para medir su resistencia (generalmente se utiliza el puente de Wheatstone).

Usando las mismas disoluciones que para la determinación de los espectros de UV-vis, se midieron las conductividades para cada muestra. El equipo fue calibrado previamente utilizando una disolución estándar de  $\text{KCl } 1 \times 10^{-3}$  M. Para calcular la conductividad molar,  $\Lambda_M$ , se utilizó la siguiente ecuación,

$$\Lambda_M = \frac{\kappa(1000)}{C_M}$$

donde  $\kappa$  es la conductividad en  $\mu\text{S/cm}$  y  $C_M$  es la concentración molar de la disolución. La constante de celda del equipo es de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . A partir de las conductividades molares se determinaron los tipos de electrolitos presentes.

### 2.3.5 Susceptibilidad Magnética.

Como los complejos, en general, tienen orbitales  $d$  o  $f$  parcialmente llenos, presentan propiedades magnéticas dependiendo del estado de oxidación, la configuración electrónica y el número de coordinación del metal central. Cuando se coloca cualquier sustancia en un campo magnético externo, se produce una circulación inducida de electrones que da lugar a un momento magnético en oposición al campo aplicado. Esto es el efecto del diamagnetismo y es debido a los electrones apareados dentro de la muestra. El paramagnetismo es producido por los electrones desapareados que dan origen a momentos magnéticos permanentes que tienden a alinearse con el campo aplicado. Por ser mucho más grande que el efecto diamagnético, cancela cualquier repulsión entre el campo aplicado y los electrones apareados de la muestra. Por tanto, inclusive las sustancias que sólo tienen un electrón desapareado presentan una atracción neta hacia el campo magnético. La susceptibilidad magnética, a temperatura constante, se define como,

$$\chi = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

donde  $M$  es la magnetización y  $H$  el campo magnético aplicado.

Se determinó la susceptibilidad magnética de los compuestos de coordinación por el método de Gouy. El procedimiento experimental para la determinación de la susceptibilidad magnética se describe a continuación.

Primero se registró el peso del tubo capilar vacío en una balanza analítica. Después, se introdujo el capilar vacío en la balanza magnética y se calibró a cero la lectura. Una vez hecho esto, se pulverizó perfectamente la muestra en un mortero de ágata y se empacó en el capilar cerciorándose de que no quedaran espacios de aire al seno de la muestra. La altura de la muestra en el tubo debe tener como mínimo 1.5 cm. Después se registró su peso en la balanza analítica. El dato del peso de la muestra se obtuvo haciendo la diferencia de pesos con el del tubo capilar vacío. Entonces se introdujo el tubo capilar con la muestra dentro de la balanza magnética. Se le proporcionaron los datos de altura y peso de la muestra y la balanza dio el resultado de la susceptibilidad magnética másica,  $\chi_g$ . Este valor se multiplicó por el peso molecular teórico para cada compuesto para así obtener la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M$ . Se tuvo que sumar la contribución diamagnética aportada por el ligante y contraiones para obtener la susceptibilidad magnética molar corregida,  $\chi_M'$ . Este es el dato utilizado en la ecuación para determinar el momento magnético efectivo de la muestra,

$$\mu_{eff} = 2.84 \sqrt{\chi_M' T}$$

donde T es la temperatura, en grados Kelvin, a la cual se determinó la medición.

En la siguiente tabla se presentan los datos de masa y peso para las diferentes muestras a 23° C ó 296 K.

Tabla 2.4 Datos de masa y altura dentro del tubo portamuestras de la balanza magnética.

Compuesto	Masa (g)	Altura (cm)
L1-Cu	0.0768	1.82
L1-Zn	0.0684	1.75

A partir de la magnitud del momento magnético, se estableció el número de electrones desapareados. Esta técnica nos da información sobre el ambiente magnético alrededor del ion metálico, por lo que se puede conocer su estado de oxidación. Además nos permite conocer el número de electrones desapareados. Esto es de gran ayuda puesto que, en determinados casos, se puede conocer la geometría alrededor del ion metálico.

### **2.3.6 Resonancia Magnética Nuclear.**

Un campo magnético intenso hace que las energías de determinados núcleos se distribuyan en dos o más niveles cuantizados como consecuencia de las propiedades magnéticas nucleares de estas partículas. Pueden provocarse transiciones entre los niveles de energía inducidos magnéticamente por la absorción de radiación electromagnética de una radiofrecuencia apropiada. Mediante un pulso fuerte de radiofrecuencia, se hace que el momento magnético resultante de la precesión de los núcleos, de componente en z, se localice sobre el plano xy. Al quitar dicho pulso, se mide la relajación del momento magnético mediante una bobina con corriente alterna. Esto genera un espectro en función del tiempo que se denomina FID (Free Inductive Decay). Mediante transformadas de Fourier se transforma el mismo espectro pero en función de la frecuencia.

Los espectros obtenidos fueron los de resonancia magnética de  $^1\text{H}$  a un campo fijo de 299.7 MHz y  $^{13}\text{C}$  a un campo fijo de 75.3 MHz.

Se pesaron cerca de 30 mg de cada muestra a analizar. Se disolvieron en 1 mL de cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta=7.3$  ppm  $^1\text{H}$ ,  $\delta=77$  ppm  $^{13}\text{C}$ ), el cual ya tiene un 0.1% v/v de TMS y se colocó en un tubo de precisión para resonancia magnética de 5 mm de diámetro y 3 cm de profundidad cerciorándose que la disolución no fuera viscosa. Se introduce dentro del magneto y se ajusta para dar el mayor nivel de homogeneidad posible del campo magnético y se corrió el espectro.

Los espectros obtenidos permitieron elucidar la estructura molecular de las muestras.

### **2.3.7 Análisis Elemental.**

Esta técnica consta en calcinar completamente la muestra para que toda la materia orgánica se transforme en  $\text{CO}_{2(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ,  $\text{NO}_{2(g)}$  y  $\text{SO}_{3(g)}$ . La muestra, previamente pesada, se coloca en un horno a alta temperatura; se le hace pasar una corriente de  $\text{O}_2$  para quemar la muestra y que se desprendan los gases, los cuales se atrapan en las diferentes trampas de donde, por diferencia de pesadas, se puede conocer la cantidad de  $\text{CO}_{2(g)}$  y  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$  que se desprenden.

El procedimiento experimental consistió en lo siguiente. Se pesa una cápsula de estaño en una balanza analítica digital. Se calibra a cero y se pesan entre 2 y 3 mg de un estándar de sulfanilamida dentro de la cápsula la cual se cierra con ayuda de unas pinzas y se coloca en el carrusel del equipo. Esta operación se repite dos veces más y se registran los pesos de los estándares. De los resultados obtenidos de estas muestras, se realiza una curva patrón. Una vez hecho esto, se prepararon, de la misma forma, las muestras de los compuestos a examinar. Este análisis mostró el porcentaje de carbono, nitrógeno e hidrógeno presente en cada muestra, lo cual permitió concluir acerca de la composición y fórmula molecular.

### **2.3.8 Rayos X.**

La técnica utilizada fue la de difracción de rayos X. Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo  $\theta$ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente distanciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión. Los

requisitos para la difracción son: el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación (la longitud de onda de los rayos X va de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  cm aproximadamente); los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma muy regular. Las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz incidente con ángulo  $\theta$  deben obedecer la ley de Bragg,

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad n = 1, 2, \dots$$

En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva. En la siguiente figura se muestra un esquema de la difracción de rayos X por un cristal.

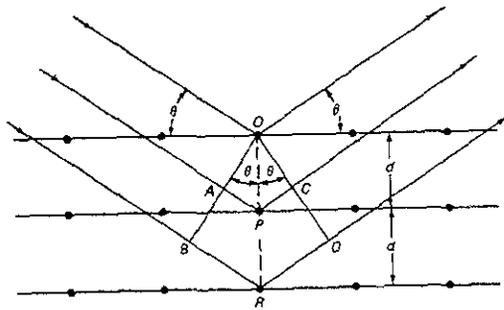


Figura 2 1 Difracción de rayos X por un cristal

Skoog, West, Análisis Instrumental, 2° Ed , McGraw-Hill, México, 1989.

Los instrumentos de difracción de rayos X comprenden de una fuente (tubos de Coolidge, radioisótopos o fuentes fluorescentes secundarias), un dispositivo para restringir el intervalo de longitudes de onda utilizado, un portamuestras, un detector de radiación o transductor y un procesador de señales y dispositivo de lectura.

La identificación de una especie por su patrón de difracción se basa en la posición de las líneas y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción  $2\theta$  se determina por el espaciamiento en el conjunto particular de planos, con la ayuda de la

ecuación de Bragg, esta distancia se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y la clase de centros de reflexión atómica que existen en cada conjunto de planos.

Sólo se determinó la estructura cristalina del ligante puesto que fue el único del que se disponía un cristal.

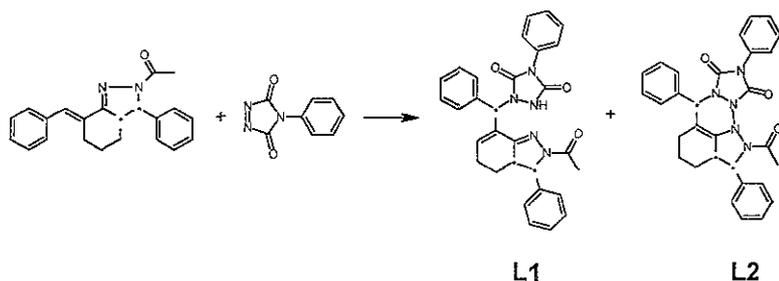
*Capítulo 3*

*Resultados y Discusión.*

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Ligante.

Como breve introducción, se recuerda la última etapa en la síntesis del ligante,



en donde se observa que existen dos posibles productos, uno en donde cuatro átomos de nitrógeno se encuentran unidos directamente y otro donde el anillo *N*-feniltriazadicarbonílico sólo se une por uno de sus nitrógenos. Al final de esta caracterización, se podrá concluir cual de dichas estructuras es la que se forma ó cual es el producto principal.

#### 3.1.1 Resonancia Magnética Nuclear.

Se realizaron estudios de resonancia magnética nuclear a las tres fracciones obtenidas de la separación cromatográfica hecha del producto crudo de reacción. A la primera fracción la llamaré **L-A**, a la segunda **L-B** y a la tercera **L-C**.

La RMN podrá definir la estructura de cada una de las fracciones y así poder visualizar cuál de los productos se formó, o en que relación se encuentra cada uno. Esto debido a que los entornos magnéticos de los diferentes protones presentes en ambos posibles productos no son iguales. Además, la estructura **L1**,

presenta un protón de amina secundaria y un protón de un doble enlace que no existen en la estructura de L2.

Por razones prácticas de discusión y análisis, empezaré por la tercera fracción L-C. En la figura 3.1 se muestra el espectro de RMN  $^1\text{H}$ . Se utilizó como referencia al TMS (0 ppm) y en 7.271 ppm aparece la señal del  $\text{CDCl}_3$ , el cual se usó como disolvente.

Las señales asignadas como *j*, *k* y *l*, pertenecen a los protones del acetato de etilo. Seguramente la muestra no estuvo lo suficientemente seca, pero estas señales no interfieren en el análisis del ligante. En todos los experimentos que se realizaron, las señales del acetato de etilo son perfectamente distinguibles. En la siguiente tabla se muestran sus desplazamientos químicos.

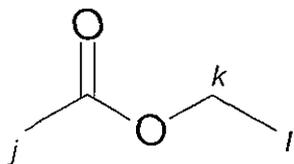


Tabla 3.1 Desplazamientos químicos en ppm de los  $^1\text{H}$  del acetato de etilo.

segmento	Desplazamiento químico (ppm)
$\text{CH}_3\text{-CO-O-}$	2.018, s
$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	4.109, c
$\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$	1.250, t

s = singulete, c = cuadruplete, t = triplete

Las demás señales se asignaron con las letras de la *a* a la *i* y son las correspondientes a los 27 protones presentes en el ligante. Se puede observar en el espectro que cada señal asignada cumple con la multiplicidad y la integración para el tipo de protón al que representa. En la Tabla 3.2 se resumen estos desplazamientos químicos.

USAI  
 06/00/USAF/0500  
 06/00/USAF/0500/USAF/0500  
 FUV/11-C/0013  
 3M, 255.7 MHz  
 300-2 TMS 0 PPM  
 TDS

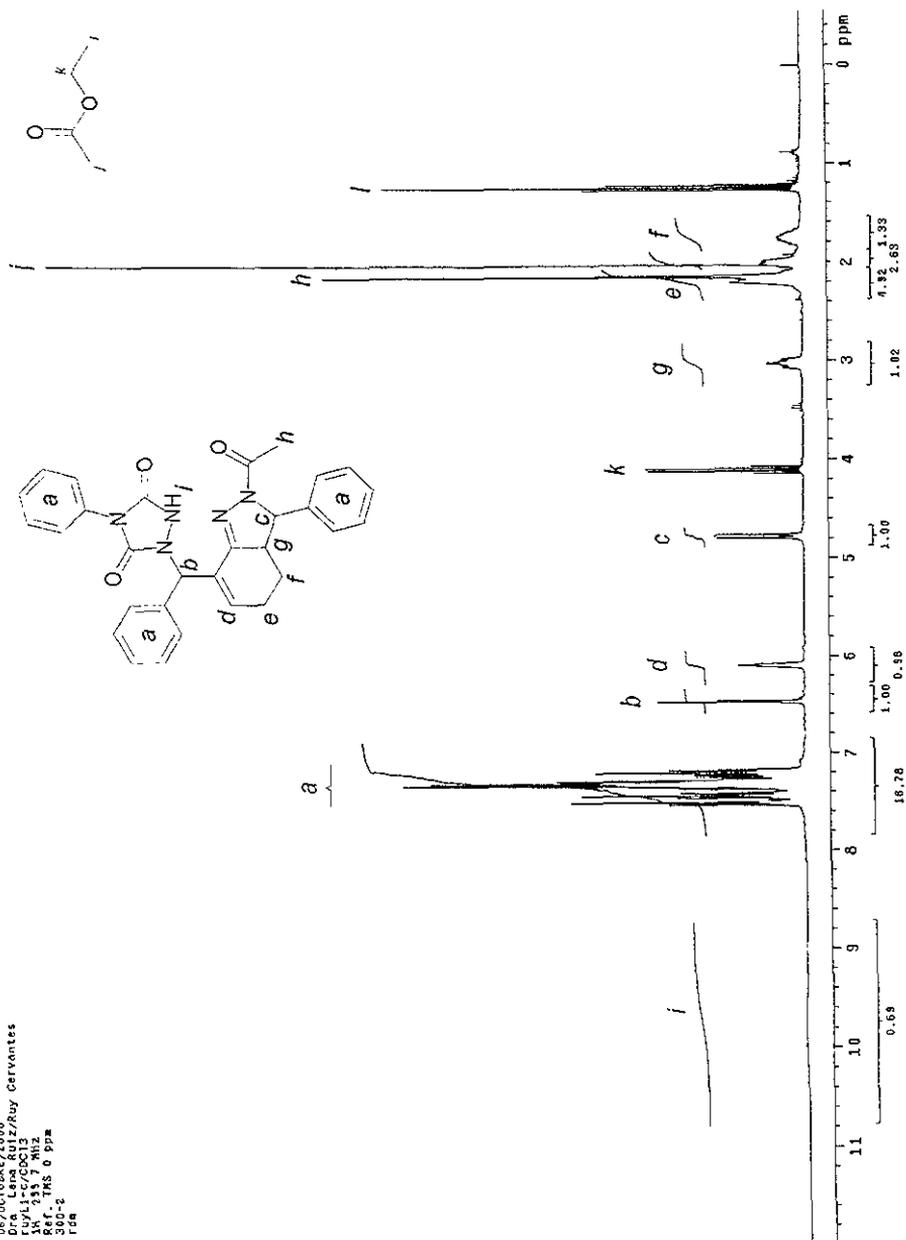
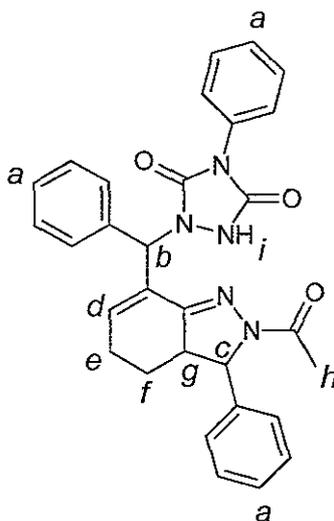


Figura 3 1 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de la fracción L-C

Tabla 3.2 Desplazamientos químicos en ppm de los  $^1\text{H}$  del ligante.

segmento	Desplazamiento químico (ppm)
<i>a</i> Aromáticos	7.16 – 4.53, m
<i>b</i> Ph-CH-N-NH-	6.461, s
<i>c</i> Ph-CH-N-CO-CH <sub>3</sub>	4.76, d
<i>d</i> -CH <sub>2</sub> -CH=C-	6.087, s
<i>e</i> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C-	2.197, m
<i>f</i> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-CH-Ph	1.751, m
<i>g</i> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-CH-Ph	3.023, m
<i>h</i> -N-CO-CH <sub>3</sub>	2.139, s
<i>i</i> -NH-	9.718, s

s = singulete, c = cuadruplete, t = triplete,  
d = doblete, m = múltiplete



Muchas de estas señales se pudieron asignar gracias al experimento de correlación (COSY) el cual se presenta en el Apéndice II. El análisis de todas las demás señales concuerdan con esta estructura, los que indica que en esta fracción, se logró separar uno de los pares de enantiómeros del 1-acetil-9-fenil-4-bencil- $\alpha$ -(1-fenil-1,3,4-triazaciclopenta-2,5-dion-3-il)-1,2-diazabicyclo [4.3.0]-nona-2,4-dieno (**L1**).

Cuando se realizó el intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$ , la señal *i* en 9.718 ppm desapareció. Esto comprueba su carácter ácido característico a hidrógeno unido a un heteroátomo

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de la fracción **L-C**, se muestra en la figura 3.2. Es un espectro más difícil de interpretar que el del  $^1\text{H}$ , pero el espectro de correlación heterogénea (HETCOR) junto con el DEPT, los cuales también se presentan en el Apéndice II, fueron de gran utilidad para asignar las señales. A continuación se

muestran dos tablas donde se resumen los desplazamientos químicos para cada carbono presente en el ligante y en el acetato de etilo.

Tabla 3.3 Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  en ppm de la fracción L-C.

No. de carbono	Desplazamiento químico (ppm)	No. de carbono	Desplazamiento químico (ppm)
1	58.72, s	13	135.966, s
2	66.95, s	14	127.265, s
3	141.0, s	15	140.751, s
4	25.799, s	16	140.791, s
5	26.227, s	17, 18	125.154, s
6	54.801, s	19, 20	128.829, s
7	20.827, s	21, 22	128.589, s
8	152.886, s	23, 24	128.522, s
9	154.276, s	25, 26	128.094, s
10	131.221, s	27, 28	127.640, s
11	170.982, s	29	127.867, s
12	151.122, s	30	125.421, s

s = singulete.

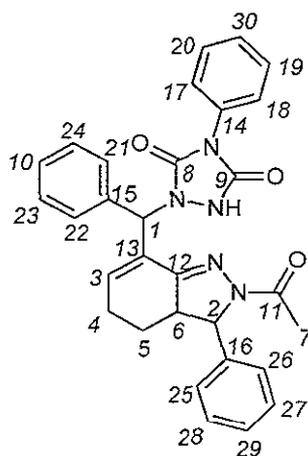
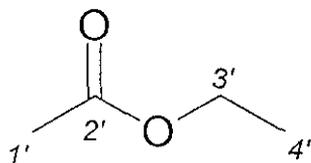


Tabla 3.4 Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  en ppm del acetato de etilo en la fracción L-C.

No. de carbono	Desplazamiento químico (ppm)
1'	21.990, s
2'	170.087, s
3'	60.187, s
4'	14.001, s

s = singulete.



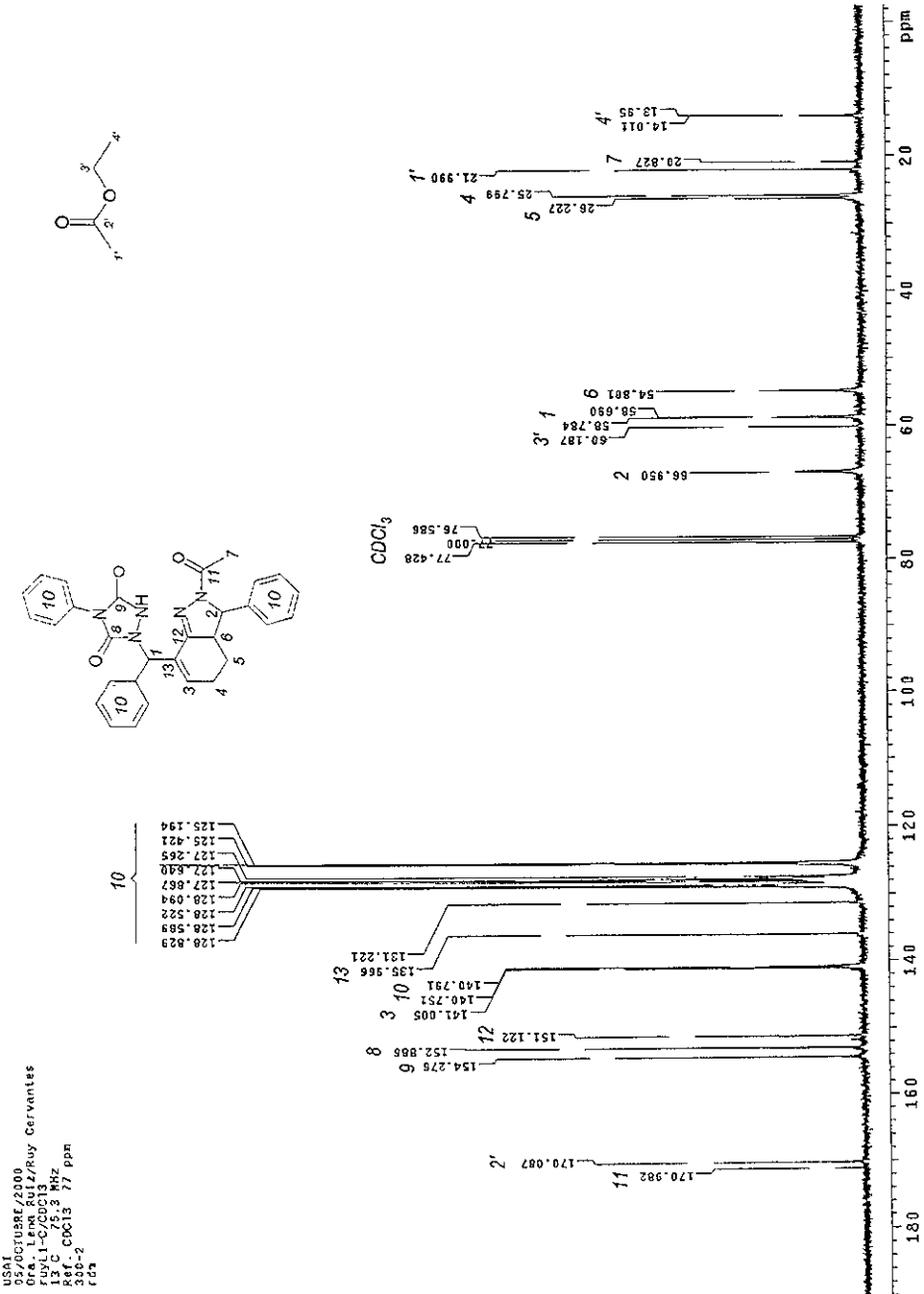


Figura 3.2 Espectro de RMN de <sup>13</sup>C de la fracción L-C



El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la fracción **L-B** resultó ser muy parecido al espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la fracción **L-C**, pero con la diferencia de que las señales en 6.087, 6.461 y 9.718 ppm aparecen dobles. Estas señales pertenecen al hidrógeno de la doble ligadura  $\text{C}=\text{C}$ , a uno de los hidrógenos de un carbono quiral y al del grupo  $-\text{NH}$ , respectivamente. Además hay ligeras diferencias en el desplazamiento de las demás señales. Estas evidencias proponen la presencia de una mezcla de isómeros.

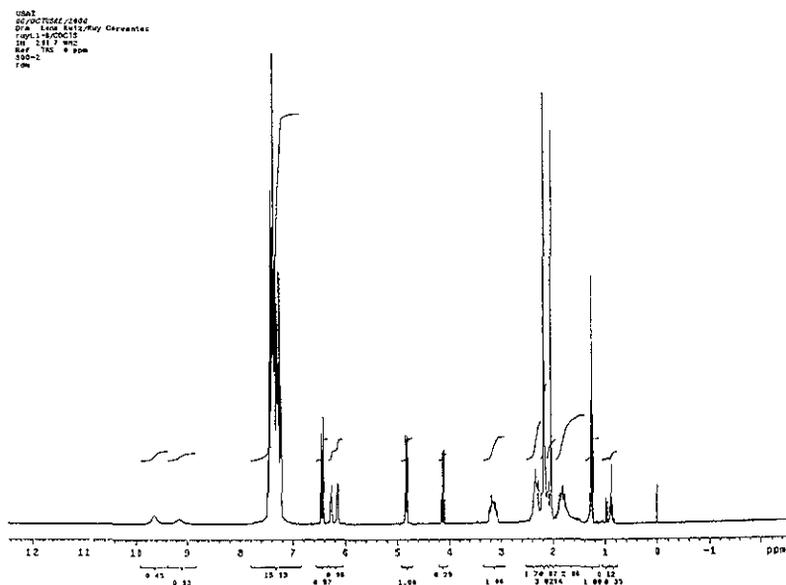


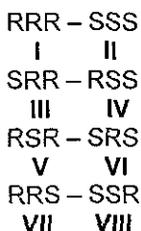
Figura 3.4 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la fracción L-B.

Toda la caracterización subsiguiente es para la fracción **L-C** puesto que es la que se utilizó como ligante para la formación de los compuestos de coordinación.

### 3.1.2 Estereoquímica.

Una vez que ya se sabe la estructura del ligante, se puede hacer un breve análisis a cerca de su estereoquímica. El ligante presenta tres centros quirales. Cuando una molécula presenta más de un centro quiral llega a tener más de dos

estereoisómeros. Para la molécula **L1**, se presentan las 4 parejas de enantiómeros armando modelos moleculares:



Sabemos que I y II son enantiómeros, pero I y IV no lo son. Los diastereoisómeros son aquellos estereoisómeros que no son imágenes especulares uno del otro. Por lo tanto, el ligante presenta 4 parejas enantioméricas y 8 estereoisómeros.

Ahora bien, las propiedades físicas y químicas de los enantiómeros son las mismas, por lo que sólo se pueden separar mediante reactivos ópticamente activos. Por lo tanto, como la técnica de separación fue por cromatografía en columna, sólo podremos observar cuatro fracciones. Por el análisis de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , se propone que en la fracción **L-B**, están presentes por lo menos dos pares de enantiómeros debido a las señales que aparecen dobles entre 9-10 y 6-6.4 ppm, que son las señales debidas al grupo N-H y al protón de la doble ligadura C=C respectivamente. En la fracción **L-C** se logró separar una pareja enantiomérica (RRS-SSR). Esto lleva a pensar que la pareja de enantiómeros faltante puede ser la menos favorecida termodinámicamente, y por eso no se forma, o bien, la cinéticamente favorecida que se transforma a alguna de las otras tres parejas enantioméricas.

### 3.1.3 Propiedades Físicas.

En la siguiente tabla se resumen algunas propiedades físicas del ligante 1-acetil-9-fenil-4-bencil- $\alpha$ -(1-fenil-1,3,4-triazaciclopenta-2,5-dion-3-il)-1,2-diazabicyclo [4.3.0]-nona-2,4-dieno (**L1**).

Tabla 3.5 Propiedades físicas del ligante.

Color	Punto de fusión	Solubilidad
Tanto en estado sólido como en solución, presenta un color amarillo pálido.	El compuesto funde a 160-161° C.	Es soluble en disolventes orgánicos como MeOH, EtOH, AcOEt, acetona, e insoluble en los no polares como benceno y hexano. También es insoluble en agua.

### 3.1.4 Espectroscopía de Infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo es la más simple y la más rápida para tener una primera aproximación de si el producto obtenido es el esperado o no. Esta técnica permite conocer los modos vibracionales de la molécula, ya que la energía de casi todas las vibraciones moleculares corresponde a la región de infrarrojo del espectro electromagnético. Los grupos funcionales presentan frecuencias de vibración, características para cada grupo, en regiones bien definidas. Con el uso de las tablas correspondientes, se pueden asignar las diferentes señales a los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula.

A continuación se muestra una tabla donde se resumen las absorciones más importantes y a qué grupo funcional corresponden y el espectro de infrarrojo del ligante.

Tabla 3.6 Frecuencias de absorción de los diferentes grupos funcionales presentes en la molécula del ligante

Grupo funcional	Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Vibración (cm <sup>-1</sup> )
-CO-N-CO-	1771 – 1708	-NH	3240
-N-CO-CH <sub>3</sub>	1670	Fenilos	3066, 1602, 1501
-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -	ν 2873, 2931 δ 1385, 1453	Monosustitución de fenilos	696, 754

La figura 3.5 presenta el espectro de infrarrojo. Se puede observar que se encuentran las absorciones características para cada uno de sus grupos funcionales.

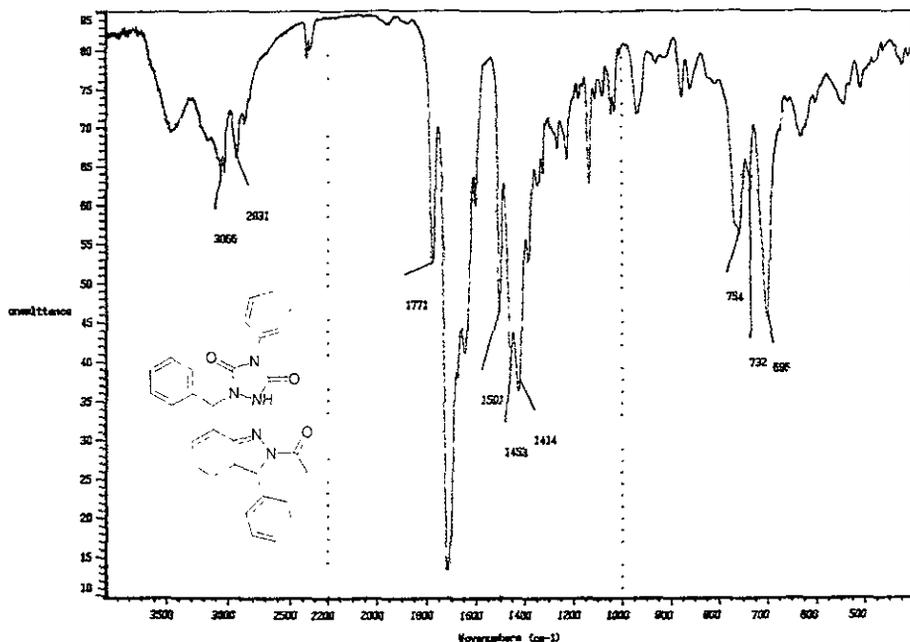


Figura 3.5 Espectro de IR del ligante

### 3.1.5 Espectrometría de Masas.

Al utilizar la técnica de IE, se observa claramente el ión molecular. Este es la señal que se encuentra a más alta relación  $m/z$  y se encuentra a 505 uma. Además, las señales de  $M+1$  y  $M+2$ , reproducen el patrón isotópico esperado para la fórmula mínima  $C_{30}H_{27}N_5O_3$ .

En la figura 3.6 se muestra el espectro de masas del ligante 1-acetil-9-fenil-4-bencil- $\alpha$ -(1-fenil-1,3,4-triazaclopenta-2,5-dion-3-il)-1,2-diazabicyclo [4.3.0]-nona-2,4-dieno (L1).

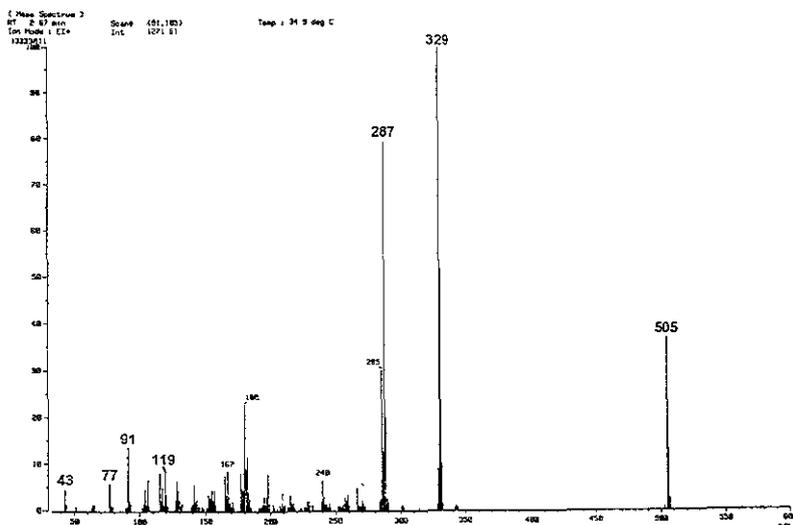


Figura 3.6 Espectro de masas del ligante.

La señal con un 100% de abundancia se encuentra en 329 uma. Esta señal corresponde a la pérdida del anillo *N*-fenil triazodicarbonílico, el cual pesa 176 uma. Esta señal también presenta el patrón isotópico esperado. La siguiente señal que aparece es la de 287 m/z que corresponde a la pérdida de 42 uma del grupo acetilo de la amida (existe la señal en 43 m/z que corrobora la existencia del fragmento acetilo). A continuación tenemos la señal en 119 m/z que corresponde a la pérdida de 168 uma que corresponde a la fragmentación de un anillo aromático junto con el grupo Ph-CH<sub>2</sub>-. Después siguen un grupo de señales de menor abundancia entre las cuales se encuentran: la de 77 uma correspondiente a un benceno y la de 91 uma correspondiente al ión tropilo.

Tomando estas señales como referencia se propone el siguiente patrón de fragmentación del ligante.

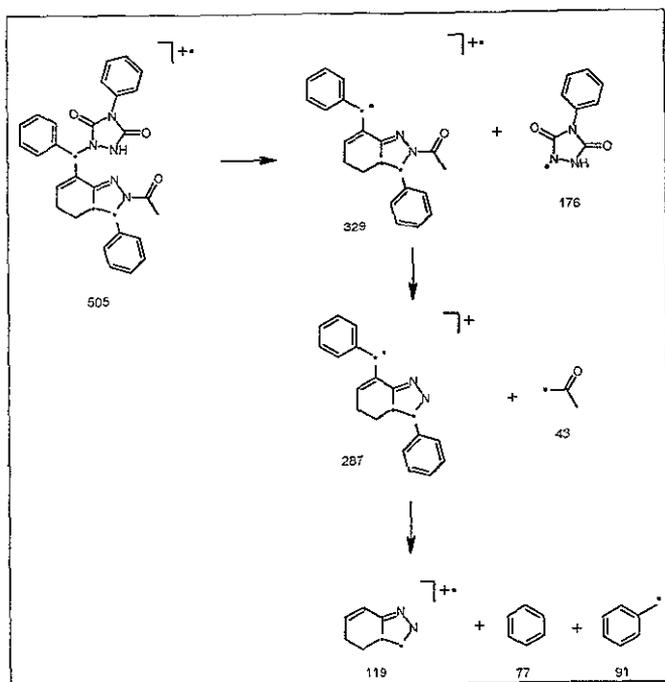


Figura 3 7 Patrón de fragmentación propuesto para el ligante.

De este segundo análisis se conoce el peso molecular del ligante y, sus fragmentos, permiten corroborar la estructura de la molécula.

### 3.1.6 Espectroscopía de Ultravioleta-visible.

En el espectro de UV-vis se observan las transiciones electrónicas entre niveles energéticos. Generalmente estas transiciones se dan entre el HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) y el LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía), por lo tanto, la absorción UV, puede considerarse como una medida de la separación de los niveles energéticos entre estos orbitales. Por arriba de los 200 nm, se dan las transiciones para los sistemas  $\pi$ -conjugados.

El espectro UV del ligante muestra dos máximos de absorción en 216 y 280 nm. Estas absorciones se deben a la conjugación electrónica presente en la imina  $\alpha,\beta$ -insaturada.

A continuación se muestra el espectro de UV del ligante.

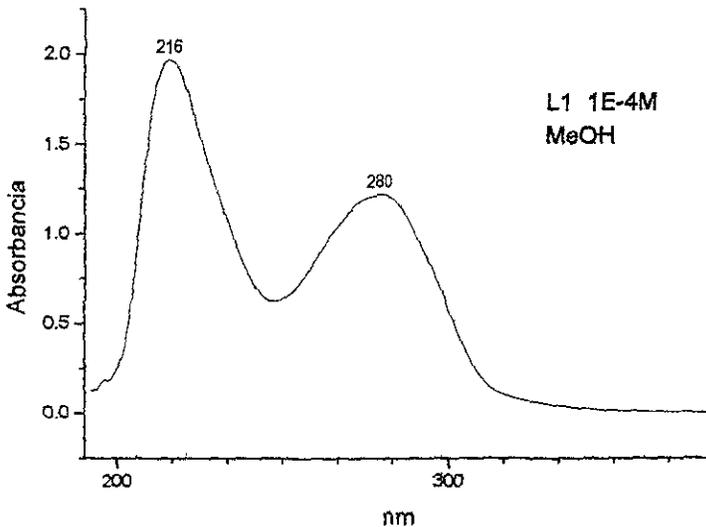


Figura 3.8 Espectro de UV del ligante.

### 3.1.7 Rayos X.

Se logró hacer crecer un cristal del ligante del seno de una disolución MeOH/H<sub>2</sub>O utilizando el método de evaporación lenta. Se disolvió una punta de espátula en la menor cantidad de metanol puro. A esta solución se le añadieron unas cuantas gotas de H<sub>2</sub>O destilada hasta que apareció una turbidez. Después de unos instantes, y agitando un poco, dicha turbidez desapareció restaurándose la solución. Se dejó evaporar lentamente y se dejó en un lugar apartado. A los tres días aparecieron unos cristales de un color amarillento. Se escogió uno de ellos y

se resolvió por cristalografía. A continuación se muestra la representación de dicho cristal.

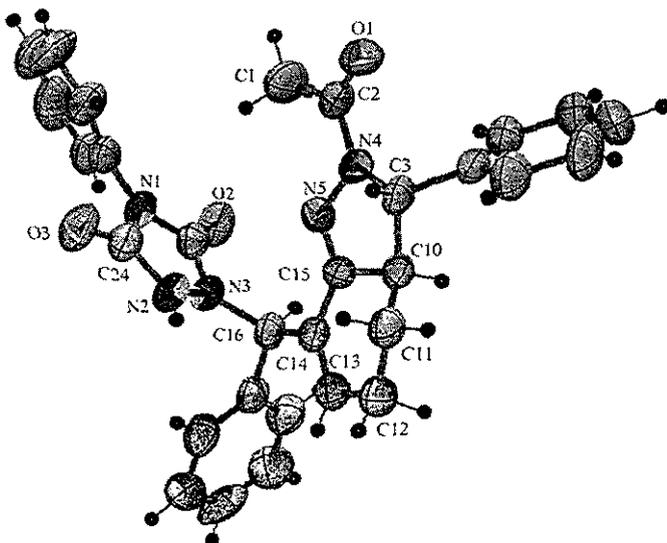


Figura 3.9 Representación ORTEP del cristal de L1.

En el Apéndice I, se muestran todos los parámetros cristalográficos.

### 3.1.8 Análisis Elemental.

El estudio de análisis elemental se llevó a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UNAM. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.7 Resultados obtenidos para L1.

Elemento	% Teórico	% Experimental
Carbono	71.27	71.14
Hidrógeno	5.31	5.28
Nitrógeno	13.59	13.53

El porcentaje de error es del orden del 0.4%, lo que muestra la pureza de la muestra.

### 3.1.9 Análisis Teórico.

Se utilizó el programa de cómputo SPARTAN para hacer algunos cálculos teóricos. El método de cálculo empleado fue PM3 y se simuló la geometría óptima, el calor de formación, el momento dipolo y las cargas de Mulliken para el ligante.

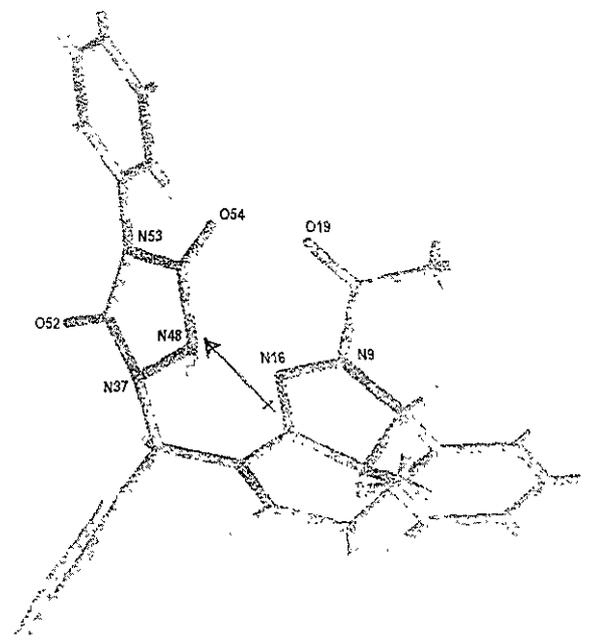


Figura 3 10 Optimización de la geometría calculada por el método PM3.

El calor de formación calculado para esta molécula es de 177.845 kJ/mol y el momento dipolo de 7 03 D. Las cargas de Mulliken calculan la densidad electrónica presente en cada átomo. Este dato puede ser útil para comparar los diferentes átomos donadores y hacer una primera aproximación de aquellos con

mayor capacidad para coordinarse a los centros metálicos. En la figura anterior se marcaron los cinco átomos de nitrógeno y los tres átomos de oxígeno. En la siguiente tabla se resumen sus cargas de Mulliken.

Tabla 3.8 Cargas de Mulliken para los heteroátomos de L1.

Átomo	Equivalencia	Carga de Mulliken
N 9	N 4	-0.0469
N 16	N 5	-0.0464
N 37	N 3	-0.0966
N 48	N 2	-0.0427
N53	N 1	0.0211
O 19	O 1	-0.3240
O 52	O 2	-0.3145
O 54	O 3	-0.3326

Se puede observar que sólo hay un nitrógeno que presenta una carga positiva y es aquél que sostiene a uno de los anillos aromáticos. Fuera de éste, todos los demás presentan carga negativa, lo que los hace potenciales donadores. Hay uno de ellos que sobresale pues presenta el doble de carga que los demás, y es el nitrógeno 3. Con respecto a los oxígenos, los tres presentan casi el mismo valor de carga negativa.

La obtención y resolución de un cristal, junto con todas las otras técnicas, tanto físicas como espectroscópicas, completan la caracterización del ligante L1, asegurando su estructura y su composición.

La capacidad donadora del ligante L1 se estudia a continuación haciéndola reaccionar con algunos metales de transición.

### 3.2 Complejo de Cu(II).

#### 3.2.1 Propiedades Físicas.

En la siguiente tabla se resumen algunas de las propiedades físicas del complejo de cobre (II).

Tabla 3.9 Propiedades físicas del complejo con cobre(II).

Color	Punto de fusión	Solubilidad
En estado sólido presenta un color café, mientras que en solución su color es ámbar.	El compuesto descompone a los 220 °C.	Es soluble en disolventes orgánicos polares como MeOH, EtOH, AcOEt, acetona, e insoluble en los no polares como benceno y hexano. También es insoluble en agua.

Estas propiedades físicas son el primer indicio de la formación del complejo. Que el color haya cambiado a café y que el punto de fusión sea mucho mayor que el del ligante libre y la sal de cobre, son evidencia de que se formó una nueva especie con propiedades distintas a las de sus antecesores. La técnicas espectroscópicas, ayudarán a establecer con mucha mayor precisión qué tipos de transformaciones han ocurrido.

#### 3.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo.

Una vez más, se comienza la caracterización espectroscópica con la espectroscopía de infrarrojo, la cual proporcionará información a cerca de los grupos funcionales presentes en el complejo. No se realizaron estudios en el infrarrojo cercano, por lo que las vibraciones metal-ligante no se observan.

En la siguiente figura se muestra el espectro de infrarrojo del complejo L1-Cu.

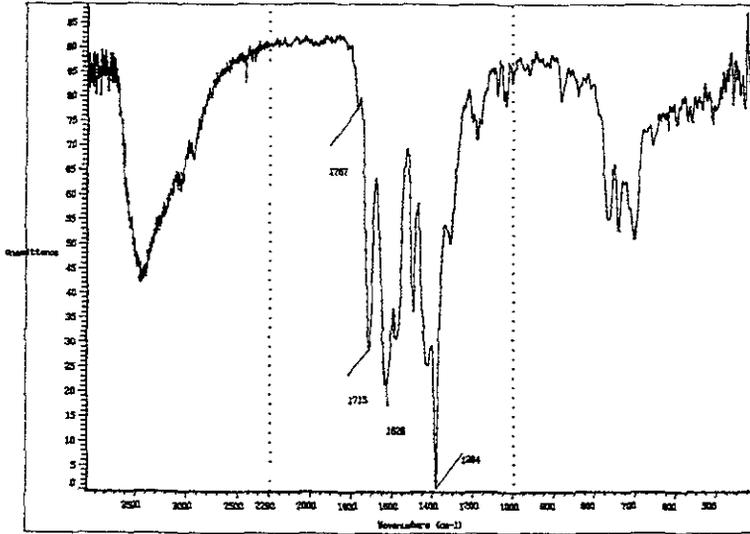


Figura 3.11 Espectro de IR del complejo con cobre.

Con respecto al espectro de infrarrojo del ligante libre, aparecen dos nuevas señales. La primera es una señal ancha y de mediana intensidad en los  $3432\text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración O-H; como no aparece ninguna señal característica de vibración C-O en la región de  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , se descarta la posibilidad de la presencia de metanol y, por lo tanto, se puede asumir que dicha señal sea de la vibración O-H de agua. Por el momento no se puede afirmar que sea agua de coordinación ó de cristalización. La segunda en aparecer es la señal más intensa del espectro. Una señal muy fina que aparece en  $1384\text{ cm}^{-1}$ , característica de nitrato iónico.

También se observa que algunas de las señales del ligante libre se modifican. Con respecto a las señales asignadas a la vibración  $\text{-CO-N-CO-}$ , se observa que la de  $1771\text{ cm}^{-1}$  reduce apreciablemente su intensidad y se desplaza hacia  $1767\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la de  $1708\text{ cm}^{-1}$ , solo se desplaza hacia  $1715\text{ cm}^{-1}$  sin modificar su intensidad. Esto nos hace ver que el entorno químico alrededor de dicho sistema se ve modificado posiblemente por la coordinación de uno de los nitrógenos del anillo *N*-feniltriazo-dicarbonílico. Por el análisis teórico hecho

anteriormente del ligante, se observa que el nitrógeno que presenta una mayor carga electrónica negativa es el nitrógeno unido directamente al resto del esqueleto.

Otra señal que se ve modificada es la de la base de Schiff  $\alpha,\beta$ -insaturada, la cual aumenta en intensidad y se desplaza de 1646 a 1626  $\text{cm}^{-1}$ . Este desplazamiento hacia menores energías indica una pequeña pérdida de carácter de doble enlace lo que hace pensar una probable coordinación hacia el metal. La señal asignada a la vibración N-H, se pierde dentro de la señal de vibración O-H. Las demás señales asignadas al ligante libre permanecen sin cambio apreciable.

Por lo tanto, del análisis de infrarrojo, se puede concluir que:

- Hay moléculas de iones nitrato;
- Existen moléculas de agua;
- Una primera hipótesis acerca de los posibles sitios de coordinación del ligante por los nitrógenos N3 y N5. Esta coordinación se vería favorecida por la estabilidad energética al formar un anillo de seis miembros con el centro metálico.

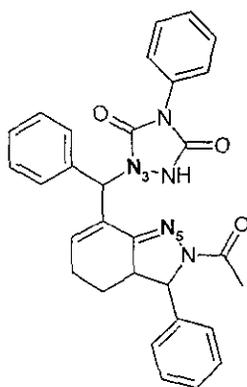


Figura 3 12 Posibles sitios de coordinación de L1

### 3.2.3 Espectrometría de Masas.

A diferencia que el ligante, el método utilizado en esta técnica fue FAB+. En la siguiente figura se muestra el espectro de masas del complejo L1-Cu.

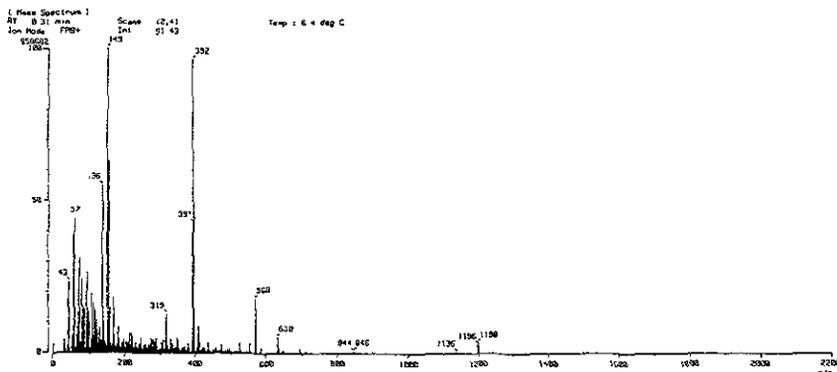


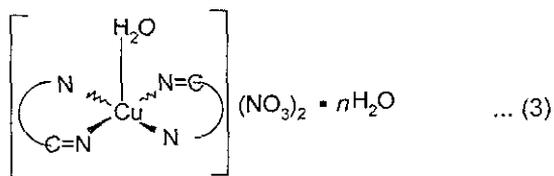
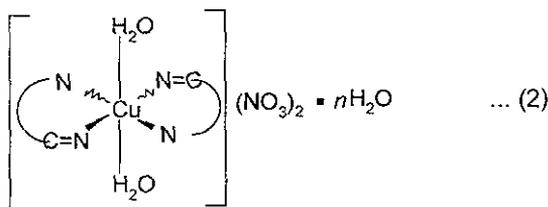
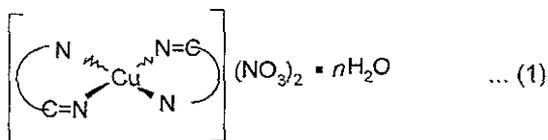
Figura 3.13 Espectro de FAB+ del complejo L1-Cu.

La señal a más alta masa es la de 1198 m/z. Este peso molecular corresponde a una fórmula del complejo  $[\text{Cu}(\text{L}_2)](\text{NO}_3)_2^+$ . La señal que le sigue es la de 1136 m/z que corresponde a la pérdida de 62 unidades de masa lo que indica la pérdida de un nitrato, por lo que quedaría como  $[\text{Cu}(\text{L}_2)](\text{NO}_3)^+$ . La pérdida de 176 unidades de masa nos lleva a la siguiente señal en 960 m/z. Esta masa corresponde a la pérdida del anillo *N*-fenil triazodicarbonílico por lo que el complejo se fragmentaría para llegar a  $[\text{Cu}(\text{L}^*)(\text{L})](\text{NO}_3)^+$  donde  $\text{L}^*$  es el ligante ya sin el anillo *N*-fenil triazodicarbonílico. Cuando el complejo pierde el resto del ligante para quedar como  $[\text{Cu}(\text{L})](\text{NO}_3)^+$ , da una señal en 630 m/z. La siguiente señal es en 568 m/z que corresponde a la pérdida del nitrato (62 unidades de masa) para quedar como  $[\text{Cu}(\text{L})]^+$ . La señal de 392 m/z corresponde a  $[\text{Cu}(\text{L}^*)]^+$  en donde se pierde el anillo *N*-fenil triazodicarbonílico del ligante. La señal de 315 m/z corresponde a la pérdida de 77 unidades de masa (un anillo aromático).

Otros fragmentos que podemos asignar son: el grupo acetilo (42 m/z); anillos aromáticos (77 m/z), el ión tropilo (91 m/z) y  $[\text{Cu}(\text{L})](\text{NO}_3)_2^+$  (692 m/z) Cabe

señalar que todas las señales que contienen en su masa al cobre, presentan el mismo patrón isotópico.

De este análisis podemos proponer que el complejo formado tenga una fórmula del tipo  $[\text{Cu}(\text{L}_2)](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con fórmula mínima  $\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_{12}\text{Cu}$ , que quedaría en concordancia con lo propuesto por infrarrojo. Sólo le falta el agua que bien puede ser de coordinación ó de cristalización. Para eso se proponen las siguientes estructuras:



El análisis térmico dará la información necesaria para proponer si las moléculas de agua son de coordinación ó de hidratación.

### 3.2.4 Análisis Térmico.

El compuesto fue calentado hasta los 200° C bajo una atmósfera de nitrógeno. El análisis termogravimétrico muestra una pérdida inicial del 1.5% de peso desde 85 hasta 152° C. Una segunda pérdida de peso, del 3.5%, se observa entre los 152 y 200° C. El intervalo de temperatura a la cual se observa la primera pérdida es característico para la pérdida de moléculas de agua de coordinación. La segunda pérdida corresponde a la descomposición del complejo.

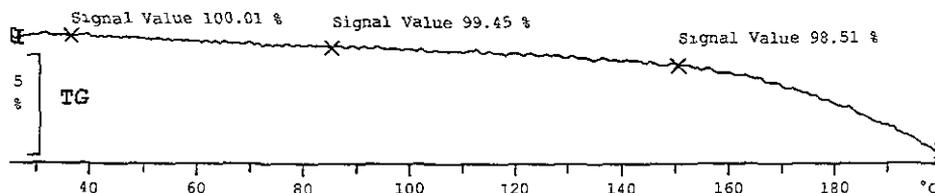


Figura 3 14 Espectro de análisis térmico (TG) del complejo L1-Cu.

El compuesto **(1)** no presenta moléculas de agua de coordinación por lo que queda descartada.

Para la estructura **(2)** con  $n=1$ , el 1.5% es equivalente a 16.92 unidades de masa, lo cual no corresponde con lo esperado para una molécula de agua. Es hasta  $n=4$  cuando ese porcentaje es igual a 18.0 unidades de masa. Aún así, se esperaría una pérdida de 36 unidades de masa porque esta estructura presenta dos moléculas de agua de coordinación.

Para la estructura **(3)** con  $n=0$ , el 1.5% equivale a 18.24 unidades de masa. Este valor concuerda con el esperado para una molécula de agua de coordinación. El 3.5% de pérdida de masa subsiguiente equivale a 42.57 unidades de masa, la cual concuerda con la pérdida de un grupo acetilo. La pérdida de este grupo nos dice que en este intervalo de temperaturas comienza la descomposición del ligante. Esta estructura es la que se acopla mejor a los análisis térmicos. Ahora, si nos fijamos en su estructura, podemos observar una pirámide cuadrada donde la base

la forman dos ligantes unidos al cobre y en la posición apical una molécula de agua. La estructura de pirámide cuadrada proviene de la pérdida de un sitio de coordinación del Cu(II) como centro de un octaedro, por lo que es una geometría posible para el complejo. Por efecto Jahn-Teller, la molécula de agua debe estar más alejada del cobre que los ligantes, haciendo el enlace más lábil. Es por eso que el intervalo de descomposición térmica es un poco bajo (entre 85 y 152°C).

De esto podemos concluir que la estructura que mejor se ajusta al análisis termogravimétrico es la (3), donde el cobre está en su estado de oxidación +2, en una estructura de pirámide cuadrada con una molécula de agua de coordinación en la posición apical con un peso molecular de 1216.72 g/mol.

### **3.2.5 Conductividad.**

Se utilizó una solución en metanol con concentración  $1 \times 10^{-4}$  M para determinar la conductividad del complejo. Utilizando la ecuación para determinar la conductividad molar y considerando la concentración de la solución, dio como resultado,

$$\Lambda_M = 213.5 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Este resultado se encuentra dentro del intervalo para un electrolito 1:2 en metanol, el cual es  $160:220 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Siendo un electrolito 1:2, ratifica el estado de oxidación +2 del cobre y la presencia de dos iones nitrato.

### **3.2.6 Susceptibilidad Magnética.**

La susceptibilidad magnética por gramo obtenida experimentalmente de la muestra en la balanza magnética fue de  $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Proponiendo la estructura (3) con peso molecular de  $1216.72 \text{ g mol}^{-1}$ , se obtiene la susceptibilidad magnética

molar de  $1.095 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  y una susceptibilidad magnética molar corregida de  $1.7345 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . La medición se realizó a  $23^\circ\text{C}$  y aplicando la ecuación,

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84(\chi_M T)^{1/2}$$

se obtiene un momento magnético efectivo de 2.03 MB, el cual se encuentra dentro del intervalo experimental para compuestos paramagnéticos de Cu(II) (1.7-2.2 MB).

### 3.2.7 Espectroscopía de Ultravioleta-visible.

A continuación se muestran los espectros del ligante libre, el complejo con cobre y la materia prima de Cu(II),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ , en las dos regiones del espectro electromagnético.

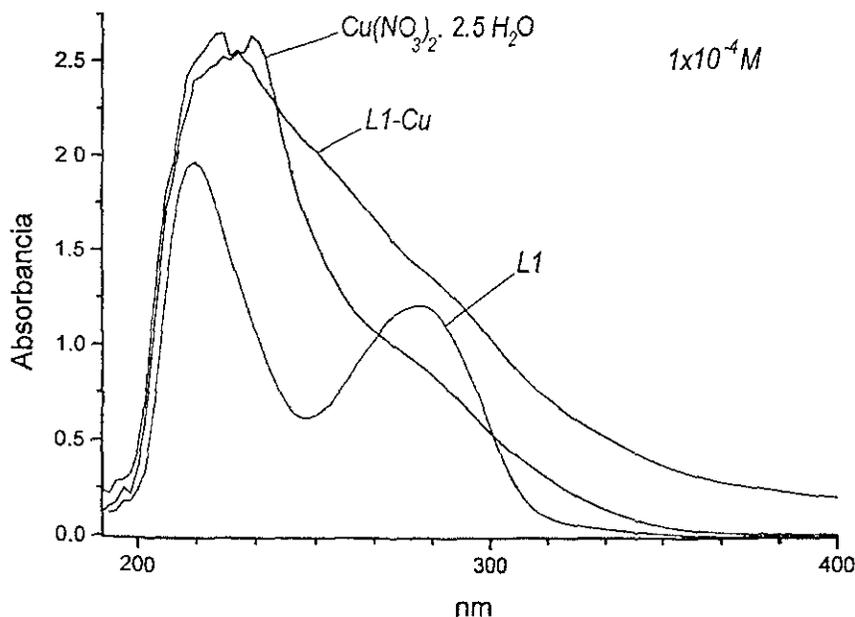


Figura 3.15 Espectro de Ultravioleta del compuesto de coordinación L1-Cu

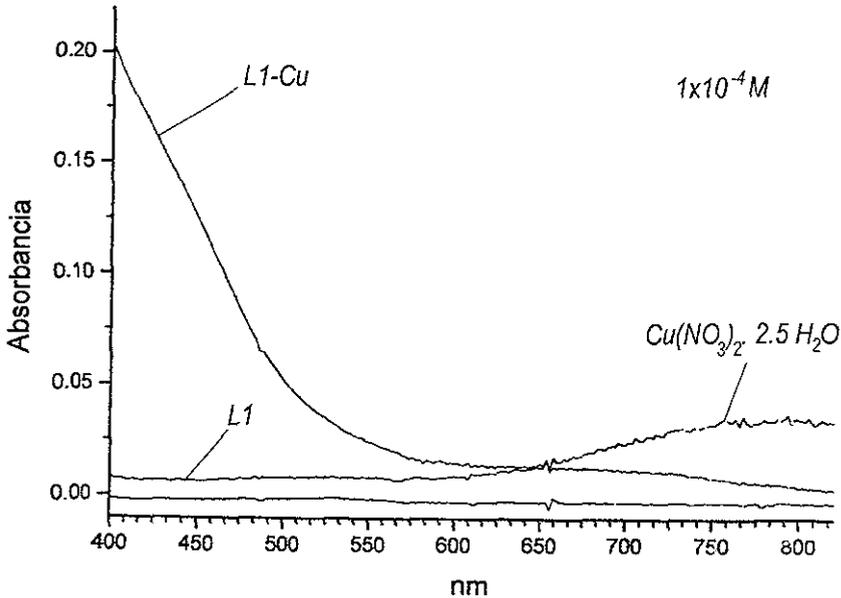


Figura 3.16 Espectro del visible de L1-Cu.

Para un compuesto de Cu<sup>2+</sup> con configuración  $d^9$ , únicamente se espera una transición electrónica. La solución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O presenta una banda de absorción en el visible entre 650 y 900 nm, la cual es la responsable de su coloración azul. El espectro de UV-vis del complejo muestra fuertes bandas ultravioleta que llegan a pasar al extremo azul del espectro visible. Esto es lo que hace que el complejo tome su coloración café. No se observa ninguna señal de absorción por arriba de los 600 nm por lo que se presupone que la banda de absorción esperada del ión Cu<sup>2+</sup> se halla desplazado a mayores energías, inclusive dentro de la región de transferencia de carga.

### 3.2.8 Análisis Elemental.

Los valores de porcentajes teóricos y experimentales del complejo con cobre que se proponen para la estructura (3) con una fórmula mínima de  $C_{60}H_{56}N_{12}O_{13}Cu$ , se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.10 Datos del análisis elemental para el complejo con cobre.

Elemento	% Teórico	% Experimental
Carbono	59.25	52.23
Hidrógeno	4.64	3.56
Nitrógeno	13.82	12.29

La desviación observada entre los valores teóricos y experimentales, se puede deber a que el proceso de purificación todavía no es del todo satisfactorio.

### 3.3 Complejo de Zn(II).

#### 3.3.1 Propiedades Físicas.

En la siguiente tabla se resumen algunas propiedades físicas del complejo con Zn(II).

Tabla 3.11 Propiedades físicas del complejo con zinc(II).

Color	Punto de fusión	Solubilidad
En estado sólido presenta un color amarillo oscuro, mientras que en solución su amarillo pálido	El compuesto descompone a los 230 °C.	Es soluble en disolventes orgánicos polares como MeOH, EtOH, AcOEt, acetona, e insoluble en los no polares como benceno y hexano. También es insoluble en agua.

Al igual que el complejo con Cu(II), el punto de fusión del complejo y su color, son diferentes que el del ligante y la sal  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Esto es un primer indicio de su formación. A continuación se muestra la caracterización espectroscópica.

### 3.3.2 Espectroscopía de Infrarrojo.

Sólo se hizo el análisis en el infrarrojo medio por lo que las vibraciones metal-ligante no se observan.

En la figura 3.17 se muestra el espectro de infrarrojo del complejo L1-Zn.

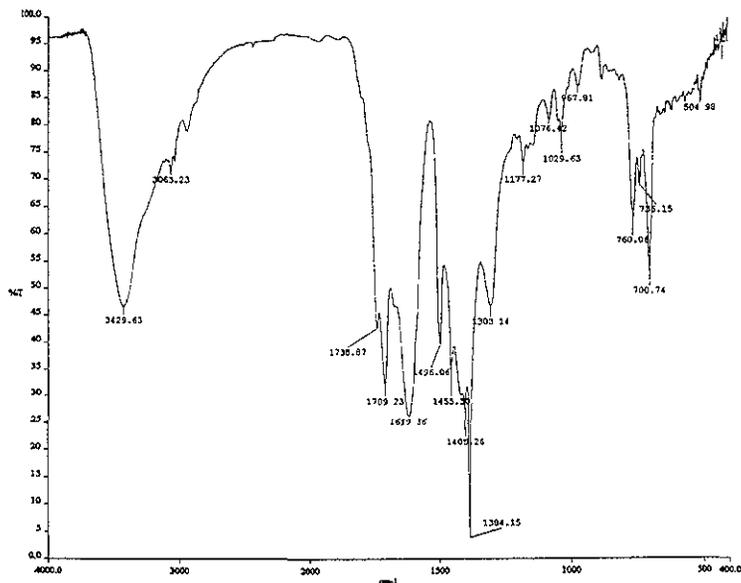


Figura 3.17 Espectro de infrarrojo de L1-Zn

Se puede observar que éste espectro y el obtenido para el complejo con Cu(II), son muy parecidos. Aquí también se observan claramente las señales de 3430 y 1384  $\text{cm}^{-1}$ . Al igual que en el complejo con Cu(II), no se observa señal característica de la vibración C-O por la región de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que se concluye que la vibración de 3430  $\text{cm}^{-1}$  es de la vibración O-H de agua. Por lo que se refiere a la señal que aparece en 1384  $\text{cm}^{-1}$ , ésta es la frecuencia de vibración característica para el ión nitrato.

También se puede observar que la banda de absorción de  $1771\text{ cm}^{-1}$ , presente en el ligante libre, se desplaza hacia  $1739\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la señal en  $1708\text{ cm}^{-1}$  prácticamente no sufre ninguna alteración. El que una de estas señales se haya desplazado hacia menores energías es una muestra de que hubo algún cambio en el entorno electrónico del anillo *N*-feniltriazadicarbonílico.

Al igual que en el complejo anterior, la señal asignada a la base de Schiff  $\alpha,\beta$ -insaturada, aumentó en intensidad y se desplazó desde  $1646$  hasta los  $1619\text{ cm}^{-1}$ . El aumento en la intensidad de la señal no dice que hay un mayor cambio en el momento dipolo de dicho enlace. Para que suceda esto, se disminuyó el carácter de doble enlace entre el carbono y el nitrógeno, lo cual concuerda con una disminución en la energía de vibración. Todo esto indica un cambio en el entorno químico posiblemente resultado de la coordinación.

La señal asignada a la vibración N-H, se pierde en la señal ancha de  $3430\text{ cm}^{-1}$ . Todas las demás señales del ligante libre permanecen sin modificación. Por lo tanto, de este análisis se puede concluir que:

- Existe la presencia de agua,
- Existen nitratos iónicos en el compuesto y
- Los sitios de coordinación involucran a la base de Schiff y a alguno de los nitrógenos del anillo *N*-feniltriazadicarbonílico. Posiblemente aquel que formaría un anillo de seis miembros con el  $\text{Zn(II)}$ .

### **3.3.3 Espectrometría de Masas.**

La técnica utilizada fue FAB+. En la figura 3.18 se muestra el espectro de masas del complejo L1-Zn.

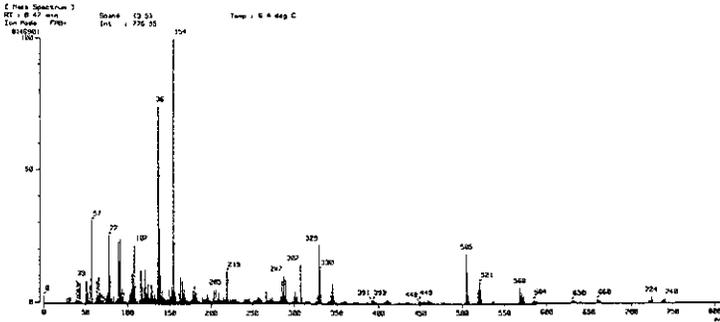


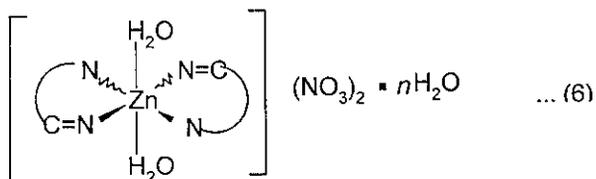
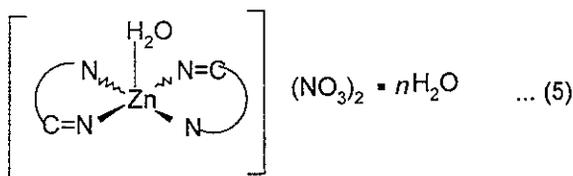
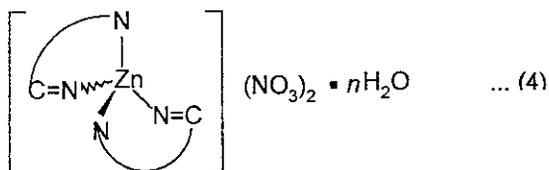
Figura 3.18 Espectro de masas de L1-Zn.

Se observa que la relación de intensidades entre las señales de la matriz y las del complejo es muy grande. Esto quiere decir que el complejo no se desorbió completamente de la matriz. Se repitió el mismo experimento aumentando la intensidad de impacto de los átomos de xenón sobre la muestra, pero siempre se obtuvo el mismo resultado. Esto trae como consecuencia que no se puedan apreciar adecuadamente los fragmentos del complejo. En este caso no es posible afirmar que la señal que aparece a mayor masa sea el ión molecular.

De las señales a más alta relación  $m/z$ , se puede identificar al fragmento  $[Zn(L)](NO_3)^+$  con 632 uma. La señal de 568  $m/z$  representa al fragmento  $[Zn(L)]^+$ . Siguiendo con la misma lógica, debemos encontrar una señal en 392  $m/z$  que representaría la pérdida del anillo *N*-feniltriazadicarbonílico el cual tiene una masa de 176 uma. Esta señal existe, aunque su intensidad es muy pequeña.

También se encuentran presentes en el espectro señales características del ligante tales como 505 y 329  $m/z$ . La presencia de ligante libre tendría dos posibles explicaciones. La primera sería que el complejo está contaminado con ligante libre, pero cuando se determinó el punto de fusión, no se observó ninguna alteración en la estructura de la muestra a los 160° C, que es el punto de fusión del ligante libre, sino que fue hasta los 230° C que la muestra descompone. La segunda considera que el Zn(II) presenta una menor estabilidad de enlace con el ligante que el complejo con Cu(II) y el impacto de los átomos de xenón, es

suficiente como para que el ligante se separe del Zn(II). Como es posible observar la señal de [Zn(L)] y el complejo con Cu(II) presenta una estructura con dos ligantes coordinados, nos lleva a pensar que el complejo con Zn(II) también presenta coordinación con dos ligantes y uno de ellos se separa del complejo. Por lo tanto se proponen las siguientes estructuras:



El análisis térmico dará la información acerca de si las moléculas de agua son de coordinación ó de hidratación y el análisis elemental proporcionará información acerca de la estructura.

### 3.3.4 Análisis Térmico.

La figura 3.19 muestra el espectro del análisis termogravimétrico (TG) para el complejo L1-Zn.

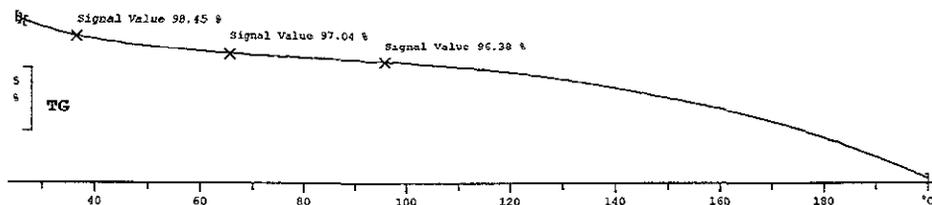


Figura 3.19 Espectro de análisis térmico (TG) del complejo L1-Zn

El compuesto se somete a un incremento de temperatura hasta los 200° C en una atmósfera de nitrógeno. El análisis termogravimétrico muestra una pérdida inicial del 1.55% de peso desde 0 hasta 38° C. Una segunda pérdida de peso, del 1.41%, se observa entre los 38 y 67° C. Una tercera pérdida del 0.66% de peso se observa a los 97° C y una última pérdida de 1.38% del peso hasta los 200° C. Por el intervalo de temperatura de las dos primeras pérdidas de masa, se puede pensar en pérdida de moléculas de agua de hidratación.

Haciendo el análisis para la estructura (4) con  $n = 2$  y peso molecular 1236.08, las dos primeras pérdidas de masa dan como resultado 36.53 uma. Este resultado está muy cerca del esperado para dos moléculas de agua que es de 36.03 uma. La pérdida del 1.38% entre los 97 y los 200° C, equivale a 17.03 uma. Por el intervalo de temperaturas donde se pierde equivaldría a la descomposición del complejo.

Para la estructura (5) con  $n = 2$  y peso molecular 1254.09, resulta que las dos primeras pérdidas de masa equivalen a 37.07 uma. Este valor está cerca del esperado, aunque un poco elevado. Esta estructura presenta una molécula de agua coordinada al metal, por lo que se esperaría una pérdida de 18 uma a más

altas temperaturas. La última pérdida de peso, ya por arriba de los 100° C, corresponde a 1.38% el cual equivale a 17.28 uma, valor cercano al esperado. La desventaja es que este arreglo geométrico no es común para el Zn(II), además de que las moléculas de agua de coordinación se pierden a mayores intervalos de temperatura.

Para la estructura (6) con  $n = 2$  y peso molecular de 1270.38, las dos primeras pérdidas de masa equivalen a 37.60 uma, el cual es un valor que se aleja del esperado de 36.03 uma para la pérdida de dos moléculas de agua.

Después del análisis hecho quedan la estructura (4) con dos moléculas de agua de hidratación y geometría tetraédrica.

### 3.3.5 Conductividad.

Se utilizó una solución en metanol con concentración  $1 \times 10^{-4}$  M para determinar la conductividad del complejo. Utilizando la ecuación para determinar la conductividad molar y considerando la concentración de la solución, dio como resultado,

$$\Lambda_M = 197 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Este resultado se encuentra dentro del intervalo para un electrolito 1:2 en metanol, el cual es  $160:220 \text{ cm}^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Siendo un electrolito 1:2, ratifica el estado de oxidación +2 del zinc y la presencia de dos iones nitrato.

### 3.3.6 Susceptibilidad Magnética.

La susceptibilidad magnética por gramo obtenida experimentalmente de la muestra en la balanza magnética fue de  $-6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Proponiendo la estructura (4) con un peso molecular de 1236.08, se obtiene la susceptibilidad magnética

molar de  $-7.622 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  y una susceptibilidad magnética molar corregida de  $-9.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Este resultado nos dice que la muestra es diamagnética, lo cual concuerda con la configuración electrónica  $d^{10}$  de capa llena del Zn(II).

### 3.3.7 Análisis Elemental.

En la siguiente tabla se muestran los resultados experimentales del complejo L1-Zn para las estructuras (4), con  $n=2$  y fórmula mínima  $\text{C}_{60}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{O}_{14}\text{Zn}$  junto con los porcentajes teóricos.

Tabla 3.12 Análisis elemental de la muestra de L1-Zn.

Elemento	% Teórico	% Experimental
Carbono	58.30	55.87
Hidrógeno	4.69	4.33
Nitrógeno	13.59	13.01

Al igual que en el complejo de Cu(II), se observa que existe una desviación entre los resultados teóricos y experimentales. Estas desviaciones nos indican que el producto no está completamente puro. El hecho de que los valores hayan salido por debajo de lo esperado teóricamente, puede ser debido a la existencia de impurezas.

La obtención de cristales de los compuestos de coordinación reafirmará las conclusiones a cerca de sus geometrías y de la estequiometría propuesta para cada uno. El que no se hayan logrado obtener cristales se puede deber a que el catión es demasiado grande con respecto al anión y esto no permita estabilizar la red cristalina, por lo que se podría intentar intercambiar el nitrato por un anión de mayor tamaño, como el  $\text{PF}_6^-$ , con el fin de estabilizar la energía de red cristalina.

**Conclusiones.**

Prácticamente se cumplieron los objetivos planteados al principio del trabajo.

- Se logró sintetizar el ligante 1-acetil-9-fenil-4-bencil- $\alpha$ -(1-fenil-1,3,4-triazaciclopenta-2,5-dion-3-il)-1,2-diazabicyclo [4.3.0]-nona-2,4-dieno y separar una de sus parejas enantioméricas por medio de la cromatografía en columna de sílica gel.
- Se consiguió determinar con exactitud su estructura mediante la técnica espectroscópica de resonancia magnética nuclear, tanto de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$ . Los experimentos de correlación homogénea o heterogénea, fueron de gran ayuda en la elucidación de la estructura, la cual se confirmó con el resultado de la difracción de rayos-X.
- El análisis de los compuestos de coordinación, lleva a la conclusión de que el ligante es bidentado y que la coordinación al metal sucede con los nitrógenos 3 y 5. Esto se concuerda con los resultados obtenidos del cálculo teórico. Mediante esta coordinación, se forma un anillo de 6 miembros con el centro metálico aumentando la estabilidad del complejo.
- La relación estequiométrica entre el metal y el ligante es de 1:2. Los datos de rendimientos pueden ser un indicio de una mayor facilidad de coordinación del ligante con el complejo de Zn(II) en relación al complejo de Cu(II).
- Se propone una geometría de pirámide cuadrada para el compuesto de coordinación con Cu(II) en donde los cuatro sitios de coordinación del plano se encuentran ocupados por dos moléculas del ligante, mientras que en la punta de la pirámide se encuentra una molécula de agua, la cual se

encuentra unida al centro metálico con menor fuerza que los enlaces Cu-N debido al efecto Jahn-Teller. Esto lo confirma el estudio térmico. Además concuerda con las estructuras preferentes del Cu(II).

- Para el compuesto de coordinación con Zn(II), se propone una geometría tetraédrica donde los cuatro sitios de coordinación se encuentran ocupados por dos moléculas del ligante. El estudio térmico nos muestra que no hay moléculas de agua coordinadas al metal.

Este trabajo aporta un enfoque para establecer la estabilidad de los isómeros más favorecidos de **L1**, además de la información sobre los modos de coordinación del mismo con los ejemplos de Cu(II) y Zn(II).

*Apéndice I*

*Datos Cristalográficos.*

## Datos Cristalográficos y Parámetros de Refinamiento de la Estructura Cristalina del Ligante L1

Fórmula Empírica	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	
Peso Molecular	530.59	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Cúbico	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 17.447(2) Å	α = 90°.
	b = 16.568(2) Å	β = 90°.
	c = 20.027(2) Å	γ = 90°.
Volumen	5789.0(11) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.218 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	0.083 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2240	
Intervalo de θ para la Colección de Datos (grados)	1.98 a 24.05°.	
Intervalo de Índices	-19 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 17	
Reflecciones Colectadas	30888	
Reflecciones Independientes	4552 [R(int) = 0.1256]	
Integridad a teta = 24.05°	99.6 %	
Método de Refinamiento	Mínimos Cuadrados en la Matriz Completa F <sup>2</sup>	
Datos / Restricciones / Parámetros	4552 / 3 / 349	
Bondad de Ajuste en F <sup>2</sup>	0.906	
Índices Finales de R [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0793, wR <sub>2</sub> = 0.2235	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.1775, wR <sub>2</sub> = 0.2688	
Máx. Y Mín. Residuales	0.788 and -0.434 e.Å <sup>-3</sup>	

**Tabla 1.** Coordinadas Atómicas ( $\times 10^4$ ) y Parámetros de Refinamiento Isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
O(1)	1293(2)	25(2)	1335(2)	75(1)
O(2)	213(3)	-3131(3)	2765(2)	82(1)
O(3)	2586(3)	-2363(3)	3562(2)	92(2)
N(1)	1296(3)	-2605(3)	3310(2)	61(1)
N(2)	2177(3)	-3134(3)	2672(2)	63(1)
N(3)	1469(3)	-3425(3)	2471(2)	57(1)
N(4)	1382(3)	-1315(3)	1208(2)	60(1)
N(5)	1326(3)	-2085(3)	1508(2)	61(1)
C(1)	639(4)	-784(4)	2161(3)	90(2)
C(2)	1130(4)	-646(4)	1545(3)	67(2)
C(3)	1947(3)	-1292(3)	661(2)	57(2)
C(4)	1687(4)	-826(3)	46(3)	63(2)
C(5)	937(4)	-710(4)	-107(3)	79(2)
C(6)	726(5)	-338(5)	-704(4)	102(3)
C(7)	1279(7)	-78(5)	-1135(4)	111(3)
C(8)	2030(7)	-199(5)	-992(3)	110(3)
C(9)	2258(4)	-578(4)	-388(3)	85(2)
C(10)	2056(3)	-2202(3)	520(2)	55(1)
C(11)	2849(3)	-2523(3)	414(3)	66(2)
C(12)	2836(4)	-3440(3)	379(3)	74(2)
C(13)	2340(3)	-3814(3)	904(3)	65(2)
C(14)	1817(3)	-3417(3)	1279(3)	57(2)
C(15)	1716(3)	-2573(3)	1140(3)	54(1)
C(16)	1326(3)	-3813(3)	1812(2)	57(2)
C(17)	1408(4)	-4721(3)	1866(3)	62(2)
C(18)	861(4)	-5213(4)	1610(3)	80(2)
C(19)	895(5)	-6028(5)	1669(4)	96(2)
C(20)	1469(5)	-6378(4)	2001(4)	92(3)
C(21)	2069(5)	-5916(4)	2272(3)	87(2)
C(22)	2029(4)	-5081(4)	2200(3)	74(2)
C(23)	907(4)	-3071(3)	2827(3)	60(2)
C(24)	2076(4)	-2673(4)	3221(3)	66(2)

C(25)	941(4)	-2175(4)	3846(3)	66(2)
C(26)	347(4)	-2522(4)	4200(3)	83(2)
C(27)	22(5)	-2096(6)	4730(4)	114(3)
C(28)	297(6)	-1349(7)	4888(4)	126(4)
C(29)	864(6)	-1009(5)	4539(4)	114(3)
C(30)	1184(2)	-1435(2)	4029(2)	89(2)
O(1W)	3630(2)	-3667(2)	2203(2)	128(2)
O(2M)	-1004(2)	-2094(2)	6134(2)	262(4)
C(3M)	-625(2)	-2720(2)	6318(2)	182(4)

**Tabla 2.** Distancias de Enlace [Å] y Ángulos Selectos [°].

O(1)-C(2)	1.223(7)	C(8)-C(9)	1.420(9)
O(2)-C(23)	1.222(6)	C(10)-C(11)	1.499(7)
O(3)-C(24)	1.233(7)	C(10)-C(15)	1.506(7)
N(1)-C(24)	1.377(7)	C(11)-C(12)	1.521(7)
N(1)-C(23)	1.410(7)	C(12)-C(13)	1.496(7)
N(1)-C(25)	1.430(7)	C(13)-C(14)	1.353(7)
N(2)-C(24)	1.350(7)	C(14)-C(15)	1.437(7)
N(2)-N(3)	1.385(6)	C(14)-C(16)	1.518(7)
N(3)-C(23)	1.347(7)	C(16)-C(17)	1.514(8)
N(3)-C(16)	1.490(6)	C(17)-C(18)	1.355(8)
N(4)-C(2)	1.371(7)	C(17)-C(22)	1.407(8)
N(4)-N(5)	1.414(5)	C(18)-C(19)	1.357(9)
N(4)-C(3)	1.473(6)	C(19)-C(20)	1.335(10)
N(5)-C(15)	1.289(6)	C(20)-C(21)	1.404(9)
C(1)-C(2)	1.519(8)	C(21)-C(22)	1.393(8)
C(3)-C(4)	1.521(7)	C(25)-C(30)	1.350(7)
C(3)-C(10)	1.546(7)	C(25)-C(26)	1.381(8)
C(4)-C(5)	1.358(8)	C(26)-C(27)	1.396(9)
C(4)-C(9)	1.385(8)	C(27)-C(28)	1.364(11)
C(5)-C(6)	1.395(9)	C(28)-C(29)	1.336(11)
C(6)-C(7)	1.364(11)	C(29)-C(30)	1.360(8)
C(7)-C(8)	1.356(11)	O(2M)-C(3M)	1.2840

---

C(24)-N(1)-C(23)	110.0(5)	C(13)-C(14)-C(15)	116.6(5)
C(24)-N(1)-C(25)	124.5(5)	C(13)-C(14)-C(16)	124.1(5)
C(23)-N(1)-C(25)	125.3(5)	C(15)-C(14)-C(16)	119.3(5)
C(24)-N(2)-N(3)	108.4(5)	N(5)-C(15)-C(14)	124.3(5)
C(23)-N(3)-N(2)	110.1(5)	N(5)-C(15)-C(10)	115.0(5)
C(23)-N(3)-C(16)	122.3(5)	C(14)-C(15)-C(10)	120.6(5)
N(2)-N(3)-C(16)	123.8(4)	N(3)-C(16)-C(17)	110.5(4)
C(2)-N(4)-N(5)	119.8(5)	N(3)-C(16)-C(14)	110.0(4)
C(2)-N(4)-C(3)	124.1(5)	C(17)-C(16)-C(14)	115.2(5)
N(5)-N(4)-C(3)	112.7(4)	C(18)-C(17)-C(22)	117.8(6)
C(15)-N(5)-N(4)	106.6(4)	C(18)-C(17)-C(16)	120.3(6)
O(1)-C(2)-N(4)	119.3(5)	C(22)-C(17)-C(16)	121.9(5)
O(1)-C(2)-C(1)	123.3(6)	C(17)-C(18)-C(19)	122.4(7)
N(4)-C(2)-C(1)	117.4(6)	C(20)-C(19)-C(18)	120.5(7)
N(4)-C(3)-C(4)	114.6(5)	C(19)-C(20)-C(21)	121.0(7)
N(4)-C(3)-C(10)	101.1(4)	C(22)-C(21)-C(20)	117.6(7)
C(4)-C(3)-C(10)	112.6(4)	C(21)-C(22)-C(17)	120.6(6)
C(5)-C(4)-C(9)	120.6(6)	O(2)-C(23)-N(3)	129.2(6)
C(5)-C(4)-C(3)	122.8(5)	O(2)-C(23)-N(1)	126.3(6)
C(9)-C(4)-C(3)	116.4(6)	N(3)-C(23)-N(1)	104.5(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(7)	O(3)-C(24)-N(2)	126.3(6)
C(7)-C(6)-C(5)	119.6(8)	O(3)-C(24)-N(1)	127.4(6)
C(8)-C(7)-C(6)	120.2(8)	N(2)-C(24)-N(1)	106.3(5)
C(7)-C(8)-C(9)	121.0(8)	C(30)-C(25)-C(26)	118.3(5)
C(4)-C(9)-C(8)	117.7(7)	C(30)-C(25)-N(1)	121.4(5)
C(11)-C(10)-C(15)	109.6(4)	C(26)-C(25)-N(1)	120.2(6)
C(11)-C(10)-C(3)	119.0(5)	C(25)-C(26)-C(27)	119.0(7)
C(15)-C(10)-C(3)	101.5(4)	C(28)-C(27)-C(26)	119.5(9)
C(10)-C(11)-C(12)	110.3(5)	C(29)-C(28)-C(27)	121.5(9)
C(13)-C(12)-C(11)	113.0(5)	C(28)-C(29)-C(30)	118.5(8)
C(14)-C(13)-C(12)	125.4(5)	C(25)-C(30)-C(29)	123.2(6)

---

**Tabla 3.** Parámetros de Desplazamiento Anisotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). El Exponente del Factor de Desplazamiento toma la Forma:  $-2\pi^2 [h^2 a^* 2U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	105(3)	52(3)	68(3)	-5(2)	7(2)	1(2)
O(2)	72(3)	112(4)	63(3)	-8(2)	-1(2)	-8(3)
O(3)	94(3)	108(4)	75(3)	-30(3)	-16(3)	-9(3)
N(1)	71(4)	71(3)	42(3)	-4(2)	0(2)	1(3)
N(2)	65(3)	72(3)	51(3)	-11(3)	3(2)	-3(3)
N(3)	64(3)	58(3)	48(3)	-4(2)	1(2)	-7(2)
N(4)	89(4)	49(3)	41(3)	1(2)	8(2)	0(2)
N(5)	81(3)	50(3)	52(3)	9(2)	0(2)	-2(3)
C(1)	119(6)	85(5)	65(4)	-3(4)	28(4)	9(4)
C(2)	86(5)	64(4)	50(4)	-7(3)	-1(3)	3(4)
C(3)	70(4)	64(4)	38(3)	1(3)	4(3)	-9(3)
C(4)	99(5)	48(3)	40(3)	-3(3)	4(3)	-2(3)
C(5)	96(5)	88(5)	52(4)	0(3)	2(4)	18(4)
C(6)	137(7)	107(6)	61(5)	1(4)	-8(5)	46(5)
C(7)	184(10)	84(5)	66(5)	14(4)	-14(6)	35(6)
C(8)	182(9)	98(6)	50(5)	16(4)	15(5)	-22(6)
C(9)	111(6)	86(5)	57(4)	10(4)	8(4)	-11(4)
C(10)	74(4)	48(3)	43(3)	-3(3)	-6(3)	-5(3)
C(11)	89(5)	59(4)	50(3)	4(3)	6(3)	-2(3)
C(12)	93(5)	76(4)	52(4)	6(3)	10(3)	5(3)
C(13)	88(4)	56(4)	51(4)	3(3)	-3(3)	-1(3)
C(14)	71(4)	58(4)	43(3)	-1(3)	-6(3)	-2(3)
C(15)	68(4)	49(3)	45(3)	-1(3)	0(3)	4(3)
C(16)	78(4)	55(4)	39(3)	2(3)	1(3)	-11(3)
C(17)	85(5)	58(4)	43(3)	3(3)	6(3)	-11(3)
C(18)	99(5)	69(5)	72(4)	-9(4)	-10(4)	-22(4)
C(19)	112(7)	74(6)	101(6)	-14(4)	-13(5)	-20(4)
C(20)	153(8)	48(4)	75(5)	-18(4)	44(5)	-34(5)
C(21)	141(7)	53(4)	67(4)	15(3)	10(4)	9(4)
C(22)	103(5)	63(4)	56(4)	6(3)	-3(3)	-18(4)
C(23)	73(4)	62(4)	45(3)	4(3)	0(3)	-2(4)

C(24)	80(5)	67(4)	49(4)	-5(3)	-4(3)	1(4)
C(25)	77(4)	78(4)	44(3)	-2(3)	-2(3)	12(4)
C(26)	90(5)	103(5)	55(4)	4(4)	9(3)	18(4)
C(27)	97(6)	183(9)	63(5)	2(6)	10(4)	33(7)
C(28)	118(8)	185(11)	74(6)	-49(7)	-6(5)	47(7)
C(29)	131(8)	125(7)	87(6)	-53(5)	2(5)	18(6)
C(30)	102(6)	96(5)	68(5)	-20(4)	-1(4)	0(4)

**Tabla 4.** Coordenadas de los Átomos de Hidrógeno ( $\times 10^4$ ) y Parámetros de Desplazamiento Isotrópico ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2608	-3232	2480	75
H(1A)	522	-274	2365	134
H(1B)	914	-1116	2473	134
H(1C)	172	-1049	2035	134
H(3)	2429	-1063	826	69
H(5)	560	-881	189	95
H(6)	211	-266	-808	122
H(7)	1141	182	-1528	134
H(8)	2402	-31	-1294	132
H(9)	2773	-657	-288	102
H(10)	1738	-2352	136	66
H(11A)	3178	-2351	778	79
H(11B)	3057	-2307	1	79
H(12A)	2651	-3604	-57	88
H(12B)	3355	-3642	428	88
H(13)	2396	-4365	979	78
H(16)	790	-3704	1696	69
H(18)	448	-4984	1386	96
H(19)	515	-6345	1477	115
H(20)	1473	-6935	2054	111
H(21)	2477	-6160	2492	105
H(22)	2417	-4759	2373	89
H(26)	166	-3032	4086	99

*Apéndice II*

**Espectros de RMN.**

## Índice

	Pág.
<b>L-A</b>	
RMN $^1\text{H}$ 0 – 8 ppm	86
<b>L-B</b>	
RMN $^1\text{H}$ 0 – 12 ppm	87
RMN $^1\text{H}$ 0 – 11 ppm (intercambio con $\text{D}_2\text{O}$ )	88
<b>L-C</b>	
RMN $^1\text{H}$ 0 – 12 ppm	89
RMN $^1\text{H}$ 0 – 12 ppm (intercambio con $\text{D}_2\text{O}$ )	90
COSY 0 – 8 ppm	91
COSY 1.5 – 5 ppm	92
RMN $^{13}\text{C}$ 0 – 190 ppm	93
DEPT 0 – 142 ppm	94
HETCOR 1 – 8 / 0 – 144 ppm	95

USDT  
 06/OCT/05RE/2000  
 Dra. Lena Ruiz/Ruy Cervantes  
 LVI 239/2002  
 LVI 239/2002  
 Ref. CDCl<sub>3</sub> 7.3 ppm  
 370-2  
 10m

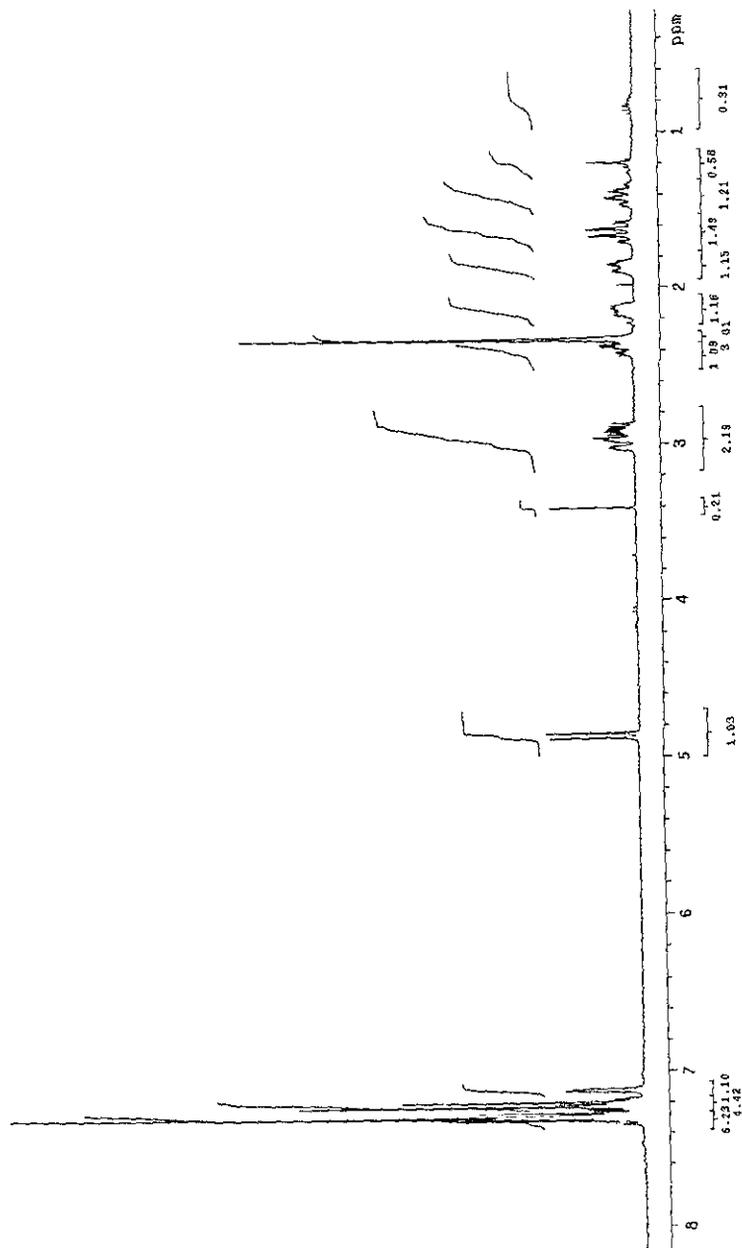


Figura AI-1 L-A RMN <sup>1</sup>H 0 – 8 ppm

USF1  
 05/OCT/06E/2500  
 F041-5/06013  
 F041-5/06013  
 IR 233.7 MHz  
 Ref. TMS 0 ppm  
 2500  
 2500

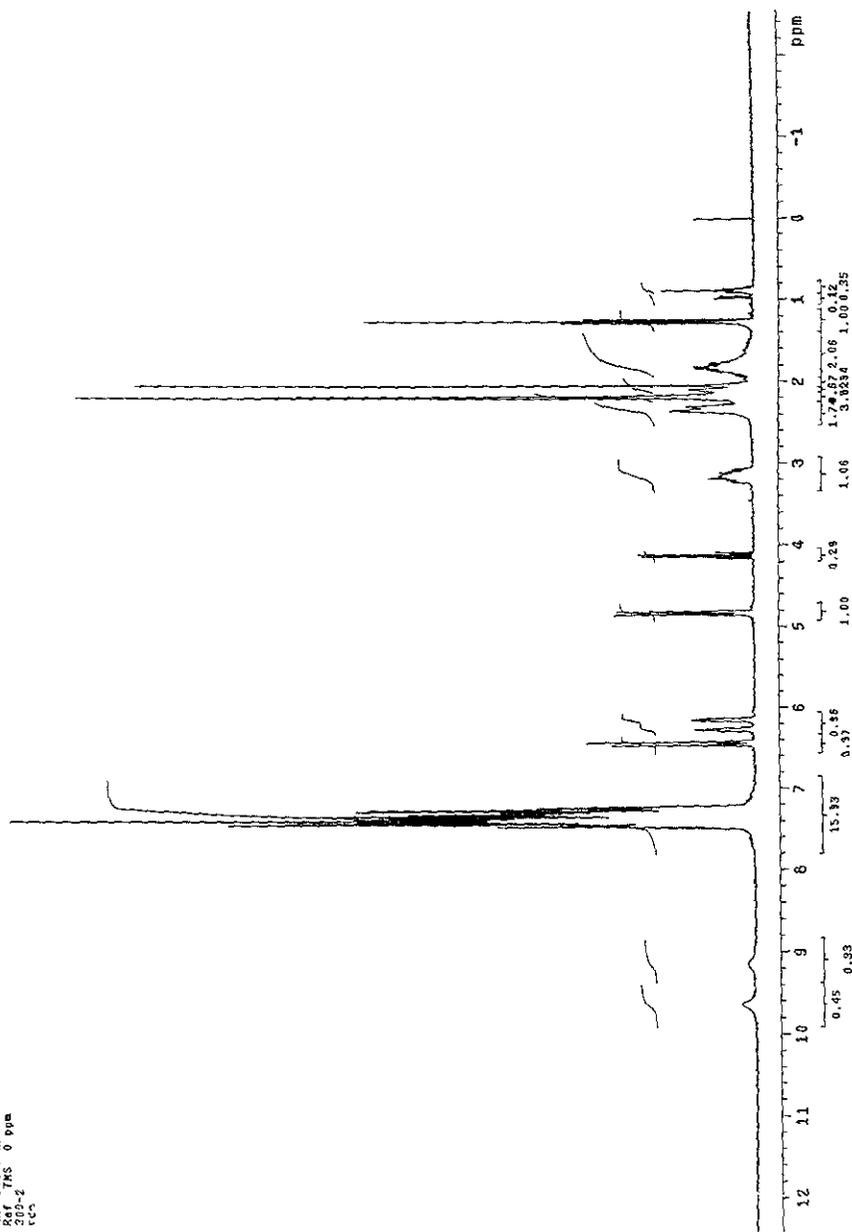


Figura A1-2 L-B RMN  $^1\text{H}$  0 - 12 ppm

US31  
 05/CCTUSRE/2000  
 Dr. L. Rend. Ruiz/Ruy Cervantes  
 10/11/2000  
 1H 283.5 MHz  
 Intercambio con D2O  
 Ref. TMS 0 ppm  
 200-2  
 298

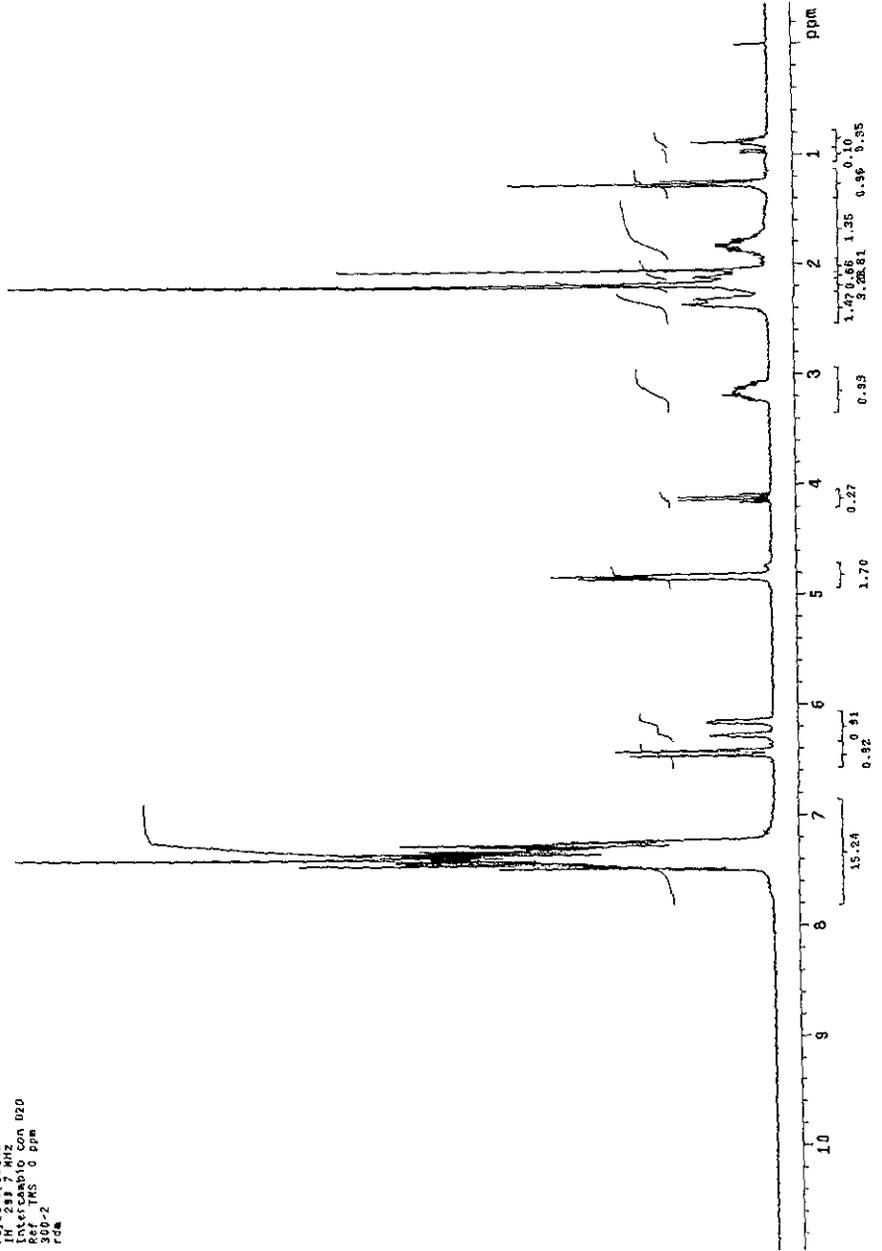


Figura A1-3 L-B RMN <sup>1</sup>H 0 – 11 ppm (intercambio con D<sub>2</sub>O)

USF  
 USF CUBRE/2000  
 DRA: Lena Ruiz/Ruy Cerantes  
 ruyl-c/ccl3  
 10/23/2002  
 RM 2136 0 ppm  
 300.2  
 rdm

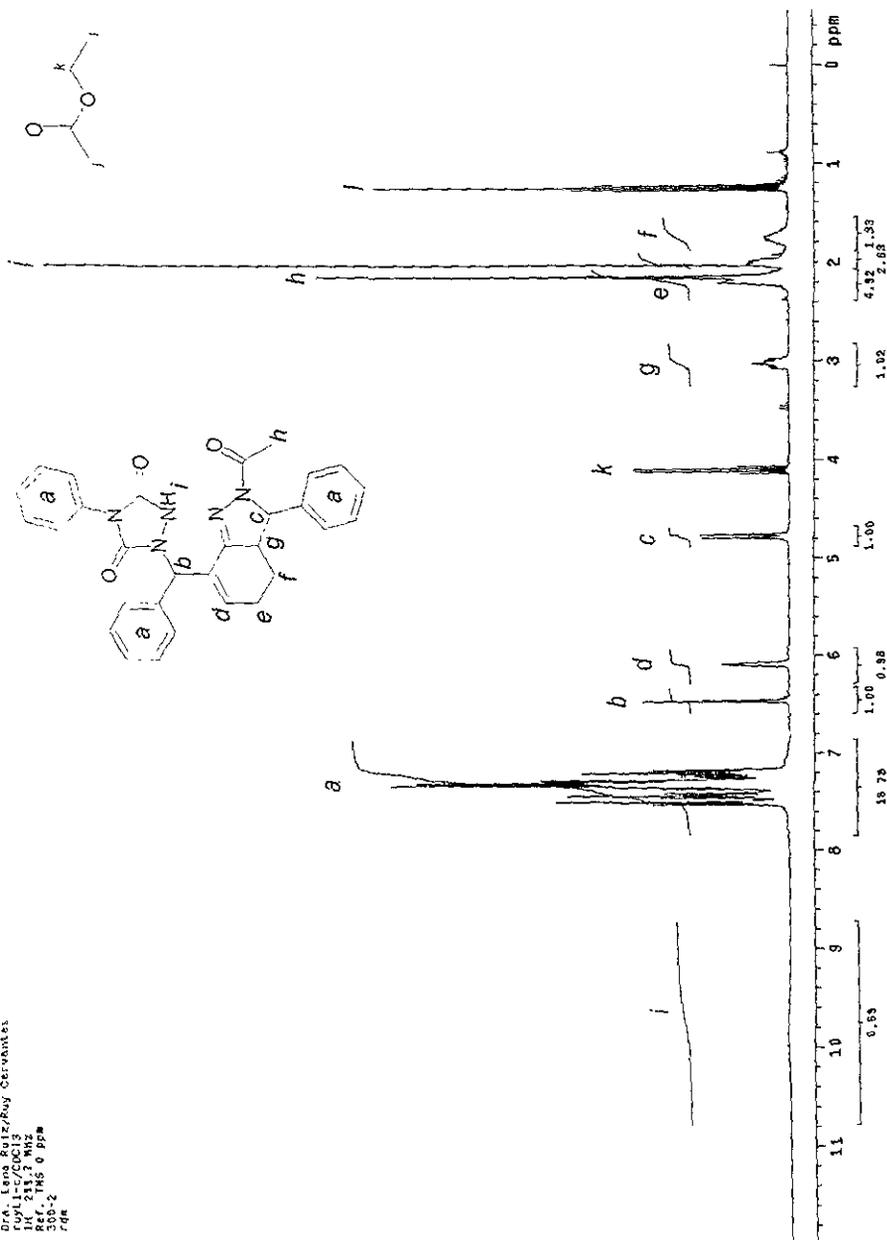


Figura A1-4 L-C RMN <sup>1</sup>H 0 - 12 ppm

USAI  
 03/NOVIEMBRE/2000  
 Dra. Lena Ruiz/Ruy Chirivantes  
 Iby 100/7/04/2  
 Ref 24/7/04/2  
 300-2  
 RCM

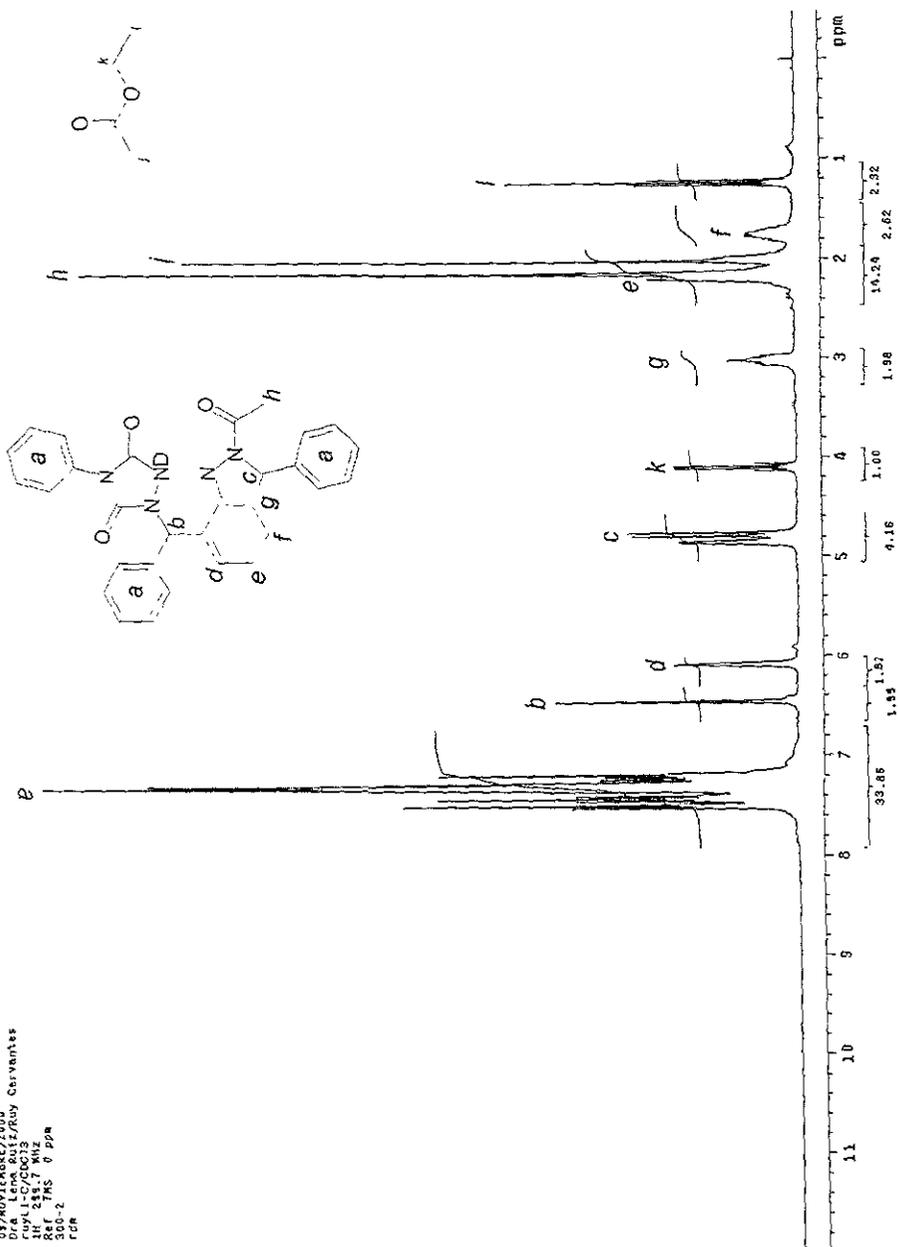
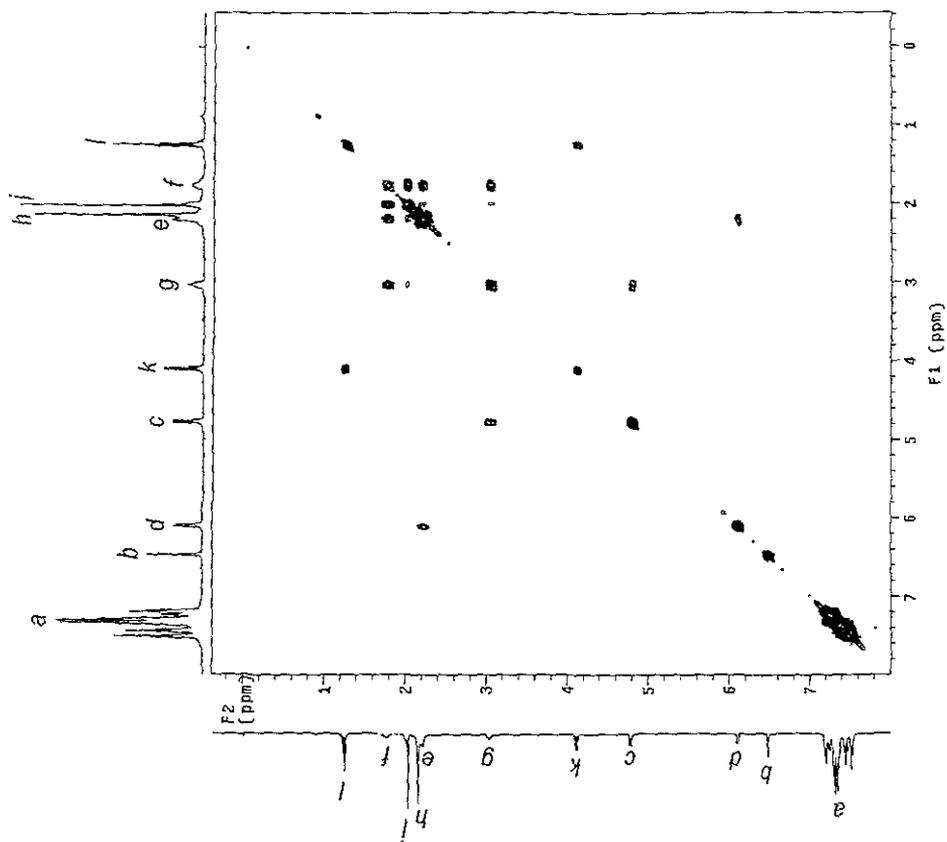


Figura AI-5 L-C RMN <sup>1</sup>H 0 - 12 ppm (intercambio con D<sub>2</sub>O)



Solvent: CDCl3  
 Ambient temperature  
 F1WDW: G3 - 3137.4000  
 PULSE SEQUENCE: zgpg30  
 Relax delay: 1.000 sec  
 COSY: zgpg30  
 F2 time: 0.219 sec  
 F1 time: 0.219 sec  
 2D Width: 4798.3 Hz  
 4 repetitions  
 USSE: 1.000000  
 DATA PROCESSING  
 Sine bell: 0.107 sec  
 Gamma correction: 0.000000  
 Sine bell: 0.000000 sec  
 FT size: 2048 x 2048  
 Total time: 21 minutes

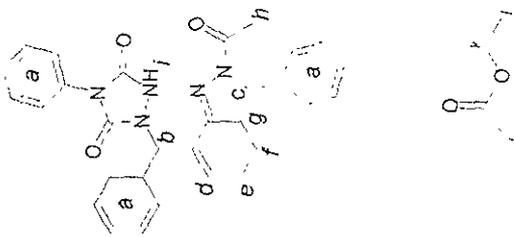
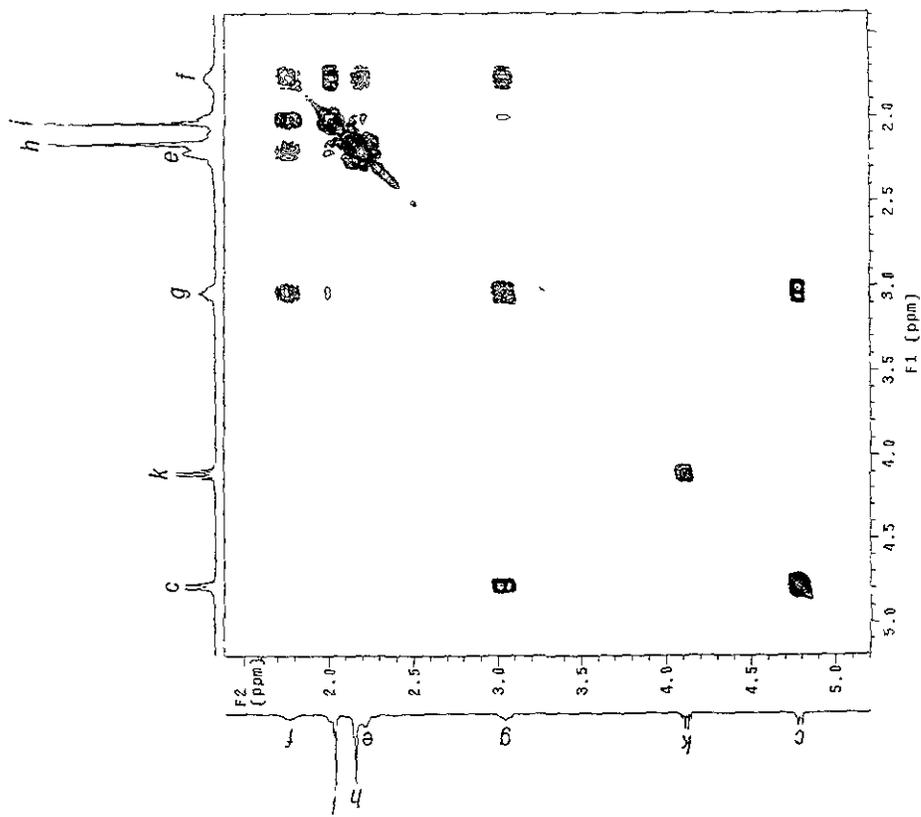


Figura A1-5 L-C COSY 0-8 ppm



Solvent: CDCl3  
 Ambient temperature  
 file: COSY\_Rh11.C  
 INOVA-600 -30V4000  
 PULSE SEQUENCE: zgpg30  
 COSY: 32-10  
 Acq. time: 0.213 sec  
 Date\_Time: 07/29/94  
 20 Width: 4749.3 Hz  
 5.0000000000000000  
 0.0000000000000000  
 OBSERVED: 314.9525872 MHz  
 1.0000000000000000  
 DATA PROCESSING: \*  
 F1: 600.1315872 MHz  
 Sine bell: 0.02 sec  
 Sine gain: 20.0 X 20dB  
 Total time: 21 minutes

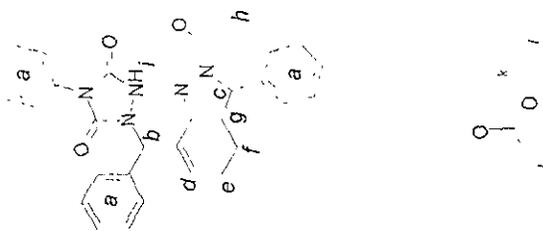


Figura A1-6 L-C COSY 1.5-5 ppm

USM1  
 55/CLTUDSE/2000  
 Dpto. de Química Orgánica  
 13°C - CDCl<sub>3</sub>  
 75.3 MHz  
 Per. CDCl<sub>3</sub> 77 ppm  
 500-2  
 103

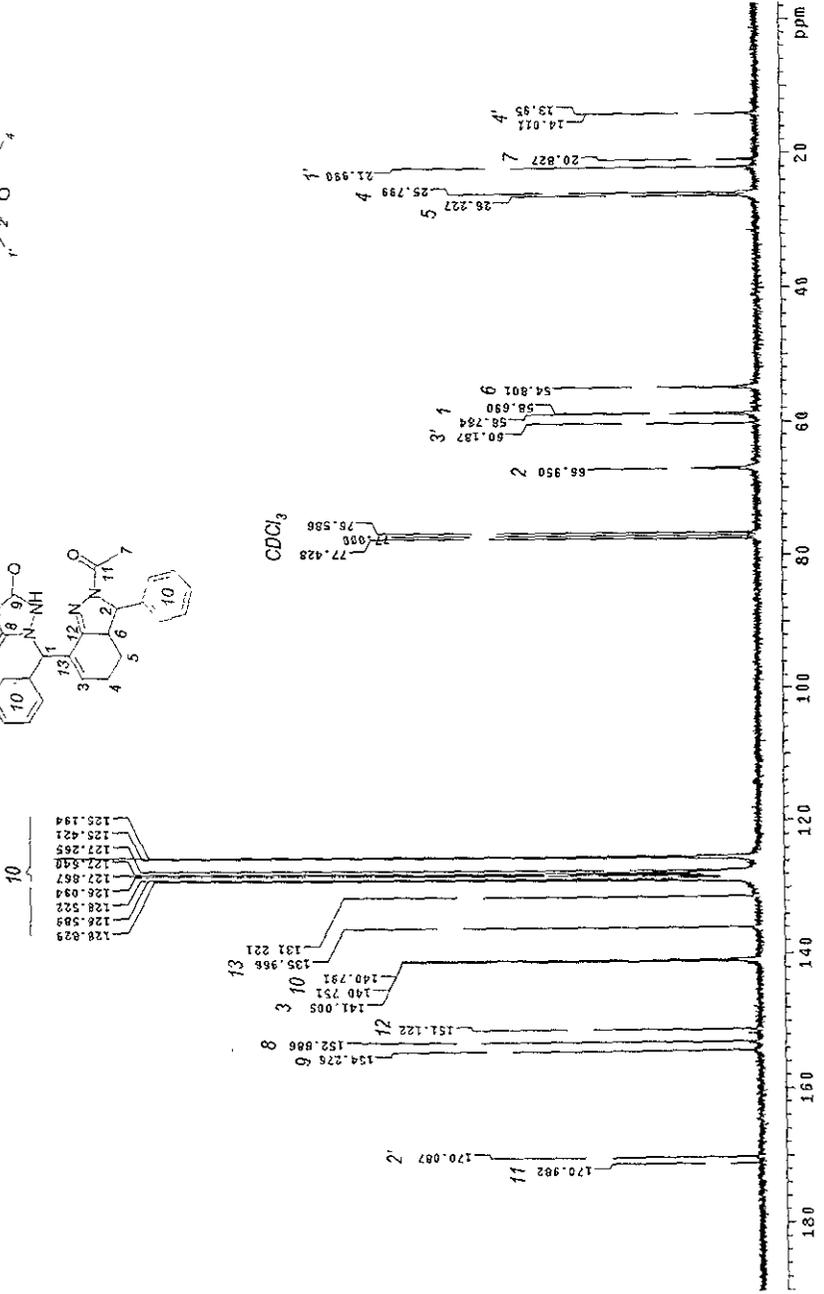
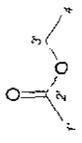
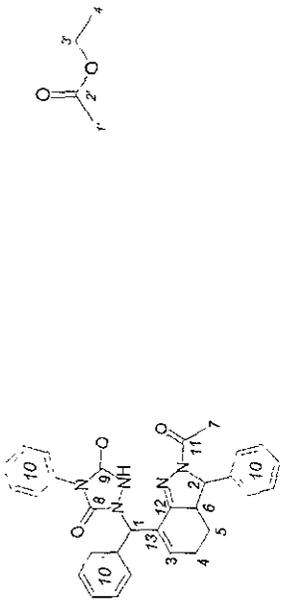


Figura AI-7 L-C RMN <sup>13</sup>C 0-190 ppm

USAF  
 12/OCTUBRE/2000  
 Dra. Lena Quiroz Roy  
 1361  
 100.5 MHz  
 897. CDC13 77 ppm  
 490  
 ppm

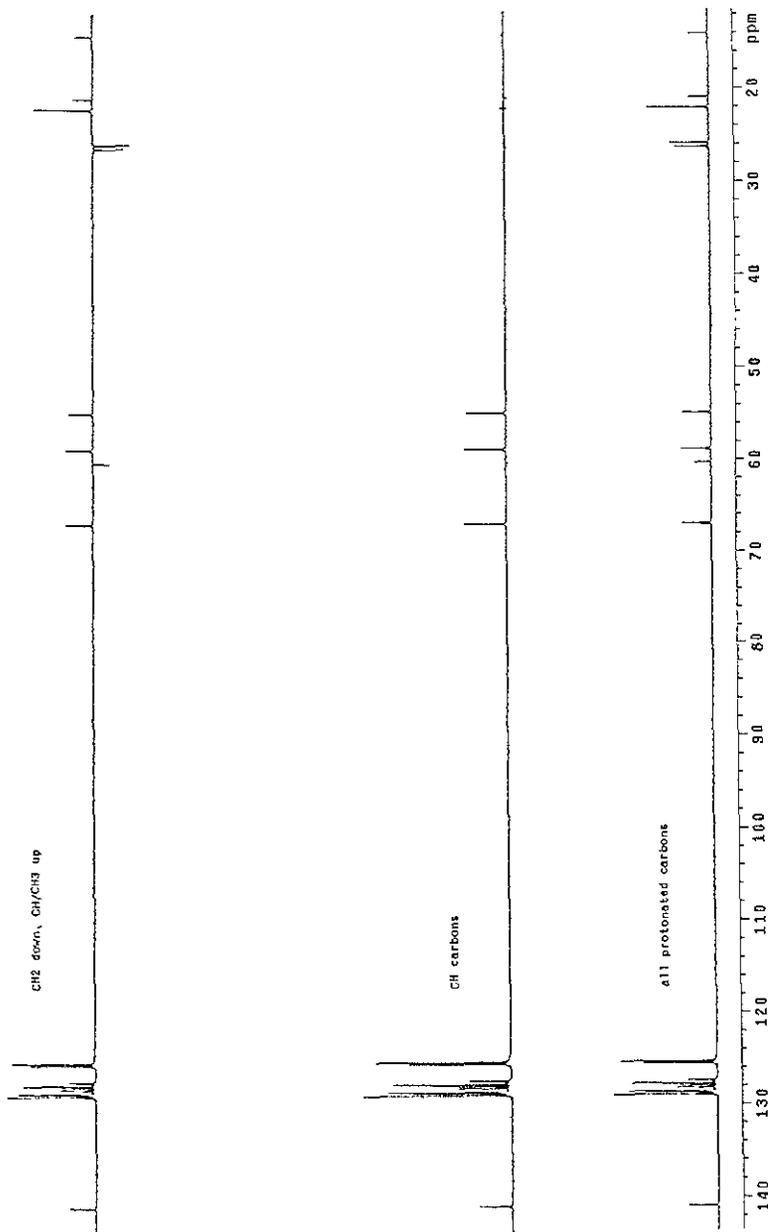


Figura AI-8 L-C DEPT 0 - 142 ppm

IGAI  
 12/OCTUBRE/2000  
 Dra. Llena Cui/Ruy Cervantes  
 130.106.5 MHz  
 Ref. CDCl3 77 ppm  
 430

Solvent: CDCl3  
 Ambient temperature  
 F1: HETCOR, NUS13  
 INOVA-400, inv09  
 F2: SQUASH, 1 000 sec  
 Acq. time 0.082 sec  
 Width 25000.0 Hz  
 Fwd. 100.000000 MHz  
 150 repetitions  
 256 increments  
 OBSERVE C13, 100.5661808 MHz  
 POWER 40, 335.3545810 MHz  
 Power 40  
 on during acquisition  
 off during delay  
 gated  
 DATA PROCESSING  
 Sine bell 0.941 sec  
 F1 DATA PROCESSING  
 FT 1549.4084 X 1024  
 Total time 12.6 hours

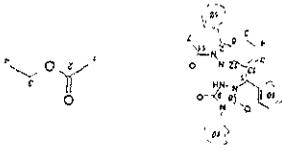
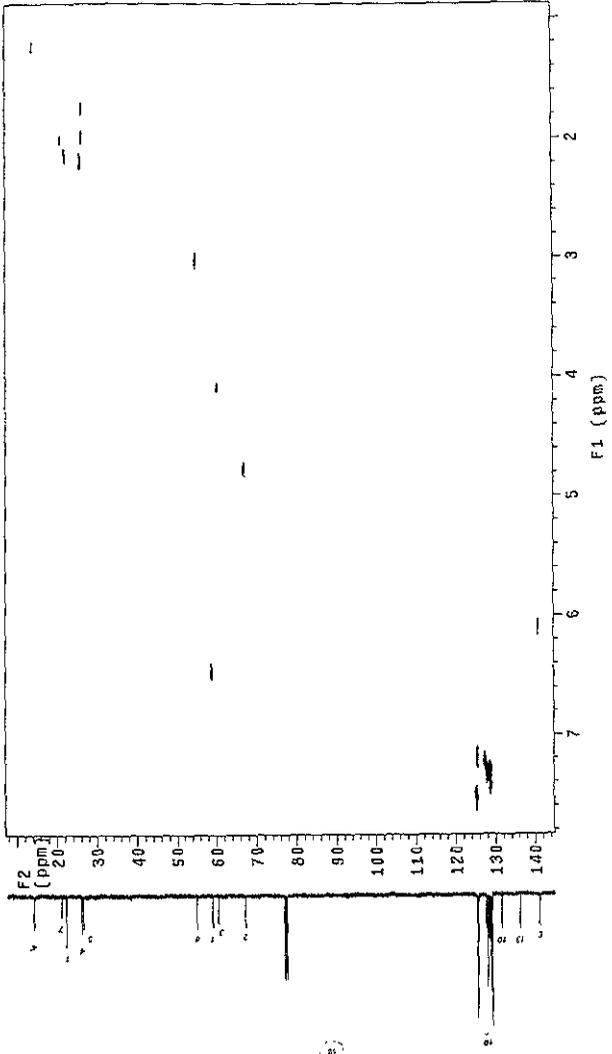
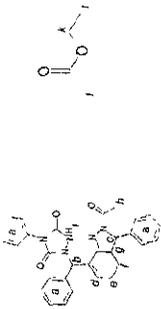


Figura AI-9 L-C HÉTCOR 1 – 8 / 0 – 144 ppm